VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

DIFÚZE UHLÍKU A DUSÍKU VE SVAROVÝCH SPOJÍCH ŽÁROPEVNÝCH FERITICKÝCH OCELÍ

DIFFUSION OF CARBON AND NITROGEN IN WELD JOINTS OF FERRITIC CREEP-RESISTANT STEELS

DISERTAČNÍ PRÁCE
PhD THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR
Ing. ZDENĚK HODIS

ŠKOLITEL
SUPERVISOR
doc. RNDr. JIŘÍ SOPOUŠEK, CSc.

ŠKOLITEL SPECIALISTA
SUPERVISOR SPECIALIST
prof. Ing. RUDOLF FORET, CSc.

BRNO 2009

ABSTRAKT

Tato disertační práce obsahuje shrnutí teoretických a experimentálních poznatků z oblasti difúze uhlíku a dusíku v žáropevných feritických ocelích. V úvodu teoretické části práce jsou zpracovány poznatky o chemickém složení, mechanických vlastnostech, svařovacích procesech a tepelném zpracování žáropevných Cr ocelí. Další část práce obsahuje stručné představení metody CALPHAD a obecné poznatky o teorii difúze v multikomponentních systémech. V poslední části jsou zmíněny experimentální metody studia svarových spojů.

Metoda CALPHAD je použita ke studiu heterogenních svarových spojů a žáropevných materiálů P91, P23, OK13.43, 9Cr4Ni a 16 537. Při výpočtech je uvažována lokální a globální fázová rovnováha v ocelích a jejich svarových spojích. Metoda CALPHAD implementovaná v programu DICTRA umožňuje simulovat fázové složení a redistribuci uhlíku a dusíku uvnitř difúzí ovlivněné oblasti heterogenního svarového spoje. Difúzní simulace respektují existenci pásma ztavení, které se vyskytuje u reálných svarových spojů. Redistribuce uhlíku a dusíku vypočtené programem DICTRA jsou porovnány s naměřenými hodnotami zjištěnými metodami EDX, WDX a měřením mikrotvrdosti v heterogenních svarových spojích P91/16 537 a P91/P23. Ze zjištěných poznatků vyplývá, že metoda CALPHAD reprezentuje vhodný nástroj pro studium dané problematiky v oblasti materiálového inženýrství.

KLÍČOVÁ SLOVA

žáropevná feritická ocel, svarový spoj, CALPHAD, fázový diagram, aktivita uhlíku a dusíku, ThermoCalc, DICTRA, mikrotvrdost

ABSTRACT

The theoretical and experimental results of carbon and nitrogen redistributions in ferritic creep-resistant steels are presented in this dissertation thesis. Chemical compositions, mechanical properties, welding processes and heat treatment of creep-resistant steels chromium steels are considered in the theoretical part of this work. The second part of theoretical study is concerned with CALPHAD approach and theory of diffusion in a multi-component system. The last part of theoretical study presents experimental investigations.

The CALPHAD method is applied for an investigation of the heterogeneous welds, for creep-resistant steels P91, P23, P22, OK13.43, 9Cr4Ni and 16 537. This method can be used for the solution of both local and global phase equilibrium problems concerning the base material and weld joint. The CALPHAD approach complemented with appropriate diffusion model given in DICTRA code enabled us to simulate phase and element profile evolutions inside diffusion-affected zone of dissimilar weld joint. The simulations respect an existence of fusion region on the weld interface that is occurred in welds. Results of simulation using the DICTRA software are compared with experimental work, EDX, WDX and microhardness measurement. A good agreement between the simulation and the experimental results is observed. The purpose of experimental part is to achieve the results of carbon and nitrogen redistribution calculations for heterogeneous weld joints (P91/16 537 and P91/P23). The CALPHAD method represents good tool of material engineering.

KEYWORDS

ferritic creep-resistant steel, weld joint, CALPHAD, phase diagram, carbon and nitrogen activity, ThermoCalc, DICTRA, microhardness

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

HODIS, Z. *Difúze uhlíku a dusíku ve svarových spojích žáropevných feritických ocelí.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 88 s. Vedoucí disertační práce doc. RNDr. Jiří Sopoušek, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a na základě uvedených literárních pramenů.

V Brně 11.3. 2009 Zdeněk Hodis

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych tímto poděkovat školiteli doc. RNDr. Jiřímu Sopouškovi, CSc. za odborné vedení a školiteli specialistovi prof. Ing. Rudolfu Foretovi, CSc. za konzultace a cenné připomínky. Děkuji také Ing. Drahomíře Janové za pomoc s experimentální částí práce a všem ostatním, kteří mi byli nápomocni při realizaci mé disertační práce.

OBSAH

1 ÚVOD 1
2 ŽÁROPEVNÉ OCELI 3
2.1 Rozdělení a použití žáropevných ocelí 3
2.2 Feritické žáropevné oceli 6
2.2.1 Nelegované a nízkolegované žáropevné oceli 7
2.2.2 Vysokolegované žáropevné oceli 9
2.3 Austenitické žáropevné oceli a superslitiny na bázi Ni 12
3 SVAROVÉ SPOJE ŽÁROPEVNÝCH OCELÍ 14
3.1 Metody svařování žáropevných ocelí 14
3.2 Svarové spoje žáropevných ocelí 16
3.3 Přídavné materiály a elektrody 18
3.4 Tepelné zpracování svarových spojů 19
3.5 Degradace a vady svarových spojů 20
4 TERMODYNAMIKA ŽÁROPEVNÝCH OCELÍ -VÍCESLOŽKOVÉ SOUSTAVY 23
4.1 Fázové rovnováhy v žáropevných ocelích 23
4.1.1 Výpočet a predikce fázových rovnovah 23
4.1.2 Fázové diagramy 27
4.1.3 Metoda CALPHAD 29
4.2 Difúze ve vícesložkových soustavách 29
4.2.1 Difúzní koeficienty a atomární mobility 30
4.2.2 Kinetika fázových transformací 32
5 EXPERIMENTÁLNÍ STUDIUM SVAROVÝCH SPOJŮ 34
5.1 Lokální elektronová mikroanalýza 35
5.2 Měření tvrdosti a mikrotvrdosti 36
6 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE 37
7 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL 38
7.1 Základní materiály a jejich chemické složení 38
7.2 Příprava vzorků 39

8 POUŽITÉ METODY 41
8.1 Experimentální metody 41
8.2 Software a databáze 41
8.3 Fázové diagramy a aktivity uhlíku a dusíku v ocelích 42
8.4 Simulace redistribuce uhlíku a dusíku v reálném svarovém spoji 42
9 HETEROGENNÍ SVAROVÉ SPOJE OCELÍ P91 A 16 537 44
9.1 Fázové diagramy a aktivity uhlíku a dusíku v ocelích 45
9.2 Svarové rozhraní ocelí 9Cr4Ni a OK13.43 47
9.3 Svarové rozhraní ocelí P91 a P23 51
9.4 Svarové rozhraní ocelí OK13.43 a 16 537 55
10 SVAROVÉ SPOJE OCELÍ P91 A P22 58
10.1 Fázové diagramy a aktivity uhlíku a dusíku v ocelích 59
10.2 Svarový spoj po žíhání 525 °C/8 690 h 60
10.3 Svarový spoj po žíhání 550 °C/11 190 h 63
10.4 Svarový spoj po žíhání 600 °C/15 875 h 66
11 DISKUSE VÝSLEDKŮ 69
11.1 Heterogenní svarové spoje základních materiálů P91 a 16 537 (vzorky S1 a S2) 69
11.2 Svarové spoje základních materiálů P91/P22 (vzorky C1, C2 a C3) 72
12 ZÁVĚR 76
13 LITERATURA 79

1 ÚVOD

Energetické strojírenství je úzce spojené s výrobou elektřiny, tepla a plynu a svým významem se řadí mezi strategická odvětví průmyslu. Globálně nejrozšířenějším zdrojem elektrické energie jsou tepelné elektrárny spalující uhlí. Přestože se v současné době klade důraz na alternativní a obnovitelné zdroje, vzhledem k dostupným zásobám uhlí se nepředpokládá, v blízkém časovém horizontu, významnější změna v produkci této energie [1], [2], [3].

Další podstatné posílení pozic energetiky lze očekávat v nepříliš vzdálené budoucnosti. Předpokládá se, že s dalším průmyslovým rozvojem ekonomik Číny, Indie a jihovýchodní Asie poptávka po elektrické energii ještě vzroste. Podle posledních studií [3] nejlidnatější stát světa Čína uvádí nárůst kapacity elektráren z 319 320 MW v roce 2000 na 960 000 MW v roce 2020. Dominantní postavení si i nadále zachovají uhelné elektrárny s více než 50 % pokrytím, ale s postupným mírným poklesem a hydroelektrárny s asi 25 % pokrytím celkové kapacity výroby elektrické energie. Také se očekává nárůst kapacity jaderných elektráren z 0,7 % zastoupení v roce 2000 na 7,5 % v roce 2020.

Situace v Evropě a Japonsku je oproti rozvíjejícím se ekonomikám asijských zemí posunuta spíše do pozice obnovy a náhrady již zastaralých elektrárenských bloků. Evropská komise ve svých projektech počítá s výrazným omezováním emisí CO_2 a dalších zplodin, což vyvolává poptávku po vyšších účinnostech zařízení a s tím spojenými konstrukčními změnami. Tato snaha o dosažení co nejvyšších účinností a provozních parametrů s sebou nese i poptávku po moderních typech materiálů a technologií. V současnosti je hlavním cílem zavedení nových technologických provozů; provozů s tzv. ultra-super kritickými parametry páry (USC) [3], [4].

