



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

**VLIV CHEMICKÉHO SLOŽENÍ A TEPELNÉHO
ZPRACOVÁNÍ NA STRUKTURU A VLASTNOSTI
DVOUFÁZOVÝCH AUSTENITICKO-FERITICKÝCH
KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ**

INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION AND HEAT TREATMENT ON STRUCTURE AND PROPERTIES
OF TWO-PHASE AUSTENITIC-FERRITIC STAINLESS STEELS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Marek Stejskal

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav strojírenské technologie
Student:	Bc. Marek Stejskal
Studijní program:	Strojní inženýrství
Studijní obor:	Slévárenská technologie
Vedoucí práce:	doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.
Akademický rok:	2017/18

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Vliv chemického složení a tepelného zpracování na strukturu a vlastnosti dvoufázových austeniticko–feritických korozivzdorných ocelí

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Dvoufázových austeniticko–feritické korozivzdorné oceli, nazývané též jako oceli duplexní, jsou používány v silně oxidačních prostředích i za přítomnosti aniontů síry, chloridů a kyselin. Chemické složení je voleno s ohledem na dosažení vhodného poměru austenitu a feritu ve struktuře a optimální korozní odolnosti podle hodnoty PREN. Změna chemického složení i v rámci tolerance prvků pro danou jakost oceli může vyvolat významné změny ve struktuře a vlastnostech dvoufázových austeniticko–feritických korozivzdorných ocelí. V průběhu tuhnutí a chladnutí dochází v duplexních ocelích též k precipitaci intermetalických fází, které silně snižují mechanické a zejména plastické vlastnosti oceli. K odstranění intermetalických fází ve struktuře oceli je používáno rozpouštěcí žíhání.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce je stanovení vlivu chemického složení oceli a tepelného zpracování na strukturu a technologické vlastnosti dvoufázových austeniticko–feritických korozivzdorných ocelí. Na základě metalografického hodnocení stanovit změny struktury po rozpouštěcím žíhání u vybraných dvoufázových ocelích.

Seznam doporučené literatury:

ALVAREZ, A.I., S. DEGALLAIX-MOREUIL. Duplex Stainless Steels. GREAT BRITAIN, 2009, p. 437, ISBN 978-1-84821-137-7.

CAMPBELL, J. Casting, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000, ISBN 0-7506-1696-2.

TURKDOGAN, E.T. Fundamentals of steelmaking. London: The Institute of materials, 1996. ISBN 1-86125-004-5.

ŠENBERGER, J., Z. BŮŽEK, A. ZÁDĚRA, K. STRÁNSKÝ, V. KAFKA. Metalurgie oceli na odlitky. Brno: VUT v Brně – Nakladatelství VUTIUM, 2008. 311 s. ISBN 978-80-214-3632-9.

PTÁČEK, L. Nauka o materiálu I. Brno: CERM, 2001. 505 s. ISBN 80-7204-193-2.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Miroslav Píška, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na korozivzdorné austeniticko-feritické (duplexní) oceli a jejich mechanické a technologické vlastnosti. Teoretická část práce zahrnuje seznámení s chemickým složením, strukturou, tepelným zpracováním a vlastnostmi těchto ocelí. Praktická část se zabývá vlivem lící teploty na technologické vlastnosti duplexní oceli ASTM A890 Gr4A. Dále je zde hodnocen vliv chemického složení a tepelného zpracování na strukturu a mechanické vlastnosti různých duplexních ocelí.

Klíčová slova

duplexní korozivzdorná ocel, ASTM A890 Gr4A, mechanické vlastnosti, technologické vlastnosti, mikrostruktura, chemické složení, tepelné zpracování

ABSTRACT

This thesis focused on austenitic-ferritic (duplex) stainless steels and their mechanical and technological properties. The theoretical part includes introduction to chemical composition, structure, heat treatment and properties of these steels. The practical part focuses on influence of casting temperature on technological properties of ASTM A890 Gr4A stainless duplex steel. Furthermore, there is evaluated influence of chemical composition and heat treatment on structure and mechanical properties of different duplex stainless steels

Key words

duplex stainless steel, ASTM A890 Gr4A. mechanical properties, technological properties, microstructure, chemical composition, heat treatment

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

STEJSKAL, M. *Vliv chemického složení a tepelného zpracování na strukturu a vlastnosti dvoufázových austeniticko-feritických korozivzdorných ocelí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 82 s. 4 přílohy. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Vliv chemického složení a tepelného zpracování na strukturu a vlastnosti dvoufázových austeniticko-feritických korozivzdorných ocelí** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

Bc. Marek Stejskal

PODĚKOVÁNÍ

Tímto děkuji doc. Ing. Antonínu Záděrovi, Ph.D. za odborné vedení této práce a za cenné připomínky a rady při jejím vypracování. Také děkuji ing. Martinu Myškovi a ing. Zbyňku Kuzmovi za poskytnuté rady a odbornou pomoc v průběhu vypracování její praktické části.

OBSAH

ABSTRAKT	7
PROHLÁŠENÍ	7
PODĚKOVÁNÍ	7
OBSAH	7
ÚVOD	9
1 KOROZIVZDORNÉ OCELI	10
1.1 Typy korozivzdorných ocelí	10
1.2 Korozní odolnost	11
1.2.1 Podstata koroze	11
1.2.2 Pasivita	11
1.2.3 Nejčastější typy korozního napadení duplexních ocelí	11
1.2.4 Korozní odolnost austeniticko-feritických ocelí	12
1.3 Aplikace austeniticko-feritických ocelí	13
2 CHEMICKÉ SLOŽENÍ DUPLEXNÍCH OCELÍ	14
2.1 Rozdělení duplexních ocelí dle PREN	14
2.2 Rozdělení prvků mezi fáze	15
2.3 Vliv jednotlivých prvků na vlastnosti duplexních slitin	16
2.3.1 Chrom	16
2.3.2 Molybden	17
2.3.3 Nikl	19
2.3.4 Dusík	19
2.3.5 Mangan	20
2.3.6 Měď	21
2.3.7 Wolfram	21
2.3.8 Křemík	21
2.3.9 Uhlík	22
2.3.10 Síra a fosfor	22
3 STRUKTURA DUPLEXNÍCH OCELÍ	23
3.1 Schaefflerův diagram	23
3.2 Tuhnutí duplexních ocelí	24
3.2.1 Ferit a austenit	26
3.2.2 Přeměna feritu na austenit	26
3.3 Strukturní změny	26
3.4 Charakteristiky a morfologie jednotlivých precipitátů	27
3.4.1 Primární alfa (α') fáze a křehnutí při 475 °C	27
3.4.2 G fáze	28
3.4.3 Sekundární austenit γ_2	29
3.4.4 Fáze sigma (σ)	29
3.4.5 ϵ fáze	30
3.4.6 Chi fáze (χ)	30
3.4.7 R, π , τ fáze	31
3.4.8 Nitridy Cr_2N a CrN	31
3.4.9 Z fáze	32
3.4.10 Karbidy $\text{M}_2\text{3C}_6$ a M_7C_3	33
4 TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ DUPLEXNÍCH OCELÍ	35
4.1 TTT a CCT diagramy	35
4.2 Využívané tepelné oblasti	36
4.2.1 Teploty vyšší než 1050 °C	36
4.2.2 Teploty v rozmezí 600-1050 °C	37

4.2.3	Teploty 300-600 °C	38
4.3	Rozpouštěcí žíhání	38
4.4	Stárnutí	40
5	VLASTNOSTI DUPLEXNÍCH OCELÍ	41
5.1	Plastické vlastnosti	41
5.2	Pevnostní vlastnosti	42
5.3	Technologické vlastnosti	43
6	Experimentální část	44
6.1	Hodnocení technologických vlastností	44
6.1.1	Modelové zařízení	44
6.1.2	Příprava forem	45
6.1.3	Tavení	46
6.1.4	Odlévání	47
6.1.5	Úprava a značení odlitků	50
6.1.6	Hodnocení volného smrštění slitiny	51
6.1.7	Hodnocení stahování slitiny	52
6.1.8	Hodnocení dosazovací vzdálenosti	59
6.2	Hodnocení mechanických vlastností a mikrostruktury	62
6.2.1	Příprava zkušebních těles	62
6.2.2	Hodnocení mechanických vlastností a struktury v litém stavu	64
6.2.3	Hodnocení mechanických vlastností a struktury v tepelně zpracovaném stavu	68
6.2.4	Hodnocení chemického složení fází	74
	ZÁVĚR	77
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	79
	SEZNAM PŘÍLOH	82

ÚVOD

Korozivzdorné oceli jsou jednou z často používaných a v určitých oblastech použití nenahraditelných skupin ocelí. Jedná se většinou o vysokolegované chrom-niklové slitiny železa se specifickými vlastnostmi, které byly objeveny začátkem 20. století. Od roku 1930 se začaly používat korozivzdorné oceli duplexní. Ty obsahují ve své mikrostruktúře spojení dvou fází, což jim dodává specifické vlastnosti. Tato práce je zaměřena na oceli austeniticko-feritické, které jsou nejpoužívanější skupinou dvoufázových chrom-niklových ocelí [1].

Podíl austenitu a feritu je ve struktuře přibližně vyrovnaný a je ho dosaženo chemickým složením a vhodným tepelným zpracováním. Výsledkem kombinace těchto dvou fází ve struktuře jsou výborné mechanické vlastnosti. Ferit zvyšuje pevnost slitiny a zaručuje dobrou svařitelnost, austenit dává oceli tažnost a houževnatost. Dvoufázová struktura a legující prvky také poskytují dobrou korozní odolnost v agresivních korozních prostředích a proti koroznímu praskání. Díky sníženým obsahům niklu (oproti austenitickým třídám) je také poměr jejich ceny a vynikajících vlastností mnohem výhodnější oproti jiným korozivzdorným ocelím, které bývají duplexními slitinami v určitých aplikacích často nahrazovány. Austeniticko-feritické oceli jsou díky zmíněným vlastnostem často používány v prostředí mořské vody, zejména při těžbě ropy či zemního plynu. Často se aplikují také při výrobě papíru, v energetice, přepravě chemikálií a nově i při konstrukci budov a mostů [1].

Kromě vyšších obsahů hlavních legujících prvků chromu, molybdenu a niklu disponují duplexní oceli zároveň nízkým obsahem uhlíku. Proto jsou vyráběny zejména na indukčních pecích, kde je však nutné použití vysoce čisté vsázky. Zde však mohou nastat problémy s obsahy dusíku, který je v duplexních ocelích nutný pro stabilitu austenitické fáze a její korozivzdornost. Ve většině případů je také nutné použití sekundární a vakuové metalurgie.

Vývoj austeniticko-feritických ocelí pořád probíhá a vznikají více legované slitiny splňující stále náročnější požadavky na vlastnosti a kvalitu. Stále však nejsou k dispozici všechny potřebné informace k jejich bezproblémové výrobě a nasazení. Ve společnosti ŽDAS a.s. je vysoký zájem o výrobu odlitků z oceli A890 Gr4A dle ASTM. Proto tato práce proběhla ve spolupráci s výše uvedeno firmou jako součást výzkumného projektu TAČR, který se zabývá technologickými a metalurgickými možnostmi při odlévání této značky oceli.

V úvodu teoretické části jsou popsány základní rozdíly mezi korozivzdornými ocelmi a druhy korozního napadení, další kapitoly jsou již věnovány dvoufázovým austeniticko-feritickým ocelím, a to jejich obvyklému chemickému složení, struktuře, tepelnému zpracování a jejich vlastnostech. V praktické části se diplomová práce zaměřuje nejprve na slévárenské vlastnosti duplexní oceli A890 Gr4a dle ASTM. Je zde pozorován vliv lící teploty na tvorbu a objem staženin, dále také na dosazovací vzdálenost a celkové smrštění slitiny. Účelem praktické části bylo dále porovnání mikrostruktury duplexních ocelí různých jakostí. Je zde sledován rozdíl v litém a tepelně zpracovaném stavu (TZ). V závislosti na TZ jsou také sledovány a porovnávány mechanické vlastnosti ocelí vzhledem k jejich chemickému složení. Součástí práce byla také chemická analýza a zhodnocení jednotlivých fází ve struktuře.

1 KOROZIVZDORNÉ OCELI

Korozivzdorné oceli jsou charakteristické svou odolností proti korozním účinkům. Toho je dosaženo dostatečným obsahem chromu, který bývá vyšší než 12 %, což je jeho minimální množství k zachování korozní odolnosti. Korozní odolnost také závisí na niklu, molybdenu a manganu, případně i na dusíku a mědi. Oceli z této skupiny používané na odlitky jsou charakterizovány obsahy uhlíku zpravidla do 0,07 %.

1.1 Typy korozivzdorných ocelí

Při změně chemického složení korozivzdorných ocelí dochází k výrazným změnám v jejich struktuře a tím i k ovlivňování jejich vlastností. V závislosti na hlavních legujících prvcích můžeme dělit korozivzdorné oceli na chromové, chromniklové či chrommanganové [2].

Používanější je však dělení dle mikrostruktury. Existují tři základní typy mikrostruktur vyskytující se u korozivzdorných ocelí: feritická, austenitická a martenzitická. Každá z těchto struktur má specifické vlastnosti. Díky tomu vznikly později i jejich kombinace, např. martenziticko-austenitické či austeniticko-feritické, o kterých pojednává tato práce [3, 4].

Korozivzdorné oceli s martenzitickou strukturou se dělí na chromové a chromniklové a jsou charakterizovány vysokou pevností, avšak nejnižší korozní odolností z korozivzdorných ocelí. Malý podíl austenitu ve struktuře pak zajišťuje dobrou svařitelnost a houževnatost. Používají se výhradně po tepelném zpracování – kalení a popouštění [3].

Feritické korozivzdorné oceli mohou obsahovat až do 30 % chromu a jsou náchylné k tvorbě škodlivých intermetalických fází a při teplotách kolem 475 °C také ke křehnutí. Mají dobrou korozní a žárovou odolnost, avšak jsou citlivé na vruby a mají nízkou houževnatost. Neprovádí se u nich tepelné zpracování [3].

Při vyšších množstvích austenitotvorných prvků, zejména niklu (standardně do 12 %), je výsledná struktura austenitická. Kvůli úsporám na niklu se přidává dusík či mangan, kdy při požadavku čistě austenitické struktury je celkové množství legujících prvků až 60 %. Austenitická struktura je stabilní až do -270 °C. Tyto oceli mají oproti předchozím skupinám nejvyšší korozní odolnost, výbornou houževnatost, tažnost a plasticitu, avšak na úkor pevnosti slitiny. Provádí se u nich rozpouštěcí žíhání s ochlazením do vody [2, 3].

Dvoufázové austeniticko-feritické oceli jsou odvozeny od ocelí austenitických zvýšením obsahu chromu a sníženým obsahem niklu, což vede k dosažení určitého podílu feritu ve struktuře. Oproti austenitickým třídám však mají vyšší mechanické vlastnosti, vyšší odolnost proti mezikrystalové korozi a koroznímu praskání a sníženou citlivost ke vzniku trhlin v odlitcích. Omezením je použití těchto ocelí pouze do 280 °C z hlediska strukturní stability. Po odlití se používá rozpouštěcí žíhání a rychlé ochlazení do vody [2, 3].

Mezi další dvoufázové oceli lze řadit i martenziticko-austenitické oceli, vycházející z ocelí martenzitických, mající však lepší svařitelnost a houževnatost. Uplatňují se například ve vodních turbínách či kompresorech. V energetice či v potravinářství se používají i feriticko-martenzitické oceli, kde se volí poměr prvků podporujících ferit a austenit tak, aby po rychlém ochlazení proběhla martenzitická proměna. Tyto oceli mají velmi vysoké pevnostní charakteristiky za zachování tažnosti minimálně 10 % [5, 4].

1.2 Korozní odolnost

Korozní odolnost je dána především chemickým složením, kdy legující prvky, zvláště chrom, vytvářejí na povrchu oceli tenký film oxidů – pasivační vrstvu. Tato vrstva se sama obnovuje při mechanickém poškození a chrání ocel před korozními účinky. Korozivzdornost dále ovlivňuje struktura oceli a její povrch (výskyt štěrbin, prasklin aj.) [6].

1.2.1 Podstata koroze

Pokud je kov nebo slitina ponořena do kapalného roztoku, může přejít do zoxidovaného stavu s přenosem kovových iontů do roztoku. Tato reakce, probíhající na povrchu materiálu, je známá jako anodické rozpouštění, kdy je pevný kov transformován do iontů s nejstabilnější valencí. Proti této reakci zároveň na povrchu kovu probíhá katodový depolarizační děj, který redukuje oxidační látky přítomné v prostředí. Intenzita reakcí závisí na několika faktorech, jako je rozdíl potenciálů mezi roztokem a slitinou, pH, teplota, schopnost oxidů či hydroxidů na povrchu tvořit ochranný film či případnou koncentrací kyselin. Rychlost koroze, tedy anodického rozpouštění, také podporují turbulence, vysoké rychlosti kapaliny či kavitace [2,7].

Působení koroze je tedy dáno intenzitou anodového děje a je v praxi vyjadřováno v mm za rok, přičemž hodnota <0,1 značí dobrou odolnost oceli v daném prostředí a hodnoty překračující 1 naopak odolnost špatnou, kdy se nedoporučuje ji za těchto podmínek v tomto prostředí používat [2].

1.2.2 Pasivita

Pasivitu lze charakterizovat jako stav korozní odolnosti kovů, vyvolaný značným zpomalením anodového děje. Omezuje tedy chemickou reaktivitu, což způsobuje redukci korozního děje v oxidačních prostředích [8].

Nejrozšířenější pasivační teorie je teorie oxidových filmů, kdy vzniká na povrchu slitiny tenký (100-500 μm), transparentní povlak oxidů vlivem reakce s prostředím. Tato vrstva má nízkou iontovou permeabilitu, což způsobuje, že kinetika anodického rozpouštění je tak nízká, že ztráty hmotnosti jsou pro konečného uživatele přijatelné [2, 7].

Ochranné povlaky odpovídají svým složením chemisorpci a zlomky jejich molekul či ionty jsou vázány na povrchu nenasycenými vazbami kovu. V korozivzdorných slitinách má silnou tendenci absorbovat elektrony chrom. Tím přispívá k jejich pasivitě. Může absorbovat 5 elektronů železa, které je schopno pasivovat už při ztrátě jednoho elektronu na atom. Chrom tedy může pasivovat 5 atomů železa, a tím je dáno i jeho minimální množství 12 % k dosažení dostatečné korozní odolnosti ocelí. Tato hodnota udává však obsah volně přítomného chromu v matici, tudíž s ohledem na jeho tendenci k tvorbě sloučenin musí být toto množství v praxi vyšší. Se zvýšením obsahu chromu roste schopnost pasivace v agresivnějších prostředích, od 20 % je však jeho vliv už nízký. Pasivační schopnost také podporuje nikl, a v malých obsazích i molybden, díky čemuž pak oceli mohou pasivovat i v mnohých neoxidačních kyselinách. Pro vysoce oxidační prostředí se přidává i křemík, v redukčních kyselinách (např. v kyselině sírové) pak vyniká meď [2, 8].

1.2.3 Nejčastější typy korozního napadení duplexních ocelí

Vzhledem k množství korozních prostředí a různých podmínek koroze lze korozní působení rozdělit na rovnoměrnou - plošnou korozi materiálu, což je typ koroze zapříčiňující téměř rovnoměrné rozpouštění oceli po celém povrchu při vystavení elektrolytu. Jedná se o nejčastější typ koroze, přesto je méně nebezpečná než koroze místní. Ta se vyskytuje za určitých podmínek při místním poškození pasivační vrstvy. V takových případech pak bude velká pasivní katodová plocha urychlovat korozi malých anodových míst, kde pak může dojít k napadení důlkovou, štěrbinovou nebo mezikrystalovou korozí [2].

Důlková koroze (Pitting) je vázána nejčastěji na roztoky obsahující halogeny či jejich soli, jejichž ionty dokáží pronikat pasivační vrstvou a způsobovat místní anodové rozpouštění rychle pronikající do hloubky. Preferenčním místem vzniku jsou oblasti ochranného filmu oslabené chemickými nebo fyzikálními heterogenitami, např. přítomností karbidů, sloučenin síry či jiných nečistot [2].

Mezikrystalová koroze vzniká na hranicích zrn, kde dochází k častým formacím intermetalických fází či hromadění různých prvků např. během tuhnutí či tepelného zpracování. U duplexních ocelí může tento typ koroze vyvolávat přítomnost karbidů, které ochuzují hranice zrn o chrom, a tím se oblast stává nedostatečně chráněnou. Mezikrystalová koroze napadá také tepelně ovlivněné zóny při svařování, kde může způsobovat praskání. Typická prostředí vyvolávající mezikrystalovou korozi jsou teplé roztoky kyseliny dusičné či sírové, mořská voda, chlorovaná rozpouštědla apod [2, 4].

Štěrbínová koroze je oproti tomu vázána na trhliny a spáry, které mohou vznikat konstrukčně (šroubové či nýtové spojení, sváry) či provozem (usazeniny). Náchylnost na vznik koroze ve štěrbině roste s její hloubkou, tj. s její úzkostí a uzavřeností. Koroze může začínat uvnitř štěrbin i na jejím okraji [2, 6].

Mikrobiologická koroze patří mezi další typy korozního napadení. Při použití duplexních ocelí ve vodných prostředích dochází k napadení působením mikroorganismů nebo aerobních bakterií, které společně s řasami a měkkýši na povrchu materiálu vytváří slizovitý povlak, který dále zachycuje různé další bakterie a různé látky rozpuštěné ve vodě, přičemž zde dochází k produkci agresivních sloučenin bakteriemi. To může způsobit narušení pasivní vrstvy, které vede k napadení místními druhy koroze, nejčastěji pittingu. Proti tomuto typu koroze působí dusík a prvky s antibakteriálním účinkem, jako je měď či stříbro. Jiným řešením jsou nanostruktury na povrchu materiálů, které snižují přilnavost biofilmu [2, 9].

Když dochází při působení koroze ještě k působení mechanických vlivů, zvláště tahových napětí, může docházet k velmi rychlým korozním napadením – ke koroznímu praskání. Pro rozvoj korozního praskání stačí přítomnost zbytkových pnutí z tváření, tepelného zpracování či svařování. Nebezpečí korozního praskání roste s velikostí zrna a počtem nečistot či precipitátů. Koroznímu praskání se dá předejít vhodnými metalurgickými pochody nebo tepleným zpracováním [2].

Korozní únava a snížení meze únavy může nastat, pokud je materiál v korozním prostředí vystaven navíc střídavému namáhání, kdy dochází ke vzniku větvených transkrystalických trhlin. Při pomalých napěťových cyklech má korozní prostředí větší vliv na zkracování času do lomu, tj. na životnost součásti. Odolnost proti únavové korozi zvyšuje přísada dusíku a menší velikost zrna [2].

1.2.4 Korozní odolnost austeniticko-feritických ocelí

Austeniticko-feritické oceli mají vysokou úroveň korozní odolnosti ve většině prostředí, kde jsou používány standardní austenitické třídy. Jsou zde však výjimky, kdy jsou duplexní oceli jasně nadřazenější. To je dáno vysokými obsahy chromu, který je prospěšný v oxidačních kyselinách. Dostatečné obsahy niklu a molybdenu zase poskytují odolnost v prostředí mírně redukčních kyselin. Díky zmíněným prvkům jsou duplexní oceli použitelné také v žíravých prostředích při mnohem vyšších teplotách prostředí než austenitické třídy. Odolnost proti korozi také obecně zvyšuje dusík, který vyrovnává korozní odolnost austenitu vůči feritu, ve kterém se soustřeďuje chrom a molybden [7, 10].

Také místní korozi odolávají duplexní oceli lépe než austenitické či feritické oceli. Odolnost proti ní zvyšují přídavky zmíněných prvků (Cr, Mo, N), což také znázorňuje vztah PREN (viz. Kap. 2). Pokud jsou však tyto prvky vyloučeny jako precipitáty, odolnost snižují. Proti místní korozi také působí vlastnosti duplexních ocelí, např. malá velikost zrna či skutečnost, že nositelem většiny chromu je ferit, který snižuje ochuzení austenitu o tento prvek [1, 7].

Duplexní, a hlavně superduplexní oceli vykazují významné pasivační vlastnosti také v organických kyselinách. Jsou odolnější než austenitické třídy v kyselině octové. V kyselině mravenčí, nejagresivnější kyselině z této skupiny, vydrží v tomto prostředí duplexní oceli až do bodu varu kyseliny, přičemž ostatní korozi odolné slitiny korodují již při pokojové teplotě kyseliny [1].

Oproti austenitickým ocelím prokazují duplexní třídy také mnohem vyšší odolnost proti koroznímu praskání. U dvofázové struktury dochází k ochraně austenitu feritem, který brání dalšímu šíření prasklin. Odolnost tedy záleží na podílu fází, ale také na rozdělení prvků mezi nimi. Pokud mikrostruktura zahrnuje alespoň 30 % feritu, duplexní oceli jsou mnohem více odolné vůči chloridovému koroznímu praskání než oceli austenitické [1, 10].

1.3 Aplikace austeniticko-feritických ocelí

Duplexní oceli tvoří zajímavé technické alternativy pro všechny ostatní typy korozi odolných ocelí. Díky výhodné kombinaci vlastností přitahují pozornost v širokém okruhu aplikací a díky svým výhodám mnohdy nahrazují austenitické slitiny. Hlavní výhody použití jsou: cena surového materiálu (nižší drahý nikl), úspora hmotnosti vlivem snížení tloušťky stěny, odolnost proti různým typům korozi a proti koroznímu praskání, vysoké mechanické vlastnosti, otěruvzdornost či plastické chování. S postupem času a vývojem metod metalurgického zpracování se vyvíjely více legované slitiny odolávající agresivnějším prostředím [7].

Jako první byly duplexní oceli použity při výrobě sulfitového papíru již v roce 1930. I nyní duplexní oceli provázejí téměř celý proces výroby papíru a buničiny od přípravy třísek až po výrobu papíru. Používají se na bělicí nářadí, digestoře, autoklávy, kontejnery na třísky či kapaliny, nádoby na chemikálie nebo na schránky sacích válců. Pro odolnost proti koroznímu praskání se používají na tlakové nádoby [7, 10].

Díky vysoké odolnosti vůči důlkové a šterbinové korozi v kombinaci s vysokou pevností nachází duplexní oceli široké uplatnění v prostředích těžby ropy a zemního plynu. Hlavní aplikace jsou potrubní systémy, odlučovače či čerpadla. Duplexní lean oceli také nahrazují uhlíkové oceli používané na konstrukce u ropných plošin. Díky této náhradě se může uspořit až 40 % nákladů. Duplexní oceli se používají pro zásobovací potrubí a systémy transportující ropu a plyn z mořského dna [7, 10].

Mezi další aplikace duplexních ocelí patří zařízení používaná při výrobě pitné vody odsolováním, kde jsou kladeny nároky na materiál z hlediska odolnosti vůči chloridovému koroznímu prostředí. Díky úsporám kvůli snížené váze vlivem vysokých mechanických vlastností a úsporách vzhledem k údržbě jsou používány i při stavbě mostů a budov. Také při transportu chemikálií je použito duplexních tříd, kdy jsou z nich vyráběny kontejnery pro uskladnění kapalných nebezpečných látek. Použití nalézají i v hydrometalurgii, kde dochází k extrakci kovu z rud loužením. Zde jsou z nich vyrobeny různé skladovací i procesní nádrže [7, 10].

2 CHEMICKÉ SLOŽENÍ DUPLEXNÍCH OCELÍ

Žádané vlastnosti duplexních ocelí bývají dosahovány optimálním podílem austenitu a feritu, který se pohybuje u obou strukturních složek od 30 do 70 %. Nejčastěji se však používají oceli s přibližně stejným podílem austenitu a feritu, přičemž v dnešní produkci je upřednostňován mírně převažující austenit pro nejlepší pevnost a procesní charakteristiky. Žádaného podílu obou fází je dosahováno vhodnými přísadami a tepelným zpracováním. Hlavními legujícími prvky jsou chrom, molybden, dusík a nikl, jejichž interakce jsou velmi složité. Aby se dosáhlo stabilní dvoufázové struktury odpovídající požadavkům, musí být každý z těchto prvků přítomen v oceli ve správném množství. Kromě vyrovnávání podílu fází má chemické složení vliv i na formování intermetalických fází, majících negativní dopad na mechanické vlastnosti nebo na procesy zpevňování během stárnutí či křehnutí při přechodu přes určité pásmo teplot [10].

2.1 Rozdělení duplexních ocelí dle PREN

Chemické složení duplexních ocelí ovlivňuje především mechanické vlastnosti, neméně důležitý je však také vliv legujících prvků na korozní odolnost. Slitiny s vyšším obsahem legujících prvků dokáží snášet agresivnější prostředí. Vliv chemického složení na odolnost proti důlkové korozi v chloridovém prostředí popisuje PREN, Pitting Resistance Equivalent Number [1, 7]:

$$PREN = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N \quad (1)$$

U slitin legovaných wolframem se vzhledem k jeho účinku na důlkovou korozi může použít i vztah [1, 7]:

$$PRENW = \%Cr + 3,3 \cdot (\%Mo + 0,5 \cdot \%W) + 16 \cdot \%N \quad (2)$$

Dle této hodnoty se mohou duplexní oceli rozdělit do několika tříd [1, 7]:

- **Lean duplexní oceli** (PREN přibližně 25) obsahují menší množství legujících prvků a absenci Mo, takže jejich cena je nižší než u ostatních tříd. Zároveň však mají sníženou odolnost proti pittingu a tak jsou srovnatelné s některými austenitickými oceli.
- **Standardní 22% Cr oceli** (PREN mezi 33 a 36), které obsahují do 3% molybdenu a jsou třídou nejčastějšího použití.
- **Superduplexní oceli** (PREN > 40), které obsahují obvykle 25 % Cr, 6-7 % Ni, 3-4 % Mo, 0,2-0,3 % N a do 2 % také Cu a W. Při výrobě se věnuje pozornost vyrovnání formujících prvků Cr a Ni a jsou přidávány větší obsahy dusíku než u předchozích tříd. Tyto dva faktory dodávají ocelím tepelnou stabilitu během svařování a vysokou pevnost. Oproti tomu zvýšené obsahy legujících prvků mohou způsobit vznik intermetalických fází, které mechanické vlastnosti snižují.
- **Hyperduplexní oceli** (PREN > 45) se používají v nejagresivnějších prostředích a obsahují vysoké obsahy příměsí.

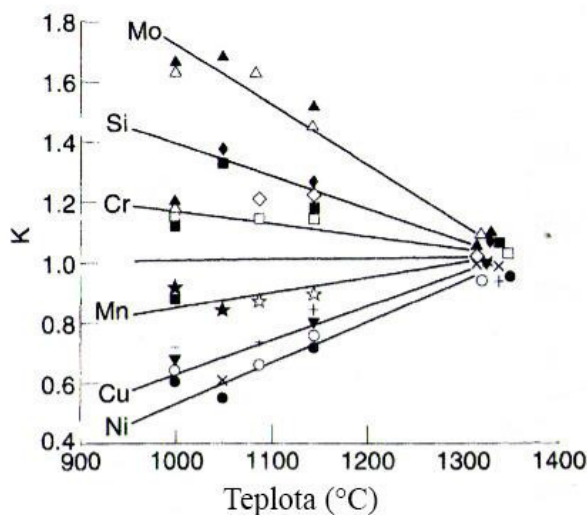
Hodnota PREN slouží prakticky pouze k určování druhů korozivzdorných ocelí v oxidujících podmínkách kontaminovaných chloridy, kde se nejčastěji pitting vyskytuje. Duplexní oceli jsou navrhovány s PREN hodnotou vyšší než 20. Tato hodnota je také částečně spojena s únavovými vlastnostmi, kdy u ocelí s PREN > 40 nedochází ke snížení meze únavy při pokojové teplotě v mořské vodě [7].

2.2 Rozdělení prvků mezi fáze

V duplexní struktuře jsou vlastnosti odlitku odražením vlastností jednotlivých fází, které závisí na chemickém složení. Mohou však vzniknout významné odchylky vlivem rozdělení prvků mezi obě fáze [11].

V závislosti na teplotě se mění složení austenitu a feritu, kdy s výjimkou dusíku bylo zjištěno, že rozdělovací koeficienty daných prvků se u různých slitin významně neliší. U superduplexních ocelí se díky vysokým teplotám rozpouštěcího žhání rozdělovací koeficienty prvků blíží k jedné (obr. 2.1). Bylo zjištěno, že obecně bývá ferit obohacen o P, W, Mo, Si a Cr, v austenitu jsou koncentrovány prvky N, Ni, Cu a Mn [1].

Dusík snižuje rozdělovací poměr pro chrom, nikl a molybden. Oproti tomu nikl rozdělovací poměr pro molybden a chrom zvyšuje. Celkově je rozdělování prvků mezi fáze nejvíce ovlivněno množstvím dusíku a niklu ve slitině a také žhacími teplotami. Aby se zabránilo tvorbě precipitátů, u ocelí s vysokým obsahem dusíku musí být zvýšeno množství molybdenu a naopak sníženo množství chromu [11].



Obr. 2.1 Závislost teploty na rozdělovacích koeficientech prvků ($K = \text{ferit/austenit}$) [1].

Některé rozdělovací koeficienty jsou striktně závislé na teplotě ochlazování, přičemž samotné rozdělení prvků mezi fáze je difuzní jev. Pomalé ochlazování umožňuje efektivní rozdělování prvků na základě jejich termodynamických charakteristik. Rychlé ochlazování, potlačující difuzi, zapříčiňuje homogenní složení austenitu a feritu, rozdělovací koeficienty jsou tedy blízké 1 [7].