Výzkum nových žáropevných matriálů, které by byly schopny splňovat tyto požadavky, zašťiťují projekty jako COST 536 (CO-operation on the Field of Science and Technology), AD700, COMTES 700 (Component Test Facility) v Evropě nebo NIMS (National Institute for Materials Science) v Japonsku [5], [6], [8]. Jedná se o významné projekty zahrnující v sobě oblasti vývoje, návrhu a experimentálního studia pokročilých žáropevných materiálů. Na oblast moderních materiálů navazují technologie jejich spojování, především svařování a s ním související požadavky na kvalitu a strukturní stálost svarových spojů [1].

S rozvojem výpočetní techniky a růstu výpočetního výkonu se ve stále větším měřítku začínají prosazovat další nástroje umožňující zefektivnit a usnadnit vývoj nových materiálů a jejich spojů. Jedním z těchto nástrojů je metoda CALPHAD (Calculation of Phase

Diagrams), implementovaná do simulačních programů ThermoCalc a DICTRA [9]. CALPHAD se jeví jako jedna z cest, jak doplnit experimentální zkoušky o vhodný predikční nástroj, či naopak porovnávat experimentální data s matematicko-fyzikálními modely a tyto modely dále prohlubovat. Program DICTRA ve spojení s optimalizovanými databázemi umožňuje simulovat probíhající termodynamické děje v ocelích za předem definovaných podmínek - teploty, tlaku a chemického složení. S využitím kinetiky difúzně řízených transformací lze poměrně úspěšně predikovat např. redistribuci intersticiálních prvků (C, N), nebo fázové složení modelových svarových spojů [10], [11], [12]. Z četných havárií [1] je známo, že výrazná redistribuce uhlíku má nepříznivý dopad na strukturní stabilitu svarových spojů. Experimentální poznatky jednoznačně svědčí o tom, že oceli s vyšší úrovní mikrostrukturní stability dosahují vyšší úrovně žáropevných vlastností [2].

S rozvojem simulačních nástrojů je tedy dalším krokem přibližování těchto difúzních modelů reálným svarovým spojům a jejich požadavkům na strukturní stabilitu. Většina experimentálních měření je časově, ale i finančně náročná. Vyžaduje často drahé vybavení a kvalifikovanou obsluhu. Naproti tomu jsou simulace levnější a podstatně rychlejší. Simulace umožňují hledat nové cesty, ověřovat a modifikovat výsledky, ale především zefektivnit práci při návrhu moderních energetických zařízení a tím přispět k jejich provozní spolehlivosti a životnosti.

2 ŽÁROPEVNÉ OCELI

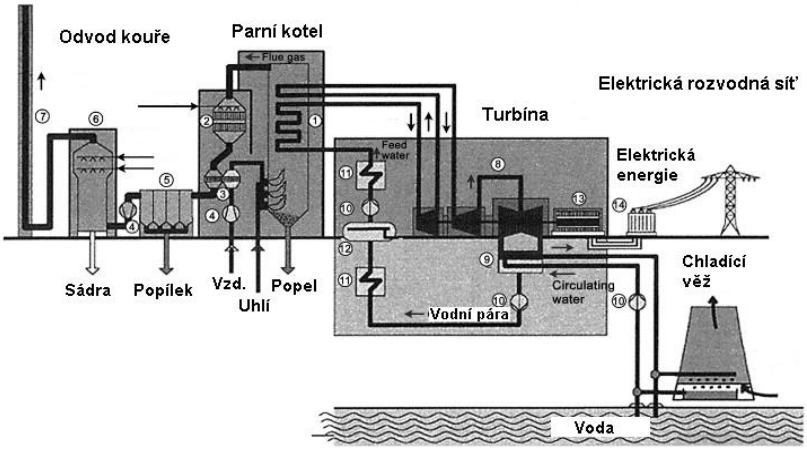
Primárními požadavky na žáropevné oceli jsou odolnost proti creepu a korozní odolnost, tedy odolnost vůči oxidaci v prostředí vodní páry nebo vůči spalinám. Creep můžeme definovat jako časově závislou plastickou deformaci při konstantní teplotě a napětí, přičemž creep má význam pouze pro homologické teploty vyšší než 0,3 (terciální creep pro homologické teploty nad 0,4) [13]. Mechanizmus korozní nebo také oxidační odolnosti vychází z přítomnosti legujících prvků např. Cr, Ni,.., které mají vyšší afinitu ke kyslíku než železo a tvoří na povrchu součásti ochrannou vrstvu. Tato souvislá pasivační vrstva brání další oxidaci a podstatně zpomaluje korozní pochody [14].

2.1 Rozdělení a použití žáropevných ocelí

Žáropevné oceli lze podle chemického složení rozdělit do těchto skupin:

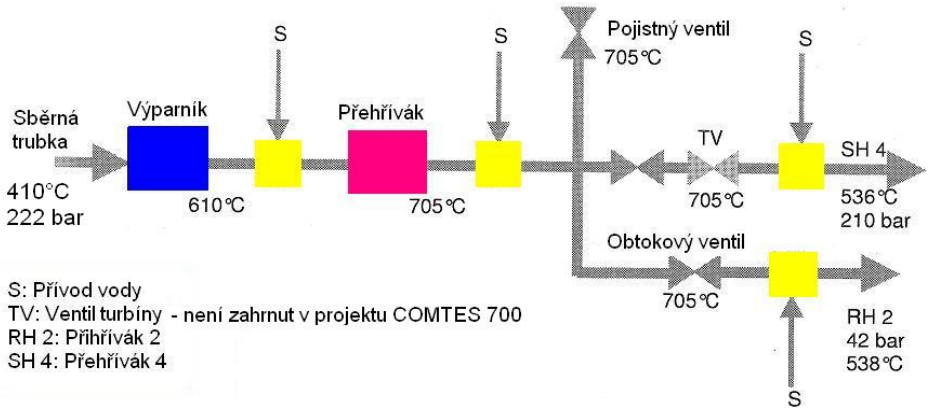
- nelegované (uhlíkové) oceli (do 480 °C);
- nízkolegované oceli (do 590 °C);
- vysokolegované chromové (600-650 °C);
- austenitické nevytvrditelné oceli (do 700 °C);
- austenitické vytvrditelné oceli (do 750 °C).

Oblast použitelnosti jednotlivých typů žáropevných ocelí je limitována především rozsahem pracovních teplot. Zatímco nelegované a nízkolegované oceli jsou použitelné max. do 590 °C, austenitické oceli se používají až do teplot 750 °C [14].



Obr. 2.1 Schéma uhelné elektrárny [15].

Významné uplatnění mají žáropevné oceli hlavně v energetickém průmyslu, především při výrobě elektrické energie. Schématické znázornění uhelné elektrárny s popisem nejdůležitějších částí je na obr. 2.1 [15]. Podstatou výroby elektrické energie v uhelné elektrárně je spalování fosilních paliv (uhlí). Princip je založen na přeměně tepelné energie na energii elektrickou. Teplo se využívá k ohřevu vodní páry a vzniklá pára k pohonu parní turbíny připojené k elektrickému generátoru a rozvodné síti. Moderní elektrárny svojí konstrukcí směřují k co nejvyšší účinnosti. Cestou jak tohoto cíle dosáhnout, je minimalizovat odpadní teplo, zplodiny a zvýšit provozní výkon [16].



Obr. 2.2 Schéma tepelně zatěžovaných částí rozvodu páry dle projektu COMTES 700 [6].

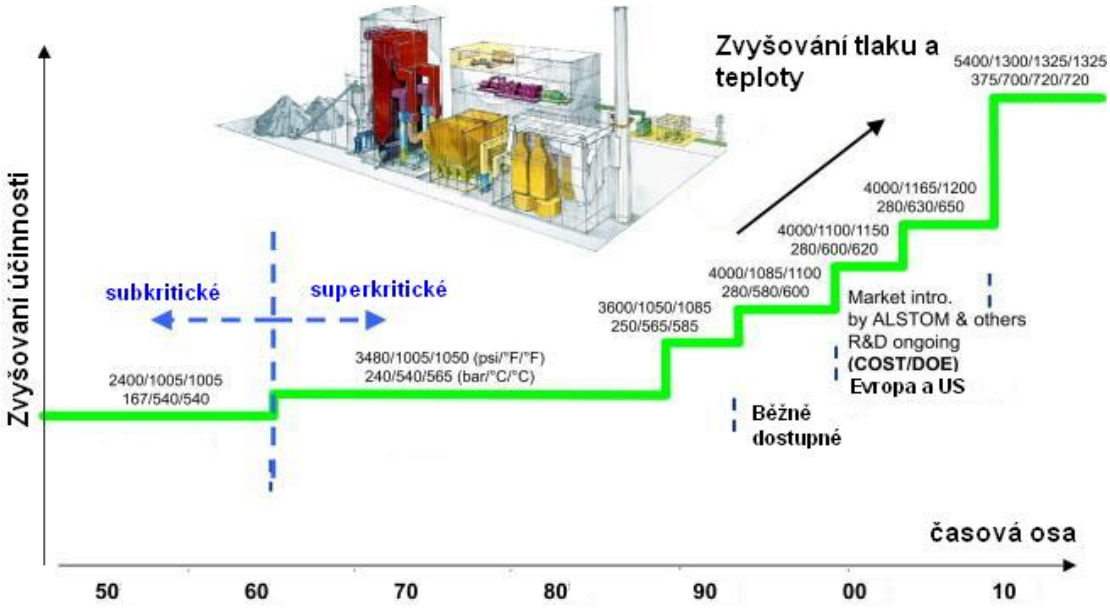
Z konstrukčního hlediska jsou pro elektrárny a energetická zařízení stěžejní tepelné uzly a rozvody páry. Příkladem takového tepelně exponovaného rozvodu je část parního rozvodu k turbíně na obr. 2.2. V rámci projektu COMTES 700 se předpokládá materiálové zabezpečení jednotlivých částí rozvodu (výparník, potrubí, ap.) uvedené v tab. 2.1 [6].

Tab. 2.1 Volba materiálu energetického rozvodu dle projektu COMTES 700 [6].

	Teplota [°C]	Materiál
Výparník	410-610	T25, HCM12, Alloy617
Přehřívák	580-705	DMV310N, HR3C,Alloy740
Sběrné trubky, potrubí	410-705	13CrMo44, P91, P92, Alloy617
Ventily	705	Alloy625

Současným trendem při návrhu energetických uzlů je zvyšování teplot a tlaků vodní páry, přičemž toto tempo se od 60-tých let 20. století neustále zvyšuje (obr. 2.3) [7]. Pozitivní na tomto trendu je, že s nárůstem účinnosti souvisí snižování emisí CO_2, SO_2, NO_x, přičemž

jedním z prostředků k dosažení těchto cílů jsou i nové typy žáropevných materiálů [5], [7], [8], [17].



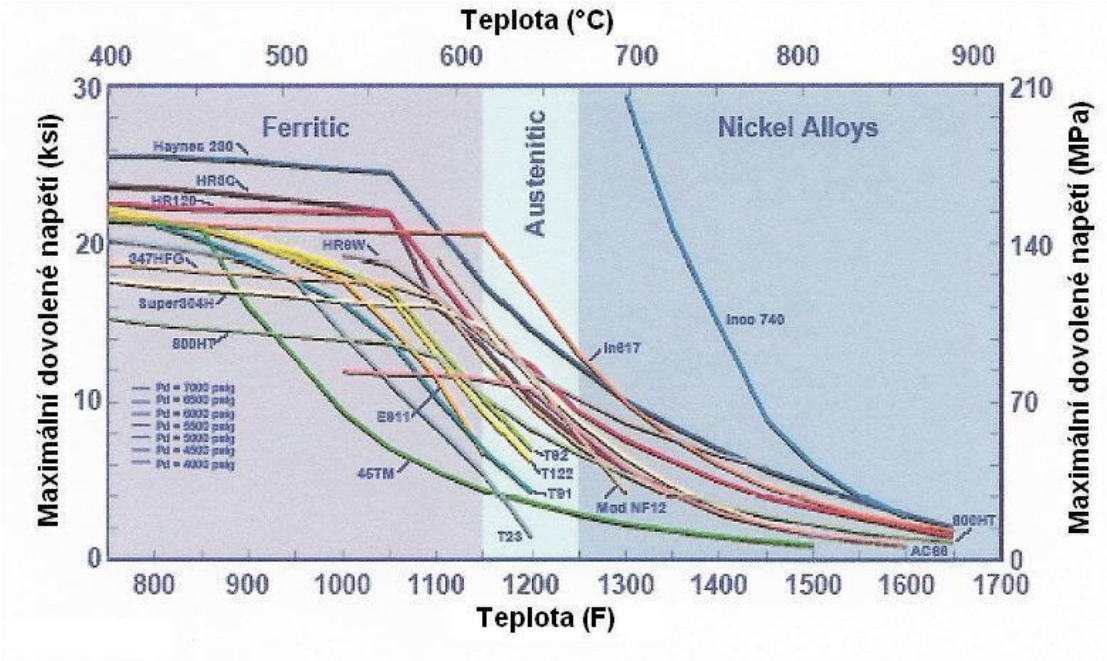
Obr. 2.3 Trendy zvyšování provozních tlaků a teplot vodní páry [7].

Zvyšováním provozních parametrů (teploty a tlaku páry) roste celková účinnost zařízení. Moderní energetická zařízení pracují s parametry páry 30 MPa, 566 °C a celkovou účinností 45 %, viz. tab 2.2. Jak je z hodnot patrné, zařízení s USC parametry umožňuje lepší využití surovin a tím i ekologicky šetrnější a úspornější provoz [18].

Tab. 2.2 Celková účinnost energetického zařízení ve vztahu k parametrům páry [18].

	Parametry páry [MPa, °C]	Celková účinnost [%]
Subcritical	17 MPa, 538 °C	37-38
Supercritical	24 MPa, 538 °C	40-41
Ultra-supercritical (USC)	30 MPa, 566 °C	44-45

Žáropevné slitiny se z hlediska struktury a chemického složení dělí na tři základní skupiny feritické a austenitické oceli a Ni-slitiny. Každá z těchto skupin je z hlediska použitelnosti vhodná pro jiný rozsah provozních teplot a tlaků, viz. obr. 2.4 [18], [19], [20].



Obr. 2.4 Přehled žáropevných slitin a jejich použitelnost za vysokých teplot [18].

2.2 Feritické žáropevné oceli

Základní skupinou žáropevných materiálů jsou feritické oceli. Jedná se o běžně používané oceli zahrnují celou škálu materiálů počínaje nelegovanými a konče vysokolegovanými ocelemi. Jejich interval použitelnosti je při konstrukci energetických zařízení s teplotou nepřesahující 590 °C u nízkolegovaných a 620 °C u vysokolegovaných ocelí. Použitím feritických ocelí za vyšších provozních teplot vzrůstá neúměrně opal, klesá mez kluzu a vzrůstá nebezpečí vzniku trhlin [14], [21]. Primárními požadavky kladenými na tyto materiály jsou dobrá svařitelnost, zachování výborných creepových vlastností a strukturní stability během celé doby životnosti.

Dobrých creepových vlastností a vysoké meze pevnosti při tečení se dosahuje optimálním legováním prvky, které zpevňují tuhý roztok (W, Mo), vytvářejí jemně dispergované fáze - karbidy, nitridy (Mo, W, V, Ti, Nb) a příznivě ovlivňují vlastnosti hranic zrn (např. B).

Nejvýznamnější skupinou feritických žáropevných ocelí jsou oceli vysokolegované, především 9-12% chromové oceli, které se doposud používaly do teplot 620 °C. Při těchto teplotách se kromě žáropevnosti uplatňuje i korozivzdornost v prostředí vodní páry.

Vývoj nových typů feritických žáropevných materiálů je v současné době zahrnut pod projekty jako např. COST 536 v Evropě a NIMS v Japonsku [8]. Cílem projektů je vývoj nových modifikovaných 9-12% Cr ocelí schopných pracovat za teplot 650 °C a tlaku páry 35 MPa.

2.2.1 Nelegované a nízkolegované žáropevné oceli

V moderních zařízeních jsou tyto materiály použitelné pro teploty do 480 °C u nelegovaných ocelí a do 590 °C u nízkolegovaných ocelí. Nelegované oceli jsou často mikrolegovány vanadem nebo niobem. Žáropevnosti se dosahuje precipitačním zpevněním fázemi V(C, N) a Nb(C, N). Z české provenience se jedná např. o kotlové oceli tř.12 (VN 12 025). Oceli jsou vhodné pro nižší provozní teploty, přesto lze jejich optimálním nasazením dosáhnout výrazného ekonomického efektu [14], [22].

Pro energetický průmysl jsou mnohem zajímavější nízkolegované oceli, které lze používat při podstatně vyšších teplotách (až 590 °C). U nízkolegovaných ocelí donedávna používaných v ČR se jednalo téměř výhradně o CrMoV oceli se složením 0,5 hm.% Cr, 0,5 hm.% Mo, 0,25 hm.% V. Obsah uhlíku je do 0,2 hm.% s ohledem na svařitelnost a podmínky svařování, např. pro svařování bez předehřevu. U běžných typů ocelí se mez pevnosti při tečení pohybovala okolo $R_{mT}/10^5/550$ °C ~80 MPa [19].