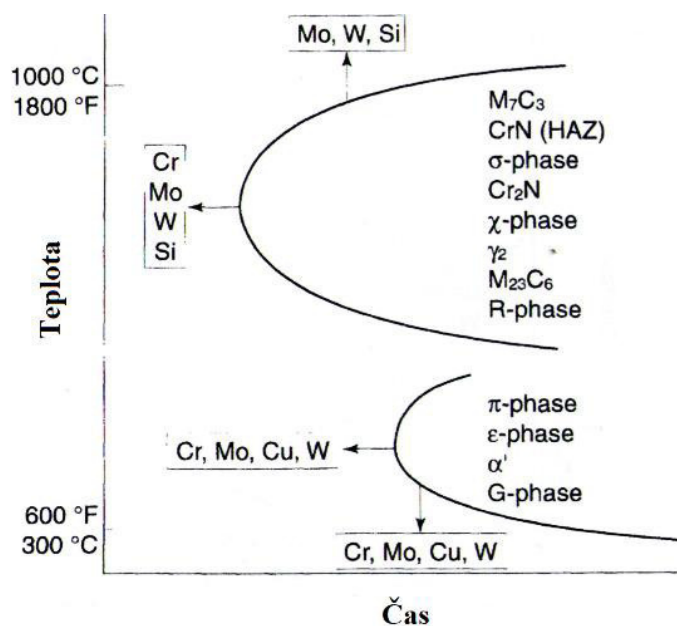
V případě dusíku se rozdělovací koeficient u různých slitin liší a je závislý na jejím složení. Rozdělovací koeficient dusíku je řízen jeho rozpustností v matici a teplotou. Během rozpouštěcího žhání, přestože se rozpustnost dusíku ve feritu může mírně zvýšit, objem austenitu klesá. To vede k obohacování zbývajících austenitu dusíkem, a proto se rozdělovací koeficient zvyšuje a oddaluje se od jedné. Bylo také pozorováno, že největší obsah dusíku je blízko hranic feritu s austenitem, na straně austenitu [1].

Z pohledu měnící se struktury při ochlazování vzniká austenit a ferit se stává rychle nasycen dusíkem, kdy nadbytečný dusík difunduje do austenitu. Ve feritu je za normálních podmínek rovnovážná rozpustnost dusíku do 0,03-0,05 %, vyšší přídavky dusíku ve slitině, jako je tomu u superduplexních ocelí, vedou k obohacení austenitu dusíkem [1].

2.3 Vliv jednotlivých prvků na vlastnosti duplexních slitin

Chemické složení duplexních ocelí musí zahrnovat dostatečné obsahy feritotvorných i austenitotvorných prvků tak, aby byla zaručena dvoufázová struktura po tepelném zpracování, dobrá korozní odolnost a požadované mechanické vlastnosti [1].

Při volbě chemického složení je důležité věnovat pozornost také vlivu jednotlivých prvků na precipitaci sekundárních fází ve struktuře. Působení jednotlivých přísadových prvků na formování precipitátů schematicky zobrazuje obr. 2.2. Zde je vidět, jak jednotlivé prvky rozšiřují oblast precipitace sekundárních fází ke kratším časům výdrží na zvýšené teplotě či snižují samotnou teplotu precipitace.

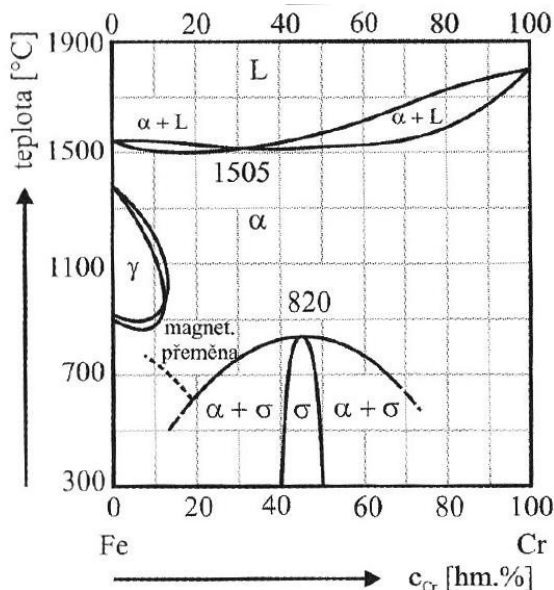


Obr. 2.2 Schematické znázornění efektu jednotlivých prvků na tvorbu precipitátů [1].

2.3.1 Chrom

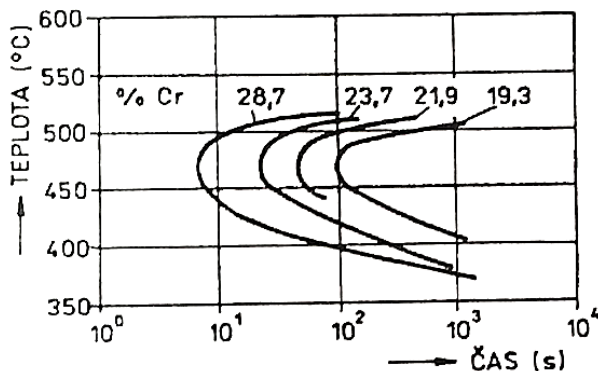
Mezi základní přísady korozivzdorných ocelí, zvláště pak ocelí duplexních, patří chrom, jehož obsah je v nich zpravidla alespoň 20 %. Jak již bylo zmíněno, hlavním důvodem přidání chromu do ocelí je zajištění korozní odolnosti tvorbou pasivační vrstvy, která brání pronikání atmosferické koroze do materiálu. K tomu je zapotřebí minimálně 12 % Cr v oceli, přičemž s rostoucím obsahem chromu schopnost pasivačního filmu roste [1].

Se zvyšujícím se obsahem chromu se také musí zvyšovat přísada niklu, aby bylo dosaženo dvoufázové struktury. Na obr. 2.3 je rovnovážný diagram Fe-Cr, který je základním diagramem pro korozivzdorné oceli. Můžeme zde vidět, že se při obsahu 12 % chromu uzavírá oblast austenitu (γ). Proto u slitin s vyšším obsahem chromu nedochází k překrytí během chlazení a výsledná struktura je feritická s uhlíkem ve formě karbidů. U dvoufázových ocelí jsou přidávány prvky rozšiřující oblast austenitu, aby mohla vzniknout dvoufázová struktura. Pokud má však ocel chromu méně než 12 %, je samokalitelná a ve výsledné struktuře je austenit a martenzit [3].



Obr. 2.3 Rovnovážný diagram Fe-Cr [3].

Chrom dále zvyšuje odolnost proti oxidaci za vyšších teplot, což ovlivňuje tvorbu okujů a „barevnosti“, vznikají při svařování a tepelném zpracování. Jeho přítomnost dále ovlivňuje křehnutí ocelí při teplotách kolem 475 °C, kdy je z obr. 2.4 vidět, že při vyšších obsazích chromu začíná křehnutí mnohem dříve. Chrom také zvyšuje teplotu A_{c1} , což se projevuje zvýšením odolnosti proti popouštění. Pokud se však chromu přidá do oceli příliš, jeho výhodné vlastnosti jsou negovány podporováním precipitace intermetalických fází, jako je sigma fáze nebo karbidy. Tyto fáze obvykle vedou k redukci houževnatosti, tažnosti, pevnosti a korozních vlastností [1, 10].



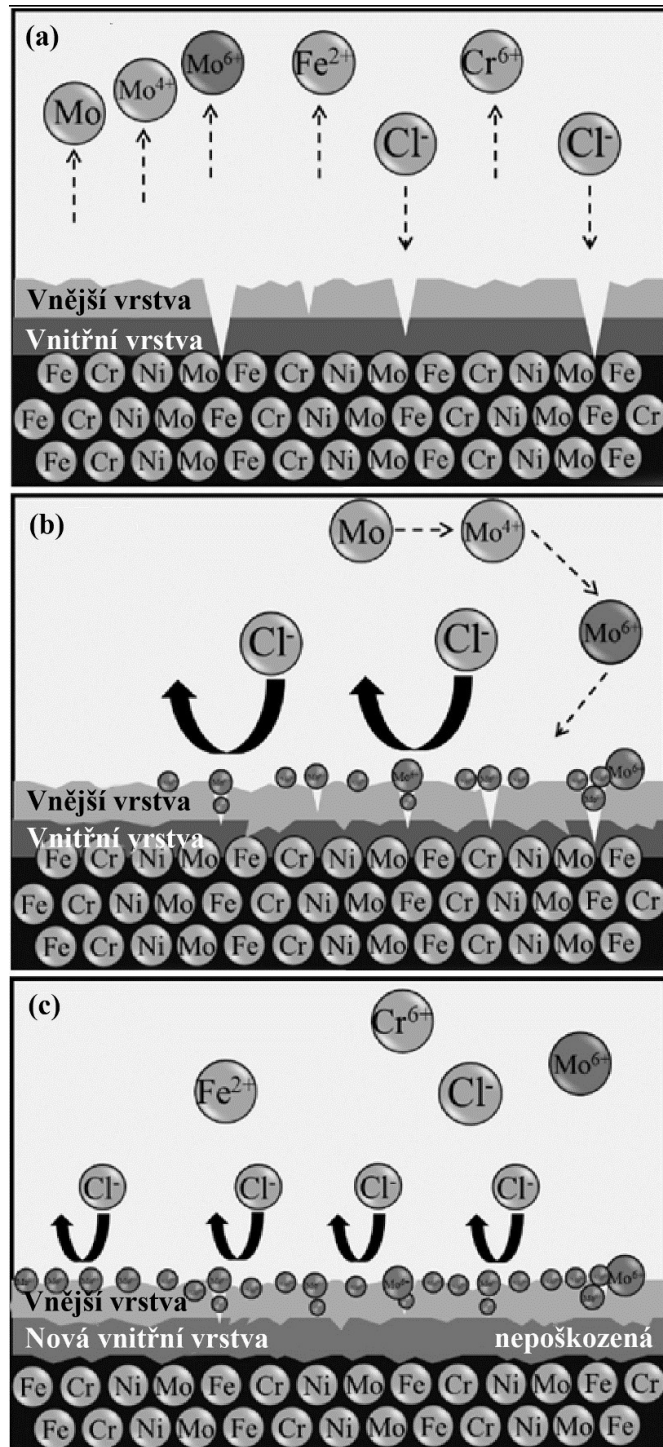
Obr. 2.4 Vliv chromu na začátek křehnutí při 475 °C [5].

2.3.2 Molybden

Molybden, jak již bylo zmíněno, je podporovatelem vzniku feritu a má pozitivní vliv na odolnost proti pittingu. Ve vztazích pro výpočet hodnoty PREN je s koeficientem 3,3, což ukazuje až trojnásobně větší vliv na potlačení důlkové a štěrbinové koroze v chloridových roztocích než Cr. Při vysokých teplotách mořské vody je doporučeno přidávat do oceli alespoň 3 % Mo, aby se zamezilo štěrbinové korozi, přičemž horní hranice obsahu Mo ve slitině je kolem 4 %. Tento limit souvisí s posilováním tendence precipitace sigma fáze při vysokých teplotách (do 1000 °C) při teplem zpracování [1, 10].

Molybden také zvyšuje žáruvzdornost a žárupevnost slitiny. Část molybdenu se v oceli rozpouští ve feritu a zvyšuje tak jeho tvrdost, část se nerozpouští a tvoří karbidy. Patří mezi tu dražší část kovové vsázky [1, 5].

Mechanismus vysvětlující vliv molybdenu na korozní proces je na obrázku 2.5, kde je schematicky zobrazena duplexní ocel v chloridovém prostředí. Dochází zde k absorpci Mo^{6+} na povrchu ochranného filmu, což obnovuje jeho schopnost pasivace a tak chrání materiál před průchodem koroze. Molybden tedy stabilizuje pasivační vrstvu a mění její chemické složení [12].



Obr. 2.5 Mechanismus vlivu molybdenu na pasivační vrstvu: (a) pasivní vrstva a rozpouštění kationů kovů; (b) obohacení povrchu Mo^{6+} ; (c) vznik nové vnitřní vrstvy [12].

2.3.3 Nikl

K zajištění 40-60 % feritu ve struktuře slitin a tomu odpovídajícímu obsahu austenitu (přibližně stejný procentuální obsah) musí být feritotvorné prvky vyrovnané vůči stabilizátorům austenitu. Proto je přídavek niklu v duplexních ocelích závislý především na obsahu Cr, nejčastěji bývá mezi 1,5 a 7 %. Při nadměrných obsazích niklu se úroveň austenitu může zvýšit i nad 50 %, to však může způsobovat obohacení zbývajících feritu o Cr a Mo. Toto obohacení pak podporuje transformaci feritu na intermetalické fáze, když je slitina vystavena teplotám v rozmezí 650 a 950 °C. Vysoké obsahy Ni navíc urychlují formování chromem obohacené α' fáze ve feritu (viz. kap. 3.3) [1, 2].

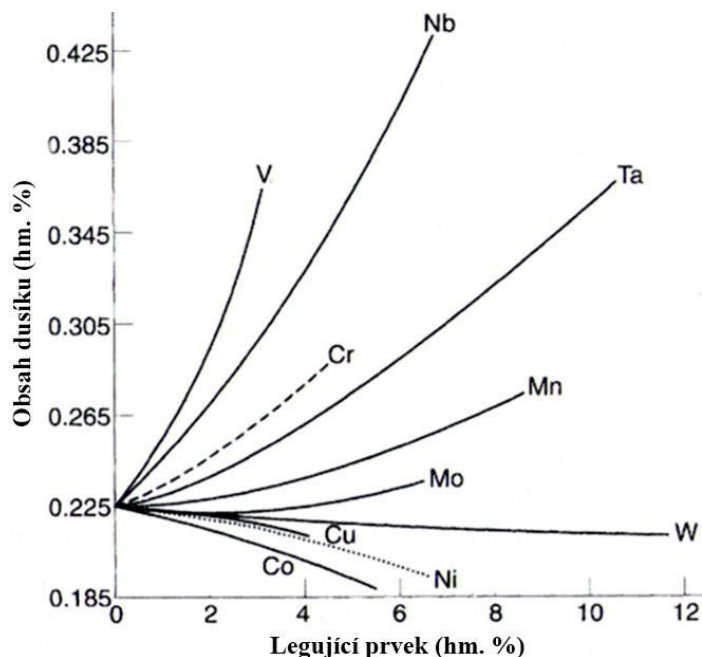
Kromě vyrovnávání podílu fází a rozdělení prvků ve struktuře zvyšuje nikl korozivzdornost v redukčních kyselinách a také pevnost slitiny. Nikl je s ohledem na jeho vysokou rozpustnost v α -fázi zcela v matici rozpuštěn, jeho přítomnost však snižuje rozpustnost uhlíku. Nikl také zvyšuje žáruvzdornost a houževnatost při nízkých teplotách [1, 2].

2.3.4 Dusík

Dusík má na korozivzdorné oceli vícenásobný vliv. Jak bylo zmíněno, zvyšuje odolnost proti důlkové a šterbinové korozi, stabilizuje podíl austenitu a může jím být nahrazován dražší nikl. Také zvyšuje pevnost a mez kluzu slitiny vlivem zpevnění tuhého roztoku austenitické fáze a potlačuje tvorbu intermetalických fází [10].

Ve vztahu PREN má dusík koeficient 16. To značí jeho silný vliv na potlačování důlkové koroze, přičemž bylo zjištěno, že má na tuto vlastnost synergický vliv s molybdenem. Dusík se preferenčně rozděluje do austenitu kvůli jeho vyšší rozpustnosti v této fázi, také se koncentruje u povrchu pod pasivační vrstvou. Během dlouhotrvající pasivace korozivzdorných ocelí v kyselých roztocích bylo potvrzeno obohacení povrchové vrstvy dusíkem, což vysvětluje, jak může dusík ovlivňovat obnovování pasivační schopnosti [1].

Další významnou vlastností dusíku je schopnost stabilizovat duplexní slitiny proti precipitaci intermetalických fází. Snižuje totiž aktivitu chromu a molybdenu, čímž snižuje i jejich propal. Zároveň zvyšuje aktivitu uhlíku, což umožňuje snazší oduhličení např. na VOD. Proto je dusík přidáván do vysoce korozivzdorných austenitických a duplexních ocelí, které zahrnují vysoké podíly chromu a molybdenu, což jsou prvky podporující náchylnost k tvorbě precipitátů. Vyšší obsahy dusíku také snižují náchylnost k formování nitridů vlivem jeho zvýšeného obsahu v austenitu, čímž se snižují vzdálenosti mezi ostrůvky této fáze. Přidání uhlíku a dusíku zpevňuje ferit i austenit rozpouštěním v intersticiálních místech v tuhém roztoku. Protože je ale vyšší obsah uhlíku v korozivzdorných ocelích nežádoucí, preferuje se spíše přidání dusíku. V superduplexních ocelích jsou obsahy dusíku vyšší než u ostatních tříd kvůli vyšším obsahům legujících prvků ve složení, které zvyšují jeho rozpustnost. Tím potlačují případnou tvorbu precipitátů. U ostatních tříd, které mají menší obsahy Cr a Mn, může být dosažen limit rozpustnosti dusíku, což může vést k horšímu odplyňování či porozitě během tuhnutí. Vliv jednotlivých přísadových prvků na rozpustnost dusíku je znázorněn na obr. 2.6. Je z něho patrné, že prvky Cr, V, Nb, Ta a Mn rozpustnost dusíku zvyšují, zatímco ji W, Ni a Cu snižují. Rozpustnost se dá také zlepšit zvýšením tlaku nad hladinou taveniny [1, 11].



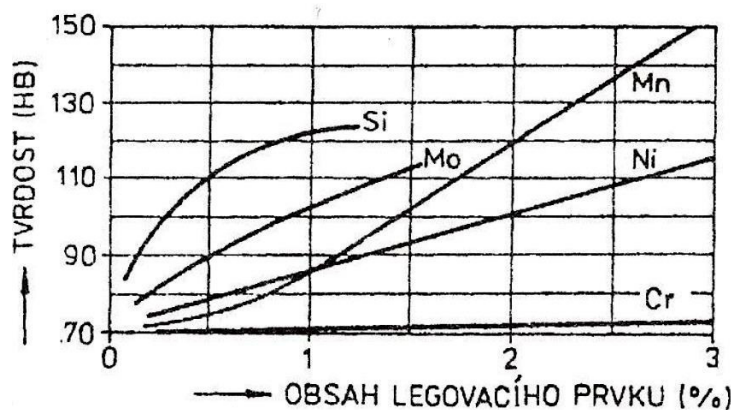
Obr. 2.6 Vliv legujících prvků na rozpustnost dusíku v kapalném stavu (slitina Fe – 18 % Cr, 8 % Ni při 1600 °C, za atm. tlaku) [1].

2.3.5 Mangan

Mangan je stabilizátor austenitu v austenitických ocelích, avšak při existenci dvou vyrovnaných fází u duplexních ocelí není jeho účinek na stabilitu austenitu tak výrazný [1].

Mangan zvyšuje teplotní rozmezí a rychlost vzniku sigma fáze, při vyšších obsazích se také můžou v oceli objevovat fáze jako α' nebo ε . Přidávky manganu v korozivzdorných ocelích zvyšují otěruvzdornost a pevnostní vlastnosti bez ztráty tvárnosti. Mangan rozpuštěný ve feritu zvyšuje jeho pevnost a snižuje tažnost. Na obr. 2.7 lze vidět vliv jednotlivých prvků na zpevnění feritické fáze. Do obsahu 1 % legujícího prvku nejvíce zpevňuje feritickou fázi křemík a molybden. Při zvyšujícím se obsahu přísady se vedoucím prvkem stává mangan, méně intenzivně na zpevnění působí nikl. Z grafu jde vidět, že chrom má na zpevnění feritické fáze jen malý vliv [1].

Avšak při obsazích manganu přesahujících 3 % a 6 %, pro obsah dusíku 0,1 % a 0,23 %, mangan urychluje důlkovou korozi, nejspíše kvůli zvýšené pravděpodobnosti vzniku MnS. Nicméně přísady manganu kombinované s přísadami dusíku v moderních duplexních slitinách odolnost proti pittingu zvyšují a působí tak proti jeho negativním účinkům. Navíc se mangan (v mnoha případech v kombinaci s dusíkem) může použít jako částečná náhrada za dražší nikl. Ovlivňuje také tepelné zpracování, s jeho rostoucím obsahem se zpomaluje přeměna austenitu v bainitické a perlitické oblasti, tudíž se zvětšuje prokalitelnost. Má velký sklon k odměšování a malou difuzní rychlost [1, 5].



Obr. 2.7 Vliv prvků na zpevnění feritické fáze [5].

2.3.6 Měď

Přidávky mědi ve vysokolegovaných austenitických korozivzdorných ocelích snižují míru koroze v neoxidujících prostředích, jako je např. kyselina sírová. V některých 25 %Cr duplexních ocelích je přidáváno 1,5 % mědi, aby se zajistila optimální korozivzdornost v 70 % roztoku H_2SO_4 při 60 °C. Obecně se do duplexních korozivzdorných ocelí přidává do 2 % mědi, kdy větší obsahy mohou snížit houževnatost za tepla a podporovat precipitační zpevňování. Měď je také známá pozitivním vlivem na obrobiteľnosť. V materiálech s nízkým obsahem síry a kyslíku a může vést ke zpevňování po vystavení teplotám 300-600 °C, kdy se mohou tvořit precipitáty bohaté na měď. Tyto precipitáty však výrazně neovlivňují korozní odolnost nebo pevnost, naopak zlepšují abrazivo-korozní odolnost v odlitcích čerpadel [1].

2.3.7 Wolfram

Obsahy wolframu do 2 % jsou v duplexních ocelích kvůli jeho pozitivnímu vlivu na místní korozi. Zvyšuje odolnost proti šterbinové korozi ve chloridových roztocích za vyšších teplot díky adsorpci wolframu do pasivační vrstvy bez modifikace jejího oxidického stavu. Avšak v kyselých chloridových roztocích se wolfram dostává do pasivní vrstvy interakcí s vodou a vznikem nerozpustné sloučeniny WO_3 . V neutrálních chloridových roztocích WO_3 reaguje s dalšími oxidy za zvyšování jejich stability a lepení se na podklad [1].

Nevýhodou wolframu je podpora formování intermetalických fází v rozmezí teplot 700-1000 °C a podněcování vzniku sekundárního austenitu ve svařeném kovu. Wolfram je termodynamický ekvivalent molybdenu s ohledem na formování fáze sigma. Obsahy wolframu mezi 1 % a 3 % však omezují vznik sigma fáze na hranicích zrn, namísto toho se precipitace vyskytuje na intragranulárních místech. To způsobují velké atomy wolframu, které ovlivňují difuzi Mo a W na fázových hranicích a vznikání sigma fáze [1].

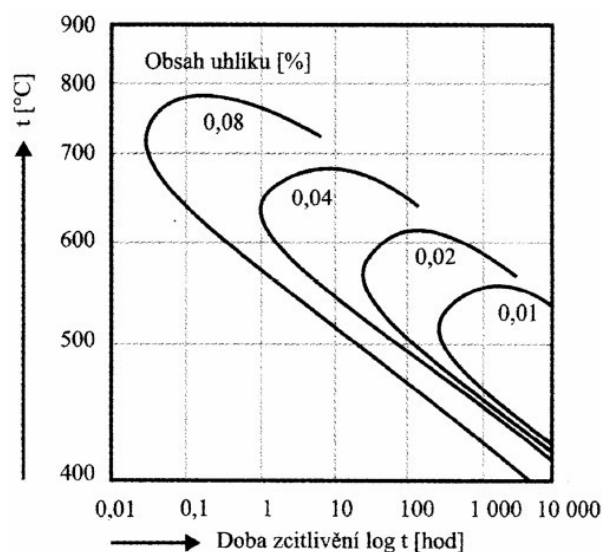
2.3.8 Křemík

Křemík patří mezi feritotvorné prvky a má vysokou rozpustnost v α železe, tedy ve feritu. Díky tomu netvoří karbidy, ale zvyšuje pevnost feritické fáze. Zvyšuje teploty Ac_1 i Ac_3 a při tepelném zpracování [5].

Je výhodný pro oceli působící v koncentrovaných dusíkatých kyselinách a také podporuje odolnost proti oxidaci za vysokých teplot. Vysoký obsah křemíku v duplexních ocelích (3,5-5,5 %) zlepšuje odolnost proti pittingu a udává imunitu proti koroznímu praskání pod napětím. Nicméně je křemík brán jako iniciátor sigma fáze a jeho obsah bývá udržován do 1 % [1].

2.3.9 Uhlík

Uhlík je prvek přítomný u všech ocelí a i v malých množstvích mění mechanické i technologické vlastnosti oceli. Je silně austenitotvorný a zvyšuje pevnostní vlastnosti, vyvolává však náchylnost k mezikrystalové korozi, protože tvoří karbidy s chromem (zejména v tlustých stěnách) vlivem jeho nízké rozpustnosti. Ty způsobují vznik míst ochuzených o chrom náchylných na toto napadení. Tento vliv u austenitických ocelí vyjadřuje obr. 2.8. Je zde vidět, že s rostoucím obsahem uhlíku se zkracuje doba zcitlivění a zároveň roste teplotní oblast možného napadení. U duplexních ocelí jsou obsahy uhlíku nižší, což náchylnost na zmíněný typ koroze snižuje. Proto se obsahy uhlíku pohybují kolem 0,02-0,03 %, což je koncentrace přibližně odpovídající rozpustnosti uhlíku v austenitu při teplotách vzniku karbidů [1, 2, 3].



Obr. 2.8 Vliv obsahu C v austenitických ocelích na sklon oceli k mezikrystalové korozi [3].

2.3.10 Síra a fosfor

Nízké koncentrace jsou také vyžadovány u obsahů síry a fosforu. Nejsou však zcela eliminovány kvůli příznivému účinku síry na svařování a obrábění. V dnešní době mohou být obsahy síry upravovány moderními procesy výroby ocelí, jako AOD a VOD, zatímco obsah fosforu může být redukován použitím vhodných metalurgických zásahů. Fosfor i síra zhoršují korozní odolnost a zapříčiňují intergranulární praskání. Velkou nevýhodou fosforu je také jeho segregace na hranicích zrn způsobující křehkost oceli [1, 9].

3 STRUKTURA DUPLEXNÍCH OCELÍ

Struktura je jedním z hlavních kritérií udávající vlastnosti ocelí. Dle aplikací daných ocelí se volí taková struktura, která by splňovala určité požadavky. Z hlediska základních fází ocelí je známo, že např. martenzit je charakterizován vysokou tvrdostí, pokud chceme dobrou tažnost a houževnatost, bude výhodné zvolit austenit, ferit zase vyniká pevnostními charakteristikami a korozní odolností. Dle požadavků se tedy snažíme dosáhnout vlastností vhodnou kombinací těchto základních fází.

Duplexní oceli se dodávají dle přání zákazníka v litém, kovaném nebo válcovaném stavu. V litém stavu je struktura nejhrubší, tvořená austenitickými anizotropními zrny uvnitř zrn feritických. Oproti tomu v kovaném či válcovaném stavu je struktura jemnější a obě fáze se navzájem prostupují. V případě válcování jsou zrna protažena ve směru válcování a „výška fáze“ je v onom směru snížena. Každý typ výroby dané součásti má pak specifické vlastnosti požadované v určitém uplatnění [7].

U odlitků můžeme rozlišovat dva typy výsledných struktur. Základní výsledná lící struktura vzniká tuhnutím odlitku ve slévárenské formě po odlití, přičemž největší vliv zde má chemické složení slitiny, podmínky tuhnutí či samotné tavení. Tato struktura v mnohých případech svými vlastnostmi nevyhovuje, a proto se upravuje tepelným zpracováním. Takto vzniká výsledná struktura odlitku, která se již nemění. Nejčastěji se tímto postupem u duplexních ocelí upravuje poměr feritu a austenitu a likvidují se nežádoucí fáze, přičemž závisí kromě chemického složení také na podmínkách tepelného zpracování.

3.1 Schaefflerův diagram

Jak bylo zmíněno, k dosažení dvoufázové struktury je potřeba dosáhnout vhodných podílů austenitotvorných a feritotvorných prvků. Austenitotvorné prvky jsou přísady, které rozšiřují oblast austenitu v diagramu Fe-Cr a zároveň snižují teplotu martenzitické přeměny. Těmito prvky jsou Ni, N, Mn a C. Opačně působí feritotvorné prvky Cr, Mo, W, Si a Nb, které oblast austenitu zužují [3, 4].

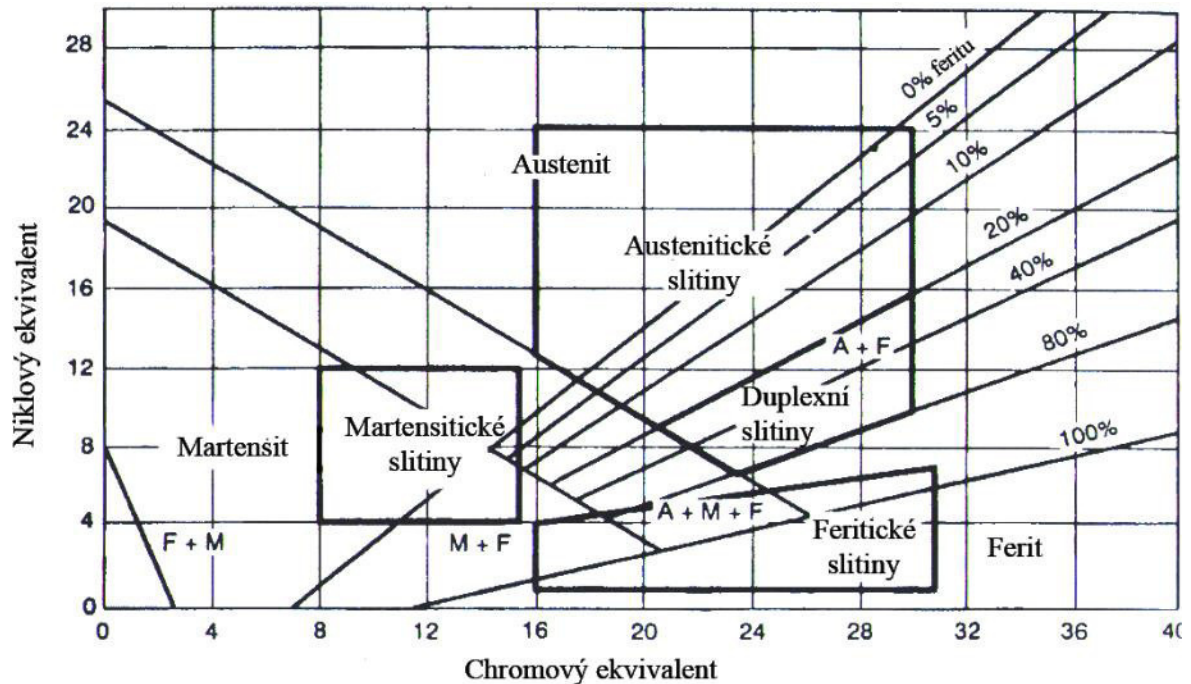
Kombinace těchto skupin prvků pak určují, jestli bude výsledná struktura oceli čistě feritická, austenitická, martenzitická či kombinovaná. V případě austeniticko-feritických ocelí se vhodnými kombinace těchto skupin upravuje požadovaný podíl austenitu a feritu.

Vlivy jednotlivých feritotvorných a austenitotvorných prvků se liší a jsou vyjádřeny pomocí chromového a niklového ekvivalentu [4]:

$$Cr_{ekv} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \cdot \%Si + 0,5 \cdot \%Nb \quad (3)$$

$$Ni_{ekv} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30 \cdot \%C + 30 \cdot \%N \quad (4)$$

Grafické znázornění vlivu Cr_{ekv} a Ni_{ekv} na konečnou lící strukturu udává Schaefflerův diagram (obr. 3.1). Jsou zde vidět oblasti jednotlivých struktur v závislosti na chemickém složení. Dle tohoto obrázku je austeniticko-feritické struktury dosaženo při hodnotách chromového ekvivalentu od 22 do 30 a niklového ekvivalentu od 6 do 16. V závislosti na těchto hodnotách a požadovaném podílu feritu se tedy volí zastoupení jednotlivých prvků ve slitině. Schaefflerův diagram však není diagramem rovnovážným, nýbrž zobrazuje očekávanou strukturu odlitku v litém stavu při daném chemickém složení [4].



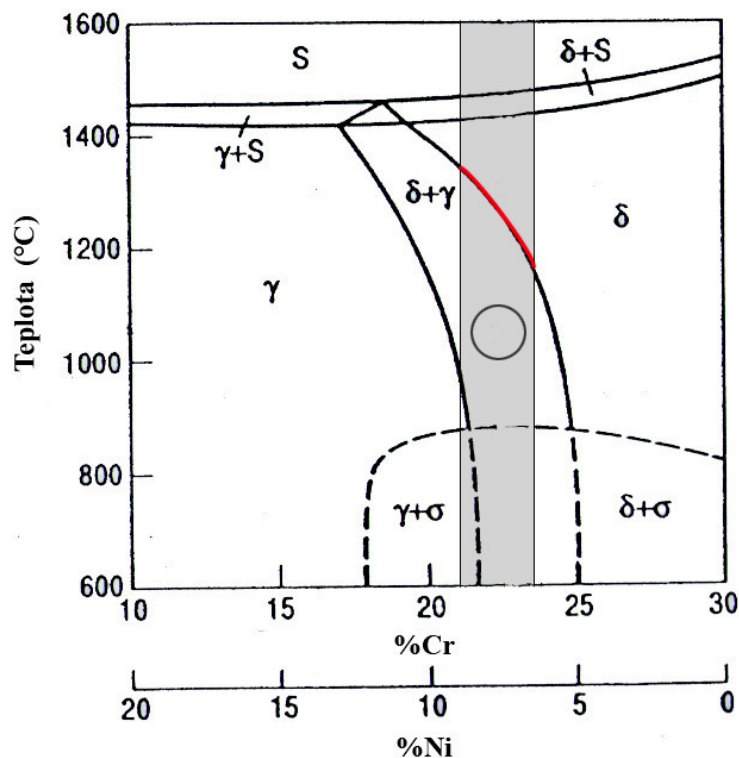
Obr. 3.1 Schaefflerův diagram zobrazující jednotlivé oblasti používaných typů ocelí dle struktury [7].

3.2 Tuhnutí duplexních ocelí

Každá výsledná lící struktura oceli je dána ze značné části typem tuhnutí. Obecně mohou oceli s nízkým obsahem uhlíku tuhnout několika mechanismy: feriticky, feriticko-austeniticky, austeniticko-feriticky nebo austeniticky. Duplexní oceli tuhnou ve feritické oblasti a austenit vzniká až vylučováním v tuhém stavu. V případě duplexních ocelí s vyšším obsahem uhlíku tuhnou oceli také feriticky, ale kromě austenitu mohou vznikat karbidy. Díky významnému podílu austenitotvorných prvků nedochází při tuhnutí ani tepelném zpracování k tvorbě martenzitu.

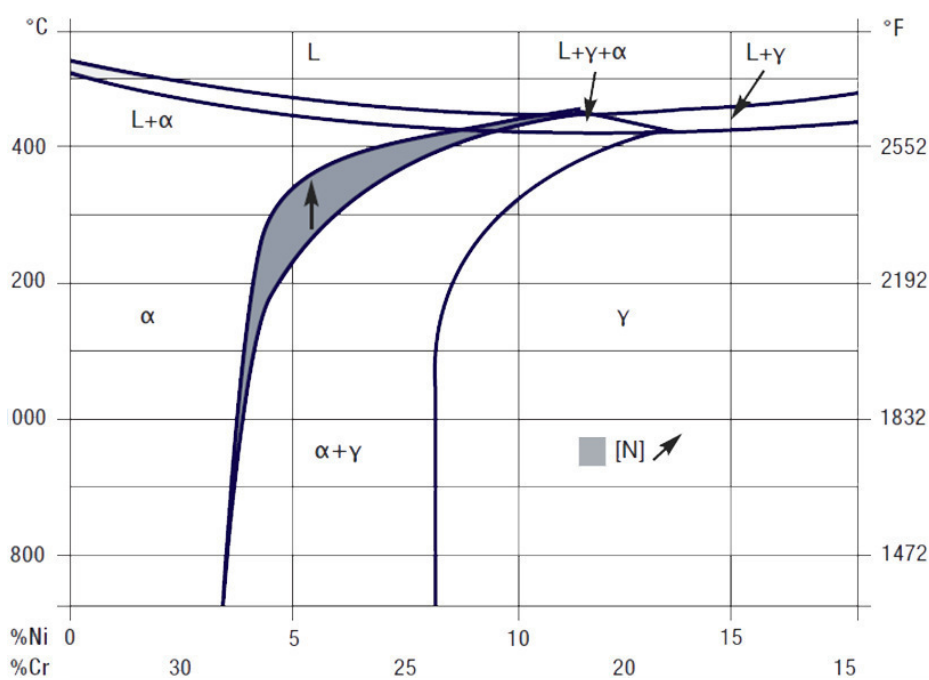
Obvyklé teploty likvidu jsou kolem 1450 °C, solidu kolem 1390 °C. Metalurgické chování duplexních ocelí popisuje ternární soustava Fe-Cr-Ni (obr. 3.2). Tento diagram ukazuje, že tyto oceli kompletně tuhnou feriticky (δ), kdy následuje částečná přeměna feritu na austenit v tuhém stavu (γ) během chladnutí, v závislosti na chemickém složení [7, 10].

Na obrázku 3.2 je schematicky znázorněno tuhnutí oceli A890 Gr4A, která je předmětem praktické části této práce. Austenitická fáze v závislosti na chemickém složení oceli začíná vznikat zhruba mezi 1350-1200 °C (červeně zvýrazněná křivka). Při teplotě asi 1050 °C (oblast zvýrazněná kruhem) podíl austenitu dosahuje 50 % a právě z této teploty je daná ocel ochlazována a tepelně zpracována [7].



Obr. 3.2 Výřez z ternárního Fe-Cr-Ni diagramu při 70 % Fe.

I malé změny v chemickém složení mohou mít velký dopad na strukturu, a tím i na vlastnosti slitiny. Na to má komě chromu a niklu významný vliv i obsah dusíku. Na obrázku 3.3 je znázorněn jeho vliv na tuhnutí dvoufázových ocelí. Protože dusík zvyšuje teplotu, kdy se začíná austenit měnit ve ferit, což znázorňuje tmavá oblast na obrázku, zvyšuje také množství transformovaného feritu. Proto pak ani velmi rychlé ochlazení nezabrání dosažení požadovaného podílu austenitu, pokud má slitina dostatek dusíku [10].



Obr. 3.3 Schematické znázornění vlivu dusíku na tuhnutí duplexních ocelí [10].

3.2.1 Ferit a austenit

Tyto dvě hlavní fáze duplexních ocelí udávají svou kombinací výhodné vlastnosti této skupiny. U duplexních ocelí austenit, podporující prostorově středěnou kubickou strukturu oceli (bcc), zaručuje tažnost, korozivzdornost a houževnatost slitiny. Ferit je charakterizován kubicky plošně středěnou krystalovou strukturou kovu (fcc) a udává pevnostní charakteristiky a zlepšuje svařitelnost.

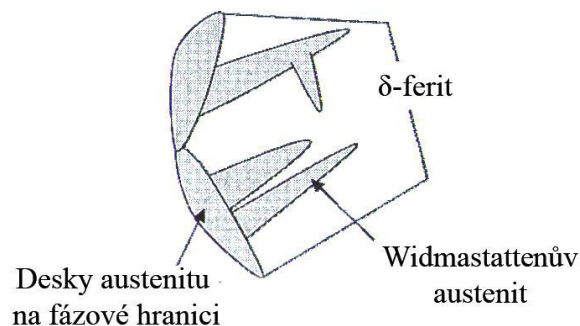
Austenit zastoupený v duplexních ocelích se dá dělit na několik typů vzhledem k mechanismu jeho vzniku [7]:

- Primární austenit, který vzniká při tuhnutí ocelí ($L \rightarrow \gamma_1 + \delta$)
- Sekundární austenit, vzniklý precipitací z feritu ($\delta \rightarrow \gamma_2 + \delta$)
- Austenit vzniklý reakcí ($\delta \rightarrow \gamma + \sigma$)

3.2.2 Přeměna feritu na austenit

Duplexní lící mikrostruktura, jak již bylo zmíněno, vzniká během ochlazování jako důsledek precipitace pevné fáze – austenitu. Austenit vzniká nejčastěji v rozmezí teplot 1200-650 °C nukleací a navazujícím růstem. Rychlost ochlazování přes toto pásmo má významný vliv na morfologii a množství vyloučeného austenitu. Austenit precipituje na hranicích feritu a roste s Widmanstättenovou morfologií dovnitř zrn nebo vzniká také uvnitř zrn ve formě deskovitých ostrůvků. Růstem této fáze dochází k rozšiřování deskovitých, náhodně orientovaných monokrystalů austenitu uvnitř polykrystalické feritické matrice [7].

Růst Widmanstättenova austenitu se odehrává pod teplotou 1000 °C a může být potlačen v tvářené mikrostruktúře, když jsou ochlazovací rychlosti vyšší než 2 °C/s. Na obrázku 3.4 je znázorněn růst Widmanstättenova austenitu. Jeho výběžky na hranicích feritu udržují stejný typ orientačního vztahu s jedním z feritických zrn, kdy ostatní mezifázové hranice jsou nekoherentní [7].

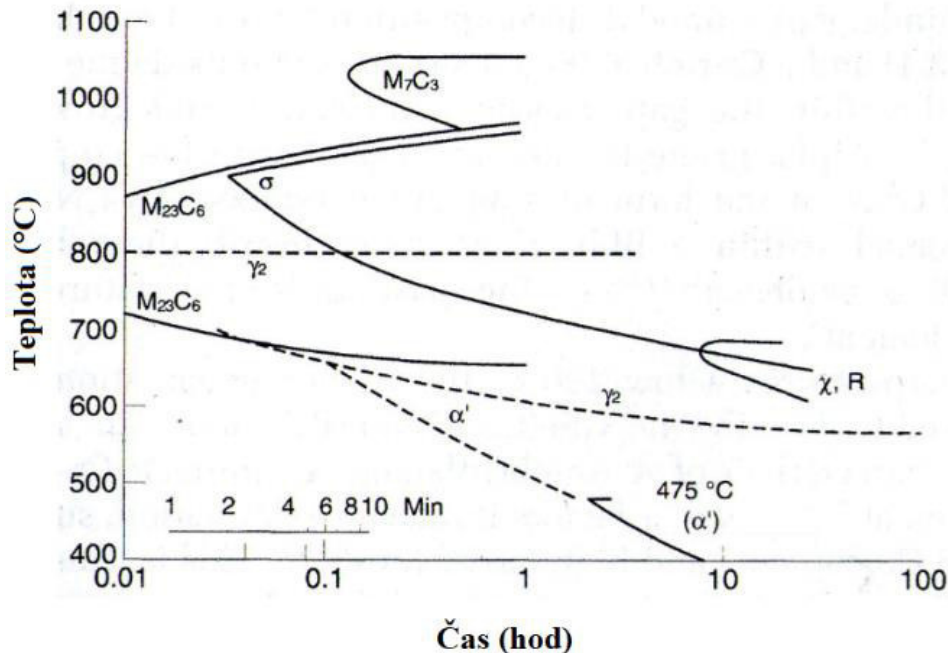


Obr. 3.4 Schematické zobrazení růstu austenitu [7].

3.3 Strukturální změny

Při vysokých teplotách během izotermického zpracování, při svařování či pomalém ochlazování po žhání se v závislosti na teplotě, době výdrže a chemickém složení mohou ve struktuře objevovat kromě austenitu a feritu různé sekundární fáze. Ve struktuře duplexních ocelí se nejčastěji nachází karbidy, nitridy nebo další intermetalické sloučeniny jako sigma, chi, Lavesovy fáze a další. Většina sekundárních fází mění morfologii slitiny a má negativní vliv na mechanické a korozní vlastnosti. K jejich odstranění může být použito rozpouštěcí žhání s následným ochlazením do vody, kdy se škodlivé fáze rozpustí do roztoku.

Oblasti jednotlivých intermetalických fází jsou zobrazeny na schematicém obr. 3.5. Je zde vidět, že některé fáze se tvoří již po několika minutách, jiné až po hodinách výdrže na dané teplotě. Nejkritičtější oblast strukturních změn je dle obrázku mezi 700 a 950 °C.



Obr. 3.5 Precipitační diagram slitiny S32404 (<0,04 % C, < 1 % Si, < 2% Mn, 7 % Ni, 21 % Cr, 2,5 % Mo, 1,5 % Cu) [1].

Tyto strukturní změny se vyskytují i u ocelí austenitických, avšak u duplexních ocelí jsou tyto jevy mnohem rychlejší, zejména díky feritu a jeho bcc mřížce. V něm jsou totiž mnohonásobně vyšší difuzní rychlosti prvků oproti austenitu. Ve feritu se také koncentrují prvky často tvořící sekundární fáze. Z těchto okolností vyplývá vyšší rychlost precipitace nových fází u duplexních, než u austenitických ocelí. Druhým důsledkem je fakt, že austenit nebývá těmito přeměnami ovlivněn [1, 2].

3.4 Charakteristiky a morfologie jednotlivých precipitátů

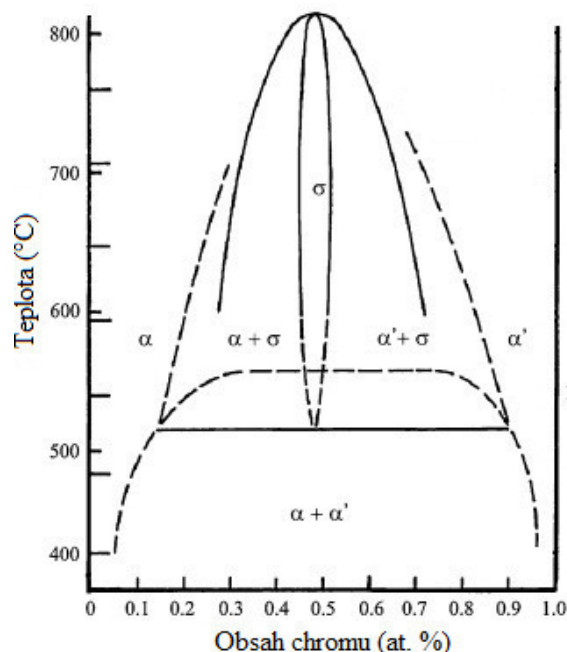
V této kapitole jsou popsány podmínky vzniku typických precipitátů duplexních ocelí a jejich vlivy na vlastnosti slitin.

3.4.1 Primární alfa (α') fáze a křehnutí při 475 °C

Nepůvodní fáze objevující se v duplexních ocelích při ohřevu jako první, za nejnižších teplot, je fáze alfa primární. Objevuje se u duplexních a feritických korozivzdorných ocelí, a to již mezi teplotami 300 a 525 °C. Tvoří malé precipitáty obsahující Fe a Cr díky podobným velikostem atomů. Je hlavní příčinou zpevnění feritické fáze, se kterým je spojena zvýšená křehkost (tzv. „475 křehnutí“). Přítomnost této fáze v ocelích zvyšuje tedy tvrdost, pevnost v tahu a mez kluzu, zatímco tažnost a rázová houževnatost jsou významně snižovány. Má také negativní dopad na korozivzdornost a podílí se na změně elektrických vlastností, např. koercivní síly. Změny ve fyzikálních vlastnostech však mohou být odstraněny žíháním na 600 °C po 1 hodinu. Vznik této fáze je jeden z důvodů, proč duplexní oceli nemohou být použity za teplot překračující 280 °C [1, 7].

Vznik α' je důsledek spinodálního rozpadu feritu v systému Fe-Cr z δ -feritu na koherentní, spinodálně protkané oblasti α -feritu, bohatého na železo, a na feritickou α' fázi obohacenou o chrom. Tento difuzní rozpad je reakcí, kde dvě fáze stejného typu krystalové mřížky, ale rozlišných vlastností a složení, vznikají vlivem existence smíšené oblasti v Fe-Cr systému. Tyto oblasti jsou patrné z výřezu Fe-Cr diagramu na obr. 3.6. Dalším mechanismem křehnutí je klasická nukleace a růst této fáze, kdy intenzita tohoto jevu roste s vyššími obsahy chromu a tedy i feritu [1, 7, 13].

α' fáze je také často spojována se současnou precipitací chromových nitridů Cr_2N ve formě sítí subzrn rozptýlených uvnitř α' jako jehlice [7].



Obr. 3.6 Binární soustava Fe-Cr [13].

Citlivost na křehnutí při 475 °C se zvyšuje se zvětšujícím se podílem feritu ve struktuře. Také však závisí na jeho rozložení v matrici a na velikosti i tvaru zrn. Podíl feritu roste s vyššími obsahy chromu, u ocelí s méně Cr (kolem 13 %) se křehnutí bude projevovat, avšak při velmi dlouhých výdržích (až tisíce hodin) na daných teplotách. Vznik křehnutí podporuje také Ti a Mo, naopak ho redukuje Ni, který zvyšuje podíl austenitu. Křehnutí zvyšuje svůj efekt i s delší prodlevou v uvedeném rozmezí teplot, přičemž maximum účinnosti je kolem 475 °C [2, 13].

Tato křehkost také snižuje odolnost proti korozi a může tím vyvolat mezikrystalové napadení i u ocelí s velmi nízkými obsahy uhlíku. Vede rovněž ke štěpnému lomu ve feritických oblastech, kde tažnost udávají oblasti austenitu. Změny vyvolané tímto křehnutím se dají vrátit ohřevem nad 560 °C [2, 7].

3.4.2 G fáze

Vliv na zpevnění v teplotní oblasti 300-400 °C je přisuzován také fázi G, která se objevuje po několikahodinové výdrži na těchto teplotách během spinodálního rozpadu feritu. Formuje se na rozhraní α/α' oblastí vlivem obohacení α' o příměsi a skládá se převážně z Ni, Si, Mo a Mn [1, 7].

3.4.3 Sekundární austenit γ_2

Tato fáze se dokáže formovat relativně rychle a různými mechanismy závislémi na teplotě. Pod teplotou 650 °C má podobné složení jako okolní ferit a dochází zde k bezdifuzní přeměně podobné té martenzitické. Mezi teplotami 650-800 °C, kde je difuze rychlejší, může precipitovat mnoho austenitu ve Widmanstättenově formě. Nový austenit je obohacen i o dusík (oproti feritu) a nachází se v něm menší obsahy Cr a N než v austenitu původním. V rozmezí 700-900 °C absorbuje γ_2 nikl a může se zde vyskytnout směs fází $\gamma_2+\sigma$, zároveň se však ochudí o Cr a Mo, což podporuje vznik jiných precipitátů, např. karbidů. Taktéž jiná forma γ_2 , která se formuje na hranicích δ/γ , je ochuzena o chrom, zvláště pak při současné precipitaci Cr_2N . Obě tyto difuzí řízené reakce mohou vyvolat náchylnost daného místa k důlkové korozi [1].

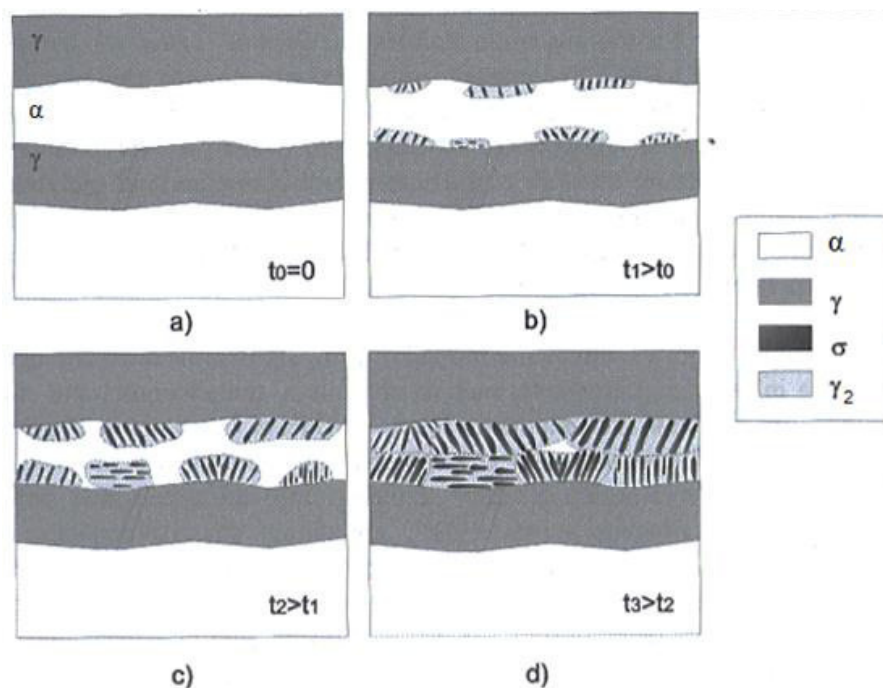
3.4.4 Fáze sigma (σ)

Tento škodlivý, nemagnetický precipitát s tetragonální strukturou, obohacený o Cr (až 50 hm. %) a Mo, způsobuje výrazné křehnutí materiálu a vzniká mezi teplotami 650 a 1000 °C. Tato fáze je spojená s výraznými změnami mechanických vlastností a korozní odolnosti. V praxi je téměř nemožné se mu při chladnutí odlitku úplně vyhnout a v extrémních případech tato fáze může tvořit až 40 % struktury [1, 7].

Vzniká v systémech Fe-Cr a obsahuje atom Fe a atom Cr. Tato fáze je tedy závislá na obsahu chromu a nejčastěji se vyskytuje u ocelí s obsahem chromu vyšším než 20 %. S klesajícím obsahem chromu v oceli roste potřebná doba výdže na daných teplotách. Formaci sigma fáze podporují prvky Mo, Si, a Mn, které snižují obsahy chromu potřebné pro její tvorbu a také prodlužují čas potřebný pro rozpuštění σ fáze během žhání. Nikl, který vyvolává formování γ , koncentruje předchozí prvky do zbývajících feritu a tím podporuje jeho přesycení a vznik σ . Proto se také sigma fáze objevuje i v ocelích s vyšším podílem austenitu [2, 14].

Při vylučování této fáze roste křehkost, tvrdost, mez kluzu a naopak klesá tažnost, pevnost a houževnatost. Větší množství sigma fáze také mění charakter lomu z transkrystalického na mezikrystalický. Tvoří souvislé řady ostrůvků na hranicích feritu, které mohou být zároveň napadány korozi. Může se tvořit také na karbidech chromu jejich oduhličením a rozpuštěním nebo také ve svarech. Na tvorbu této fáze má také vliv velikost zrna, kdy u jemnozrnných struktur je sklon k tvorbě vyšší [2, 14].

Mechanismus vzniku σ fáze spočívá v rozpadu feritu a dále následném růstu tohoto precipitátu od fázového rozhraní směrem dál do feritu, jak znázorňuje obr. 3.7. Při teplotách kolem 900 °C se rozpad feritu na sigma fázi odehrává vysokou rychlostí, kdy u superduplexních ocelí na tuto přeměnu stačí i 2 minuty výdže na těchto teplotách. Během pár hodin může dokonce nahradit veškerý ferit ve struktuře. Preferenční oblastí vzniku této fáze jsou trojné body, jak lze vidět na obr. 3.9, dále pak hranice δ/γ , austenitizované δ/δ hranice subzrn a vysokoenergetické hranice δ/δ zrn. Zárodky se vyskytují ve formě lamelárních eutektoidů $\gamma_2+\sigma$ nebo lamelárních agregátů $\sigma+\delta$. V případě fázových rozhraní, např. při transformaci δ na γ nebo γ_2 , se zbývajících δ stává obohacen Cr a Mo a ochuzený o Ni, což podporuje formaci sigma fáze a také samotný postup růstu do destabilizovaného feritu [1, 7].



Obr. 3.7 Schematické znázornění vzniku sigma fáze v duplexní oceli eutektoidním rozkladem feritu na sekundární austenit a sigma fázi [7].

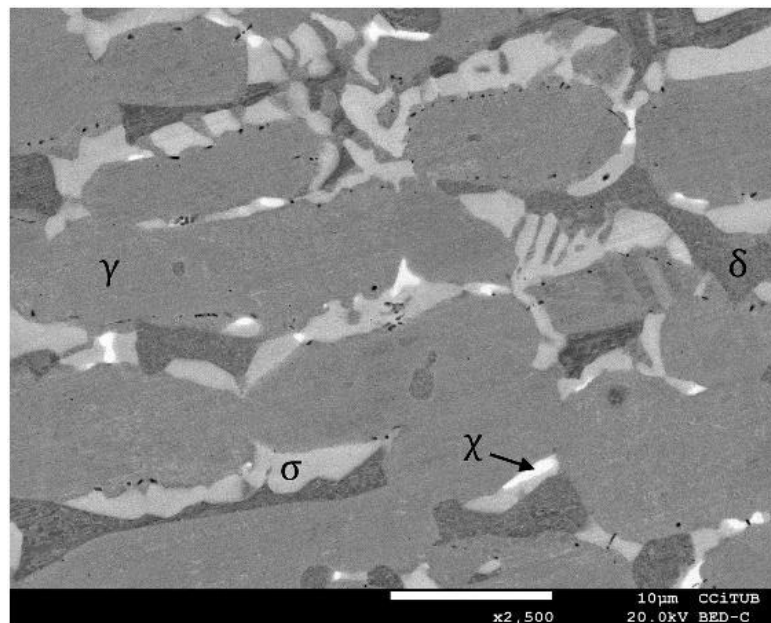
Odstranění σ fáze se provádí prostřednictvím rozpouštěcího žhání, kdy s vyššími teplotami roste podíl feritu a tím se v něm snižují koncentrace prvků podporující vznik samotné sigma fáze. To působí negativně na její formování ve struktuře. Rychlost tvorby sigma fáze je rychlejší během ohřívání na vyšší teploty než při ochlazování materiálu, avšak při pomalém ochlazování pásmem zmíněných teplot může snadno dojít k její tvorbě [1].

3.4.5 ϵ fáze

Ve slitinách obsahujících měď nebo wolfram se mohou vyskytnout další zpevňující mechanismy struktury. V případě mědi může přesycení feritu vlivem snížení rozpustnosti za nízkých teplot vést k precipitaci čistých částic na ϵ fáze – fáze bohaté na měď. K precipitaci může dojít při výdrži na teplotě 500 °C po 100 hodinách a výrazně rozšiřuje oblast nízkoteplotního zpevnění duplexních ocelí [1].

3.4.6 Chi fáze (χ)

Stejně jako σ , tato fáze precipituje mezi teplotami 700 a 900 °C, avšak v mnohem menším množství. Může se objevovat při dlouhé výdrži (8 a více hod) na relativně nízkých teplotách, např. při 700 °C. Často se formuje na rozhraní δ/γ , kde roste směrem do feritu, méně častěji na hranicích δ/δ . Při dlouhých časech stárnutí se však může transformovat na sigma fázi, naopak pokud jsou v oceli vyšší obsahy Mo, tak chí fáze nahrazuje fázi sigma. Velmi často se obě fáze nacházejí současně, jak ukazuje obr. 3.8, kdy se první formuje χ fáze a následně fáze σ . I účinek na vlastnosti materiálu má χ fáze podobný jako σ : snižuje korozní odolnost a negativně působí na pevnostní charakteristiky. Avšak na rozdíl od σ fáze, která se může vyskytovat i v binárním Fe-Cr systému, se χ fáze objevuje jen u ocelí s přísadkou Mo či Ti a obsahuje více Mo a méně Cr než sigma fáze [1, 7].



Obr. 3.8 Duplexní ocel X2CrNiMoN 22-5-3 po 1 hodině stárnutí při 830 °C (zvětšeno 2500x) [14].

3.4.7 R, π, τ fáze

Lavesovy nebo R fáze (Fe_2Mo , Fe_2W) precipitují v malém množství v teplotním rozmezí 550-650 °C po několika hodinách výdrže a objevují se uvnitř i vně zrn. Jsou bohaté na molybden nebo wolfram a snižují odolnost proti důlkové korozi, zejména precipitáty vzniklé uvnitř zrn, kvůli většímu obsahu Mo. Tato fáze nerozpouští uhlík, proto se vyskytuje častěji u ocelí s menšími obsahy uhlíku. Precipitaci této fáze urychluje křemík [1, 2].

π nitrid se objevuje v duplexních ocelích na intergranulárních místech po izotermálním tepelném zpracování, při několikahodinové výdrži na teplotě kolem 600 °C. Tento precipitát je bohatý na Cr a Mo, proto dříve byl zaměňován se σ fází [1].

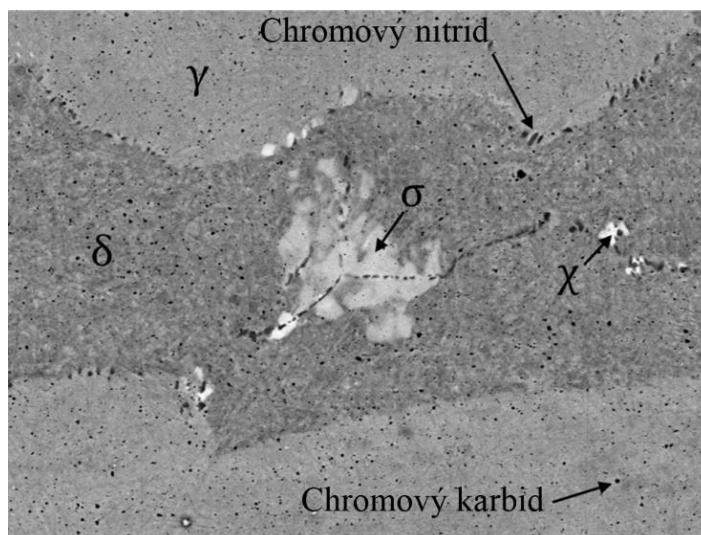
Výdrž po několik hodin na teplotách 550-650 °C může vést ještě k precipitaci τ fáze na hranicích zrn feritu, která má charakter podobný jehlicím. Tato fáze je obohacená o C, Al a Mn [1].

3.4.8 Nitridy Cr_2N a CrN

Rozpustnost dusíku je podstatně vyšší v austenitu než ve feritu. Při vysokých teplotách rozpouštěcího žhání (nad 1040 °C) roste podíl feritu ve struktuře, až pod teplotu solidu, a může být získána i kompletní feritická struktura. Při těchto teplotách je rozpustnost dusíku ve feritu vysoká, ale při ochlazování prudce klesá a ferit se stává dusíkem přesycen. Pokud je tedy dusík uzavřen ve feritu, může při ochlazování intragranulárně precipitovat jako jehlicovitý chromový nitrid Cr_2N . V případě pomalého ochlazování však můžou probíhat zároveň dva děje - precipitace nitridu a zvyšování překrystalizace austenitu, kdy jeden děj převládá. Více austenitu umožní více dusíku se v něm rozpustit, což snižuje přesycení feritu dusíkem a tím i množství nitridu. Tento mechanismus se uplatňuje hlavně při svařování ocelí, kde se také v tepelně ovlivněných oblastech a ve svarovém kovu může objevit i deskovitý nitrid CrN [1, 10].

Chromový nitrid Cr_2N se může tvořit i během izotermického zpracování při výdrži na teplotách v rozmezí 700-950 °C, kdy se může formovat v rámci několika minut. Vyskytuje se také při příliš pomalém ochlazování přes toto pásmo teplot. Objevuje se na hranicích zrn δ/γ nebo δ/δ v podobě tenkých plátek na hranicích subzrn (viz. obr. 3.9), trojných bodů,

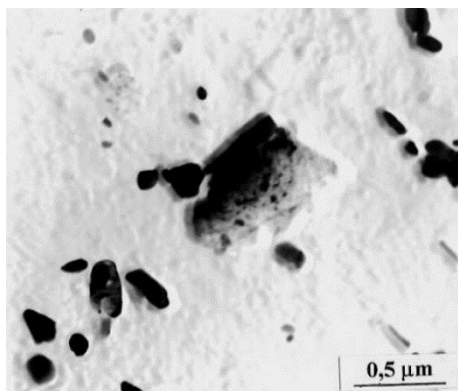
na vměstcích a kolem dislokačních polí. Vyskytuje se častěji v lean duplexních ocelích kvůli zvýšeným obsahům dusíku a jeho snížené rozpustnosti oproti vyšším třídám ocelí. Ovlivňuje negativně důlkovou korozi a často slouží jako podklad pro vznik sigma fáze, což je na obrázku 3.9 také patrné. Stejně jako sigma fáze se tyto precipitáty dají odstranit prudkým ochlazením do vody po rozpouštěcím žihání. Množství nitridu se také dá snížit zvýšením podílu austenitu ve struktuře, čehož se dá dosáhnout vhodnými přísadami, pomalejším ochlazováním či dusíkem v ochranné atmosféře při svařování [1, 10].



Obr. 3.9 Chromové nitridy a karbidy v superduplexní oceli X2CrNiMoN 25-7-4 vystavené 830 °C po 3 minuty (zvětšeno 6000x) [14].

3.4.9 Z fáze

Z důvodu vyšších obsahů dusíku v duplexních ocelích může dojít k precipitaci jemných částic čistého nitridu MX. V případě legování slitin vanadem či niobem tyto nitridy nejsou stabilní a rozpouští se během dlouhodobé tepelné expozice mezi 550 a 600 °C v důsledku precipitace stabilnějšího nitridu – Z fázi. Tato fáze má obecný vzorec $\text{Cr}(\text{V}, \text{Nb})\text{N}$ a její složení je závislé na teplotě i chemickém složení oceli. Vylučuje se ve formě rychle rostoucích, tenkých destiček (obr. 3.10), kdy se v její blízkosti často nachází i částice karbidů M_{23}C_6 . Protože během precipitace této fáze dochází k poklesu obsahu chromu v kovové matici, hrubnou tyto karbidy pomaleji. Při vylučování Z fáze dochází současně k rozpouštění vytvrzujících částic MX, čímž dochází k degradaci mikrostruktury. U určitých ocelí také snižuje žárupevné vlastnosti a snižuje mez pevnosti při tečení. Minimalizace precipitace této fáze může být dosaženo optimalizací obsahů niobu, vanadu a dusíku v ocelích [15].



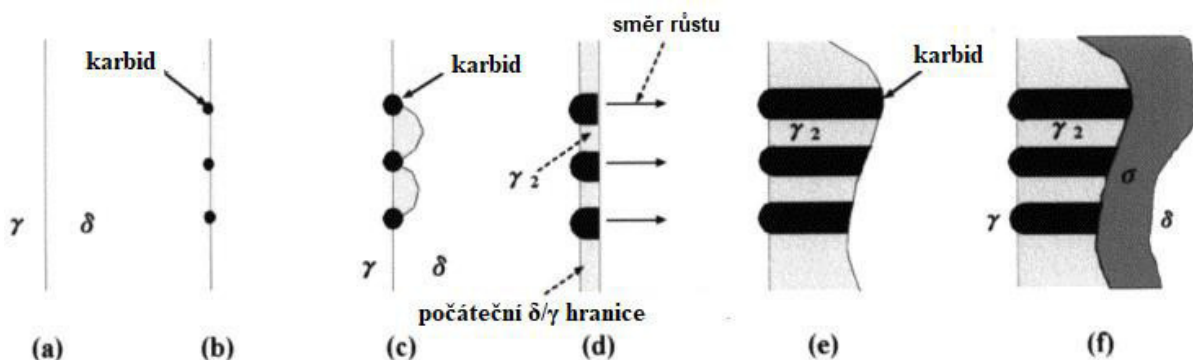
Obr. 3.10 Destička Z fáze v oceli 12CrMoVNbN [15].

3.4.10 Karbidy $M_{23}C_6$ a M_7C_3

Rozpustnost uhlíku v austenitu v závislosti na teplotě určuje precipitaci karbidů. Tuhý roztok uhlíku v železe α je možné udržet bez precipitátů jen rychlým ochlazením z vysokých teplot rozpouštěcího žíhání, kde se tyto fáze rozpuští. V důsledku nedostatečně rychlého ochlazení nebo výdrže na vysokých teplotách může dojít k vylučování karbidu $M_{23}C_6$, které začíná ve feritu. Tento chromový karbid může kromě Fe také obsahovat Ni, Mo či Mn. Molybden podporuje stabilitu sekundárních fází a snižuje rozpustnost uhlíku v matici, což urychluje precipitaci karbidů, stejný účinek na karbidy má i fosfor. Významný účinek na karbidy má i dusík, který díky své vysoké rozpustnosti v austenitu nahrazuje uhlík v karbidech chromu při vyšších teplotách [2].

V duplexních ocelích s mírně vysokým obsahem uhlíku (kolem 0,03 %) precipituje karbid $M_{23}C_6$ mezi teplotami 650 a 950 °C, jeho maximální množství nepřekračuje obvykle 0,5 obj. %, avšak díky vysoké difuzní rychlosti uhlíku dochází po vzniku karbidů i k formování dalších intermetalických fází. V některých případech bývají karbidy obklopeny sigma fází (viz obr. 3.11). Za vyšších teplot (nad 800 °C) k jeho formování stačí i méně než jedna minuta, při teplotách pod 700 °C musí být materiál teplotě vystaven déle. K precipitaci dochází především na hranicích δ/γ , kde se ferit obohacený chromem setkává s austenitem bohatým na uhlík. $M_{23}C_6$ se také může nacházet na hranicích δ/δ nebo γ/γ a zřídka i uvnitř feritických a austenitických zrn, jak lze vidět na obr. 3.9. Mívá jehlicovitou nebo kvádritou, ojedinele i buněčnou morfoloii [1, 7].