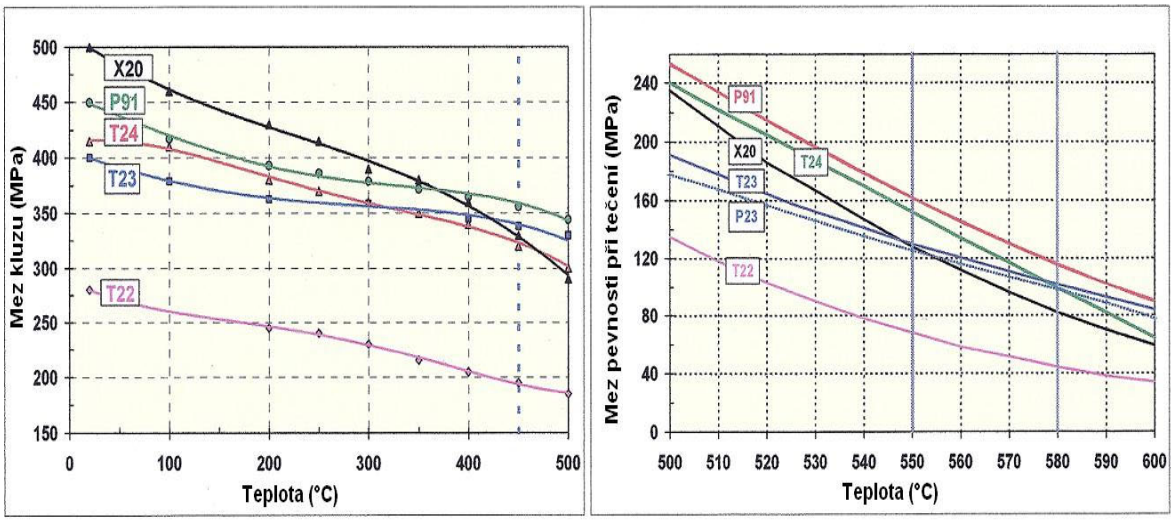
Naproti tomu v Evropě byly upřednostňovány spíše CrMo oceli na bázi 2,25 hm.% Cr, 1 hm.% Mo např. ocel T22 (10CrMo9-10).

Tyto již zastaralé typy ocelí jsou v současnosti nahrazovány CrMoV ocelemi T23 (HCM2S) a T24 (7CrMoVTi10-10) s optimalizovaným obsahem legujících prvků - W, Ti, Nb, N a B a lepší žáropevností. Chemické složení vybraných nízkolegovaných žáropevných ocelí a meze pevnosti při tečení pro teploty 550 °C a 580 °C jsou uvedeny v tab. 2.3 [25].

Tab. 2.3 Chemické složení nízkolegovaných ocelí a $R_{mT}/10^5/550$ °C (580 °C) [25].

Ocel	Obsah prvků v hm.%										
	C	Cr	Mo	V	W	Ti	Nb	B	N	$R_{mT}/10^5/$ 550 °C [MPa]	$R_{mT}/10^5/$ 580 °C [MPa]
T22	max. 0,15	1,9-2,6	0,9-1,2	-	-	-	-	-	-	68	44
T23	0,04-0,10	1,9-2,6	0,05-0,30	0,20-0,30	1,45-1,75	-	0,02-0,08	0,005	max. 0,03	126	98
T24	0,05-0,10	2,2-2,6	0,90-1,10	0,20-0,30	-	0,05-0,10	-	0,0015-0,007	max. 0,01	152	99

Na obr. 2.5 je příklad závislosti meze kluzu na teplotě u některých vybraných ocelí. V rozmezí teplot 450~590 °C se nízkolegované oceli vyznačují dobrou oxidační odolností [14] a jsou i vhodnou náhradou za dražší 9-12% Cr oceli [25].



Obr. 2.5 Srovnání pevnostních charakteristik žáropevných feritických ocelí [20].

Základním tepelným zpracováním většiny nízkolegovaných ocelí je zušlechťování. Kalí se do oleje nebo do vody z teplot 1050 °C, s následným popouštěním na teplotě 750 °C. Důvodem k popouštění za takto vysokých teplot je dosažení požadovaných vlastností a strukturní stability. Optimální strukturou nízkolegovaných žáropevných ocelí po zakalení je horní bainit. Jeho dalším tepelným zpracováním, popouštěním na vzduchu, lze dosáhnout velmi dobrých žáropevných vlastností [14].

Výsledná struktura po popuštění je tedy bainitická nebo smíšená feriticko-bainitická s podílem jemně dispergovaných částic minoritních fází. Minoritní fáze vyskytující se v těchto typech ocelí v závislosti na chemickém složení, teplotách a časech žíhání jsou M_3C (cementit), MX (nestechiometrický karbonitrid bohatý na vanad zahrnující i karbid V_4C_3), $M_{23}C_6$ a M_7C_3 (karbidy chrómu), M_6C (karbid bohatý molybdenem) a M_2X (karbonitrid vanadu a chrómu) [11], [27], [28]. Z hlediska žáropevnosti je nejvýznamnějším prvkem vanad a jeho karbidy a nitridy. V ocelích s vysokým obsahem této legury je nutno snížit obsah manganu, neboť s vyšším obsahem Mn karbidy V_4C_3 hrubnou a klesá žáropevnost. Také se nedoporučuje výrazně zvyšovat obsah Mo, který podporuje precipitaci M_6C a tím zhoršuje creepovou pevnost [27].

2.2.2 Vysokolegované žáropevné oceli

Nejvýznamnější skupinou žáropevných ocelí ve skupině vysokolegovaných feritických ocelí jsou modifikované 9-12%Cr oceli. Jejich hlavní výhodou oproti nízkolegovaným ocelím je posun žáropevnosti až k hranici 600-650 °C a dobrá korozní odolnost v prostředí vodní páry [21], [30]. Základním představitelem této skupiny ocelí je 9Cr1MoVNbN ocel. U skupiny 9-12% Cr probíhá již od počátku 70-tých let intenzivní výzkum na poli optimalizace obsahu C, N, Mo, V, Nb a dalších legujících prvků jako Co, W, B. Podle některých autorů tato optimalizace stále ještě není uzavřena a vhodnou úpravou obsahu N, B lze dosáhnout dalšího zlepšení creepových vlastností těchto ocelí, např. přidáním bóru, který příznivě ovlivňuje stabilitu $M_{23}C_6$ [20], [33], [34]. Optimální obsah Mo a W v oceli se podle Foldyny vyjadřuje pomocí tzv. molybdenového ekvivalentu [22], [23]:

$$Mo_{eq} = Mo + W \,, \qquad (2.1)$$

kde Mo a W jsou obsahy molybdenu a wolframu v hm.%. U nízkolegovaných ocelí CrMo nebo CrMoV je optimální hodnota Mo_{eq} okolo 0,5 hm.% a u feritických ocelí asi 1 hm.% [18]. Vyšší hodnoty vedou k tzv. přelegování, které způsobuje vznik hrubých částic Lavesovy fáze Fe_2Mo nebo karbidů M_6C. U ocelí P92, E911 s vysokými obsahy Mo, W byla Lavesova fáze identifikována ve struktuře ocelí po žíhání 625 °C/1000 h [24].

Tab. 2.4 Vývojové etapy feritických žáropevných ocelí [18].

Etapa	Období	Modifikace chemického složení	$R_{mT}/10^5/600°C$ [MPa]	Materiály	Max. prov. tepl. [°C]
I.	1960-70	Přísada Mo, Nb,V do 12Cr a 9CrMo ocelí	60	EM12,HCM9M F9, HT91	565
II.	1970-85	Optimalizace C, Nb a V	100	HCM12, P/T91	593
III.	1985-95	Částečné nahrazení Mo wolframem	140	P92, HCM12A, E911	620
IV.	současnost	Zvyšování obsahu W s přísadou Co	180	NF12, SAVE12	650

Z chronologického hlediska lze modifikace 9-12% Cr žáropevných ocelí shrnout do čtyř vývojových etap (viz. tab. 2.4). Jak je z jednotlivých etap patrné, postupné zlepšování creepových vlastností, optimalizací obsahu vhodných legujících prvků, vedlo k posunu meze pevnosti při tečení až na $R_{mT}/10^5/600$ °C = 180 MPa, a to při současném zachování dobré odolnosti vůči oxidaci v prostředí vodní páry [18].

Chemické složení vybraných 9-12% Cr ocelí používaných při konstrukci energetických zařízení je uvedeno v tab. 2.5.

Tab. 2.5 Chemické složení vysokolegovaných žáropevných o celí [18], [31].

Ocel	Obsah prvků v hm.%										
	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	Co	V	Nb	N	Ost.
HCM9M	0,07	0,3	0,45	9,0	2,0	-	-	-	-	-	-
P/T91	0,10	0,4	0,45	9,0	1,0	-	-	0,20	0,08	0,05	-
P/T92 (NF616)	0,07	0,03	0,45	9,0	0,5	1,8	-	0,20	0,05	0,06	0,004 B
EM12	0,10	0,4	0,10	9,0	2,0	-	-	0,30	0,40	-	-
JT91	0,20	0,4	0,60	12,0	1,0	-	-	0,25	-	-	0,5Ni
HCM12	0,10	0,3	0,55	12,0	1,0	1,0	-	0,25	0,05	0,03	-
T122 (HCM12A	0,13	0,31	0,6	11	0,35	1,9		0,22	0,06	0,06	0,9Cu 0,001 Al
NF12	0,08	0,2	0,50	11,0	0,2	2,6	2,5	0,2	0,07	0,05	0,004 B
SAVE12	0,10	0,3	0,20	11,0	0	3,0	3,0	0,20	0,07	0,04	0,07 Ta

Základním tepelným zpracováním 9-12% Cr ocelí je normalizační žíhání nebo kalení s popouštěním. Teplota austenitizace se volí tak, aby došlo k rozpuštění karbidů, nitridů či karbonitridů bez výrazného zhrubnutí austenitického zrna, a aby se zamezilo tvorbě delta feritu. Teplota austenitizace se pohybuje okolo 1040-1100 °C a následným ochlazením na vzduchu se dosáhne martenzitické struktury. Při tepelném zpracování je třeba dbát na to, aby teplota austenitizace nepřekročila 1100 °C, neboť se pak neúměrně zvyšuje obsah delta feritu,

který je ve struktuře nežádoucí [32]. Vysoký obsah legujících prvků (hlavně Cr) má kromě příznivého vlivu na korozní odolnost, vliv i na vysokou prokalitelnost na vzduchu.