Karbidy vznikají mechanismem nespojitě precipitace, kdy se ferit rozkládá na karbid a sekundární austenit (γ_2) ochuzený o chrom. To způsobuje migraci mezifázové hranice směrem do feritu, jak znázorňuje obr. 3.11 a vznik míst ochuzených o Cr v blízkosti karbidu. Jak karbidy postupně rostou do feritické oblasti, zóny ochuzené o chrom na straně feritu se transformují na γ_2 . Důsledkem vzniku těchto oblastí je citlivost na napadení mezikrystalovou korozi, která se může šířit dál do austenitické fáze [1, 7].



Obr. 3.11 Schematické zobrazení lamelární precipitace a migrace fázové hranice [16].

M_7C_3 vzniká mezi teplotami 950 a 1050 °C na hranici zrn δ/γ . Tvorbě tohoto typu karbidu se dá vyhnout běžnými ochlazovacími technikami, přestože jeho formování trvá přibližně 10 minut. Vzhledem k tomu, že moderní duplexní oceli obsahují i méně než 0,02 % C se tento karbid vyskytuje jen velmi zřídka. S rostoucím obsahem uhlíku však nebezpečí jeho vzniku roste. Většinou jej tvoří Cr nebo Fe [1].

Obecně se dá vzniku karbidů předejít snížením obsahu uhlíku na koncentraci rovné nebo menší, než je rozpustnost uhlíku v matici při teplotách vylučování karbidů. Druhou možností je stabilizace oceli karbidotvornými prvky, které se s uhlíkem vážou snáze než chrom, např. Ti či Nb [3].

Z uvedených poznatků lze říci, že většina intermetalických fází vzniká v oblasti teplot 400-950 °C a silně závisí na obsahu feritotvorných prvků, zejména chromu či molybdenu. Největší vliv na mechanické vlastnosti má σ -fáze, fáze α' , která zapříčiňuje křehnutí při 475 °C, a chromové karbidy, které taktéž zvyšují tvrdost a snižují houževnatost. Velmi často precipituje několik typů intermetalických fází současně a jejich výskyt je vázán na hranice zrn, odkud se šíří směrem do feritu. Přeměny struktur však lze využít ke zvýšení meze kluzu a meze pevnosti v tahu pomocí vytvrzování a stárnutí. Odstranit se většinou dají rozpouštěcím žíháním a následným rychlým ochlazením do vody.

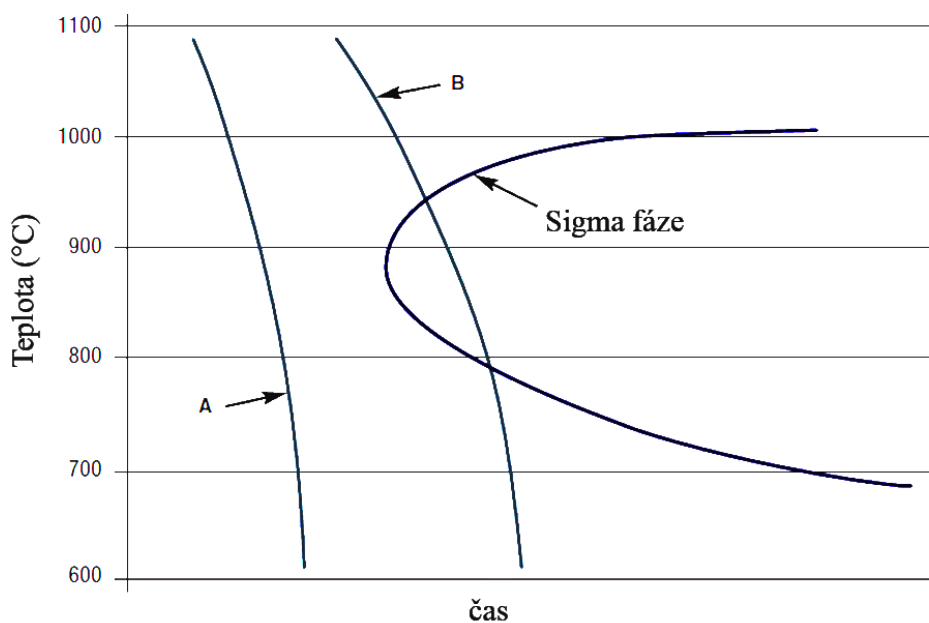
4 TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ DUPLEXNÍCH OCELÍ

Výsledné struktury a vlastností duplexních ocelí se dosahuje vhodným tepelným zpracováním. Cílem je sladit dle požadavků poměr feritu a austenitu nebo eliminovat nežádoucí strukturní fáze. Nutným tepelným zpracováním duplexních ocelí je po každém odlití rozpouštěcí žihání s následným rychlým ochlazením, při kterém se rozpustí škodlivé fáze do roztoku. Druhým používaným tepelným procesem je stárnutí, neboli precipitační vytvrzování, které následuje po žihání. Zde naopak dochází k záměrné podpoře vylučování fází zvyšujících zejména pevnostní charakteristiky.

4.1 TTT a CCT diagramy

Jak již bylo zmíněno, různé teplotní oblasti ovlivňují strukturu ocelí odlišně, proto je třeba při tepelném zpracování volit teploty s ohledem na požadovanou morfologii. Při tepelném zpracování se využívá k predikci fázových přeměn TTT (time-temperature transformation) diagramů, zobrazujících izotermální fázové transformace. Vliv rychlosti ochlazování na výslednou strukturu popisují CCT (continuous cooling transformation) diagramy. S ohledem na tyto diagramy (TTT i CCT) se volí parametry tepelného zpracování [1].

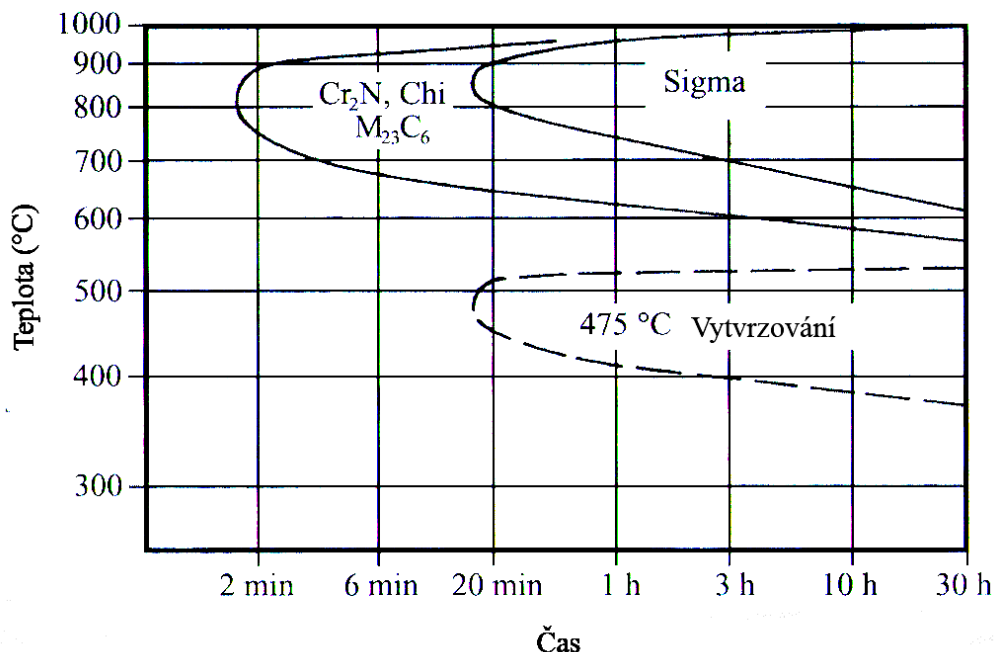
CCT diagram na obr. 4.1 schematicky znázorňuje ochlazování duplexní oceli z žihacích teplot. Aby se vyhnulo precipitaci sekundárních fází (zde sigma fáze), musí být ochlazení provedeno co nejrychleji a nejintenzivněji. Proto je nejčastějším způsobem ochlazování do vody přímo z žihacích teplot. Křivka A na obr. 4.1 znázorňuje dostatečnou ochlazovací rychlost, která bývá většinou kolem 2000 °C/hod. Potřebná rychlost ochlazování však roste s s teplotou žihání. Křivka B naopak ukazuje příliš pomalé ochlazování, které vede přes transformační oblast sigma fáze, tudíž k precipitaci této fáze může dojít [10].



Obr. 4.1 Schematický CCT diagram zobrazující vliv rychlosti ochlazování na formování sigma fáze [10].

4.2 Využívané tepelné oblasti

V závislosti na morfologických změnách můžeme díky experimentálně zjištěným TTT diagramům rozlišovat tři základní tepelné oblasti využívané při izotermálním tepelném zpracování. Tyto oblasti jsou patrné z obr. 4.2, ze kterého lze vidět, že nad teplotou zhruba 1000 °C se již precipitace nevyskytuje. Nejvýraznější je teplotní oblast od zhruba 600 do 1000 °C, kde dochází k vylučování více typů precipitátů současně, v závislosti na teplotní výdrži. Třetí oblastí je oblast kolem teploty 450 °C, charakteristická vytvrzováním ocelí.



Obr. 4.2 Schematický a semikvantitativní TTT diagram znázorňující hlavní oblasti strukturních změn [7].

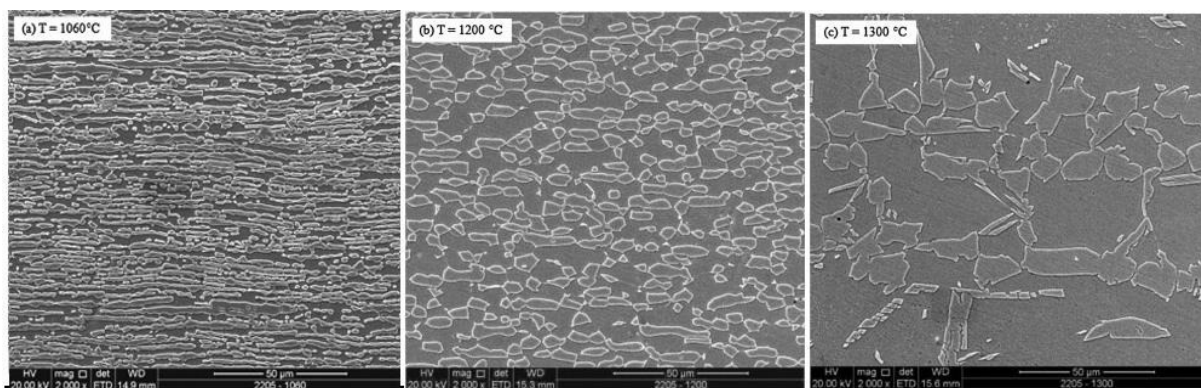
4.2.1 Teploty vyšší než 1050 °C

Jak bylo již uvedeno, duplexní oceli kompletně tuhnou ve feritické oblasti. Po ztuhnutí dochází k přeměně v tuhém stavu na austenit, přičemž jde o přeměnu vratnou, což způsobuje zvyšování obsahu feritu při teplotách od 1050 °C do 1300 °C. Při těchto teplotách také dochází k hrubnutí zrna. Tato teplotní oblast je využívána při rozpouštěcím žihání. Na obr. 4.3 je původně válcovaná duplexní ocel s vyrovnaným podílem fází. S vyšší teplotou struktura hrubne a dochází k rekrystalizaci obou fází, kdy se postupně austenit soustřeďuje na hranice feritu. Toto hrubnutí a zvyšování podílu feritu snižuje mechanické vlastnosti [18].

Pro podíl feritu po tepelném zpracování je dáno množství vzorců, dle [10] se dá přibližně určit ze vztahu:

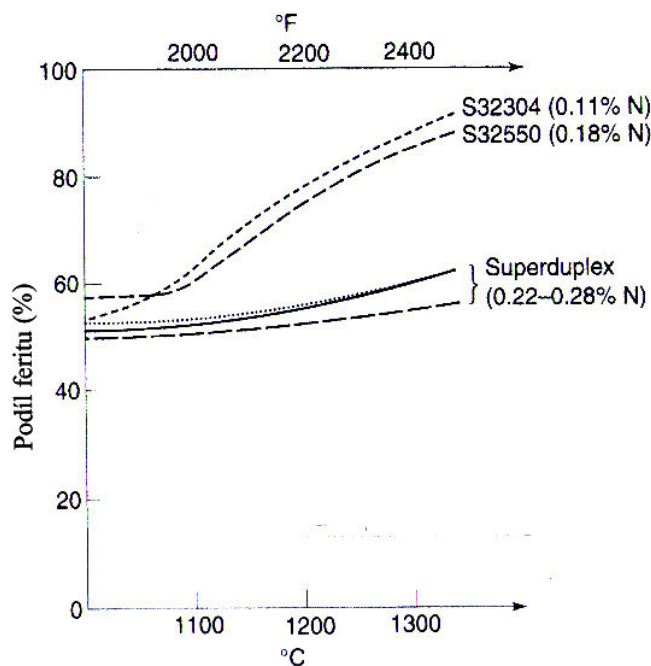
$$\%Feritu = -20,93 + 4,01Cr_{ekv} - 5,6Ni_{ekv} + 0,016 T \quad (5)$$

kde T (ve °C) je teplota rozpouštěcího žihání v intervalu 1050-1150 °C.



Obr. 4.3 Mikrostruktura duplexní oceli po žihání na rozdílných teplotách [18].

Na poměr austenitu a feritu ve struktuře po ochlazení má velký vliv i chemické složení, kdy např. vyšší obsahy dusíku v ocelích (0,25-0,4 %) mají za následek stabilnější poměr dvoufázové struktury za vysokých teplot. Obrázek 4.4 ukazuje, jak se poměr feritu zvyšuje s teplotou mnohem pomaleji při vyšších obsahách dusíku než u ocelí s jeho menšími koncentracemi (pod 0,2 % N). Zároveň není ferit při vyšších teplotách tak výrazně převažující fází [1].



Obr. 4.4 Změny podílu feritu v závislosti na teplotě pro několik duplexních ocelí s rozdílnými obsahy dusíku [1].

4.2.2 Teploty v rozmezí 600-1050 °C

Toto teplotní rozmezí je hlavní oblastí vzniku precipitátů, které jsou popsány v kapitole 3.4. Vzhledem k negativním účinkům těchto fází se tato teplotní oblast nevyužívá. Náhylnost k formování intermetalických fází je pro různé oceli odlišná a je značně závislá na chemickém složení. Jednotlivé prvky v oceli ovlivňují velikost a umístění precipitačních oblastí v TTT či CCT diagramech a posouvají je v různých směrech, což např. zkracuje či prodlužuje výdrž na dané teplotě potřebnou pro precipitaci nových fází. Precipitace také souvisí s rozpustností prvků (podporujících vylučování cizích fází) ve feritu, která klesá se snižující se teplotou. Proto se zvyšuje pravděpodobnost precipitace během tepelného zpracování při nižších teplotách [1].

4.2.3 Teploty 300-600 °C

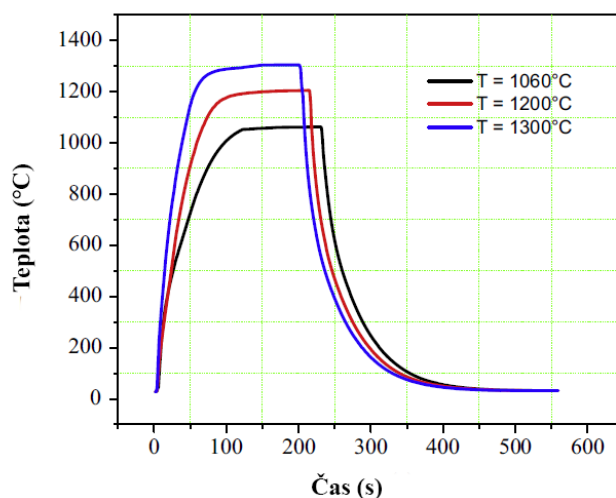
Tato teplotní oblast je charakteristická spinodálním rozpadem feritu, s čímž je spojeno vytvrzování. Vlivem strukturních přeměn zde dochází ke zvýšení pevnostních charakteristik, čehož se využívá při stárnutí. Inkubační doba závisí na dané oceli, kdy v některých případech může dojít k vytvrzení až po několika hodinách výdrže na dané teplotě. V případě vyšších obsahů Cr a Mo v oceli (superduplexní a 25% Cr oceli) je rozsah teplot pro vytvrzení nejužší a inkubační doba nejkratší. [1, 7].

4.3 Rozpouštěcí žíhání

Jak bylo již uvedeno, je tento proces bezpodmínečně nutný u všech duplexních ocelí. Cílem bývá odstranění škodlivých fází vzniklých odlitím, kterým se prakticky nejde během tuhnutí vyhnout. Žíháním se také upravuje konečný podíl austenitu ve struktuře, tudíž je tepelné zpracování spojeno i s vhodným složením slitiny, kdy se vsázky volí tak, aby právě po tepelném zpracování byly fáze obvykle vyrovnané [5].

Rozpouštěcí žíhání je také nutné provádět po svařování či podobných tepelně založených úpravách, kdy dochází k negativnímu ovlivňování materiálu změnami ve struktuře svaru či tepelně ovlivněných oblastí. Rozpouštěcím žíháním se dá materiál částečně vrátit do výchozího stavu před tepelnou úpravou [17].

Obecně se žíhání skládá z ohřevu, výdrže na teplotě a ochlazení na pokojovou teplotu, jak znázorňuje obr 4.5. Z něho vyplývají obvyklé tvary diagramů pro rozpouštěcí žíhání duplexních ocelí.

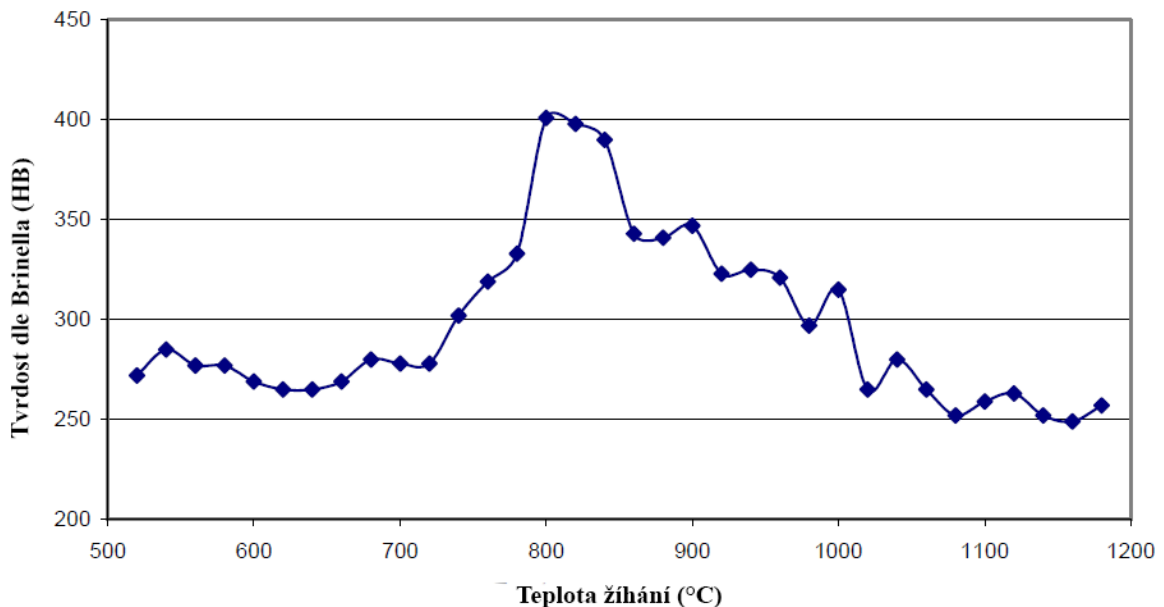


Obr. 4.5 Příklad diagramů rozpouštěcího žíhání [18].

Rozpouštěcí žíhání duplexních ocelí prováděno v závislosti na chemickém složení při teplotách 950 až 1150 °C po dobu desítek minut či několika hodin, kdy jsou na rozpuštění sigma fáze nutné žíhací teploty nad 1050 °C. Nejčastěji používanými žíhacími teplotami jsou však teploty 1120-1150 °C. U austenitických tříd jsou teploty zhruba o 50 °C vyšší [2, 3].

Je důležité při žíhání také dávat pozor na skutečnost, že během žíhání jsou duplexní oceli dost měkké, proto u dílů s velkým průměrem a tenkou stěnou mohou nastat problémy s kroucením a prohýbáním, pokud není dostatečně zajištěno udržování geometrie dílu [1].

Hlavní škodlivou fází, která musí být rozpuštěna, je sigma fáze, o které pojednává kap. 3.4.4. Přítomnost fáze ve struktuře lze rozpoznat dle tvrdosti. Efektivně se začíná tvrdost materiálu zvyšovat ohřevem blízko 700 °C (viz obr. 4.6), kdy maximum nastává kolem 800 °C, kdy je této fáze nejvíce, na úkor feritu. Poté postupně s vyšší žíhací teplotou tvrdost zase klesá, jak se postupně sigma fáze rozpouští a přibývá austenitické fáze, což ustáluje tvrdost např. superduplexních ocelí na typických 250 až 260 HB [19].



Obr. 4.6 Typický průběh tvrdosti superduplexní oceli v závislosti na teplotě tepelného zpracování [19].

Pro průmyslové úpravy ocelí je důležité si uvědomit, že při vysokých teplotách je nukleace precipitátů pomalá, zato jejich růst je rychlý. Opačná situace nastává při nižších teplotách. Proto je těžké se vyhnout fázovým transformacím, jako je precipitace sigma fáze, zejména v těžkých odlitcích během opakovaného zahřívání. Kvůli velkým tloušťkám stěn zde zůstává teplota právě v oblasti rychlé nukleace škodlivých fází delší dobu [1].

Po dostatečné výdrži dochází k ochlazení z žíhací teploty (viz obr. 4.5), kdy se drobné díly mohou nechat chladit na vzduchu, u většiny odlitků se však ochlazuje do vody. Důležité je dosáhnout co nejkratšího času mezi opuštěním žíhací pece a ochlazením. To slouží k minimalizování tepelné ztráty, která by mohla zapříčinit precipitaci sekundárních fází před zchlazením a zároveň slouží k udržení rozpuštěných fází v roztoku [2, 10].

Rychlým ochlazením se také zabrání vzniku dalšího austenitu. Proto jsou žíhací teploty voleny také s ohledem na požadovaný podíl austenitu ve struktuře. Při pomalém ochlazení podíl austenitu naopak roste, čehož se využívá u austenitických ocelí. Zde je žíhání prováděno zejména kvůli překrystalizaci kovu a rozpuštění karbidů [10, 18].

Po rychlém zchlazení jsou v odlitcích vnitřní pnutí, která mohou způsobovat deformace či praskání, proto se někdy využívá žíhání ke snížení pnutí, kdy se aplikuje prodloužený ohřev a pomalé chladnutí [2].

Dalším možným negativním důsledkem rychlého ochlazení u ocelí s vyššími obsahy uhlíku je precipitace karbidů uvnitř feritických zrn. Dochází k ní vlivem nízkého podílu austenitu na vysokých teplotách, kdy je při ochlazení rozpustnost uhlíku ve feritu nízká [5].

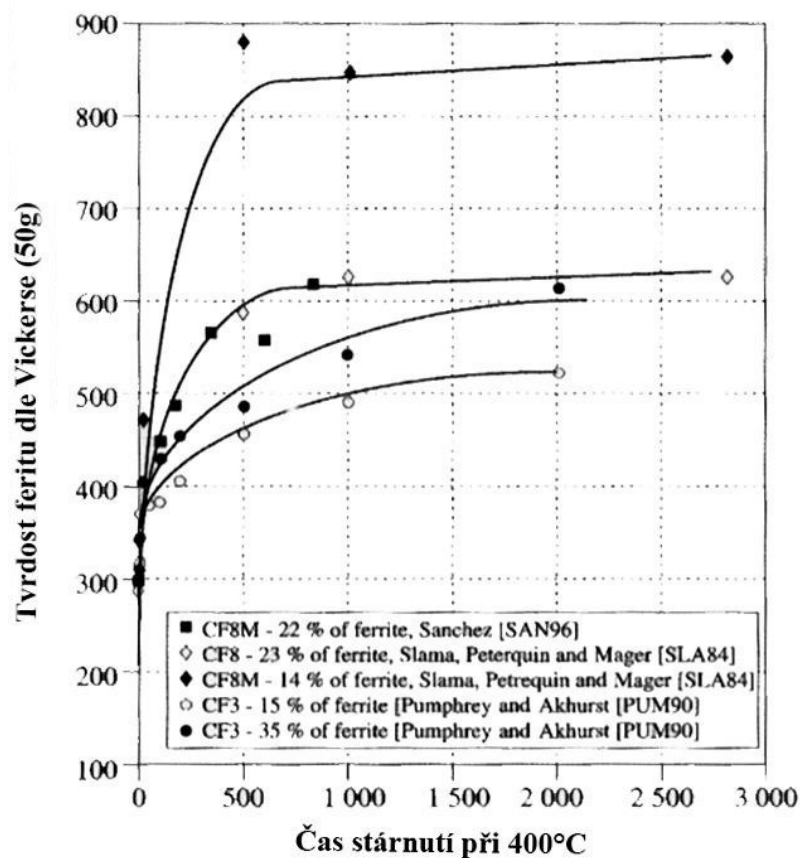
4.4 Stárnutí

Po rozpouštěcím žhání často následuje ještě precipitační vytvrzování stárnutím. Tímto procesem se dosahuje zvýšení tvrdosti vlivem vytvoření precipitátů legujících prvků v kovové matici [17, 20].

Stárnutím se dosahuje konečných požadovaných vlastností materiálu, což vyžaduje dlouhodobé vystavení tepelnému zatížení při nízké teplotě, kdy vzniká specifická mikrostruktura. Používá se například u ocelí s požadavkem oteruvzdornosti, kde je důležitá tvrdost. Díky nízkým obsahům uhlíku a kontrolování časových výdrží se dá zajistit i dostatečná tažnost a houževnatost, tudíž se stárnutí využívá ke zvýšení pevnosti ocelí. Většinou se volí teploty stárnutí 450 °C, kdy dochází k pomalému růstu pevnosti, což umožňuje snazší řízení procesu. Tento krok výroby je tedy většinou krokem posledním, protože kvůli zvýšení tvrdosti roste náročnost obrábění [2, 5, 17].

Při tomto procesu může také částečně docházet ke snižování vnitřních pnutí způsobených předešlým rychlým ochlazením po žhání, proto je zde ochlazování relativně pomalé a probíhá v peci, či na vzduchu.

Běžně je výdrž na daných teplotách i ve stovkách hodin, jak ukazuje obr. 4.7, kde je vidět dosažení maxima tvrdosti při asi 800 hodinách. Patrný je z obrázku i vliv chemického složení, kdy oceli s menším obsahem uhlíku (CF3) disponují nižšími hodnotami tvrdosti, s maximem při 2000 hodinách výdrže [2, 7].



Obr. 4.7 Vliv doby stárnutí na zvyšování tvrdosti feritické fáze [7].

5 VLASTNOSTI DUPLEXNÍCH OCELÍ

Duplexní oceli nabízejí velmi zajímavou kombinaci vlastností, kdy se vysoké mechanické vlastnosti spojují s výbornou korozní odolností a dobrou svařitelností, díky čemuž mohou duplexní oceli najít uplatnění v mnoha odvětvích. Negativem těchto tříd je již zmíněná nestabilita struktury při vyšších teplotách, což omezuje použití těchto ocelí do 280 °C [4].

Duplexní oceli mají vyšší mez kluzu a mez pevnosti než většina feritických a austenitických tříd. Jako u všech kovů, mechanické vlastnosti závisí zejména na velikosti zrna, struktuře, tloušťce stěny a rozsahu segregace přísadových prvků. Tabulka 5.1 uvádí porovnání vlastností vybraných korozivzdorných ocelí. Z ní jsou patrné rozdíly mezi jednotlivými skupinami korozivzdorných ocelí [10].

Tabulka 5.1 Srovnání mechanických vlastností vybraných nerezových ocelí [3, 6].

Označení	Struktura	R _{p0,2} [Mpa] min.	R _m [Mpa] min.	A[%] min.	KV [J] min.
GX12Cr12	martenzit	450	620	15	20
GX5CrNi16-4	martenzit	750	900	12	20
X2CrNi12	ferit	250	450	20	
X6CrMo17-1	ferit	280	450	18	
GX2CrNi19-11	austenit	185	440	30	80
GX2NiCrMoCuN20-18-6	austenit	260	500	35	50
GX6CrNiN26-7	austenit+ferit	420	590	20	30
GX2CrNiMoN25-7-3	austenit+ferit	480	650	22	50

Výborné mechanické vlastnosti ukazují výstřednost těchto tříd, kdy je vedle vysokých hodnot pevnosti a tvrdosti ocel zároveň tažná a houževnatá. Třídy s vyšším uhlíkem vykazují nižší pevnost a tažnost, zato mají výbornou ořezivzdornost. Tyto mechanické vlastnosti jsou jedním z důvodů používání duplexních tříd a jejich záměn za oceli austenitické [7].

5.1 Plastické vlastnosti

Hlavní výhodou duplexních ocelí je jejich vysoká mez kluzu při pokojových teplotách, po rozpouštěcím žihání. Je více než dvojnásobně vyšší oproti austenitickým ocelím nelegovaným dusíkem. To společně s výbornou pevností umožňuje u některých aplikací snížení tloušťky stěny, což snižuje celkovou hmotnost součásti a je mnohdy důvodem záměny duplexních ocelí za austenitické. Typické meze kluzu jsou u odlitků z duplexních ocelí v rozmezí od 400 do 600 Mpa, zatímco u austenitických tříd se dosahuje nejvýše hodnot kolem 300 MPa. Se vzrůstající teplotou tyto hodnoty však klesají. Nevýhodou vysoké meze kluzu, a tím i elasticity, mohou být potřebné větší síly potřebné k deformacím ocelí, zejména při tváření [10].

Navzdory vysoké pevnosti mají tyto oceli dobrou i tažnost a houževnatost. Ve srovnání s uhlíkovými nebo feritickými korozivzdornými oceli je přechod od tvárného ke křehkému lomu (tranzitní chování) více stupňovitý, u austenitických ocelí se toto chování vůbec neobjevuje. U duplexních ocelí se dá houževnatost pozorovat do mírně nízkých teplot (do -40 °C), austenitické třídy jsou však houževnaté až do teplot kryogenních (-240 °C). Oproti austenitickým třídám, u nichž tažnost může dosáhnout i 45 %, mají duplexní oceli tyto hodnoty nižší, většinou v mezích od 15 do 25 % [10].

V žíhaných austeniticko-feritických slitinách může být při nízkých teplotách (až $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) vysoká nárazová práce až 100 J , což závisí na chemickém složení a termomechanické historii slitiny. Nárazová práce může pak být zvýšena například snižováním kyslíku ve slitině nebo hlídáním obsahu hliníku, aby nedocházelo k tvorbě AlN. Při vysokých obsahích feritu, který právě zvyšuje pevnost, se tažnost zachovává, ale vrubová houževnatost klesá. Hodnotu nárazové práce také snižují intermetalické fáze či tváření za studena. Ve slitinách obsahujících měď je možné provést precipitační vytvrzování, čímž se dosahuje oteruvzdornosti za současného udržení dostatečné houževnatosti. Pro většinu tříd ale prodloužené setrvání mezi 280 a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ může způsobovat významné snížení pevnosti za pokojové teploty, přičemž je tranzitní chování posunuto do vyšších teplot. Nicméně i za těchto podmínek zůstává u superduplexních ocelí dostatečná houževnatost [1].

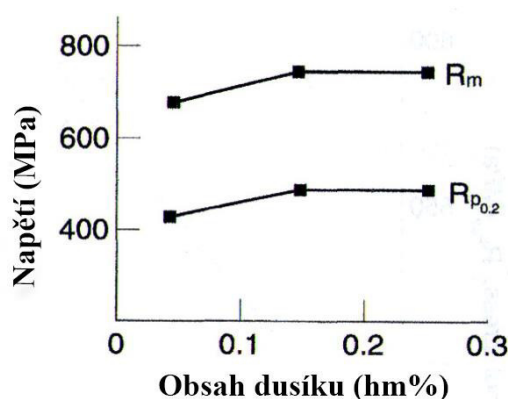
5.2 Pevnostní vlastnosti

Tvrdoost duplexních ocelí se většinou pohybuje zhruba mezi 25 a 35 HRC , což je kolem 254 - 325 HB , kdy spodní hranice je dosahována superduplexními ocelmi. Tyto hodnoty umožňují bezproblémové použití ve zmíněných oblastech a dávají ocelím odolnosti proti erozivně korozním účinkům [1, 2, 19].

Pevnost v tahu obvykle dosahuje u dvoufázových ocelí hodnot kolem 600 - 700 Mpa , ale bývá i vyšší. Je také vysoká i při prodlouženích větších než 25% . Vysoká mez kluzu a mez pevnosti jsou následkem několika simultánních mechanismů [1]:

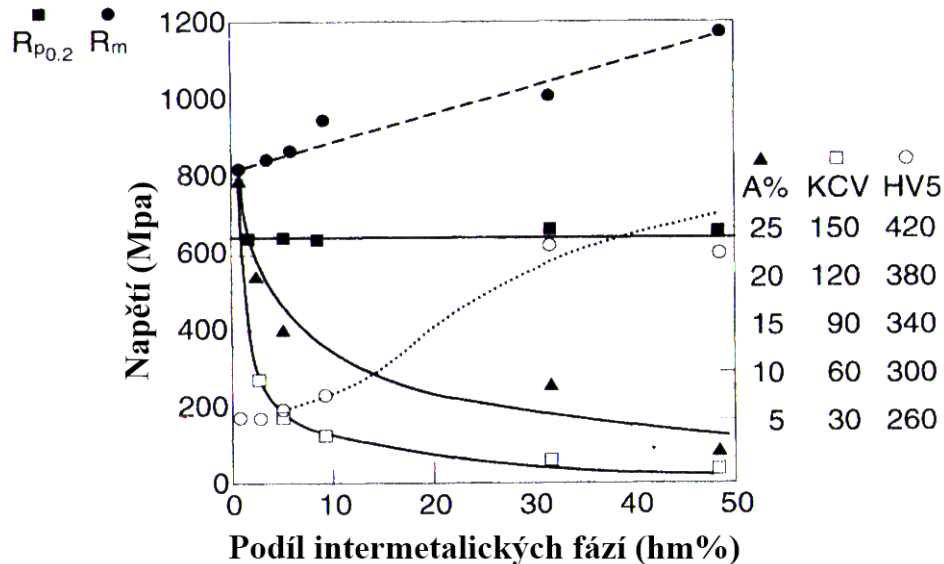
- intersticiální zpevnění tuhého roztoku (C, N)
- substituční zpevnění tuhého roztoku (Cr, Mo, Ni,..)
- vytvrzování zjemněním zrna díky dvoufázové struktuře
- možné zpevnění vlivem formování sekundárního austenitu
- vliv přítomnosti feritu, který je pevnější, vzhledem k austenitické struktuře
- napětí indukované diferenciální kontrakcí dvou fází během ochlazení z žíhacích teplot

Ke zmíněným mechanismům má na mechanické vlastnosti vliv dusík. Na obr. 5.1 lze vidět, že při obsahu dusíku nad $0,15\%$ dochází ke zvýšení mechanických vlastností. Dochází ke zpevnění austenitu intersticiálním zpevněním tuhého roztoku, až k dosažení vyšší pevnosti, než má ferit, který je zpevňován chromem či molybdenem. Pro slitiny s nízkým obsahem dusíku ($<0,1\%$) platí, že austenit má nižší mez kluzu, avšak při obsazích dusíku nižších než $0,2\%$ se stává slabší fází ferit [1].



Obr. 5.1 Vliv obsahu dusíku na mechanické vlastnosti slitiny X2CrNiMoN22-5-3 [1].

Mechanické vlastnosti jsou podstatně ovlivňovány i podílem intermetalických fází ve struktuře, vzniklých při tepelném zpracování. Tento vliv popisuje obr. 5.2, kdy se vzrůstajícím množstvím precipitátů roste mez pevnosti a tvrdost, zatímco tažnost a nárazová práce výrazně klesají. Mez kluzu se mění jen nepatrně. Malé přídavky mědi mohou pokles tažnosti snížit [1].



Obr. 5.2 Vliv intermetalických fází vzniklých stárnutím na mechanické vlastnosti slitiny X2CrNiMoCuN25-6-3 [1].

5.3 Technologické vlastnosti

Mezi další vlastnosti duplexních ocelí patří jejich technologické vlastnosti, které jim udávají přednosti pro technologii odlévání. Disponují dobrou slévatelností, řídkým výskytem trhlin během tuhnutí a snadností oprav navařováním díky obsahům feritu. Duplexní oceli se také používají jako výkovky nebo ve válcovaném stavu [2].

Z hlediska obrábění jsou méně legované třídy duplexních ocelí obrobitelné srovnatelně s austenitickými ocelmi. Moderní duplexní oceli mají však obrobitelnost horší kvůli vyšším podílům přísadových prvků. Díky vysoké tvrdosti a tendencím zpevňování mohou duplexní oceli významně zkracovat životnost obráběcích nástrojů. Proto mohou být nutné ke zvýšení tažnosti žíhací cykly [10].

Duplexní oceli mají i dobré předpoklady pro svařování. Nižší tepelná roztažnost, než mají austenitické oceli, vede k menším zbytkovým pnutím ve svarech, a tedy i k menší citlivosti na trhliny. Díky přítomnosti feritu je odolnost proti praskání svarů vyšší. Možným problémem mohou být tepelně ovlivněné oblasti svarového kovu, kde je dvoufázová struktura a hrozí zde vznik intermetalických fází. Proto po svařování oceli musí následovat rozpouštěcí žíhání, aby se škodlivé fáze v těchto oblastech zredukovaly. Třídy ocelí s nízkým uhlíkem či stabilizačními prvky a dostatkem feritu jsou však za vhodných podmínek svařování tomuto jevu odolné [1, 2].

Některé aplikace duplexních ocelí vyžadují relativně jednoduché tváření jako např. válcování. Duplexní oceli mají dobrou tváritelnost za tepla, avšak vzhledem k vyšší mezi kluzu než u austenitických tříd je nutné použití mohutnějších nástrojů. Pokud jsou teploty příliš nízké, může dojít ke koncentrování deformace ve slabším, ale méně tažném feritu, což může způsobit praskliny. Také je zde nebezpečí precipitace škodlivých fází [2, 10].

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části bylo stanovení vlivu chemického složení a tepelného zpracování dvoufázových austeniticko-feritických ocelí na jejich strukturu, technologické a mechanické vlastnosti. Z tohoto hlediska je práce rozdělena do dvou dílčích částí. Obě části jsou součástí již zmíněného výzkumného projektu TAČR, který je veden ve spolupráci se společností ŽĐAS, a.s.

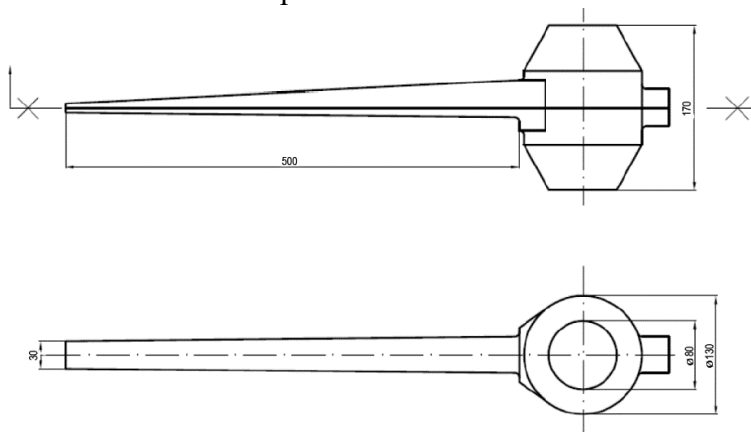
Vlastní experiment spočíval v odlití zkušebních těles různých značek duplexních ocelí. Byla zde sledována změna mechanických vlastností a mikrostruktury po rozpouštěcím žíhání v závislosti na chemickém složení. Technologické vlastnosti byly hodnoceny u materiálu zajímavého pro praxi, kterým byla zvolena ocel A890 Gr4A dle ASTM, o kterou je zároveň značný zájem ve výše uvedené společnosti. V rámci hodnocení mikrostruktury a mechanických vlastností bylo provedeno celkem 6 zkušebních taveb o hmotnostech 50 kg, pro hodnocení slévárenských technologických vlastností byly odlity 2 tavby po 80 kg. Všechny tavby proběhly ve školní slévárně VUT v Brně, FSI, ÚST na vakuové indukční peci.

6.1 Hodnocení technologických vlastností

Tato část se zabývá slévárenskými vlastnostmi již zmíněné oceli ASTM A890 Gr4A. Pro společnost ŽĐAS, a.s, která má zájem o výrobu odlitků z této duplexní oceli, je důležité znát její vlastnosti. Proto se tato část práce soustředí na chování této slitiny z hlediska slévárenských vlastností. V rámci této práce byla posuzována působnost nálitků, smršťení a stahování dané slitiny. Pro hodnocení těchto vlastností byla vybrána zkouška dle ing. Lukeše (S+C Alfanametal, s. r. o.), která byla již v minulosti na VUT osvědčeně použita v rámci jiných prací. Výsledky této zkoušky jsou srovnány se simulacemi z programu ProCast, které byly vytvořeny ve spolupráci s MECAS ESI s. r. o. Srovnání dílčích výsledků také proběhlo se staršími pracemi zabývajícími se touto tematikou a používajícími stejné modelové zařízení.

6.1.1 Modelové zařízení

Jak bylo uvedeno, posouzení slévárenských vlastností bylo provedeno dle modelového zařízení ing. Lukeše. Z nákresu modelu zkušebního tělesa (obr. 6.1) lze vidět jeho několik částí pro posouzení odlišných technologických vlastností. Prodloužená klínová část modelu dlouhá 500 mm je určena ke stanovení volného smršťení slitiny porovnáním této délky s délkou odlitku. Na této části lze také pomocí rentgenové zkoušky zjistit dosazovací vzdálenost slitiny od nálitku, kterým je válcová část modelu. Ta tedy slouží jako uzavřený neizolovaný náliček a posuzuje se na ní poloha, vzhled a objem staženiny. Z objemu dutiny v nálitku a objemu celé části lze pak zjistit součinitel stahování pro danou slitinu.



Obr. 6.1 Model technologické zkoušky dle Lukeše [21].

Kompletní modelové zařízení je na obr. 6.2. Model je dělený, připevněný na modelové desce. Součástí byly i rozebíratelné části rámu, avšak výsledná forma byla bezrámová. K zavádění forem byly použity francouzské kolíky.



Obr. 6.2 Modelové zařízení pro Lukešovu zkoušku.

6.1.2 Příprava forem

Pro výrobu forem byla použita samotuhnoucí formovací směs z křemičitého ostříva ($d_{50} = 0,31$ mm). Pojivem byla fenol-alkalická pryskyřice PERMABIND 408 CZ a katalyzátor – ester PERMABIND PLUS 6. Příprava směsi proběhla na průběžném mísiči a formování proběhlo ručně. Formy byly vytvořeny několik dní před tavnými, aby se dosáhlo jejich důkladného vysušení. Výsledná forma byla bezrámová, kdy výška od okraje licí jamky do dělicí roviny činila 180 mm. Před odlitím byly formy ručně natřeny zirkonovým nátěrem FOUNDRYLAC ZB 100. Natřené formy připravené ke složení a odlití jsou zobrazeny na obr. 6.3.



Obr. 6.3 Rozložené natřené formy pro technologickou zkoušku.

6.1.3 Tavení

Tavení proběhlo na vakuové indukční peci CONSARC s neutrální výduskou (obr. 6.4). Hmotnost tavby činila 80 kg. Kovovou vsázku tvořilo čisté železo (armco), vrat ocelí A890 Gr5A (ocel A890 Gr4A, avšak s vyšším obsahem Cr, Mo a Ni) a A351 (austenitická korozivzdorná ocel typu 18/8) a příslušné feroslitiny, jak ukazuje tab. 6.1.

Tavení vsázky proběhlo na vzduchu. Po roztavení byl odebrán vzorek na analýzu chemického složení a byla změřena teplota. Poté bylo u obou taveb použito vakuování kolem 50 minut, přičemž výsledný tlak byl 4000 Pa. Na konci vakuování byl odebrán druhý vzorek na chemickou analýzu, dle kterého došlo k dolegování na požadované chemické složení dané oceli. Poté byla upravena teplota na odpichovou teplotu a proběhl odpich z teplot 1730 °C (1.tavba) a 1700 °C (2. tavba), u obou taveb proběhla dezoxidace hliníkem v pánvi.



Obr. 6.4 Indukční vakuová pec CONSARC.

Tab. 6.1 Skladba vsázky 1. a 2. tavby.

Přísada	[kg]
Armco	30
Cr (kov)	4
FeCrO ₁₀	10
Vrat Gr5A	18,5
Vrat A351	8,5
Ni (kov)	1,6
FeMo	1,8
FeCrN	1
FeSi	0,1
kulatina	4,5
celkem	80

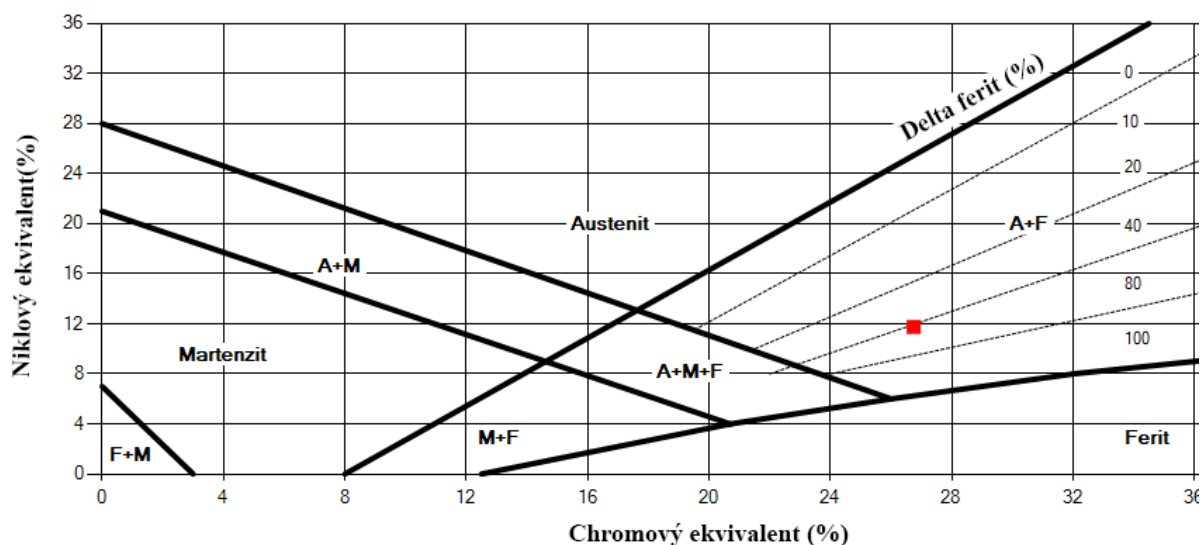
Výsledek chemické analýzy obou taveb v pánvi před odlitím zachycuje tab. 6.2. Chemické složení bylo zjištěno pomocí optického emisního spektrometru Q4 TASMAN a obsahy jednotlivých prvků zcela odpovídají jejich rozsahům v normě.

Tab. 6.2 Výsledná chemická analýza taveb pro technologickou zkoušku [22].

Prvek	%C max.	%Si max.	%Mn max.	%P max.	%S max.	%Cr	%Mo	%Ni	%N	%Cu max.	PREN (střed)
Norma ASTM	0,03	1,00	1,50	0,040	0,020	21,00 23,50	2,50 3,50	4,50 6,50	0,10 0,30	1,00	35,10
Tavba č.1	0,026	0,32	0,91	0,017	<0,15	22,84	2,93	5,06	0,18	0,08	35,41
Tavba č.2	0,024	0,36	0,95	0,015	<0,15	22,75	2,97	5,13	0,19	0,06	35,52

Podle vztahu (1) byla spočítána hodnota čísla PREN, kdy se uvažovaly střední hodnoty přísadových prvků. Dle těchto hodnot uvedených v tab. 6.2 lze označit tuto slitinu jako standard duplex. Tato skupina duplexních ocelí je charakterizována obsahem chromu kolem 22 % a molybdenu do 3 %, kdy hodnoty PREN leží mezi 33 a 36.

Po výpočtu niklového a chromového ekvivalentu dle vztahů (3) a (4) z chemického složení tavby (rozdílly obsahů prvků mezi tavbami jsou minimální) lze do Schaefflerova digramu zaznačit tuto ocel a určit její pravděpodobné strukturní složení v litém stavu.



Obr. 6.5 Vyznačení chemického složení ocelí z taveb v Schaefflerově diagramu.

Dle obr. 6.5 lze usoudit, že výslednou strukturu bude tvořit austenit a ferit, přičemž podíl feritické fáze by měl dle Schaefflerova diagramu být přes 40 %.

6.1.4 Odlévání

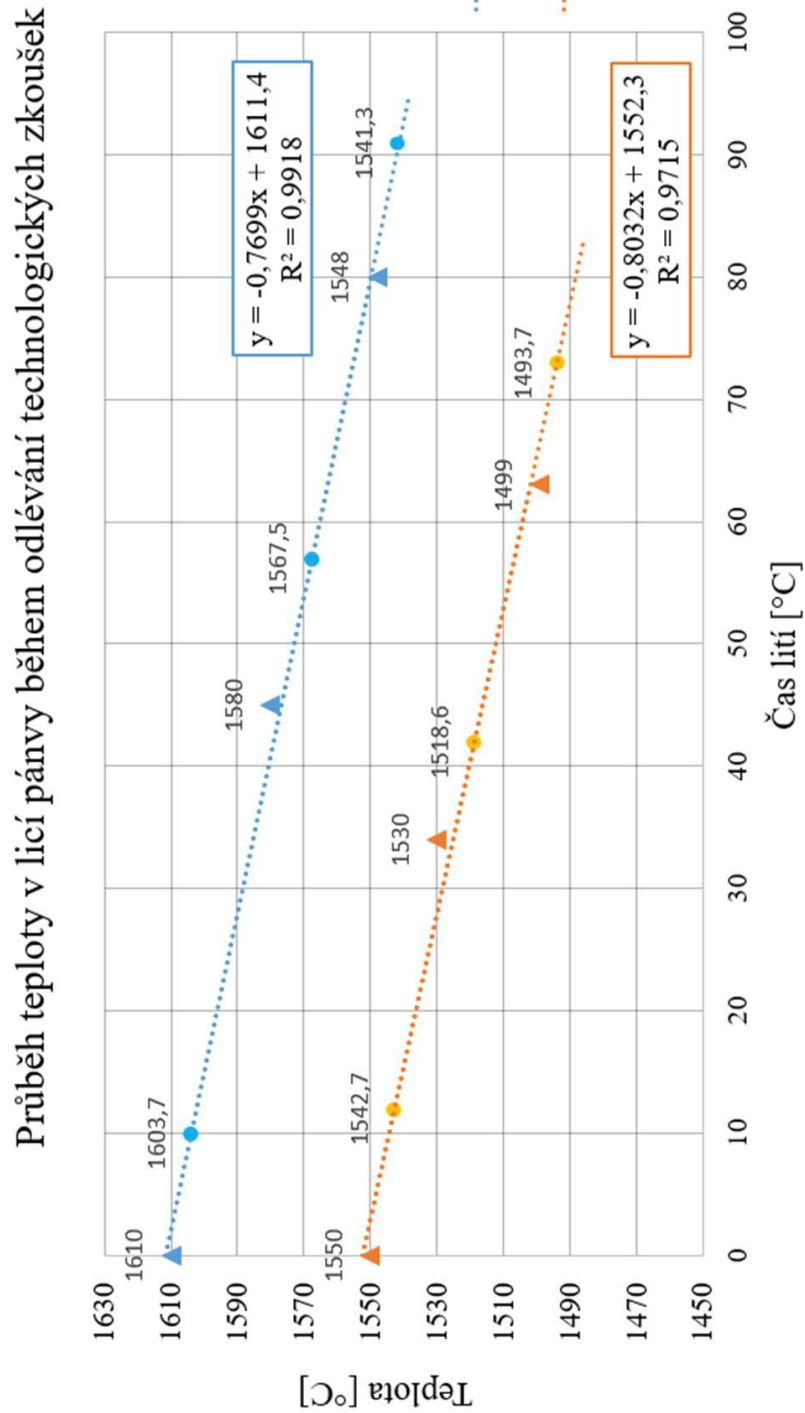
Z taveb bylo odlito celkem 6 forem Lukešova modelu. Současně s nimi byly odlévány také zkoušky zabíhavosti, které však nejsou předmětem této práce. Lití probíhalo střídavě, kdy byla nejprve změřena teplota taveniny, poté byla odlita zkouška zabíhavosti a následně Lukešova zkouška. U obou taveb byly tedy odlity 3 dvojice zkoušek. Teplota v lící pánvi mezi odlitím každé dvojice byla měřena pomocí ponorné termočláňkové sondy od firmy TERMOSONDY Kladno, typu TERM R.

Díky videozáznamům odlévání lze vykreslit průběh poklesu teploty v pánvi v závislosti na čase odlévání, jak zobrazuje obr. 6.6. Proložíme-li naměřené hodnoty lineární závislostí, můžeme v daném čase zjistit přibližné lící teploty zkoumaných odlitků. Koeficient spolehlivosti R^2 má u lineární regrese taveb hodnotu 0,97 a 0,99, což značí silnou lineární závislost.

Naměřené teploty sondou a přibližné lící teploty jsou spolu s časovými údaji uvedeny v tab. 6.3. Průměrná doba lití jednoho odlitku Lukešovy zkoušky byla 9 sekund.

Tab. 6.3 Lící teploty jednotlivých odlitků.

1. tavba			
Označení odlitku	TK1	TK2	TK3
Naměřená teplota [°C]	1610	1580	1548
Čas měření teploty [s]	0	45	80
Doba lití [s]	11	10	8
Lící teplota [°C]	1603	1567	1541
2. tavba			
Označení odlitku	TK4	TK5	TK6
Naměřená teplota [°C]	1550	1530	1499
Čas měření teploty [s]	0	34	63
Doba lití [s]	9	7	8
Lící teplota [°C]	1542	1518	1493



Obr. 6.6 Graf průběhu odlévání technologických zkoušek.

6.1.5 Úprava a značení odlitků

Celkem bylo tedy odlито 6 odlitků technologických zkoušek dle Lukeše. Po zhruba 30 hodinách od odlití byly odlitky uvolněny z forem (viz obr. 6.7). Jejich označení je vysvětleno v následujícím schématu:

TKX
 Interní označení —  Číslo tavby (1-6)

U žádného odlitku nebylo pozorováno nedolití či studené spoje. U odlitku TK4 se projevila v klínové části zateklina do dělicí roviny o tloušťce přibližně 1 mm (obr. 6.8). Je možné, že dojde k ovlivnění zkoumaných technologických vlastností. To však bude rozhodnuto až na základě rentgenové zkoušky. Některé odlitky měly olivově zelenou barvu, což je důsledek přítomnosti oxidů chromu. Odlitky vážily kolem 18 kg a kvůli budoucímu vyhodnocování byly odstraněny vtokové části odlitků kotoučovou bruskou. Dále na pásové pile značky BOMAR, pilovým pásem MARATHON 3000, byly odřezány i klínové části. Ty byly poslány do laboratoří ŽĐAS, a.s. na rentgenovou zkoušku, aby mohla být posouzena dosazovací vzdálenost nálitků.



Obr. 6.7 Odlitky Lukešovy zkoušky (1. tavba).



Obr. 6.8 Zateklina v dělicí rovině (TK4).

6.1.6 Hodnocení volného smrštění slitiny

Od okamžiku nalití roztaveného kovu do formy i během tuhnutí a chladnutí odlitku probíhá v odlitku řada dějů, majících vliv na výsledné množství vnitřních dutin. Smršťování slitiny způsobuje vlivem poklesu objemu v odlitku staženiny, řediny, vnitřní pnutí vedoucí k trhlinám či prasklinám a rozměrové změny. Dle teploty a stavu materiálu lze smršťování dělit na stahování v tekutém stavu a smršťování ve stavu tuhém. Stahování v tekutém stavu začíná ihned po odlití a končí ztuhnutím. Při tuhnutí dochází k největším objemovým změnám, také v důsledku fázových přeměn, a vznikají zmíněné staženiny. Oproti tomu smršťování v tuhém stavu není tak intenzivní a dochází při něm ke zmenšování rozměrů odlitku. Toto smršťování je dáno rozdílem počáteční a konečné teploty a součinitelem tepelné roztažnosti. Je důležité zejména pro výrobu modelového zařízení, kde se k požadovaným rozměrům odlitku musí připočítat smrštění dané slitiny [23].

Obvyklé smrštění v tuhém stavu bývá např. u austenitických ocelí dle Myšky [24] kolem 2,6 %, kdy se s lící teplotou příliš nemění. U duplexních ocelí se volné smrštění pohybuje dle Nejedlého [25] v závislosti na třídě oceli od 1,5-1,7 %.

Volné smrštění slitiny ASTM A890 Gr4A bylo zjištěno na základě měření prodloužené klínové části Lukešovy zkoušky. Byly změřeny její délky na jednotlivých odlitcích a srovnány s délkou klínu modelového zařízení, tedy 500 mm. Měření bylo provedeno ocelovým pravítkem, a to u každého odlitku třikrát. Výsledky měření a výsledná smrštění slitiny jsou uvedena v tab. 6.4.

Tab. 6.4 Hodnocení délky klínové části a volného smrštění slitiny A890 Gr4A.

Označení odlitku	TK1	TK2	TK3	TK4	TK5	TK6
Licí teplota odlitku	1603	1567	1541	1542	1518	1493
Měření č. 1 [mm]	490	490	490	491	492	490
Měření č. 2 [mm]	490	491	489	490	489	489
Měření č. 3 [mm]	490	490	490	490	490	490
Průměr z měření [mm]	490,0	490,3	489,6	490,3	490,3	489,6
Hodnota smrštění [%]	2	1,94	2,08	1,94	1,94	2,08

Na základě měření se volné smrštění dané oceli pohybuje od 1,94 do 2,08 %, kdy je průměr z těchto smrštění roven 1,99 %. Uvedené hodnoty intervalu byly měřeny zároveň u odlitků se stejnou lící teplotou, zobrazuje tedy rozptyl měření. Hodnota volného smrštění charakterizuje maximální možné smrštění slitiny, avšak v praxi je v mnoha případech smrštění menší vlivem odporů od jádra či formy, tzv. brzděným smršťováním. Na hodnotách volného smrštění není pozorována závislost na lící teplotě. Od zmíněné práce Myšky [24], který prováděl stejnou zkoušku pro austenitické oceli, se tyto hodnoty liší o 0,5 %. Tento rozdíl pravděpodobně odpovídá odlišnosti chemického složení austenitických a duplexních ocelí, kdy vyšší obsah austenitu u austenitických ocelí může způsobovat větší stahování. Výsledky měření se také liší od práce Nejedlého [25], kdy bylo stanoveno volné smrštění 1,7 %. Měření zde však proběhlo pouze na jedné Lukešově zkoušce a navíc bez použití vakuové metalurgie během tavení. Zároveň u zkoušky došlo k protečení formy. Z těchto důvodů proto nelze prokázat spjitost uvedené hodnoty s naměřenými smrštěními této práce.

6.1.7 Hodnocení stahování slitiny

Stahování slitiny je technologická vlastnost daná materiálem slitiny, materiálem formy a konstrukcí odlitku. Stahování vzniká v důsledku objemových změn v tekutém stavu, tedy od nalití kovu do formy až po ztuhnutí odlitku. Zde je také patrný vliv licí teploty. S rostoucí licí teplotou roste i doba stahování odlitku, s čímž roste i velikost stahování samotného. Produktem stahování jsou dutiny vzniklé v tepelných uzlech odlitku izolovaných od zdrojů dosazování tekutého kovu a nazývají se staženiny. Oproti tomu řediny jsou staženiny vzniklé rozptýleně v mezidendritických prostorech. Obecně je snaha řediny potlačit a dosáhnout staženiny soustředěné, kterou je možné eliminovat nálitkováním. O tom, zda bude staženina rozptýlená či soustředěná, rozhoduje především šířka dvoufázového pásma dané oceli. V případě slitiny A890 Gr4A by mělo být pásmo úzké, proto se očekává vznik spíše soustředěné staženiny [23].

Ke zvolení správné velikosti a zejména objemu nálitku je nutné znát velikost objemového stažení slitiny. To udává součinitel stahování, který lze vypočítat na základě vztahu (5) dle Příbyla [23].

$$\beta = \frac{V_{st}}{(V_O + V_N)} * 100 [\%] \quad (5)$$

Kde:

β	...součinitel stahování
V_O	...objem nálitkové části (odlitku) [ml]
V_{st}	...celkový objem staženiny [ml]
V_N	...objem nálitku [ml]

Ke zjištění součinitele stahování a jeho závislosti na licí teplotě byla použita nálitková část Lukešovy zkoušky (obr. 6.9), díky které se dá zjistit objem vzniklé staženiny. Nálitkové části byly rozřezány na výše popsané pásové pile na poloviny a byl měřen objem jednotlivých staženin. Následně proběhlo vizuální hodnocení tvaru a vzhledu staženin.



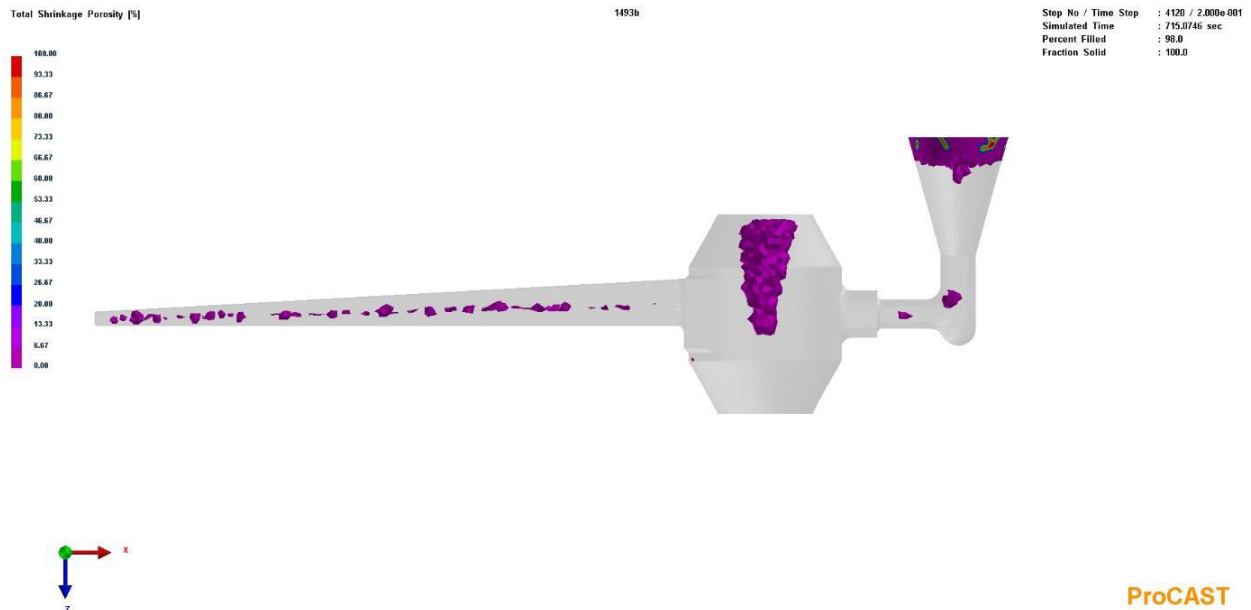
Obr. 6.9 Nálitkové části Lukešových zkoušek.

K měření objemu staženin bylo použito jemné křemenné ostřívo a postupovalo se ve dvou základních krocích. Nejprve proběhlo měření povrchového propadnutí hladiny jejím vyplněním ostřivem a zarovnáním. Druhým krokem bylo rozřezání nálitků, pečlivé vyfoukání obou polovin staženiny stlačeným vzduchem a rovněž jejich vysypání ostřivem. S polovinami nálitků bylo zavibrováno, aby se ostřívo dostalo do všech výběžků staženiny. Celkový objem byl poté stanoven součtem objemů ostřiva z povrchové propadliny a vnitřní staženiny. Tento postup byl zopakován několikrát a v tab. 6.5 jsou zaznamenány průměry z měření. Objem staženiny, která vznikla v místě řezu, byl stanoven z povrchu dané staženiny vynásobeného tloušťkou pilového pásu 2 mm. Obrys staženiny byl získán jejím otisknutím za pomoci barev na milimetrový papír, ze kterého byl plošný obsah spočítán. Z obr. 6.9 je vidět, že vznikla u odlitku TK1 otevřená staženina. Měření proběhlo v tomto případě vyplněním její dutiny ostřivem, zarovnáním a vysypáním ostřiva do odměrného válce. Oba postupy měření jsou zobrazeny na obr. 6.10.



Obr. 6.10 Měření objemu otevřené (vlevo) a uzavřené (vpravo) staženiny.

Pro porovnávání dosažených experimentálních výsledků s výsledky ze simulačního programu byla v rámci vlastní práce vytvořena numerická simulace v programu ProCast. Optimalizace simulace proběhly ve spolupráci s MECAS ESI s.r.o., kdy byl v databázi programu vytvořen materiál s chemickým složením oceli ASTM A890 Gr4A. Byly také stanoveny parametry lití dle provedených taveb. Obr. 6.11 zobrazuje příklad výsledku simulace pro odlitek TK6 z hlediska celkové porozity. Protože cílem programu je zobrazovat nebezpečná místa v odlitku náchylná na porozitu, fialové oblasti na obrázku jsou pouze místa vzniku možných staženin, ne však přímo vlastní staženiny.



Obr. 6.11 Oblasti porozity pro odlitek TK3 dle ProCastu.

Tabulka 6.5 zobrazuje zjištěné objemy staženin v náliťkové části jednotlivých odlitků a spočtené hodnoty součinitelů stahování dle vztahu (5). Dle programu SolidWorks činil objem náliťkové válcové části 1849 ml a prodloužené klínové části 390 ml. Jako objem staženiny se uvažoval pouze objem dutiny ve válcové části. Při výpočtu se neuvažovala vtoková část z důvodu pravděpodobného zásobování kovu z licího kužele.

Tab. 6.5 Výsledky měření staženin a vypočtení součinitelů stahování

Značení odlitku	1. tavba			2. tavba		
	TK1	TK2	TK3	TK4	TK5	TK6
Objem povrchové propadliny [ml]	-	5,9	1,2	3,2	1,4	-
Objem vnitřní staženiny [ml]	59	35	36,6	45,7	42,4	18,5
Celkový objem staženiny - měření [ml]	59	41,9	37,8	48,9	43,8	18,5
Celkový objem staženiny - ProCast [ml]	55,2	52,4	50,1	50,1	46,7	43,3
Rozdíl spočteného a změřeného objemu ΔV [ml]	3,8	10,5	13,7	1,2	2,9	24,8
Součinitel stahování β – měření [%]	2,6	1,9	1,7	2,2	1,9	0,8
Součinitel stahování β – ProCast [%]	2,5	2,3	2,2	2,2	2,1	1,9

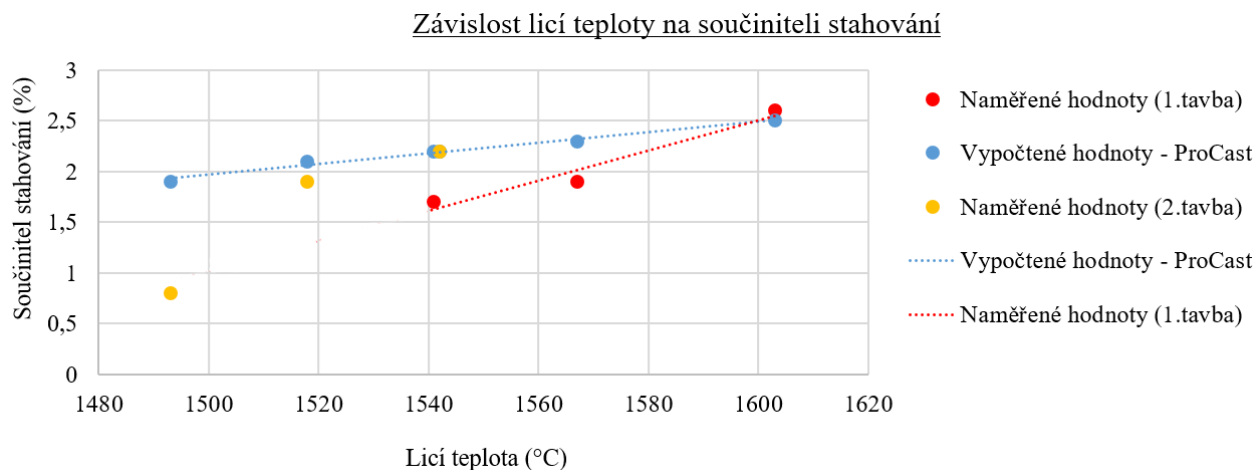
Z tab. 6.5 vyplývá určitá závislost součinitele stahování na licí teplotě. Není však lineární kvůli možné přítomnosti dílčích staženin, které nebyly v rovině řezu. Možného zpřesnění objemu dutin by se dalo dosáhnout více řezy náliťkem, avšak měření objemů by pak bylo podstatně náročnější.