Popouštění probíhá na teplotách asi 750 °C. Snahou je dosáhnout co nejlepší strukturní stability vyloučením karbidů a karbonitridů. V závislosti na chemickém složení, tepelném zpracování a provozních podmínkách (500-600 °C), se ve struktuře 9-12% Cr ocelí mohou vyskytovat tyto typy fází: $M_{23}C_6$, MX, M_2X, Lavesova fáze, M_6X, Z-fáze [4], [11], [19], [32], [33], [34], [35]. Výskyt Lavesovy fáze a Z-fáze je však pravděpodobný až po dlouhé teplotní expozici [36], [37].

U dislokačního mechanizmu creepu (při precipitačním zpevnění) je pro zajištění dobrých creepových vlastností žáropevných ocelí rozhodující vzájemná vzdálenost částic sekundárních fází. U CrMoV žáropevných ocelí je to vzdálenost částic fáze MX (VC, VN). Tuto vzdálenost částic lze vyjádřit vztahem [38]:

$$L = \frac{1}{2}(N_V \cdot d)^{-\frac{1}{2}} - d\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad (2.2)$$

kde N_V je počet částic MX v jednotce objemu a d je jejich střední velikost. Mechanizmus zpevnění 9-12% Cr ocelí vychází ze zpevnění částicemi $M_{23}C_6$ a VN. $M_{23}C_6$ zpevňuje hranice zrn a subzrn a VN blokuje pohyb dislokací. Pro precipitační zpevnění pak platí, že střední efektivní vzdálenost částic je vyjádřena jako:

$$\frac{1}{L_{ef}} = \frac{1}{L_{M23C6}} + \frac{1}{L_{VN}}, \qquad (2.3)$$

kde L_{M23C6}, L_{VN} jsou střední vzdálenosti částic $M_{23}C_6$ a VN. Jestliže L_{ef} < než velikost subzrn, rychlost creepu $e_s = f(L_{ef}^3)$. Pokud L_{ef} = velikosti subzrn, potom e_s na L_{ef} nezáleží [39].

Z hlediska dlouhodobé strukturní stálosti je významný výskyt Z-fáze. Částice Z-fáze vznikají po dlouhých creepových expozicích na úkor jemných karbonitridů vanadu [29]. V tab. 2.6 je příklad výskytu Z-fáze v závislosti na provozních podmínkách u jednotlivých typů 9-12% Cr ocelí. Pro většinu žáropevných ocelí jsou hrubé částice Z-fáze (stejně jako M_6C a Lavesova fáze) nežádoucí, protože snižují jejich žáropevnost [4], [19]. Kromě experimentálního pozorování je možno predikovat fázové složení ocelí (včetně Z-fáze) programem ThermoCalc s příslušnou difúzní databází [42].

Tab. 2.6 Množství Z-fází v závislosti na teplotě a čase [30].

Ocel	P91	X20	E911	P92	P122	AXM	FM5	TB12M	T122	NF12
Obsah Cr (hm.%)	8,30	11,5	8,61	8,96	11,0	10,48	11,20	11,33	12,20	11,60
Čas 10^3 (h)	8	150	10	31	10	43	8	10	12	17
T (°C)	650	600	650	650	650	600	650	650	660	650
Množství pozorované Z-fáze	Velmi nízké	Nízké	Nízké	Nízké	Střední	Střední	Střední	Vysoké	Vysoké	Vysoké

2.3 Austenitické žáropevné oceli a superslitiny na bázi Ni

Moderní feritické oceli jsou z hlediska provozních teplot limitovány teplotou okolo 650 °C (USC parametry páry). Pro teplotně vysoko namáhané součásti, jako jsou příhřívákové a přehřívákové trubky nebo kotle, je tedy nutno použít materiálů schopných pracovat při vyšších teplotách (nad 650 °C). Tuto podmínku splňují austenitické oceli a slitiny Ni, ovšem výhoda vyšších provozních teplot je u nich vyvážena i některými nevýhodami, jako jsou např. nízká tepelná vodivost a velká teplotní roztažnost. Materiály pro vysokoteplotní aplikace lze rozdělit do dvou velkých skupin [14]:

- austenitické oceli (s obsahem chrómu do 15 %, 15-20 %, 20-25 % a nad 25 % Cr);
- superslitiny na bázi Ni.

V Evropě, USA a Japonsku se v současné době používají austenitické oceli, jako např. Super304, 347HFG, Tempaloy A-1 pro teploty do 660 °C a moderní austenitické oceli NF709, SAVE25 nebo HR6W použitelné pro max. provozní teploty do 680 °C [43].

Pro teploty překračující 700 °C jsou dostupné superslitiny Ni, např. Inconel 617, Inconel 625 nebo Inconel 740 a materiály 45TM, 800HT vhodné pro teplotní aplikace pracující v rozmezí 680-770 °C.

Chemické složení vybraných materiálů je uvedeno v tab. 2.7 a stejně jako u předchozích skupin materiálů platí, že i moderní austenitické materiály mají optimalizovány obsahy Ti, Nb, W, Mo nebo Cu, N. Důraz je u austenitických ocelí kladen především na odolnost proti mezikrystalové korozi, které se dosahuje stabilizací ocelí prvky jako Ti nebo Nb [14]. Přidáním minoritních prvků Cu a N se dosáhne zlepšení creepových vlastností (precipitačním zpevněním jemnými ε-precipitáty Cu a nitridy).

Tab. 2.7 Chemické složení austenitických žáropevných ocelí a superslitin na bázi Ni [18].

Materiál	Obsah prvků v hm.%										
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	Ti	Ost.
Super 304H	0,10	0,2	0,8	9,0	18,0	-	-	-	0,40	-	3,0Cu 0,10N
Tempaloy A-1	0,12	0,6	1,6	10,0	18,0	-	-	-	0,10	0,08	-
ASME TP347 HFG	0,08	0,6	1,6	10,0	18,0	-	-	-	-	0,08	-
Esshete 1250	0,12	0,5	6,0	10,0	15,0	1,0	-	0,2	1,0	0,06	-
HR3C	0,06	0,4	1,2	20,0	25,0	-	-	-	0,45	-	0,2N
Tempaloy A-3	0,05	0,4	1,5	15,0	22,0	-	-	-	0,7	-	0,15N 0,02B
NF709	0,15	0,5	1,0	25,0	20,0	1,5			0,2	0,1	
SAVE25	0,10	0,1	1,0	18,0	23,0	-	1,5	-	0,45	-	3,0Cu 0,2N
Vybrané superslitiny na bázi Ni											
Inco 625	0,05	0,2	0,2	61	21,5	9	-	-	3,6	0,2	0,2Al
HR 120	0,05	0,6	0,7	37	25	2,5	2,5	-	0,7	-	0,2N
800 HT	0,08	1,0	1,5	35	23	-	-	-	-	0,5	0,5Al
Inco 740	0,06	0,5	0,3	48	25	0,5	-	-	2,0	2,0	0,9Al
45 TM	0,08	3,0	1,0	45	27,5	-	-	-	-	-	0,3Cu

Základním tepelným zpracováním austenitických ocelí je rozpouštěcí žíhání na teplotách okolo 1000-1100 °C. Teplota žíhání se volí tak, aby došlo k rozpuštění karbidů bez výrazného zhrubnutí austenitického zrna, ochlazuje se do vody. U stabilizovaných austenitických ocelí se provádí ještě stabilizační žíhání v pásmu teplot 850-870 °C. Při těchto teplotách se uhlík váže na Ti, nebo Nb jako karbid TiC, nebo NbC [14].

3 SVAROVÉ SPOJE ŽÁROPEVNÝCH OCELÍ

Technologie svařování má v případě svarových spojů žáropevných ocelí některá specifika. Kromě pevnostních požadavků je kladen důraz i na dlouhodobou strukturní stálost a pevnost v oxidačním prostředí vysokých provozních teplot a tlaků [1], [2].

3.1 Metody svařování žáropevných ocelí

Pro svařování žáropevných ocelí v energetickém průmyslu se nejčastěji využívá svařování elektrickým obloukem s tavitelnou nebo netavitelnou elektrodou. Svařování může být ruční nebo na svařovacích automatech.