Největší objem staženiny, a tím i největší součinitel stahování (2,6 %) má odlitek TK1 s nejvyšší lící teplotou 1603 °C. Nejmenší hodnotu ($\beta=0,8\%$) má odlitek TK6, jehož lící teplota byla nejnižší (1493 °C). Protože u tohoto odlitku došlo k tvorbě více vzájemně nepropojených staženin, tato hodnota není věrohodná. Proto je tedy reálný součinitel stahování zkoumané slitiny pro dané rozmezí lících teplot v intervalu 1,7-2,5 %.

V práci [24] bylo použito stejné modelová zařízení. U austenitických korozivzdorných ocelí byl naměřen součinitel stahování v rozpětí 2,6-3,5 % v rozmezí teplot 1510-1610 °C. Austenitické oceli tedy ve srovnání s duplexními vykazují větší stahování. V práci [25] byl naměřen objem staženiny u stejné značky oceli 42 ml, avšak autor zde uvádí pouze odpichovou teplotu, nikoliv lící. Tato zkouška proběhla ve zmíněné práci se stejným zkušebním tělesem, avšak vtoková jamka byla zavedena přímo do nálitkové části, což významně ovlivnilo objem staženiny.

Hodnoty objemů staženin a součinitelů stahování z programu ProCast se v některých případech s naměřenými hodnotami téměř shodují. Nejpřesnější byl výpočet pro odlitek TK4, kde se hodnoty objemu staženiny liší o pouhé 1,2 ml. Také u odlitků TK1 a TK5 jsou vypočtené a změřené hodnoty objemů staženin velmi podobné. Ani součinitelé stahování se tedy příliš neliší. U ostatních odlitků se výsledky drobně liší, největší rozdíl (ΔV) je 13,7 ml, což vzhledem k celkovému objemu odlitku představuje odchylku 1 %. Příčina těchto odchylek může být v nepřesnostech měření vlivem možných rozptýlených, nehodnocených staženin v objemu nálitku. Simulační program počítá také s řadou parametrů jako s konstantami, avšak v průběhu lití v reálných podmínkách se tyto hodnoty mohou měnit. Nezohledňuje také řadu vlivů spojených s procesem výroby oceli či způsobem lití do formy, např. přítomnost strusky v tavenině či změnu viskozity v závislosti na výrobních podmínkách. Program pracuje tedy do jisté míry s idealizovaným průběhem celého procesu odlití a tuhnutí taveniny, k čemuž v mnoha případech nemusí docházet.

Na obr. 6.12 je vykreslena závislost součinitele stahování vypočteného simulačním programem na lící teplotě. Jsou zde také zaznačeny hodnoty vypočtených koeficientů stahování dle naměřených objemů staženin. Z obr. 6.12 jde vidět téměř zcela lineární závislost součinitele stahování, spočteného programem ProCast, na lící teplotě. To dokazuje skutečnost, že se za ideálních podmínek lití a tuhnutí objem staženiny lineárně zvětšuje s lící teplotou a lze k tomu přihlídnout při volbě lící teploty a konstrukci odlitku. U naměřených hodnot se pozoruje slabší lineární závislost, a to pouze u hodnot vypočtených u odlitků 1. tavby. U 2. tavby závislost nebyla vykreslena kvůli odlehlému bodu odlitku TK6. Je však vidět, že se objem staženiny s lící teplotou u obou taveb zvětšuje.



Obr. 6.12 Graf závislost objemu staženiny na lící teplotě (ProCast).

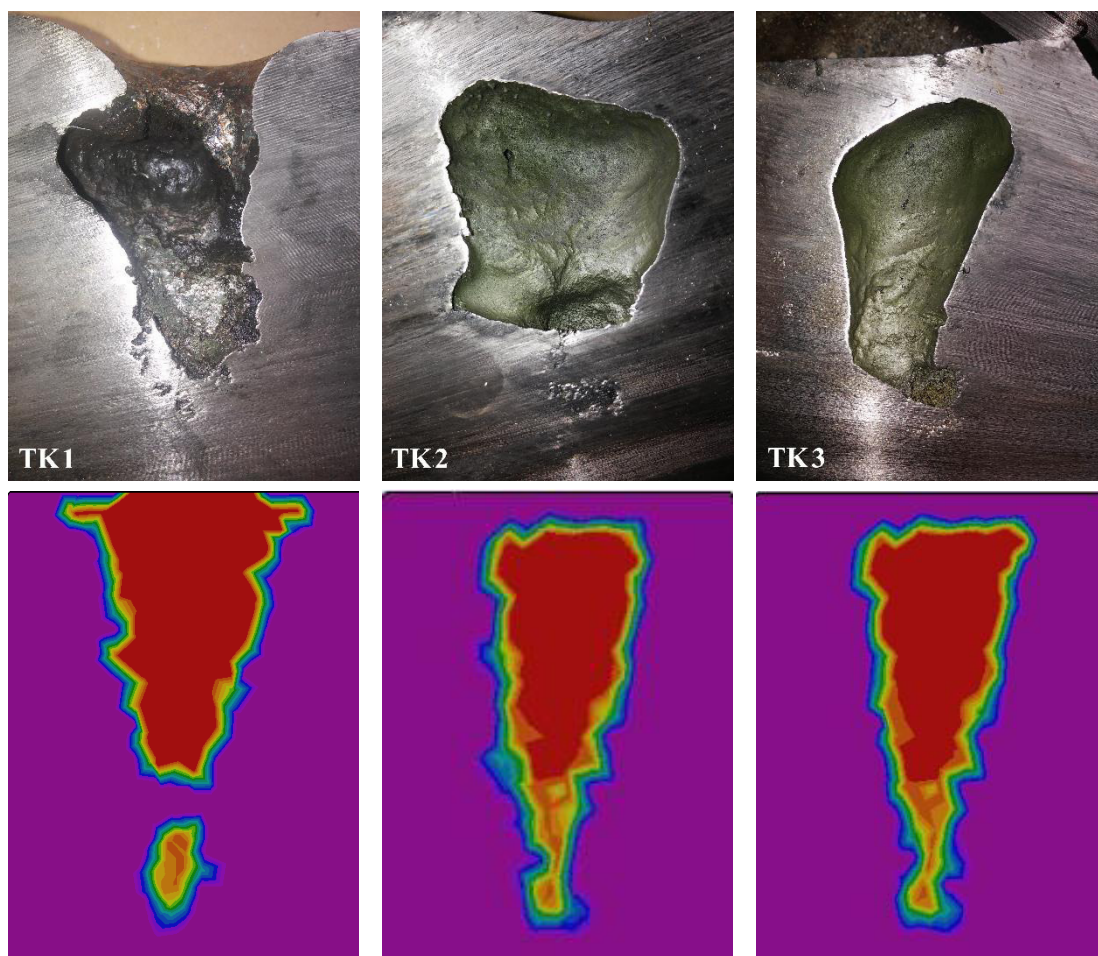
Simulace v některých případech nedošla ke shodným výsledkům s naměřenými hodnotami. I přesto však prokázala její využitelnost v oblasti tvorby staženin a použití při umístění a počítání velikosti nálitků u oceli Gr4A.

Proběhlo také vizuální hodnocení staženin jednotlivých odlitků. Obr. 6.13 zobrazuje pohledy na ztuhlé hladiny jednotlivých nálitků. I zde je patrný vliv lící teploty na stahování. K úplnému spojení vnějšího propadnutí hladiny a vnitřní staženiny, tzn. k tvorbě otevřené staženiny, došlo pouze u odlitku TK1. Naopak žádné známky vnějšího propadení byly jen u TK6. Největší propadení (5,9 ml) se projevilo u odlitku TK2, jehož teplota byla druhá nejvyšší ze všech odlitků (1567 °C). Ačkoliv zkoušky TK4 i TK3 byly odlity s téměř stejnou lící teplotou, jejich propadení i naměřený objem vnitřní staženiny se výrazně liší.



Obr. 6.13 Povrchová propadnutí jednotlivých odlitků zkoušek.

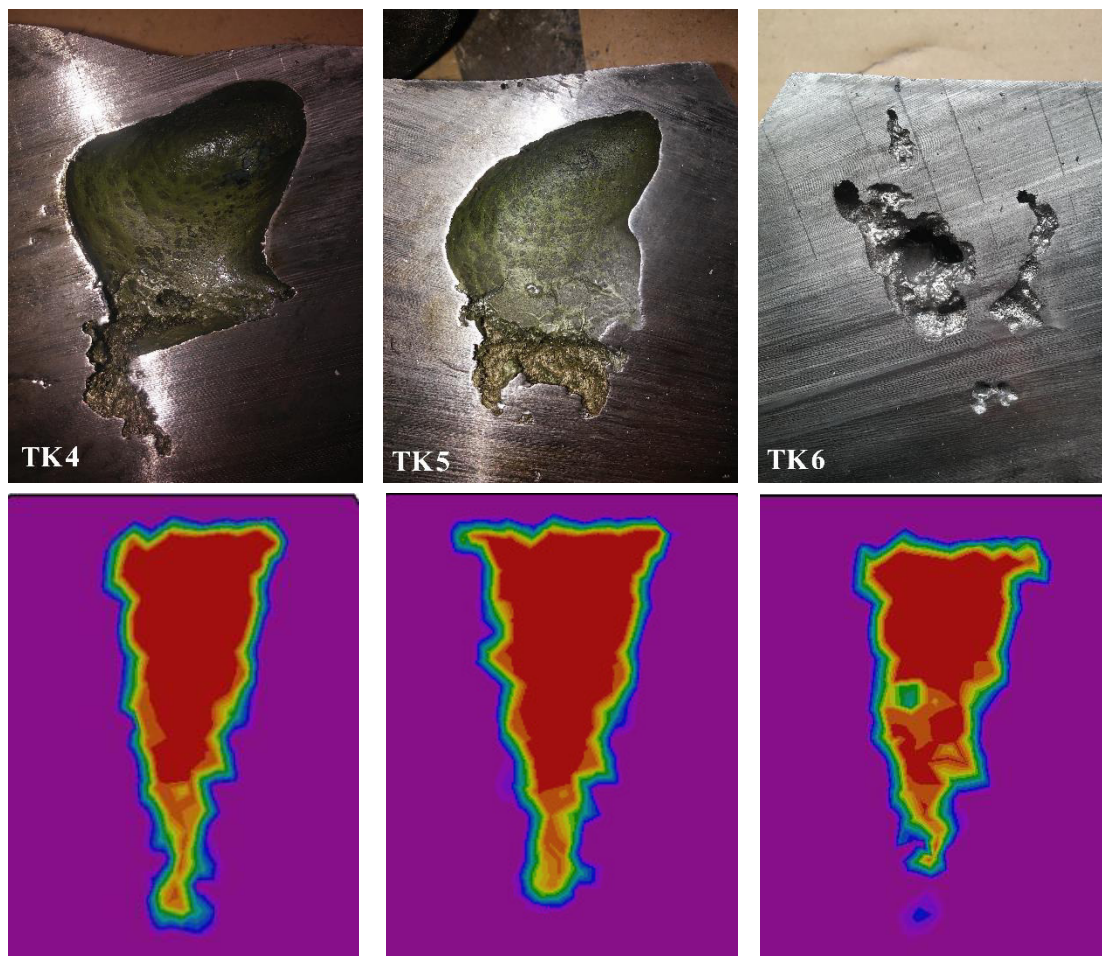
Detaily tvarů jednotlivých staženin jsou uvedeny na obr. 6.14 a 6.15, celé řezy obou polovin pak v příloze 1. Tvary staženin odlitých zkoušek jsou porovnány s vypočtenými staženinami simulačním programem ProCast.



Obr. 6.14 Srovnání tvarů staženin odlitků 1. tavby.

Vliv lící teploty je také patrný na tvaru staženin odlitků 1. tavby (obr. 6.14). Jak bylo zmíněno, u odlitku TK1 je vidět otevřená staženina, u ostatních odlitků vznikla staženina uzavřená. U všech odlitých Lukešových zkoušek z 1. tavby došlo díky úzkému dvoufázovému pásmu dané oceli a dostatečné lící teplotě ke tvorbě staženin soustředných. U odlitků TK1 a TK3 byla v řezu nalezena i malá podlouhlá staženina u vtokové části, jinak byly řezy bez pozorované porozity. Ačkoliv byly odlitky odlévány stejným způsobem, pouze s jinou lící teplotou, tvary staženin jsou významně odlišné.

U obrázků 6.14 i 6.15 je na snímcích z numerické simulace barevně značena úroveň porozity. Červená barva označuje 100% dutinu, fialová barva zase 0 % porozity. Numerická simulace správně předpověděla otevřenou staženinu pouze u prvního odlitku TK1. Avšak v odlitku došlo ke spojení otevřené staženiny a oblastí ředin, která je dle simulace od primární staženiny oddělena. Tvar staženiny u odlitku TK3 je také podobný výsledku ze simulace, je patrná lící kůra u hladiny odlitku. U kořenů všech staženin se vyskytuje ještě oblast malých rozptýlených staženin, kdy v této oblasti lze také u obrázků ze simulace rozpoznat proměnlivou úroveň porozity.



Obr. 6.15 Srovnání tvarů staženin odlitků z 2. tavby.

U druhé tavby byly licí teploty zhruba o 60 °C nižší než u tavby první, proto jsou i tvary staženin odlišné – nejsou tak protáhlé a zaujímají menší objem. Výjimku tvoří odlitek TK4, který má téměř shodnou licí teplotu s odlitkem TK3 z první tavby, proto jsou staženiny těchto dvou odlitků dle programu ProCast stejné. U odlitých zkoušek jsou si tyto dvě staženiny podobné, avšak staženina z odlitku TK3 je více protažena ke dnu. Zajímavá je však velká podobnost staženin odlitků TK4 a TK5, mezi nimiž se licí teplota lišila o 24 °C. U staženin zkoušek TK5 a TK6 byly malé zakulacené staženiny těsně pod povrchem ztuhlé hladiny. Staženina odlitku TK6 vznikla za příliš nízkých teplot, tudíž zde nedošlo k tvorbě velké soustředěné staženiny, nýbrž mnoha vzájemně nepropojených rozptýlených staženin.

Vyhodnocení staženin odlitků 2. tavby simulačním programem se příliš neshoduje se skutečností. Staženiny nejsou protáhlé, jak program předpovídal. Tvar staženiny TK6 je odlišný od výsledku vypočteného simulací, avšak software ProCast tuto staženinu vyhodnotil jako rozptýlenou a zejména v její spodní polovině jsou vidět barevně rozlišené různé stupně pórovitosti.

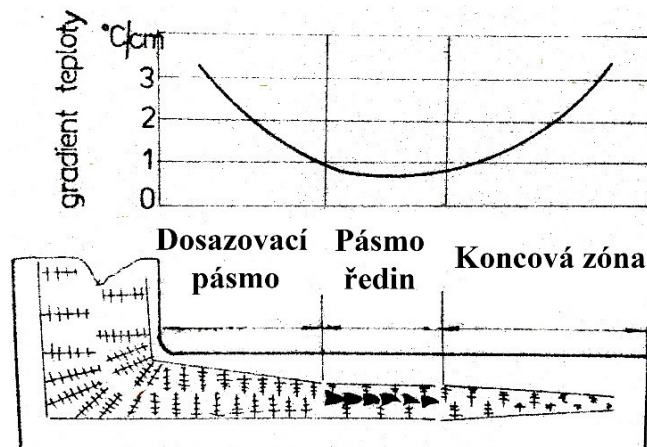
Většina staženin je tvořena „hladkou“ částí, kde je povrch tvořen chromovými oxidy a dále kořenem. Ten disponuje značnou drsností vlivem přítomnosti dendritů, které se do volného povrchu dutiny vtlačily během tuhnutí. Zároveň je zde oblast ředin. Staženina odlitku TK1 je zoxídovaná díky jejímu kontaktu s atmosférou.

Obecně může být odlišný tvar staženin skutečného odlitku a ze simulačního softwaru zapříčiněn koeficientem přestupu tepla, který se v průběhu lití a tuhnutí mění. Tento koeficient program nepočítá sám, ale musí být zadán manuálně jako konstanta. Správné nastavení tohoto koeficientu by bylo v programu dosti náročné a muselo by se vycházet i z již odlitých součástí a více řezů odlitků. Dalším parametrem ovlivňujícím staženinu mohou být vlastnosti formovací směsi, které mají na přestup tepla a celkově na tuhnutí také jistý vliv. Tyto parametry byly zvoleny z databáze programu a jejich verifikace v závislosti na skutečných vlastnostech použité formovací směsi by byla časově náročná, a proto nebyla prováděna.

6.1.8 Hodnocení dosazovací vzdálenosti

Tepebné uzly, a tím i nebezpečí vzniku staženin, se dají redukovat použitím nálitků. Kromě vhodné velikosti je důležitým parametrem i umístění nálitku na odlitku. S tím souvisí i dosazovací vzdálenost nálitků, která se dá charakterizovat jako vzdálenost, do které je náletek schopen doplňovat tekutý kov, a tím eliminovat vznik např. osových ředin v odlitku. K tomu je zapotřebí dosažení usměrněného tuhnutí, které zajišťuje plynulé tuhnutí kovu od vzdálených míst odlitku směrem do nálitku. Dosazovací vzdálenost je závislá na tuhnutí slitiny, tedy i na teplotě kovu a chemickém složení, které určuje šířku dvoufázového pásma.

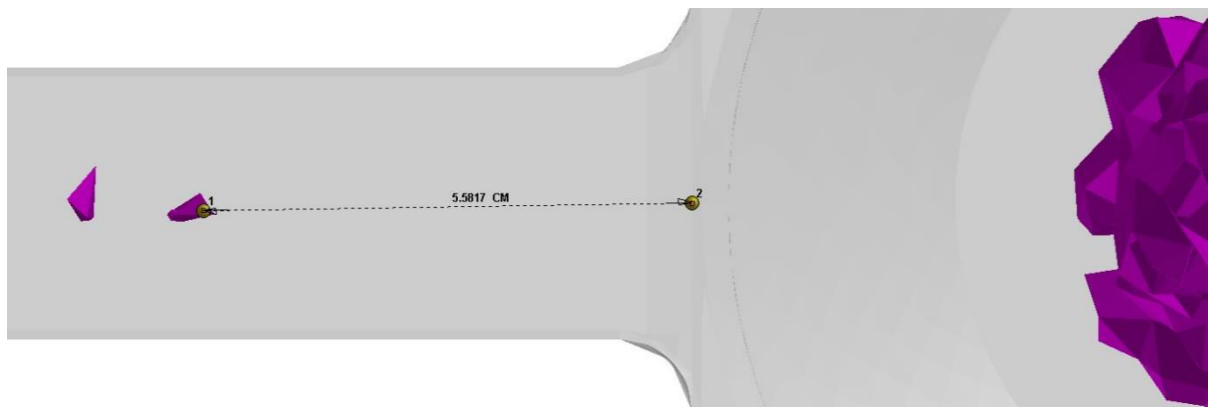
Tato vzdálenost je také závislá na teplotním gradientu, kdy se snižujícím se gradientem roste nebezpečí pórovitosti. Na obr. 6.16 můžeme vidět 3 základní oblasti působnosti nálitků a příslušné teplotní gradienty. Nejbližší nálitku je teplotní gradient (spád) největší, kov zde zůstává dostatečně tekutý, a tak zde nevznikají řediny. Dál do středu se však gradient snižuje a s ním i pravděpodobnost dosazení kovu do těchto míst. Na konci odlitku je koncové pásmo, kde je gradient zase vysoký díky intenzivnímu odvodu tepla do formy, a tudíž je zde nebezpečí vzniku ředin nízké. Propojením počáteční a koncové zóny odlitku se dá docílit absence porozity, čehož se dá dosáhnout správným použitím chladítek. Na dosazovací vzdálenost má také vliv dosazovací tlak, který je závislý na hustotě slitiny a metalostatické výšce nálitku. Negativně na tuto vzdálenost působí vměstky, které jsou v duplexních ocelích nejčastěji typu Al_2O_3 či Cr_2O_3 a vznikají jako produkty reoxidace [23].



Obr. 6.16 Oblasti působnosti nálitku, upraveno [23].

Dosazovací vzdálenost je tedy největší vzdálenost od nálitku, kde se nevyskytují mikrostaženiny nebo řediny. V případě Lukešovy zkoušky se tato vzdálenost dá určit na prodlouženém klínu, kdy se pomocí rentgenové zkoušky zjistí nejbližší oblast od nálitku, kde vznikla ředina či staženina. Ze snímků lze také určit délku koncové zóny nálitku podle první porozity od konce klínu. Nevýhodou této zkoušky je zužující se klínová část, která částečně výsledek zkresluje, avšak podporuje usměrněné tuhnutí směrem do nálitku.

Rentgenová zkouška klínových částí proběhl v laboratořích ŽĐAS, a.s. dle ČSN EN 12681. Ve zmíněné firmě byly také klasifikovány druhy zpozorovaných vad u jednotlivých klínů zkoušek. Výsledky měření délek dosazovacích a koncových zón jsou zpracovány do tab. 6.6. Rentgenové snímky jednotlivých klínů jsou v příloze 2. Na klínech jsou modrou barvou zaznačeny oblasti vzniku prvních pórů směrem od nálitku a také prvních pórů od konců klínových částí. V tabulce jsou také zobrazeny vypočtené dosazovací vzdálenosti a délky koncových pásem stanovené v programu ProCast. Dosazovací pásmo je zde stanoveno jako vzdálenost od hrany nálitku k prvnímu místu, které program ProCast vyhodnotil jako místo pravděpodobné staženiny. Toto měření zobrazuje obr. 6.17, kde jsou místa náchylná na tvorbu staženin zobrazena fialově. Obdobně se postupovalo při stanovení délky koncové zóny.



Obr. 6.17 Měření dosazovací vzdálenosti v softwaru ProCast.

Tab. 6.6 Výsledky měření zdravých částí odlitků.

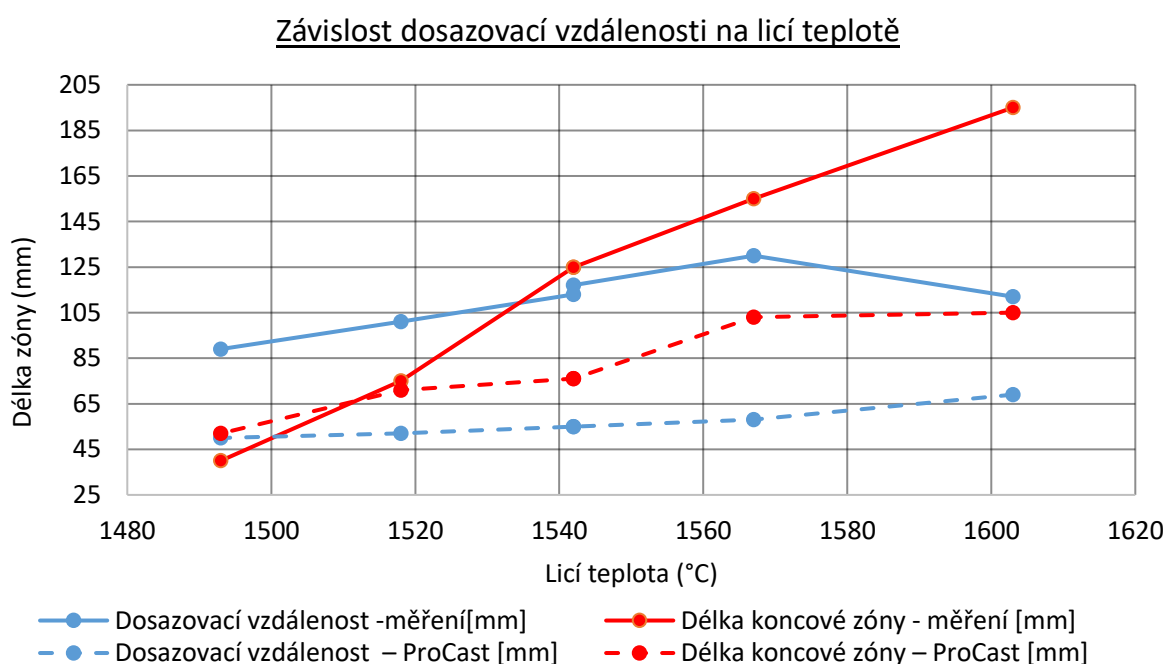
Značení odlitku	Dosazovací vzdálenost - měření [mm]	Dosazovací vzdálenost – ProCast [mm]	Délka koncové zóny - měření [mm]	Délka koncové zóny – ProCast [mm]	Zjištěné vady
TK1	112	69	195	105	řediny, pískové vměstky, trhliny
TK2	130	58	155	103	pískové vměstky, trhliny
TK3	117	55	125	76	řediny, pískové vměstky, trhliny
TK4	113	55	50	76	řediny, pískové vměstky, zateklina
TK5	101	52	75	71	řediny
TK6	89	50	40	52	řediny, pískové vměstky

Délka působnosti nálitku je dle tab. 6.6 v rozmezí licích teplot 1493-1603 °C rovna přibližně 3-4 násobku průměrné tloušťky klínové části v měřených místech (30 mm). Délky koncových zón jsou v daném intervalu teplot rovny přibližně 2,5-11 násobku průměrné tloušťky klínu v měřených částech (17 mm). Největší délka koncové zóny byla zpozorována u odlitku TK1 a s licí teplotou klesá. Délka dosazovací vzdálenosti je však nejvyšší u odlitku TK2 a s licí teplotou klesá, avšak méně zřetelněji. U odlitku TK4 se projevila zateklina v dělicí

rovině, proto je pravděpodobně dosazovací vzdálenost nižší než u odlitku TK5. Na základě měření lze tedy říci, že dosazovací vzdálenost i koncová zóna nálitku roste s licí teplotou.

Dosazovací vzdálenost byla měřena i v práci Myšky [24]. U austenitických ocelí zjištěna délka působení nálitku mezi 1-2 násobky tloušťky klínu dané oblasti. Koncová zóna byla zjištěna velmi proměnlivá, mezi 5-11 násobky tloušťky klínu, kdy u vakuovaných taveb byla tato vzdálenost větší. Koncová zóna nálitku je tedy téměř shodná pro zkoumané austenitické a duplexní oceli, avšak dosazovací vzdálenost je u duplexních ocelí přibližně 2x vyšší. V práci [25] byla dosazovací vzdálenost ovlivněna zateklinou v dělicí rovině, proto ji autor nebral v úvahu.

Hodnoty délek dosazovacích vzdáleností a koncových zón jsou vyneseny do bodového grafu (obr. 6.18). Do měření nebyla zahrnuta délka koncové zóny odlitku TK4 a body v grafu jsou spojeny čarami kvůli větší přehlednosti.



Obr.6.18 Graf závislosti nálitkových zón na licí teplotě.

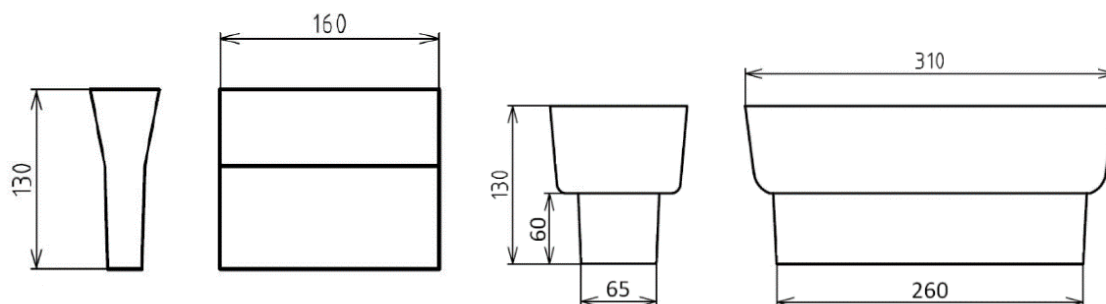
Na obr. 6.18 můžeme vidět průběhy nálitkových zón stanovené softwarem ProCast. Programem vypočtené hodnoty jsou však nižší než reálná měření. Dosazovací vzdálenost je ve většině případů až dvojnásobně nižší, než ukázalo měření. I délky koncových zón stanovené simulačním programem jsou nižší než reálné hodnoty. U tavby č.2 jsou tyto vzdálenosti však podobné. Hodnoty obou nálitkových zón se dle ProCastu snižují s licí teplotou, což bylo potvrzeno. Zvýšení shody mezi naměřenými hodnotami a výsledky stanovenými softwarem by se dalo dosáhnout snížením kritéria tvorby staženin nebo snížením velikost elementů, se kterými program počítá.

6.2 Hodnocení mechanických vlastností a mikrostruktury

Cílem této části diplomové práce bylo posouzení vlivu chemického složení na mechanické vlastnosti a mikrostrukturu duplexních ocelí. Pro tento účel bylo odlito 6 taveb ocelí s chemickým složením zvoleným na základě plánovaného experimentu. Byl sledován také vliv tepelného zpracování (TZ) na vzorky z jednotlivých taveb, aby bylo možné predikovat změny mechanických vlastností a mikrostruktury právě v závislosti na TZ. Z taveb byly vyrobeny zkušební bloky, ze kterých byly odebrány vzorky. Nejprve byla provedena tahová zkouška a následně metalografické hodnocení mikrostruktury. V rámci této části byla provedena také analýza chemického složení jednotlivých fází vyskytujících se ve struktuře posuzovaného vzorku duplexní oceli.

6.2.1 Příprava zkušebních těles

Příprava forem proběhla stejným způsobem jako u technologických zkoušek. K hodnocení uvedených vlastností byly vyrobeny formy Y bloků tloušťky 25 a 60 mm, kde dle nákresu (obr. 6.19) slouží spodní část k odebrání a hodnocení vzorku a horní část má nálitkovou funkci.



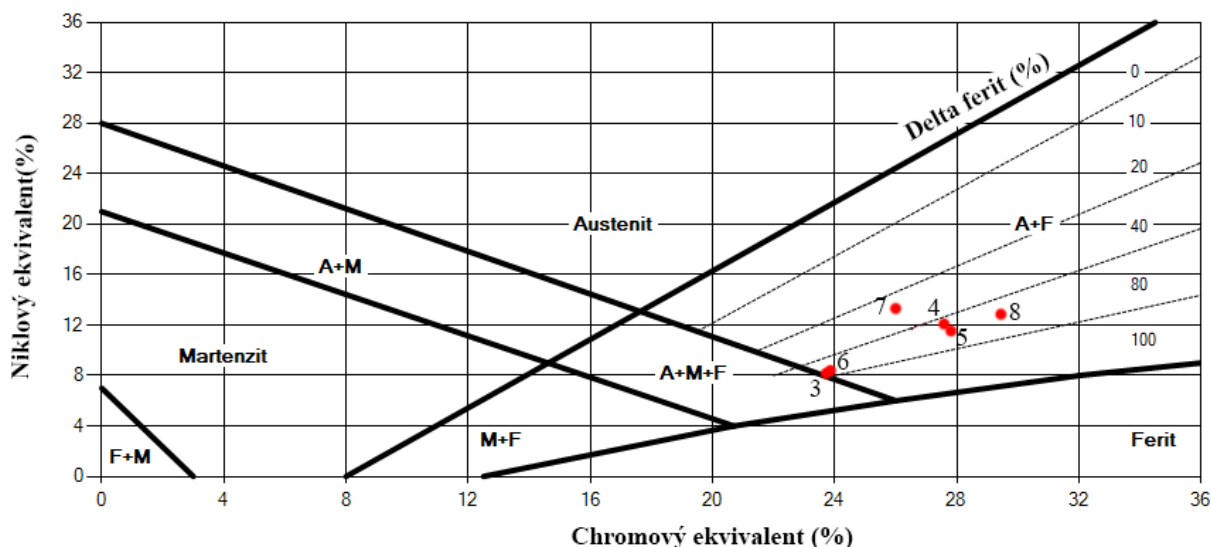
Obr. 6. 19 Modely zkušebních těles Y bloků 25 mm (vlevo) a 60 mm (vpravo).

Tavení proběhlo rovněž ve školní slévárně na vakuové indukční peci CONSARC. Každá tavba byla vakuována 25-50 minut s výsledným tlakem 3000-4000 Pa. Odpichové teploty byly 1680 až 1690 °C a hladiny kovu v nálitcích byly po odlití zasypány exotermickým zásypem. Hmotnost tavby byla vždy 50 kg. Kovová vsázka se skládala z čistého železa, vratu, čistého chromu a niklu a feroslitin dle požadovaného chemického složení. Chemická složení plánovaných a skutečných taveb zobrazuje tab. 6.7. Měření chemických složení proběhlo v laboratořích ŽĎAS, a.s. na optickém emisním spektrometru ARL 4460. U všech vzorků byly obsahy síry a fosforu nižší než 0,01. Chemická složení odpovídají požadavkům všech taveb, jen v případě manganu je jeho obsah vždy zhruba o 0,2 % nižší, než udává tolerance. Některé hodnoty niklu jsou taktéž o několik desetin nižší. U uvedených odchylek se nepředpokládá ovlivnění zkoumaných vlastností.

Tab. 6.7 Plánovaná a skutečná chemická složení taveb.

Prvkové složení	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	%N	PREN
Tavba č. 3								
Plán	0,02	0,40	1,20	21,00	4,00	1,70	0,120	
Skutečnost	0,02	0,28	0,95	21,00	3,70	1,70	0,11	28
Tavba č. 4								
Plán	0,02	0,40	1,20	24,00	6,25	3,35	0,185	
Skutečnost	0,02	0,27	0,94	23,55	6,05	3,10	0,16	36
Tavba č. 5								
Plán	0,02-0,03	0,30-0,40	1,20-1,30	24,00	6,25	3,35	0,185	
Skutečnost	0,02	0,30	0,88	23,70	5,50	3,10	0,17	37
Tavba č. 6								
Plán	0,02-0,03	0,40	1,30	21,00	4,00	1,70	0,120	
Skutečnost	0,03	0,26	1,00	21,30	3,60	1,65	0,11	28
Tavba č. 7								
Plán	0,02-0,03	0,30-0,40	1,20-1,30	21,00	8,50	5,00	0,120	
Skutečnost	0,02	0,30	0,98	20,50	8,30	4,60	0,13	38
Tavba č. 8								
Plán	0,02-0,03	0,3-0,4	1,20-1,30	27,00	4,00	1,70	0,250	
Skutečnost	0,02	0,26	1,00	26,80	3,80	1,75	0,27	37

Dle vztahu PREN (1) lze říci, že všechny zkoumané slitiny svým složením odpovídají duplexním ocelím typu standard. Tavby 3 a 6 jsou si složením podobné a mají nejnižší hodnoty chromového a niklového ekvivalentu, tedy i hodnoty PREN. Nejedná se však o lean duplexní oceli kvůli přítomnosti molybdenu. Tavby 4 a 5 svým složením odpovídají oceli A890 Gr4A. Rozdílné obsahy Cr, Ni a Mo byly voleny na základě plánovaného experimentu za účelem zisku odlišných mikrostruktur ocelí. V Schaefflerově diagramu (obr. 6.20) jsou v závislosti na chemickém složení provedených taveb vykresleny očekávané podíly feritu v litém stavu.



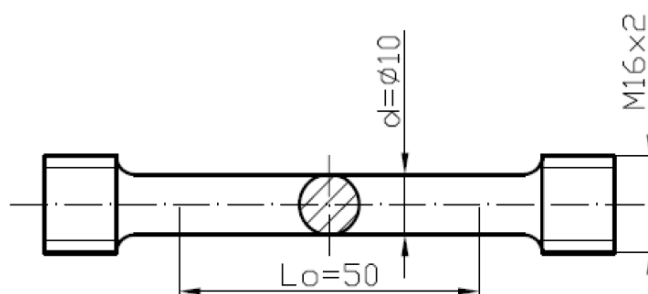
Obr. 6.20 Znázornění chemických složení taveb 3-8 v Schaefflerově diagramu.

Z diagramu lze vliv obsahu feritotvorných a austenitotvorných prvků na strukturu dvoufázových ocelí. Tavby 3 a 6 jsou si složením podobné a dle diagramu by měla struktura obsahovat kolem 65 % feritu. Nejméně feritu by měla mít struktura složení tavby 7, kdy by měl být jeho podíl asi jen 28 %. Složení taveb 4 a 5 se liší jen minimálně. Navzdory tomu se u tavby 4 předpokládá podíl feritu zhruba 50 %, u tavby 5 však 60 %. Struktura vzorků z tavby 8 by dle diagramu měla zahrnovat kolem 55 % feritu.

6.2.2 Hodnocení mechanických vlastností a struktury v litém stavu

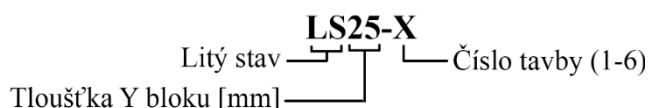
K hodnocení mechanických vlastností byla použita tahová zkouška, která je nejfrekventovaněji prováděnou zkouškou materiálů. Výstupem tahové zkoušky je tahový diagram, dle kterého se určuje mez kluzu a mez pevnosti. Dalšími hodnocenými vlastnostmi jsou kontrakce a tažnost.

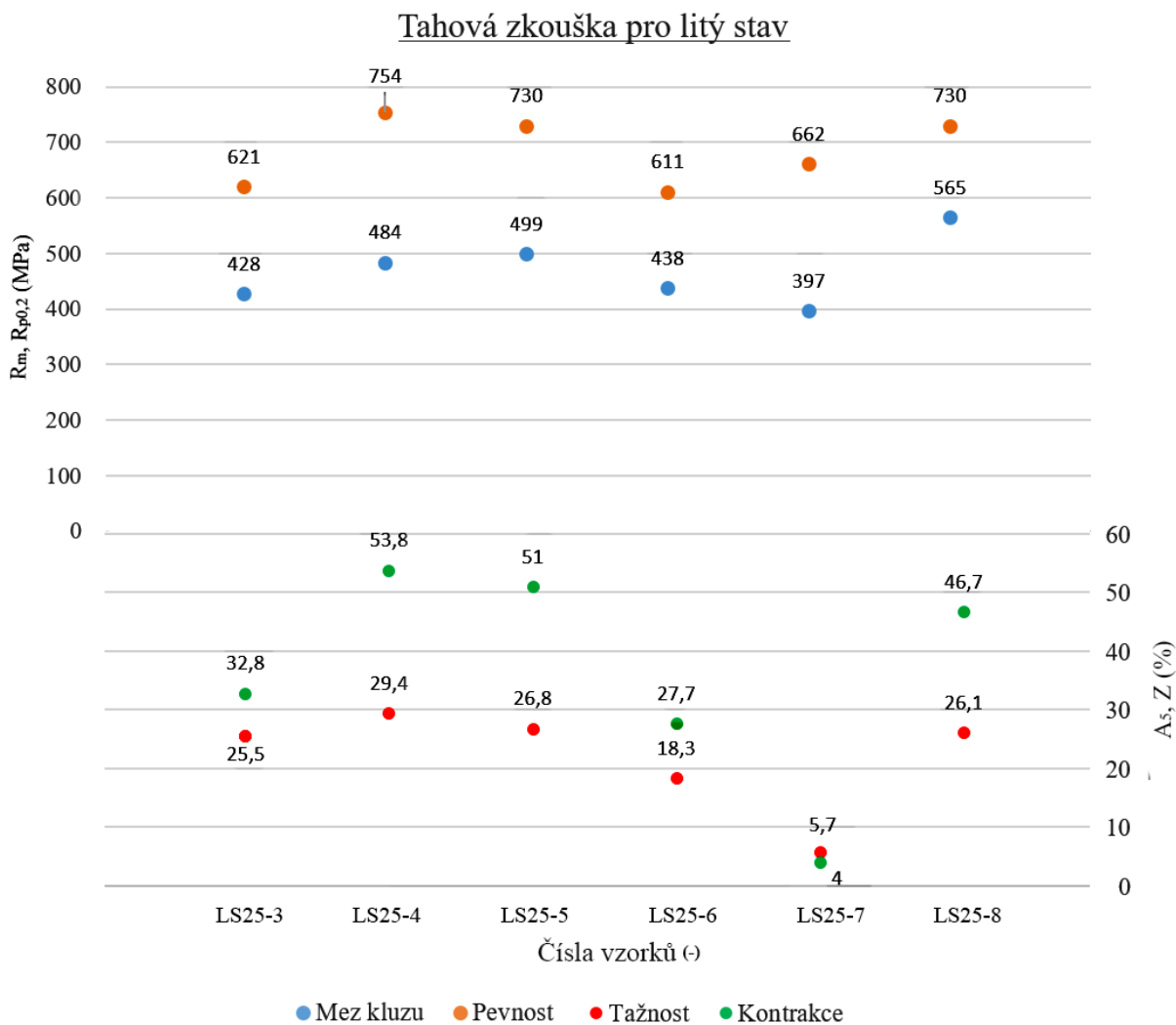
Ze zmíněných Y bloků byly pro tuto zkoušku vyřezány trámečky, které byly obrobeny na normalizované zkušební tyče o průměru 10 mm se závitovými hlavami M16 (obr. 6.21).



Obr. 6.21 Zkušební tyč pro tahovou zkoušku.

Zkouška proběhla dle podmínek normy ČSN EN ISO 6892 v laboratořích ŽĎAS, a.s. na přístroji Zwick Z 400E a mechanické vlastnosti byly měřeny při 23 °C (± 5 °C), výsledky zkoušky tahem jsou zobrazeny v grafu na obr. 6.22 a následně zapsány v tab. 6.8. Značení vzorků pro litý stav je znázorněno na schématu:





Obr. 6.22 Graf zobrazující výsledky tahové zkoušky pro litý stav.

Po tahové zkoušce byly z vybraných hlavových částí vybraných tyčí vyřezány vzorky pro posouzení mikrostruktury. Výsledné podíly feritu ve struktuře vzorků zobrazuje tab. 6.8. Snímky struktur byly pořízeny v metalografické laboratoři ŽDAS, a.s. pomocí obrazové analýzy LECO IA 32. Vzorky byly leptány přípravkem BERAHA II. Mikrostruktura vzorku LS25-7 byla stanovena v rámci vlastní práce v metalografické laboratoři VUT, FSI. Postup zhotovení metalografického vzorku je uveden dále v kap. 6.2.4. Vzorek byl leptán přípravkem MARBLE a snímky mikrostruktury byly pořízeny na světelném mikroskopu. Podíl feritu v mikrostruktuře byl stanoven planimetricky.

Tab. 6.8 Výsledky tahové zkoušky a hodnocení mikrostruktury pro litý stav.

Vzorek	Mez kluzu $R_{p0,2}$ [MPa]	Pevnost R_m [MPa]	Tažnost A_5 [%]	Kontrakce Z [%]	Podíl feritu [%]
LS25 – 3	428	621	25,5	32,8	$56,0 \pm 4,18$
LS25 – 4	484	754	29,4	53,8	$55,1 \pm 3,40$
LS25 – 5	499	730	26,8	51,0	$62,5 \pm 2,99$
LS25 – 6	438	611	18,3	27,7	$58,8 \pm 4,93$
LS25 – 7	397	662	5,7	4,0	27,0
LS25 – 8	565	730	26,1	46,7	

Naměřené mechanické vlastnosti jsou typické pro duplexní oceli. Mez kluzu se pohybuje v rozmezí zhruba 400 – 560 MPa, mez pevnosti od 610 do 750 MPa. Široký interval je způsoben rozdíly v chemickém složení, kdy s podílem feritu roste pevnost, zatímco se plastické vlastnosti mírně snižují. Tažnost se pohybuje kolem 20-30 %, což jsou pro duplexní oceli spíše maximální hodnoty. Kontrakce je u vzorků v širokém intervalu, od 27 do 54 %. Vzorek LS25 – 8 disponuje nejvyšší mezí kluzu (565 MPa) a druhou nejvyšší mezí pevnosti (730 MPa), i jeho tažnost a kontrakce jsou vyšší než u většiny ostatních. U vzorku z tavby 7 jsou tažnost a kontrakce na velice nízké úrovni. Příčinou může být vysoký obsah molybdenu v chemickém složení této tavby, který podporuje formování intermetalických fází, což zvyšuje křehkost slitiny. Na obr. 6.23 jsou zobrazeny přetržené poloviny zkušebních tyčí, i zde jde poznat, že tyč vzorku LS25-7 (druhá zprava) nevykazuje plasticko-deformační chování.



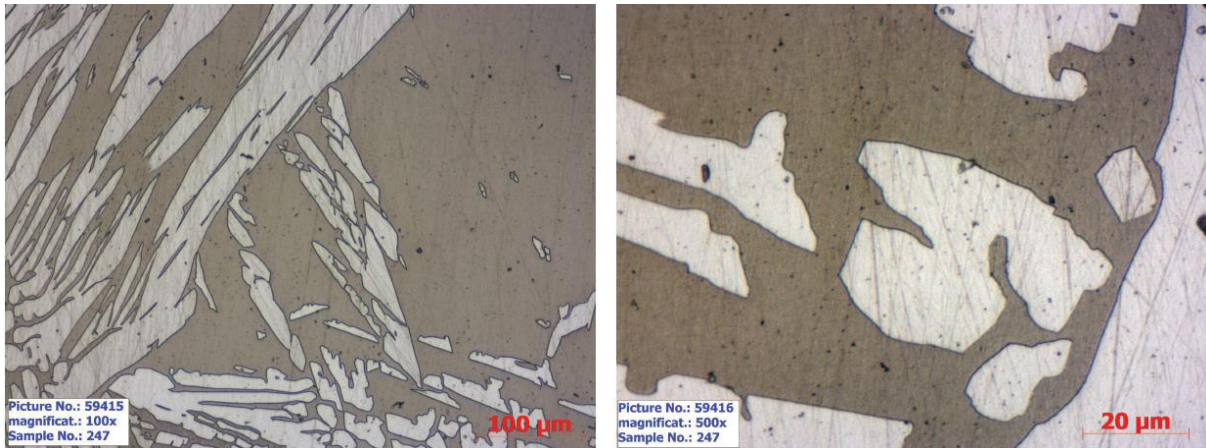
Obr. 6.23 Přetrhané vzorky tahové zkoušky, zleva vzorek z tavby 3, 4, 5, 6, 7, 8.

Změřené podíly feritu v mikrostruktuře se s možnými zmíněnými odchylkami téměř shodují s hodnotami feritu odečtenými ze Schaefflerova diagramu. To prokazuje skutečnost, že tento diagram může dobře posloužit k přibližnému odhadu výsledné mikrostruktury v litém stavu. Vybrané mikrostruktury vzorků jsou zobrazeny na obrázcích 6.24 až 6.26. Zbylé snímky jsou uvedeny v příloze 3.



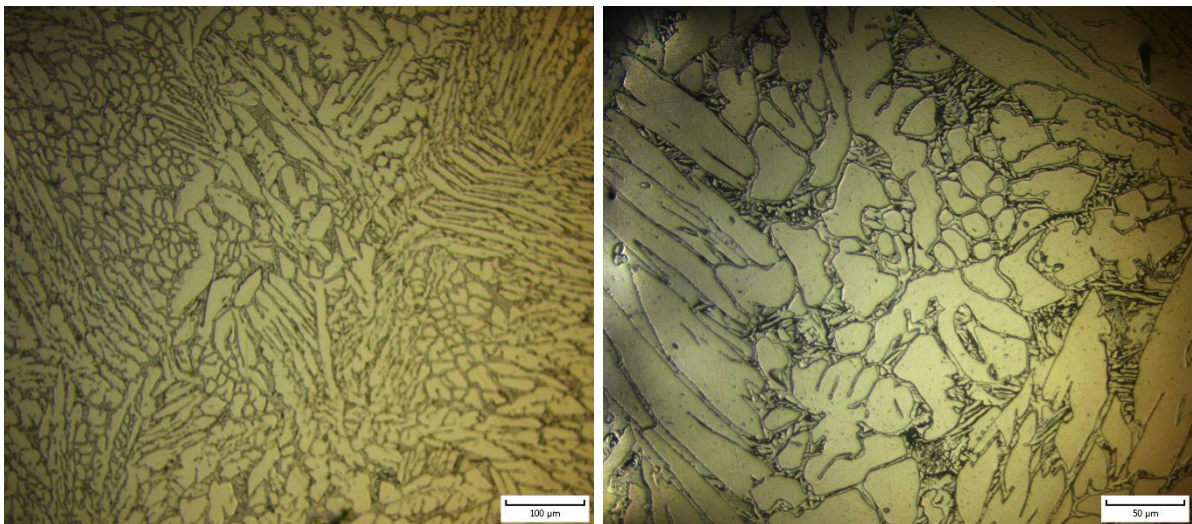
Obr. 6.24 Mikrostruktura vzorku LS25-4, zvětšeno 100x (vlevo) a 500x (vpravo).

Na snímku mikrostruktury vzorku LS25-4 (obr. 6.25) lze jasně vidět dvofázovou mikrostrukturu. Světlá, nepravidelně rozmístěná zrna austenitu jsou zobrazena v tmavším – feritovém poli. Ve struktuře jsou pozorovány drobné karbidy vyloučené na hranicích zrn, jak ukazuje detail obr. 6.24 vpravo.



Obr. 6.25 Mikrostruktura vzorku LS25-6, zvětšeno 100x (vlevo) a 500x (vpravo).

Snímek mikrostruktury vzorku LS25-7 (obr. 6.25) také ukazuje silně nerovnoměrně rozmístěná austenitu. Zde je však struktura bez přítomnosti intermetalických fází. Na detailu vpravo jsou vidět množství černých útvarů, pravděpodobně nečistot nebo vměstků. Je zde také znatelně vyšší podíl feritické fáze oproti struktuře vzorku z tavby 4.



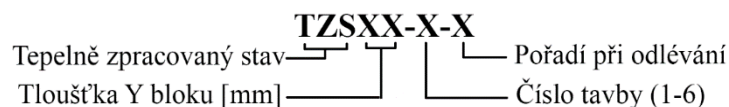
Obr. 6.26 Mikrostruktura vzorku LS25-7, zvětšeno 200x (vlevo) a 400x (vpravo).

Vzhledem k výsledkům tahové zkoušky pro vzorek z tavby 7 byl proveden v rámci VUT zmíněný metalografický rozbor. Mikrostruktura vzorku LS25-7 je vidět na obrázku 6.26. Světlá místa předstávají austenit nepravidelně rozmístěný v tmavším feritu. Austenitická fáze zde jasně převládá (nízký obsah chromu). Na větším přiblížení lze vidět intermetalické fáze téměř všude na hranicích zrn. Protože jsou rozmístěny ve feritu, jedná se nejspíše o sigma fázi (viz kap. 3.4.4). Z důvodu zjištění chemického složení precipitátů byl u tohoto vzorku proveden rozbor chemického složení jednotlivých fází. Výsledky tohoto měření se zabývá kapitola 6.2.3.

Na všech mikrostrukturách vzorků zkoumaných v litém stavu je vyšší podíl feritu než austenitu. V mikrostruktuře vzorku LS25-4 se nachází drobné karbidy na hranicích zrn. U vzorku LS25-7 je podíl feritu nejvyšší a struktura obsahuje značné množství precipitátů. Ostatní struktury jsou bez viditelných intermetalických fází. Nepřítomnost karbidů souvisí s nízkými obsahy uhlíku v ocelích. Na některých snímcích jsou viditelné nečistoty na povrchu vzorku či oxidické vměstky, zřejmě typu Al_2O_3 nebo SiO_2 .

6.2.3 Hodnocení mechanických vlastností a struktury v tepelně zpracovaném stavu

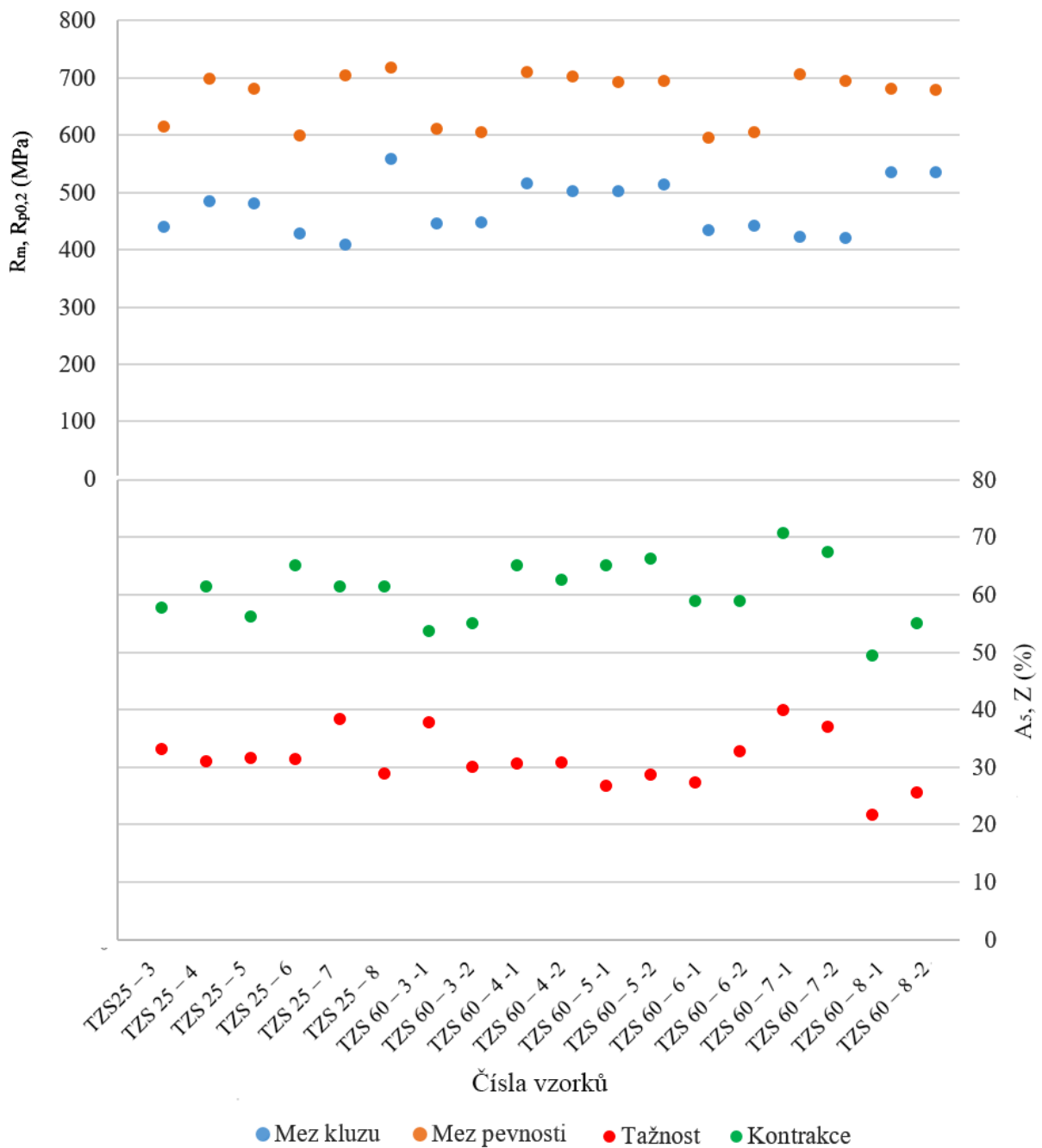
Zkušební Y bloky určené pro tepelné zpracování byly podrobeny rozpouštěcímu žihání na teplotě 1130 °C, kdy doba výdrže byla 5 hodin. Po této prodlevě byly bloky rychle ochlazeny do vodní lázně (pod 50 °C). Stejně jako v předchozím případě byly z bloků vyřezány trámečky a z nich použité zkušební tyče byly podrobeny tahové zkoušce při stejných podmínkách. Přehledový graf všech výsledků zkoušek zobrazuje obr. 6.27 a výsledky jsou dále uvedeny v tab. 6.9. Z každé tavby byla provedena zkouška z jednoho bloku tloušťky 25 mm a dvou zkoušek z bloku tloušťky 60 mm. Tabulka také zobrazuje výsledky hodnocení mikrostruktur vybraných vzorků, které probíhalo stejným způsobem jako pro litý stav. Značení vzorků pro tepelně zpracovaný stav zobrazuje následující schéma:



Tab. 6.9 Výsledky tahové zkoušky a hodnocení mikrostruktury pro stav po tepelném zpracování.

Vzorek	Mez kluzu $R_{p0,2}$ [MPa]	Pevnost R_m [MPa]	Tažnost A_5 [%]	Kontrakce Z [%]	Podíl feritu [%]
TZS25 – 3	441	616	33,2	57,8	52,70±3,14
TZS25 – 4	486	700	31,2	61,6	55,30±1,22
TZS25 – 5	481	682	31,7	56,4	61,40±5,01
TZS25 – 6	429	601	31,5	65,2	60,40±1,69
TZS25 – 7	409	705	38,4	61,6	62,6 ± 5,58
TZS25 – 8	559	718	29,0	61,6	71,8 ± 1,47
TZS60 – 3 -1	446	612	38,0	53,8	
TZS60 – 3 -2	448	607	30,1	55,1	57,50±2,31
TZS60 – 4 -1	516	712	30,7	65,2	60,20±2,61
TZS60 – 4 -2	503	704	30,9	62,8	54,10±1,81
TZS60 – 5 -1	503	693	26,9	65,2	61,00±0,86
TZS60 – 5 -2	514	696	28,8	66,4	62,80±2,98
TZS60 – 6 -1	435	597	27,4	59,0	57,20±6,77
TZS60 – 6 -2	442	607	32,8	59,0	
TZS60 – 7 -1	424	707	40,1	70,8	
TZS 60 – 7 -2	421	696	37,1	67,5	
TZS 60 – 8 -1	537	682	21,8	49,6	
TZS 60 – 8 -2	536	680	25,7	55,1	

Tahová zkouška pro tepelně zpracovaný stav

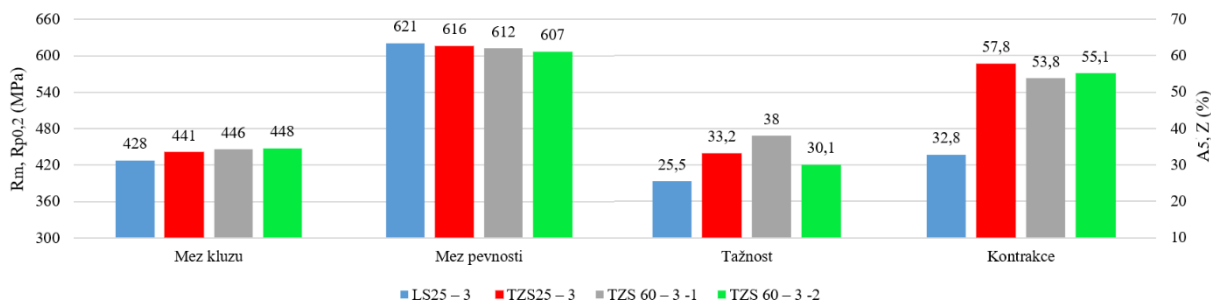


Obr. 6.27 Graf zobrazující výsledky tahové zkoušky pro tepelně zpracovaný stav.

Mechanické vlastnosti po tepelném zpracování se mírně liší od jejich hodnoty v litém stavu. Meze kluzu jsou zhruba od 410 do 560 MPa, přičemž většina hodnot leží v horní polovině intervalu, jsou tedy nepatrně vyšší. Mez pevnosti je v intervalu přibližně 600-710 MPa, což jsou hodnoty srovnatelné s litým stavem. Tažnost je téměř ve všech případech kolem 30 %, někdy dosahuje i ke 40 %, celkově jsou tedy tažnosti významně vyšší než v litém stavu. Také hodnoty kontrakce jsou vyšší, nejčastěji mezi 50 a 60 %. Nejvyšší mez kluzu i pevnosti byly u vzorku z tavby 8, TZS25 – 8, tažnost a kontrakce u tohoto vzorku jsou však nízké kvůli vysokému podílu feritu ve struktuře. U vzorků z Y bloků tloušťky 60 mm je oproti vzorkům z bloků tloušťky 25 mm výrazně vyšší jen mez pevnosti, ostatní vlastnosti jsou srovnatelné.

Srovnání změn mechanických vlastností po tepelném zpracování pro jednotlivé tavby ukazují obrázky 6.28 až 6.33. Vzorek zkoušený v litém stavu je na obrázcích zobrazen modře, vzorek z Y bloku tloušťky 25 mm po TZ červeně. Šedá a zelená barva reprezentují vzorky z Y bloků tloušťky 60 mm po TZ.

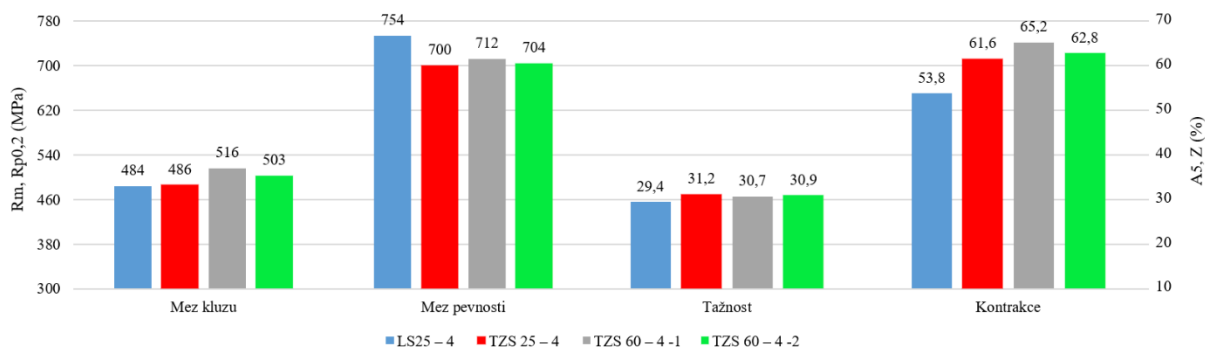
Změna mechanických vlastností před a po TZ vzorků z 3. tavby



Obr. 6.28 Změna mechanických vlastností po TZ vzorků z 3. tavby.

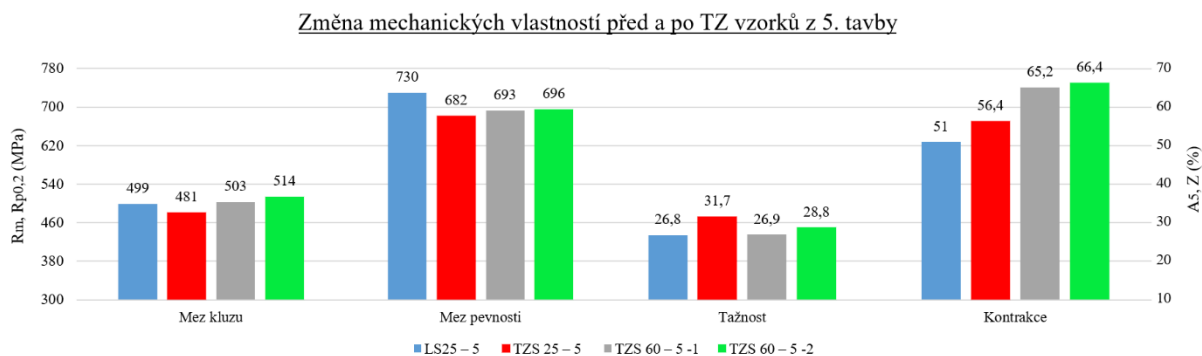
Z obr. 6.28 jsou patrné změny v mechanických vlastnostech mezi litým a tepelně zpracovaným stavem. Po žihání mírně roste mez kluzu (průměrné zvýšení je o 4 %), tažnost je v průměru o 32 % vyšší, kontrakce průměrně až o 69 % a mez pevnosti jsou srovnatelné. U vzorků z Y bloků tloušťky 25 mm došlo vlivem tepelného zpracování k mírnému nárůstu meze kluzu, nárůst je pozorován i u tažnosti a nejzřetelnější je zvýšení hodnoty kontrakce, mez pevnosti je srovnatelná. U vzorků z Y bloků tloušťky 60 mm jsou hodnoty po žihání podobné, vliv tloušťky stěny zde tedy není příliš patrný.

Změna mechanických vlastností před a po TZ vzorků z 4. tavby



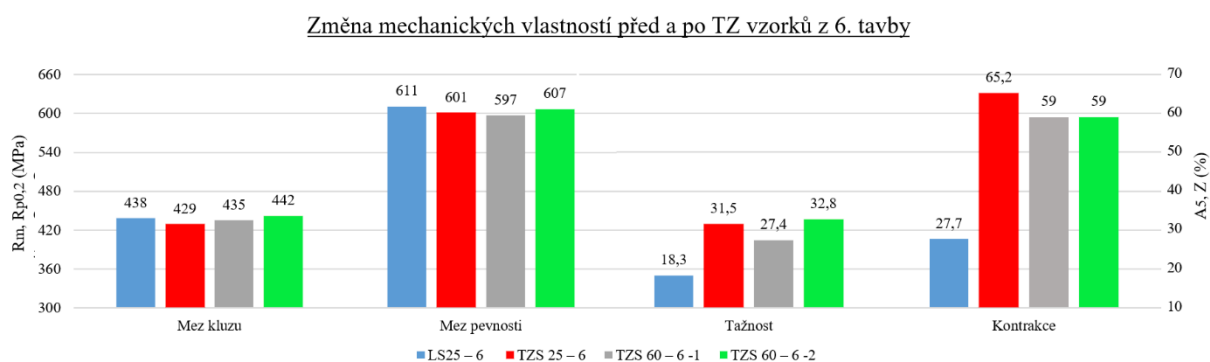
Obr. 6.29 Změna mechanických vlastností po TZ vzorků ze 4. tavby.

U tavby 4 (obr. 6.29) se po tepelném zpracování mez kluzu příliš nemění, mírný nárůst je pozorován u vzorků z Y bloků tloušťky 60 mm. Mez pevnosti se nezávisle na tloušťce stěny Y bloku mírně snížila (průměrně o 6,5 %). Tažnosti jsou po žihání u všech vzorků zcela srovnatelné. Ke nárůstu došlo u kontrakce, jejíž hodnoty jsou po TZ v průměru o 17 % vyšší, tloušťka stěny Y bloku u dané jakosti oceli nemá vliv.



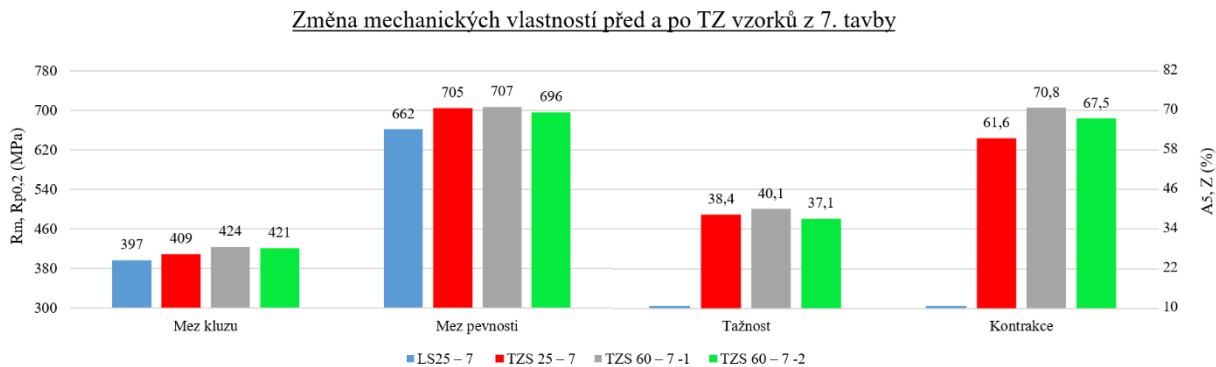
Obr. 6.30 Změna mechanických vlastností po TZ vzorků z 5. tavby.