Mezi nejčastěji používané metody svařování žáropevných ocelí patří [8], [44], [45], [46], [47], [48]:

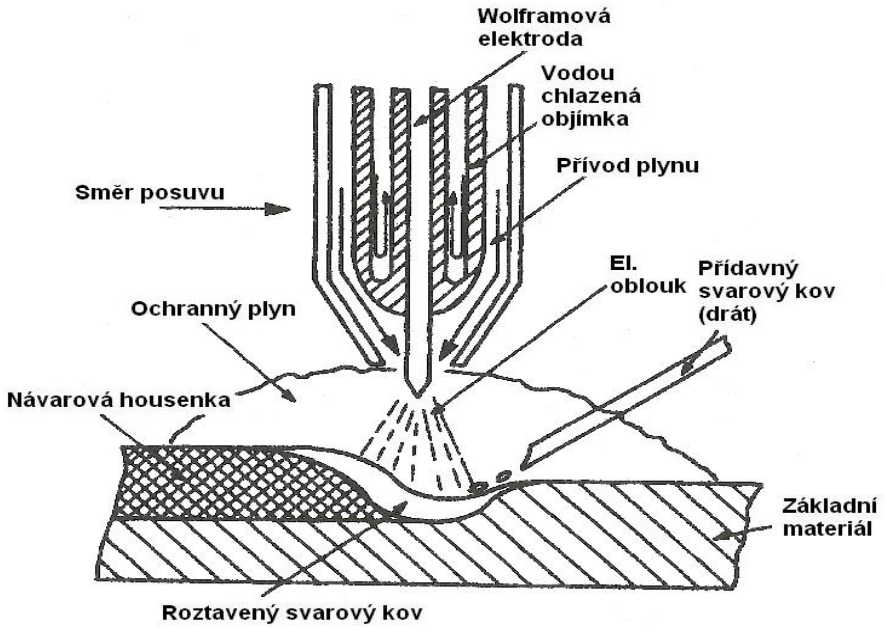
- svařování netavící se woframovou elektrodou v inertním plynu (Gas Tungsten Arc Welding - GTAW, starší označení Tungsten Inert Gas - TIG);
- svařování tavící se elektrodou v inertním plynu (Gas Metal Arc Welding - GMAW);
- svařování pod tavidlem (Submerged Arc Welding - SAW);
- svařování obalovanou elektrodou (Shielded Metal Arc Welding - SMAW);
- svařování plněnou elektrodou (Flux-Cored Arc Welding - FCAW).

Další metody jako jsou např. plazmové svařování (Plasma Arc Welding - PAW) nebo elektrostruskové svařování (Electroslag Welding - ESW) se používají málo. Výhodou většiny těchto metod je snadná dostupnost a dobře zvládnutá technologie svařování [51]. Další výhody a nevýhody jsou specifické pro každou metodu. Např. u FCAW, je výhoda použití trubičkového drátu vyvážena nutností skládání více návarových housenek, což ale zvyšuje pravděpodobnost vad ve svarovém spoji [50].

Základní princip běžně používané metody, svařování netavící se wolframovou elektrodou v inertním plynu (GTAW), je založen na svařování pomocí elektrického oblouku vytvořeného mezi netavící se wolframovou vodou chlazenou elektrodou a svařovaným povrchem. Objímkou je okolo wolframové elektrody přiváděn inertní plyn - argon nebo helium nebo jejich mix, který zabraňuje oxidaci v místě svařování, viz. obr. 3.1. Přídavný svarový kov je do oblasti spoje dodáván nejčastěji ve formě drátu. Značení a chemické složení některých běžně používaných přídavných materiálů je uvedeno v kap. 3.3.

Na rozdíl od předchozího metody, u GMAW tvoří elektrodu přímo svařovací materiál, který se vlivem hořícího elektrického oblouku odtavuje. K zabránění oxidace roztaveného kovu je opět použit inertní plyn. Jinak je problém oxidace vyřešen u metody SAW. Zde se k ochraně povrchu využívá vrstvy tavidla, které ihned po roztavení vytvoří ochranný struskový povlak bránící přístupu kyslíku. U metody SMAW stejně jako GMAW je podstatou svařování vytvoření elektrického oblouku mezi odtavovanou elektrodou a svařencem. V tomto případě se však nevyužívá externího krycího prostředí, ale elektroda sama je složena z přídavného materiálu a vhodného obalu. Tento obal se vlivem vysoké teploty rozkládá a vznikající plyny tvoří ochrannou krycí bariéru. Detailnější popis těchto, ale i a dalších metod svařování je uveden např. v [51].

Kromě výše popsaných, běžně používaných metod se při svařování mohou uplatnit i některé nekonvenční metody, jako např. svařování elektronovým paprskem (Electron Beam Welding - EBW) [52]. U EBW se využívá k vytvoření svarového spoje úzkého svazku elektronového paprsku. Výsledný spoj se vyznačuje, na rozdíl od předchozích metod, úzkým svarovým přechodem. Výhoda úzkého přechodového pásma se projevuje hlavně na creepové pevnosti svaru. Spoj zhotovený EBW totiž vykazuje až dvakrát delší provozní životnost oproti spoji zhotoveném GTAW [54].



Obr. 3.1 Princip svařování GTAW [51].

Technologie svařování je v současnosti velmi významnou technologií spojování žáropevných materiálů a správná volba vhodného svařovacího procesu má ve svém důsledku přímý dopad na kvalitu a životnost svarového spoje a tím i celé součásti [30], [50], [55].

3.2 Svarové spoje žáropevných ocelí

Technická praxe s sebou často nese požadavek na svařování materiálů se stejným, ale často i s rozdílným chemickým složením. Podle toho jestli jde o svařence materiálů se stejným nebo rozdílným chemickým složením se svarové spoje dělí na:

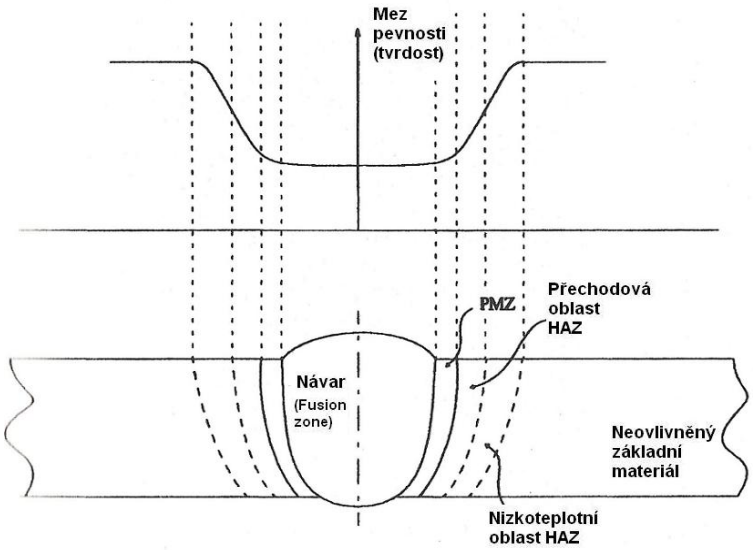
- homogenní - základní spojované materiály mají podobné chemické složení;
- heterogenní - základní spojované materiály mají rozdílné chemické složení (např. svarové spoje nízkolegovaných a vysokolegovaných žáropevných ocelí).

Jiné dělení je např. podle struktury matrice, na spoje typu [1]:

- ferit/ferit;
- austenit/austenit;
- ferit/austenit.

Běžný svarový spoj je nejčastěji tvořen spojovanými základními materiály a přídavným materiálem viz tab. 3.1. U homogenních svarových spojů se přídavný svarový materiál volí se stejným chemickým složením jako základní materiál. V případě heterogenních svarových spojů je výběr složitější a přídavný kov se volí s chemickým složením jednoho nebo druhého základního materiálu, nebo se v některých případech upřednostňuje i materiál se zcela odlišným chemickým složením [50], [56], [57]. U velmi rozdílných materiálů se často využívá návaru na bázi niklu. Návarová Ni-vrstva zde pak plní funkci difúzní bariéry proti přerozdělení uhlíku a zabraňuje vzniku oduhličené zóny [1].

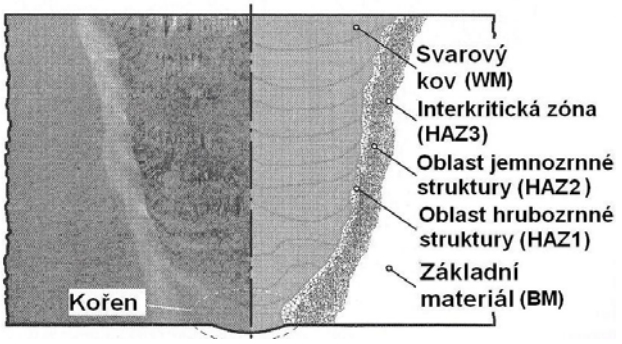
U svarového spoje je za vysokých teplot obvykle nejslabším místem svarový kov nebo jeho tepelně ovlivněná oblast (Heat Affected Zone - HAZ). Na obr. 3.2 je příklad typického průběhu meze pevnosti (tvrdosti) pro většinu spojů zhotovených tavným svařováním (GTAW, SAW, ..) [51].

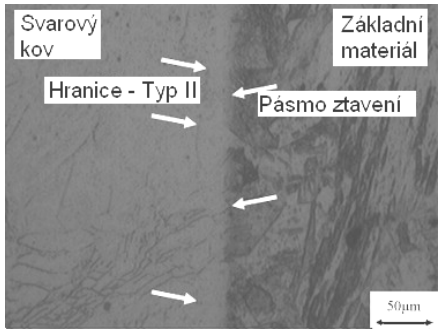


Obr. 3.2 Průběh meze pevnosti (tvrdosti) ve svarovém spoji [51].

Svařenec je tvořen základním materiálem (Base Metal - BM) a svarovým kovem (Weld Metal - WM). Přechodové pásmo nacházející se mezi WM a neovlivněným BM se nazývá tepelně ovlivněná oblast (HAZ) a tvoří ji oblasti, viz. obr. 3.3a [58]:

- oblast hrubozrnné struktury (Coarse Grain Zone - HAZ1), nejblíže svarovému kovu (1300 °C);
- oblast jemnozrnné struktury (Fine Grain Zone - HAZ2) (1100 °C);
- interkritická zóna (Intercritical Zone - HAZ3), v blízkosti základního materiálu (850 °C).