U vzorků z tavby 5 (obr. 6.30) se mez kluzu mění v závislosti na tloušťce stěny Y bloku. Zatímco u TZS-25-4 mez kluzu mírně klesla, u zbylých vzorků z Y bloků tloušťky 60 mm zůstává nezměněna či mírně vyšší. Mez pevnosti se u všech vzorků po TZ snížila, průměrně o 5%, avšak u Y bloků z tloušťky 60 mm je zaznamenán menší pokles. Tažnosti se po žhání téměř nezměnily, u vzorku z bloku tloušťky 25 mm je však pozorován mírný nárůst. Kontrakce u všech vzorků vzrostla, u vzorků z Y bloků tloušťky 60 mm je tento nárůst zřetelnější.



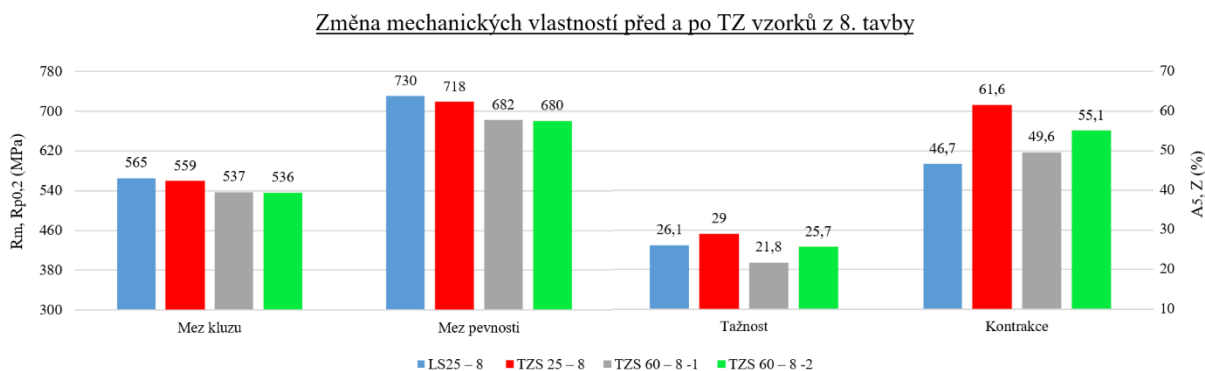
Obr. 6.31 Změna mechanických vlastností po TZ vzorků z 6. tavby.

Mez kluzu u vzorků z tavby 6 se příliš nemění, avšak u vzorku z Y bloku tloušťky 25 mm došlo k mírnému poklesu (o 2 %). Meze pevnosti jsou po TZ u všech vzorků srovnatelné. Nárůst je pozorován u tažnosti, kdy se její hodnoty zvýšily průměrně o 67 % nezávisle na tloušťce stěny Y bloku. U kontrakce je nárůst ještě zřetelnější, u vzorku TZS25-6 je nárůst mírně vyšší, než u vzorků z Y bloků tloušťky 60 mm.



Obr. 6.32 Změna mechanických vlastností po TZ vzorků ze 7. tavby.

Mezi kluzu vzorků 7. tavby (obr. 6.32) se žiháním mírně zvýšila, průměrně o 5,3 %, u vzorku z Y bloku tloušťky 25 mm je nárůst méně zřetelný. Mezi pevnosti se zvýšila průměrně o 6 % a je srovnatelná u všech vzorků po tepelném zpracování. U tažnosti a kontrakce je zřejmý výrazný nárůst tažnosti a kontrakce. Tažnost je u všech vzorků po TZ srovnatelná, kontrakce je mírně vyšší u vzorků z Y bloku tloušťky 60 mm.

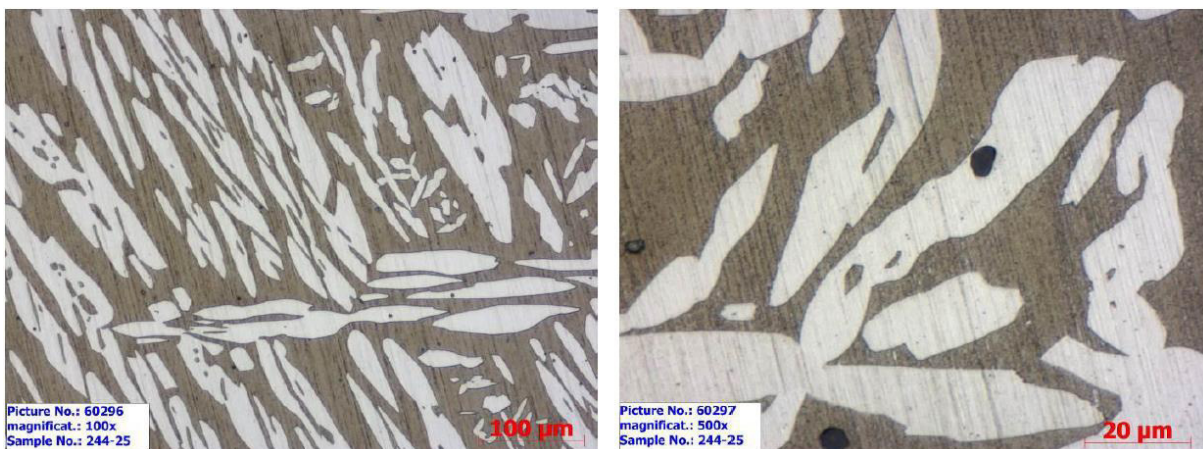


Obr. 6.33 Změna mechanických vlastností po TZ vzorků z 8. tavby.

Mezi kluzu a mezi pevnosti vzorků z tavby 8 (obr. 6.33) se u vzorku TZS25-8 téměř nezměnila, u vzorků z Y bloku tloušťky 60 mm však došlo k mírnému poklesu. Tažnost se mírně zvýšila u vzorků z Y bloku tloušťky 25 mm, u ostatních vzorků je po žihání srovnatelná s litým stavem. Nárůst je pozorován u kontrakce, kde u vzorku z Y bloku tloušťky 25 mm došlo ke zvýšení o téměř 30 %, u vzorků z Y bloku tloušťky 60 mm není nárůst tak zřetelný.

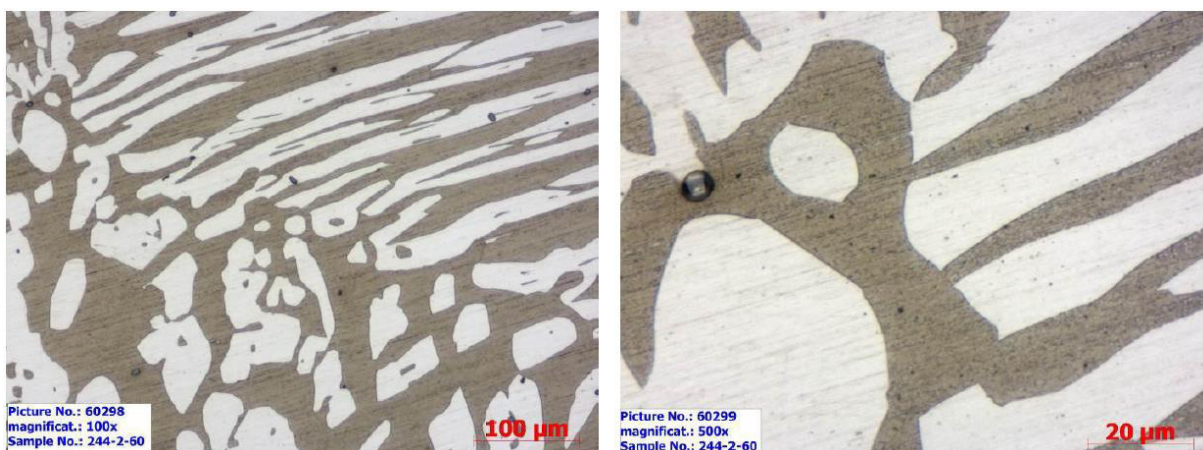
Celkově vzorky zkoumané po tepelném zpracování disponují vyššími plastickými vlastnostmi, což může být spojeno s rozpuštěním potenciálních intermetalických fází či nárůstem podílu austenitické fáze. Nejzřetelnější je tento jev u vzorku z tavby 7, kde došlo k velmi výraznému nárůstu plastických vlastností. U vzorků z různých taveb je vlivem odlišného chemického složení vliv tepelného zpracování rozlišný. Lze pozorovat také odlišné hodnoty mechanických vlastností u vzorků odebraných z Y bloků různých tloušťek vlivem různých rychlostí tuhnutí odlitků.

Podíl feritu ve vzorcích po tepelném zpracování je srovnatelný s podíly feritu v litém stavu, v některých případech je mírně vyšší. Snímky vybraných mikrostruktur vzorků po TZ jsou zobrazeny na obrázcích 6.34 a 6.35. Zbytek snímků je v příloze 4.



Obr. 6.34 Mikrostruktura vzorku TZS25-4, zvětšeno 100x (vlevo) a 500x (vpravo).

Obr. 6.34 zobrazuje mikrostrukturu vzorku ze čtvrté tavby. Jsou zde vidět světlá zrna austenitu vyloučená ve formě desek. Tepelným zpracováním došlo ke zrovnomnění austenitické fáze. Ferit je na snímcích zobrazen tmavší barvou. Na snímcích nejsou patrné intermetalické fáze. Vpravo je detail na oxidické vměšky.



Obr. 6.35 Mikrostruktura vzorku TZS60-4-2, zvětšeno 100x (vlevo) a 500x (vpravo).

Na obr. 6.35 je mikrostruktura vzorku z tavby 4, avšak z Y bloku tloušťky 60 mm. Na snímku vlevo je zřetelná hranice zrn, kde dochází ke změně orientace zrn austenitu. Austenitické zrno je zde také hrubší než u vzorku z Y bloku tloušťky 25 mm.

Celkově došlo po tepelném zpracování ke zrovnomnění struktury. U žádných snímků mikrostruktur nejsou patrné intermetalické fáze na hranicích zrn ani na intragranulárních místech. Některé vzorky obsahují oxidické vměšky či dutiny.

6.2.4 Hodnocení chemického složení fází

Jak bylo zmíněno, byl proveden metalografický rozbor také na odboru slévárenství, ve spolupráci s ústavem materiálového inženýrství. Pro hodnocení fázového složení byl vybrán vzorek ze zkušební tyče LS25 – 7. Důvodem volby byly nízké hodnoty tažnosti a kontrakce u tahové zkoušky (viz. kap. 6.2.2). Vzorek byl vyřezán ze závitové části zmíněné zkušební tyče a byl z něho zhotoven metalografický výbrus.

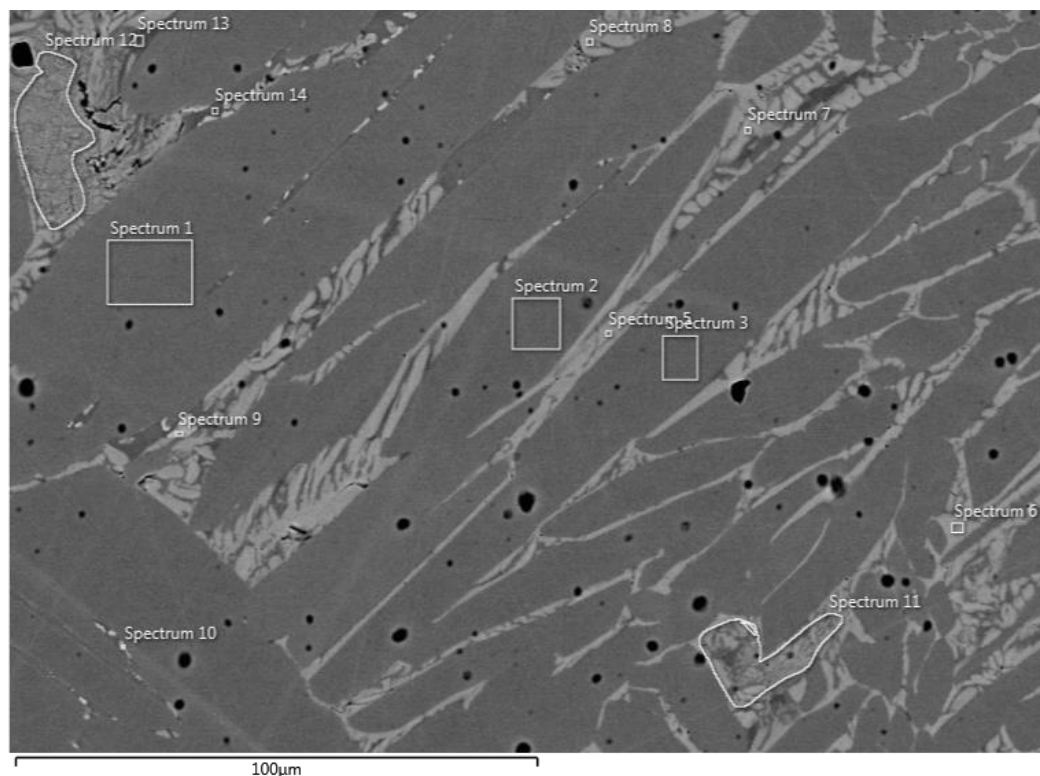
Výroba vzorku na metalografickou analýzu zahrnovala jeho zalisování do dentacrylové pryskyřice na přístroji ECOPRESS 100 od firmy Metcon. Hotové výlisky byly válcového tvaru o průměru 30 mm.

Broušení a leštění zalisovaného vzorku bylo provedeno na poloautomatickém leštícím stroji LaboPol-5 od firmy Struers. Nejprve byl vzorek broušen brusnými kotouči MDPiano (Struers) o zrnitostech 120, 220, 800 a 1200, kdy byla k omývání použita voda. V dalších krocích proběhlo leštění leštícími kotouči za použití monokrystalických diamantových leštících suspenzí od firmy Struers o drsnostech 9, 3 a 1 μm . Přístroje použité při výrobě metalografického vzorku jsou na obr. 6.36.



Obr. 6.36 Přístroje použité na výrobu metalografického výbrusu (vpravo přístroj na lisování, vlevo leštící přístroj).

Měření chemického složení fází proběhlo na skenovacím elektronovém mikroskopu ULTRA PLUS od firmy Zeiss doplněném o elektronově disperzní spektrometr (EDS) X-MAX od firmy Oxford Instruments. Připravený vzorek byl před vlastní analýzou pouhličen kvůli vodivosti. To znemožňuje vyhodnocení obsahů uhlíku. Na obr. 6.37 a 6.38 jsou snímky analyzované struktury s vyznačenými oblastmi měření. Tab. 6.10 pak zobrazuje chemická složení těchto spekter.



Obr. 6.37 Snímek zkoumané struktury s označenými oblastmi měření.

Na obr. 6.37 lze rozpoznat tmavé, protáhlé oblasti austenitu, mezi nimiž je semknutý světlejší ferit. Na hranicích zrn jsou patrné sekundární fáze. Oblasti měření byly voleny s cílem zjistit rozložení jednotlivých prvků ve feritu, austenitu a případných dalších fázích. Černé zaoblené útvary na snímku jsou nečistoty na povrchu vzorku a vměstky.

Tab. 6.10 Chemická složení jednotlivých měřených oblastí (v at. %).

Spektrum (oblast) č.	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	0,64	21,22	1,16	64,70	9,99	2,28
2	0,72	21,24	1,14	64,25	10,32	2,32
3	0,62	21,58	1,11	64,03	10,36	2,30
5	0,88	24,24	1,66	60,13	6,56	6,52
6	0,72	21,08	1,10	64,15	10,49	2,46
7	0,66	21,40	1,15	64,46	9,89	2,44
8	0,68	27,20	0,95	63,03	4,95	3,18
9	0,75	26,91	0,92	61,81	5,05	4,57
10	0,64	21,26	1,13	64,91	9,67	2,38
11	0,76	22,32	1,13	63,61	9,20	2,98
12	0,68	22,36	1,08	64,31	8,80	2,77
13	0,66	21,27	1,13	64,69	9,79	2,46
14	0,75	23,18	1,11	62,88	7,98	4,09

Dle chemických složení naměřených v jednotlivých oblastech lze potvrdit obohacení austenitu niklem (oblasti zvýrazněné v tab. 6.10 oranžově). V těchto oblastech jsou zároveň nižší obsahy molybdenu a chromu. Oproti tomu ferit (oblasti 8 a 9) je obohacen o molybden a chrom, obsah niklu je zde nižší. Zkoumaná oblast 14 má zvýšené obsahy molybdenu i chromu,

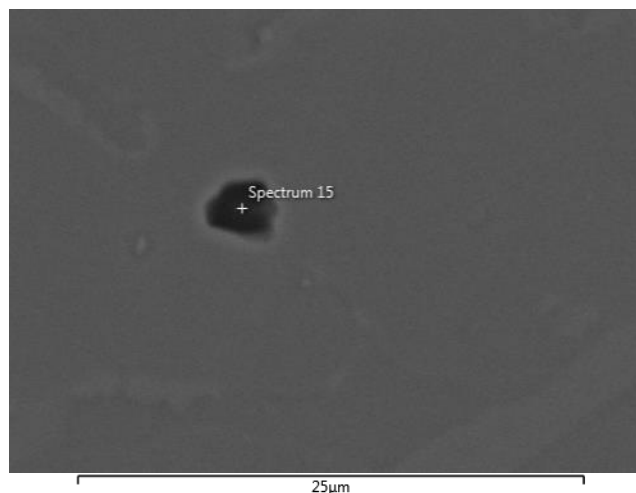
avšak obsah niklu je zde vyšší než ve feritu, proto nelze jednoznačně určit typ fáze. Oblast 5 se dle vysokého obsahu molybdenu jeví jako sigma fáze. Oblasti měření 11 a 12 poukazují dle svých složení na smíšené oblasti feritu a austenitu. Vzhledem k malému zvětšení a velikosti měřených oblastí nelze s jistotou typy fází určit, zpřesnění by mohlo být dosaženo více měřeními při větších zvětšeních.

Tab. 6. 11 Průměrné chemické složení austenitu a feritu (at. %).

Fáze	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Ferit	0,715	27,055	0,935	62,42	5	3,875
Austenit	0,67	21,29	1,13	64,46	10,07	2,38

Z tab. 6.11, ve které jsou uvedeny průměrná chemická složení austenitu a feritu lze vidět, že obsah křemíku je mezi těmito fázemi téměř rovnoměrně rozdělen. Ve feritu je o 6 at. % Cr více než v austenitu. Také obsah molybdenu je téměř dvojnásobně vyšší ve feritu než v austenitu. Austenitická fáze naopak obsahuje mírně vyšší obsah manganu a téměř dvojnásobný obsah niklu oproti feritu.

Ze snímku byl zvětšen a analyzován vměstek zobrazený na obr. 6.38, jehož chemické složení popisuje tab. 6.12.



Obr. 6.38 Snímek struktury se zkoumaným vměstkem.

Tab. 6.12 Chemické složení zkoumaného vměstku (v at. %).

O	Al	S	Cr	Mn	Fe	Ni
51,63	36,47	1,56	2,52	1,40	5,76	0,65

Dle chemického složení z tab. 6.12 vyplývá, že se jedná o komplexní oxidický vměstek typu Al_2O_3 , ve kterém jsou v malé míře obsaženy hlavní přísadové prvky. Vměstky tohoto typu mohou vznikat jako produkt dezoxidace hliníkem. Mezi další typické vměstky duplexních ocelí mohou patřit např. oxidy Cr_2O_3 či SiO_2 .

Analýza chemického složení vzorku potvrzuje teoretické předpoklady (viz kap. 2.2) - obohacení feritu o Cr a Mo a obohacení austenitu o Mn a Ni. Ve zkoumané mikrostruktúře byl dle metalografického hodnocení (viz str. 67) pozorován značný podíl austenitické fáze (73 %) kvůli příliš nízkému obsahu Cr v oceli (20,5 %). Chemická analýza metodou EDAX odhalila v tomto vzorku fázi sigma. Tato skutečnost vysvětluje nízké hodnoty tažnosti a kontrakce u tahové zkoušky provedené u vzorku z tavby 7. Příčinou je vysoký obsah molybdenu (4,6 %) ve struktúře oceli, který podporuje formování precipitátů.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo posouzení vlivu chemického složení a tepelného zpracování na mikrostrukturu, mechanické a technologické vlastnosti dvoufázových austeniticko-feritických korozivzdorných ocelí. Teoretická část práce se zabývá problematikou duplexních austeniticko-feritických ocelí. V úvodní části se pojednává o rozdělení korozivzdorných ocelí, o aplikacích a korozní odolnosti duplexních ocelí. Je zde rozebráno také jejich chemické složení a vliv jednotlivých prvků na jejich mikrostrukturu a vlastnosti. Dále jsou v této části popsány základní a sekundární fáze vznikající v mikrostruktuře duplexních ocelí během tuhnutí a tepelného ovlivnění. Je zde popsán jejich vliv na vlastnosti ocelí a možné postupy, jak redukovat jejich množství ve struktuře. Další kapitola je věnována tepelnému zpracování, jeho parametrům a účinkům na strukturu a vlastnosti duplexních ocelí. Poslední část teoretické rešerše je věnována mechanickým vlastnostem duplexních ocelí.

Z teoretické části diplomové práce vyplynuly výhody a omezení při používání této skupiny korozivzdorných ocelí. Jejich předností jsou výborné hodnoty mechanických vlastností, díky kterým může být dosaženo úspor materiálu. Proto bývají často zaměňovány za austenitické oceli. Tyto vlastnosti jsou kombinovány s vysokou korozní odolností, která umožňuje použití duplexních ocelí v agresivních korozních prostředích. Nevýhodou duplexních ocelí je jejich strukturální nestabilita, kvůli které se jejich použití omezuje pouze do 280 °C. Při výdrži na vysokých teplotách ve struktuře precipitují škodlivé fáze, nejčastěji sigma fáze a karbidy, snižující mechanické a korozní vlastnosti ocelí. Z toho důvodu se u nich provádí rozpouštěcí žíhání s ochlazením do vody, kdy se tyto fáze ve struktuře rozpustí.

Díky zmíněným výhodám jsou duplexní oceli perspektivní skupinou korozivzdorných ocelí, avšak jejich vývoj stále pokračuje a nejsou známy všechny potřebné parametry k jejich bezproblémové výrobě. Z tohoto důvodu se praktická část zabývá technologickými vlastnostmi duplexní oceli ASTM A890 Gr4A, která je perspektivním materiálem pro společnost ŽĎAS, a.s., se kterou probíhala spolupráce při vypracovávání této práce. V rámci této části byly odlity 2 tavby zmíněné značky duplexní oceli. K hodnocení slévárenských vlastností byl použit model tzv. Lukešovy zkoušky, dle kterého se posuzuje dosazovací vzdálenost nálitku, součinitel stahování a volné smrštění slitiny. Posuzován zde byl vliv lící teploty. Výsledky měření byly srovnány se simulací v programu ProCast a pracemi provedenými v rámci VUT se stejným zaměřením.

Pro určení vlivu chemického složení na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti bylo odlito 6 dalších taveb duplexních ocelí. Jejich chemické složení bylo voleno na základě plánovaného experimentu k dosažení odlišných mikrostruktur. Tavby byly odlity do zkušebních Y bloků, ze kterých byly odebrány vzorky na hodnocení mikrostruktury a mechanických vlastností v litém stavu. Mikrostruktura byla hodnocena metalograficky a mechanické vlastnosti tahovou zkouškou. Poté byly zkušební bloky žíhány a bylo provedeno srovnání mikrostruktury a mechanických vlastností ocelí po tepelném zpracování.

Hodnocení technologických vlastností bylo provedeno pomocí zmíněného Lukešova modelu. Lící teploty zkoušek byly v rozmezí 1493-1603 °C. V závislosti na naměřených hodnotách je volné smrštění slitiny ASTM A890 Gr4A průměrně 2 %, kde se s lící teplotou příliš nemění. Vliv lící teploty byl však zpozorován u tvorby staženin. Součinitel stahování oceli je v rozmezí 1,7-2,5 %, kdy s rostoucí lící teplotou klesá. Bylo provedeno také vizuální hodnocení staženin. U téměř všech odlitků vznikla soustředěná primární staženina pod hladinou ztuhlého kovu. Pouze u odlitku s lící teplotou 1603 °C došlo k tvorbě otevřené staženiny. U odlitku s nejnižší lící teplotou (1493 °C) vznikla staženina rozptýlená. Na základě rentgenové zkoušky byla stanovena dosazovací a koncová zóna nálitku. S rostoucí lící teplotou se tyto

vzdálenosti zvyšují. U odlitku s licí teplotou 1542 °C se projevila zateklina, která tyto vlastnosti ovlivnila, proto nebyla zahrnuta do hodnocení. Dosazovací vzdálenost nálitku se pohybuje od 90 do 130 mm, což je 3-4 násobek tloušťky měřené části odlitku. Koncová zóna je v závislosti na licí teplotě 50-195 mm, což je 2,5-11 násobek tloušťky měřené části odlitku. Zjištěné hodnoty technologických vlastností mohou být použity při tvorbě modelového zařízení, konstrukci nálitků a predikci stahování.

Technologické vlastnosti byly dále srovnány s výsledky numerické simulace, která byla v rámci této práce vytvořena. Výsledky stanovené programem ProCast se v případě hodnot objemů staženin v nálitcích a součinitelů stahování ve většině případů téměř shodují s měřením. Program správně určil i typ staženiny, pouze u jednoho odlitku predikoval otevřenou staženinu, což se potvrdilo. Stejně tomu bylo i v případě rozptýlené staženiny. Tvar staženin příliš neodpovídal skutečným staženinám. Důvodem byly parametry programu, zejména přestup tepla, které program používá jako konstanty, avšak v reálných podmínkách se tyto hodnoty mění. Výpočet dosazovacích a koncových zón nálitku programem ProCast byl odlišný od skutečnosti. Možného zpřesnění by se dalo dosáhnout snížením kritéria tvorby staženin. V závislosti na získaných poznacích lze říci, že simulační program je užitečnou pomůckou při predikci tvorby staženin a lze ho používat ke zjištění míst kritických na stahování.

Hodnocení mechanických vlastností a mikrostruktury proběhlo, jak bylo zmíněno, na šesti různých jakostech duplexních ocelí. Podíly feritu ve struktuře v litém stavu odpovídaly hodnotám z Schaefflova diagramu. Podíl feritu se pohyboval od 27 do 62 % a struktury nejevily přítomnost intermetalických fází s výjimkou vzorku z tavby č. 4, kde byly pozorovány drobné karbidy na hranicích zrn. Hodnocení mechanických vlastností bylo provedeno pomocí tahové zkoušky. V závislosti na chemickém složení se mez kluzu pohybovala v hodnotách 400-560 MPa a mez pevnosti v hodnotách 610-750 MPa. Dále byla stanovena tažnost, jejíž hodnota byla průměrně 25 % a kontrakce, dosahující hodnot 30-50 %. U tavby č. 7 byla tažnost a kontrakce na velice nízkých úrovních, proto byla provedena analýza chemického složení jednotlivých fází ve struktuře vzorku z této tavby. Metodou EDAX byla zjištěna přítomnost sigma fáze, jejíž příčinou byl vysoký obsah Mo ve slitině (4,6 %). Zároveň měla zmíněná ocel pouze 27 % feritu ve struktuře kvůli nízkému obsahu chromu (20,5 %). Především přítomnost sigma fáze vedla ke snížení plastických vlastností. Zároveň se u vzorku potvrdily teoretické předpoklady obohacení fází přísadovými prvky. Ferit byl obohacen o Cr a Mo, austenit o Ni a Mn. Odlitá zkušební tělesa byla žíhána na teplotě 1130 °C po dobu 5 hodin, s následným rychlým ochlazením do vody. Po tepelném zpracování byly podíly feritu srovnatelné s litým stavem, došlo však ke zrovnoměrnění austenitického zrna a žádná zkoumaná mikrostruktura neobsahovala precipitáty. Obecně došlo k mírnému zvýšení meze kluzu, mez pevnosti byla srovnatelná s litým stavem. Došlo ke zvýšení tažnosti zhruba o 5 %, zřetelnější nárůst byl u kontrakce, jejíž průměrné hodnoty byly 55 %. Vliv tepelného zpracování na mechanické vlastnosti s ohledem na tloušťku stěny odlitku se u jednotlivých taveb kvůli chemickému složení liší a je v práci popsán. Výsledky této části práce mohou být použity k predikci mechanických vlastností při volbě různých chemických složení duplexních ocelí.

Tato studie splnila zadání práce a bylo dosaženo stanovených cílů. Dosažené výsledky jsou dílčí součástí výzkumného projektu TAČR a budou aplikovány při vývoji technologie výroby těžkých odlitků z duplexních ocelí v podmínkách slévárny ŽDAS, a.s.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] GUNN, R. N. *Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications*. Cambridge: Abington Publishing, 1997, 204 s. ISBN 1-85573-318-8.
- [2] ČÍHAL, V. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Praha: Academia, 1999, 437 s. ISBN 80-200-0671-0.
- [3] ŠENBERGER, J. et al. *Metalurgie oceli na odlitky*. Brno: VUTIUM, 2008, 311 s. ISBN 978-80-214-3632-9.
- [4] ŠENBERGER, J., A. ZÁDĚRA. Výroba legovaných ocelí. *Metalurgie oceli na odlitky* [online]. Brno: VUT FSI v Brně. [cit. 2018-03-15]. Dostupné z: http://ust.fme.vutbr.cz/slevarenstvi/opory/2_10_1.html
- [5] FREMUNT, P., T. PODRÁBSKÝ. *Konstrukční oceli*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 1996, 261 s. ISBN 80-85867-95-8.
- [6] EURO INOX. *Vlastnosti korozivzdorných ocelí* [online]. Lucembursko: Euro Inox, 2002 [cit. 2018-03-15]. ISBN 2-87997-082-2. Dostupné z: http://www.cedinox.es/opencms901/export/sites/cedinox/.galleries/publicaciones-tecnicas/StainlessSteelProperties_CZ.pdf
- [7] ALVAREZ, A. I., S. DEGALLAIX-MOREUIL. *Duplex stainless steels*. Hoboken, NJ: J. Wiley, 2009, 437 s. ISBN 978-1-84821-137-7.
- [8] ČÍHAL, V. *Mezikrystalová koroze ocelí a slitin*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury (SNTL), 1984, 355 s.
- [9] LO, K.H., C.H. SHEK, J.K.L. LAI. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. May 2009, volume 65, issues 4-6, p. 39-104 [cit. 2018-02-17]. ISSN 0927-796X. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X09000461>
- [10] IMO A. *Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels* [online]. Londýn: IMO A, 2014 [cit. 2018-02-01]. ISBN 978-1-907470-00-4. Dostupné z: http://www.imoa.info/download_files/stainless-steel/Duplex_Stainless_Steel_2d_Edition.pdf
- [11] WEBER, L., P.J. UGGOWITZER. Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content. *Materials Science and Engineering: A* [online]. February 1998, volume 242, issues 1-2, p. 22-229 [cit. 2018-02-18]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509397005212>
- [12] TIAN, H. et al. Effect of Mo on interaction between α/γ phases of duplex stainless steel. *Electrochimica Acta* [online]. March 1998, volume 267, p. 255-268 [cit. 2018-02-19]. ISSN 0013-4686. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468618303736>

-
- [13] SAHU, J.K. et al. Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* [online]. May 2009, volume 508, issues 1-2, p. 1-14 [cit. 2018-02-22]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509309000197>
- [14] LORCA-ISERN, N. et al. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. *Materials Characterization* [online]. February 2016, volume 112, p. 20-29 [cit. 2018-02-22]. ISSN 1044-5803. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580315300747>
- [15] VODÁREK, V. *Fyzikální metalurgie modifikovaných (9-12)%Cr ocelí*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2003, 163 s. ISBN 80-248-0329-1.
- [16] LEE, K. M., H. S. CHO, D. CH. CHOI. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. June 1999, volume 285, issues 1-2, p. 156-161 [cit. 2018-02-25]. ISSN 0925-8388. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838899000146>
- [17] BODYCOTE. *Tepelné zpracování: Rozpouštěcí žhání a stárnutí* [online]. 2017 [cit. 2018-04-1]. Dostupné z: <http://www.bodycote.cz/cs-CZ/services/heat-treatment.aspx>
- [18] DE LACERDA, J.C., L.C. CÂNDIDO, L.B. GODEFROID. Effect of volume fraction of phases and precipitates on the mechanical behavior of UNS S31803 duplex stainless steel. *International Journal of Fatigue* [online]. May 2015, volume 74, p. 81-87 [cit. 2018-02-21]. ISSN 0142-1123. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014211231400326>
- [19] MARTINS, M., CASTELETTI, L. Effect of Heat Treatment on the Mechanical Properties of ASTM A 890 Gr6A Super Duplex Stainless Steel. *Journal of ASTM International* [online]. January 2005, volume 2, issue 1, p. 1-14 [cit. 2018-03-21]. ISSN 1546-962X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1520/JAI13037>
- [20] MARTINS, M. et al. Effect of stress relief at 350 °C and 550 °C on the impact properties of duplex stainless steels. *Materials Characterization* [online]. October 2007, volume 58, issue 10, p. 909-916 [cit. 2018-03-20]. ISSN 1044-5803. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580306002695>
- [21] LUKEŠ, R. Nově navrhnuté technologické zkoušky pro korozivzdorné oceli. *Sborník přednášek z 50. slévárenských dnů*. Brno: Česká slévárenská společnost, 2013, s. 6–13. ISBN 978-80-02-02491-0.
- [22] ASTM A890 / A890M – 12. *Standard Specification for Castings, Iron-Chromium-Nickel-Molybdenum Corrosion-Resistant, Duplex (Austenitic/Ferritic) for General Application*. West Conshohocken: ASTM International, 2012
- [23] RUSÍN, Karel. *Teorie slévárenských procesů II*. 3. vyd. Brno: VUT Brno, 1990, 97 s. ISBN 80-214-0152-4.
-

- [24] MYŠKA, Martin. *Vliv chemického složení, lící teploty a použité dezoxidace na technologické vlastnosti austenitických chromniklových ocelí*. Brno: VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017, 62 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.
- [25] NEJEDLÝ, Zdeněk. *Mechanické a technologické vlastnosti duplexních ocelí v závislosti na hodnotě PREN*. Brno: VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014, 75 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Antonín ZÁDĚRA, Ph.D.

SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha 1 Rozřezané nálitkové části technologických zkoušek
- Příloha 2 Rentgenové snímky klínových částí technologických zkoušek
- Příloha 3 Mikrostruktury v litém stavu
- Příloha 4 Mikrostruktury v tepelně zpracovaném stavu