Obr. 3.3a Oblasti HAZ svarového spoje [58]. **Obr 3.3b** PZ svarového spoje [59].

K porušení svarového spoje dochází nejčastěji v HAZ3 v důsledku heterogenní struktury. Pokles meze pevnosti v HAZ3 je částečně kompenzován vyšší hodnotou houževnatosti a tažnosti (A_5), která je zde podle [58] vyšší než v HAZ1 a HAZ2. Žáropevnost svarového spoje zlepšují částice MX a $M_{23}C_6$, rozptýlené v HAZ [31], [52], [53]. Naopak nepříznivě působí oblasti δ-feritu, které mohou sloužit jako místa nukleace mikrotrhlin [47]. Kromě

strukturních oblastí svarového spoje lze na rozhraní svarový kov/základní materiál nalézt ještě další oblast - pásmo ztavení. Toto pásmo charakterizuje přechodovou oblast mezi materiály s rozdílným chemickým složením. Na obr. 3.3b je příklad pásma ztavení pro svarový spoj ferit/austenit [59].

3.3 Přídavné materiály a elektrody

Přídavné materiály používané ke svařování nízkolegovaných a vysokolegovaných žáropevných ocelí (P22,T/P24, P92, E911, VM12, ..) mají obdobné chemické složení jako tyto základní materiály. Přehled některých používaných typů elektrod (drátů) pro svařování běžnými metodami je uveden v tab. 3.1.

Tab. 3.1 Chemické složení elektrod [48].

Materiál	Obsah prvků v hm.%										
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Nb	V	W	N	Ost.
E CrMo 2B42	0,07	0,25	0,70	2,20	0,90	-	-	-	-	-	-
EZ C2WV B42	0,06	0,26	0,52	2,1	0,08	0,05	0,03	0,21	1,65	-	-
EZ CrMo 2VNbB42	0,09	0,3	0,5	2,7	1,0	-	-	0,25	-	-	-
E CrMoWV 12B42	0,18	0,25	0,5	11,5	1,0	0,6	-	0,3	0,5	-	-
E CrMo 9B42	0,09	0,22	0,65	9,0	1,1	0,80	0,05	0,20	-	0,04	-
EZ CrMoWV 9 11B42	0,09	0,20	0,57	8,85	0,92	0,83	0,047	0,21	1,01	0,05	-
EZ CrMoWV 9 0,5 2B42	0,09	0,23	0,66	9,23	0,53	0,66	0,037	0,20	1,62	0,06	-

Hodnoty pevností v tahu a mezí kluzu homogenních svarových spojů dosahují R_m=500-800 MPa, R_e=620-750 MPa. Po žíhání na 690-760 °C/2-4 h se pohybují hodnoty nárazové práce okolo 40-50 J.

Z pohledu chemického složení jsou příznivé creepové vlastnosti nízkolegovaných ocelí podpořeny V, Ti a B. Obsah dusíku nesmí být příliš vysoký, aby nedocházelo k vzniku nitridů TiN. U Ti je problematická jeho vysoká afinita ke kyslíku, neboť hrozí, že se při svařování v podobě oxidů odpaří (vyhoří) [48].

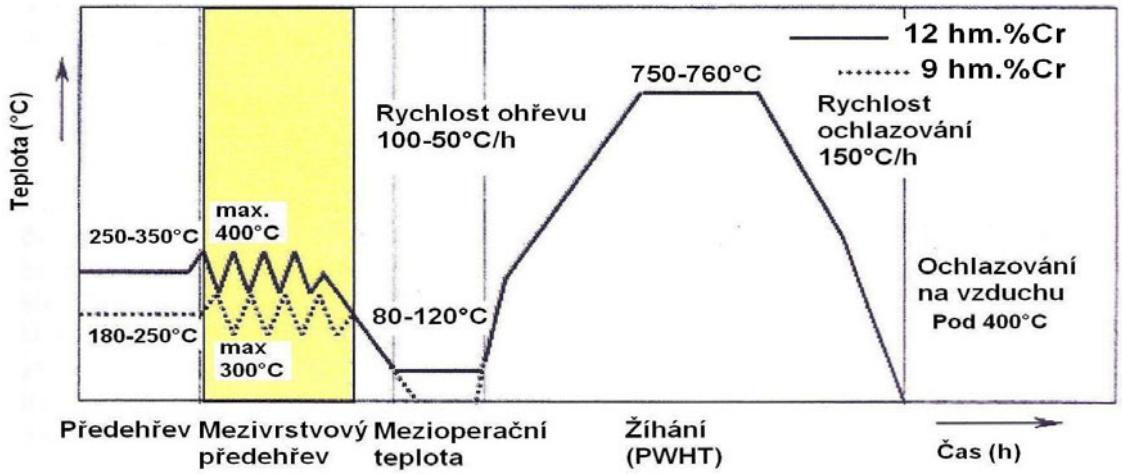
Ke svařování modifikovaných 9-12% Cr ocelí se využívá široký výběr elektrod s různým obsahem legur (Ni, W), s variantou elektrod jako drátu, plněného drátu nebo drátu a tavidla. Často používané přídavné materiály jsou např. Cromocord 9M, Cromocord 91 (92), Thermanit MTS 616, Fox P92 nebo plněný drát 9Cr, Fluxocord 9Cr a tavidlo OP 9Cr. U svarových kovů je primární požadavek na dodržení chemického složení a obsahu C, Mn a Si pro splnění předepsaných hodnot nárazové práce. Velmi důležitá je hlavně nízká hodnota Si k potlačení vzniku nežádoucího δ-feritu [17], [18].

3.4 Tepelné zpracování svarových spojů

Při svařování martenzitických žáropevných ocelí se nejčastěji využívají tyto dvě základní varianty tepelných režimů:

- svařování s předehřevem a mezivrstvou teplotou nad M_s=350 °C. Svar obsahuje velké množství zbytkového austenitu, který se po následném žíhání rozpadne na feriticko-karbidickou směs;
- svařování pod M_s, které je v současnosti používanější - viz obr. 3.4.

Většinu svarových spojů je třeba žíhat, aby se dosáhlo optimálních hodnot mechanických vlastností. Toto žíhání po svaření (Post Weld Heat Treatment - PWHT) následuje většinou ihned po svaření [46], [47], [48], [65]. Jeho základním účelem je snížit zbytková napětí ve svarovém spoji, dosáhnout požadovanou strukturu a stabilizovat rozměry svařence [17]. Pokud se žíhají heterogenní svarové spoje, pak platí zásada, že teplota žíhání se volí podle oceli s vyšším obsahem legur. Strukturu vysokolegovaných ocelí tvoří popuštěný martenzit a karbidy a karbonitridy.



Obr. 3.4 Teplotní režimy svařování 9-12% Cr ocelí [65].

Výjimkou, kdy se PWHT po svařování neprovádí, jsou tenkostěnné trubky, membránové stěny nebo opravy a renovace zařízení. Tedy v případech, kdy by to bylo obtížné, nebo zcela neproveditelné [25].

3.5 Degradace a vady svarových spojů

Svarové spoje jsou často považovány za kritické místo součásti, a to i v důsledku výskytu vad. Vady a degradační procesy ve svarových spojích se člení do těchto pěti základních skupin [1], [64]:

a) vrubové účinky povrchu spojů a návarů (vruby, přesazení, převýšení svarové housenky, ..);
b) heterogenity svarových spojů (vměstky, bubliny, řediny, ..);
c) trhliny ve svarových spojích (typ I - IV);
d) snížení strukturní stálosti (nehomogenita v důsledku přerozdělení intersticiálních prvků - C, N);
e) korozní a oxidační poškozování.

S degradací svarového spoje, vlivem provozních podmínek, souvisí hlavně body c) až e). Tedy trhliny ve svarových spojích a snížení strukturní stálosti v důsledku přerozdělení intersticiálních prvků.

Trhliny ve svarových spojích se rozdělují do čtyř skupin. Trhliny typu I se nacházejí výhradně ve svarovém kovu. Trhliny typu II vznikají ve svarovém kovu, ale mohou zasahovat

i do HAZ základního materiálu. Trhliny typu III se tvoří v HAZ1 a trhliny typu IV v HAZ2 a HAZ3. Tvorba trhlin typu IV je spojena s výskytem hrubých karbidických částic.

Trhliny typu IV vznikají při provozním zatěžování creepem, v interkritickém pásmu HAZ těsně pod povrchem. K omezení jejich výskytu se doporučuje používat technologie minimalizující HAZ, např. EBW. Vznik trhlin I a II v hrubozrnné oblasti HAZ je způsoben kombinací nečistot v základním materiálu, vysokým přehřátím a nedostatečným PWHT. Správným postupem svařování a PWHT se dá jejich vzniku zamezit. Trhliny typu III vznikají v oduhličené hrubozrnné zóně v důsledku dlouhodobých provozních zatížení [29], [30], [52], [54], [56], [60], [61], [62].

V případě strukturní stálosti jsou problematické především heterogenní svarové spoje. Strukturní stabilita svarových spojů je závislá na difúzních procesech probíhajících při svařování, tepelném zpracování a provozních podmínkách. Během svařování a tepelného zpracování je velmi významný vliv vodíku. Tento prvek se vyznačuje velmi dobrou difúzní pohyblivostí. Jeho přítomnost způsobuje vznik mikrotrhlin v HAZ svarového spoje a tím přispívá k jeho nestabilitě [62].

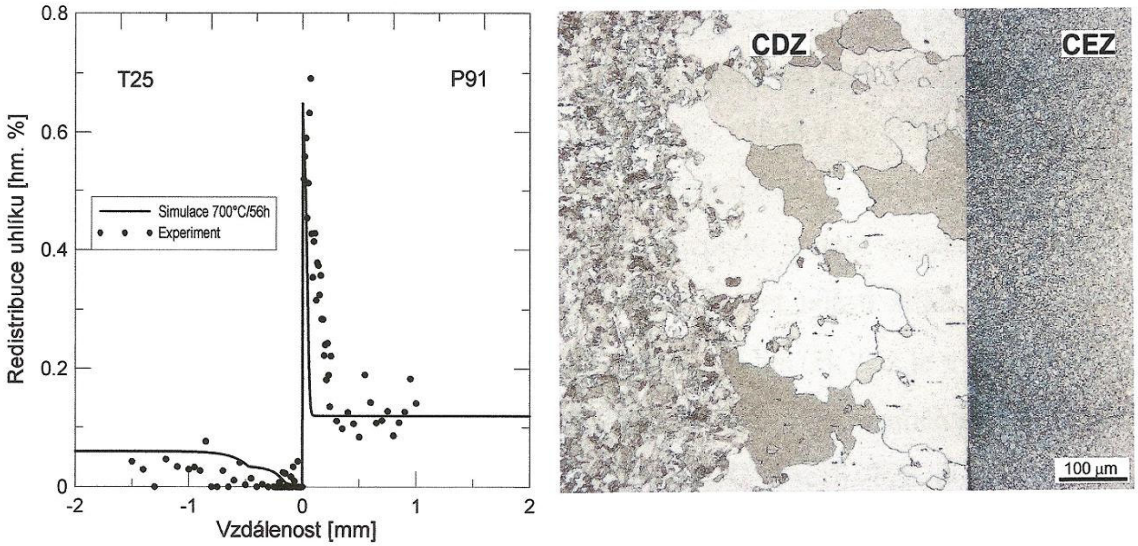
V provozních podmínkách je nejvýznamnějším procesem ovlivňujícím strukturní stálost redistribuce uhlíku, která souvisí s výrazným rozdílem v chemickém složení spojovaných materiálů [67].

Vlivem rozdílného chemického složení materiálů dochází v heterogenním svarovém spoji ke vzniku gradientu chemického potenciálu intersticiálních prvků, čímž je při dostatečně vysokých teplotách a dlouhých časech umožněna difúze atomů uhlíku, i proti gradientu chemického složení. U kombinací svarových spojů nízkolegovaná/vysokolegovaná ocel, pak dochází (při dostatečně dlouhodobé teplotní expozici) ke vzniku oblastí obohacených o uhlík a oblastí o uhlík ochuzených.

Tato pásma se označují jako:

- pásmo nauhličení (Carbon Enriched Zone - CEZ), kde probíhá intenzivní zpevnění a nárůst tvrdosti;
- pásmo oduhličení (Carbon Depleted Zone - CDZ), kde dochází k rozpouštění precipitátů, oduhličení a růstu feritického zrna. To má za následek odpevňování s výrazným poklesem tvrdosti. CDZ se pak po vyčerpání plasticity může stát kritickým místem svarového spoje, ve kterém dojde k lomu.

Příklad redistribuce uhlíku v heterogenním svarovém spoji s CEZ a CDZ, někdy také v literatuře označované jako „up hill“ difúze [1], [63] je na obr. 3.5.



Obr. 3.5 Redistribuce uhlíku ve svarovém spoji T25/P91 (700 °C/56 h) [10].

Pokud dochází k difúzi obou intersticiálních prvků uhlíku i dusíku, vzniká u svarového rozhraní nejprve pásmo bohaté na dusík a pak teprve pásmo nauhličení [67].

4 TERMODYNAMIKA ŽÁROPEVNÝCH OCELÍ - VÍCESLOŽKOVÉ SOUSTAVY

4.1 Fázové rovnováhy v žáropevných ocelích

Základní informace o struktuře žáropevné oceli můžeme získat termodynamickým řešením fázové rovnováhy. Pokud nalezneme za sledované teploty a chemického složení materiálu toto řešení, pak získáme důležitou materiálovou informaci o tom, jaké fáze ocel ve stavu blízkém termodynamické rovnováhy tvoří a jaký je jejich podíl. Podle fázového podílu rozlišíme, která z fází bude matricí a které další fáze v ní budou rozptýleny. Termodynamické řešení také poskytuje informaci o aktivitách a chemických potenciálech složek z nichž je soustava tvořena. Je-li sledovanou soustavou žáropevná ocel, pak jsou složky totožné s chemickými prvky. Za pomoci termodynamických dat - aktivity, chemického potenciálu a Gibbsovy energie soustavy lze velmi dobře predikovat chování žáropevných ocelí z hlediska strukturní stability a souvisejících degradačních procesů.

Tyto výpočty lze zjednodušit, pokud plnou bázi chemických prvků, které jsou v oceli obsaženy, aproximujeme termodynamickou soustavou, která zahrnuje pouze prvky pro popis termodynamického chování oceli rozhodující. Jako zcela postačující a ve svém důsledku urychlující výpočet, se využívá aproximace celkového chemického složení žáropevných ocelí soustavou Fe-Cr-C-N-Mo-V- (Ni - Mn - Si - …) [10], [12], [67], [68], [69].

4.1.1 Výpočet a predikce fázových rovnovah

K řešení problému fázové rovnováhy v soustavách (nejen na bázi ocelí) se používá metoda CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams), která je založena na minimalizaci celkové Gibbsovy energie soustavy za konstantní teploty, tlaku a chemického složení [9].Termodynamika nabízí dva přístupy řešení fázové rovnováhy použitím:

- integrální podmínky fázové rovnováhy;
- diferenciální podmínky fázové rovnováhy.

a) **Integrální podmínka fázové rovnováhy** z matematického pohledu zahrnuje podmíněnou minimalizaci složené funkce popisující závislost celkové molární Gibbsovy energie soustavy na tlaku, teplotě a fázovém složení. Rovnovážný stav vykazuje nejnižší možnou Gibbsovu energii soustavy. Při řešení je třeba však dbát podmínek zachování

hmotnosti pro všechny prvky a také na zachování stechiometrie fází. Minimalizovaná funkce molární Gibbsovy energie soustavy je dána vztahem:

$$G_m^C = \sum_{j=1}^{f} p^j G_m^j \left(p, T, X_{i=1,s}^C\right), \qquad G_m^C \to \min. \quad (4.1)$$

kde G_m^j je molární Gibbsova energie fáze j závislá na teplotě, tlaku a složení fáze a p^j je molární podíl fáze j. Pro popis molární Gibbsova energie fáze G_m^j je třeba modelu dobře postihujícího termodynamické chování fáze.

K hledání podmíněného minima funkce mnoha proměných se používají matematické metody popsané v práci [9], [70].

Při popisu Gibbsovy energie fáze G_m^j se předpokládá aditivita dílčích příspěvků, které se podílí na molární Gibbsově energii fáze:

$$G_m^j = G^j{}_{ref} + G^j{}_{id} + G^j{}_E + G^j{}_{mg} + G^j{}_P + \ldots, \quad (4.2)$$

kde G_{ref} je referenční hladina molární Gibbsovy energie fáze (součet Gibbsových energií složek se strukturou fáze f před smíšením), G_{id} je příspěvek ideálního míšení, G_E je dodatková Gibbsova energie vyjadřující termodynamickou neidealitu, G_{mg} je příspěvek magnetických vlastností fáze a G_P je dodatkový tlakový člen.

b) **Diferenciální podmínka řešení fázové rovnováhy** vychází z chemických potenciálů. Vstupem je opět znalost modelu pro popis závislosti molární Gibbsovy energie fáze G_m^j na teplotě, tlaku a chemickém složení fáze. Parciální derivace závislostí poskytují chemické potenciály složek i v jednotlivých fázích j soustavy:

$$\mu_i^j = \left(\frac{\partial G^j}{\partial n_i^j}\right)_{p,T,,n_{l\neq i}} = \left(\frac{\partial G_m^j}{\partial x_i^j}\right)_{p,T,,n_{l\neq i}}, \quad (4.3)$$

Praktické řešení fázové rovnováhy za použití diferenciální podmínky fázové rovnováhu je založeno na hledání (pomocí vhodné numerické metody) takového složení fází, pro které je chemický potenciál každé složky tvořící soustavu je ve všech fázích stejný.

Diferenciální podmínku fázové rovnováhy je možné vyjádřit i použitím aktivit složek ve fázích místo chemických potenciálů μ_i^j. K výpočtu aktivit lze použít výrazu:

$$a_i^j = \exp\left(\frac{\mu_i^j - \mu_i^0}{RT}\right), \tag{4.4}$$

kde μ_i^0 je standardní chemický potenciál složky i (molární Gibbsova energie složky i ve standardním fázovém stavu G_m^0), R je univerzální molární plynová konstanta a T je teplota.

Pokud se při řešení soustavy rovnic pro diferenciální podmínku fázové rovnováhy použije shodný termodynamický popis Gibbsovy energie fází jako při použití podmínky integrální a pokud se budou dodržovat podmínky zákona zachování hmoty a energie, bude výsledkem stejné řešení, jako při použití podmínky integrální [70].

Vhodný termodynamický popis závislosti Gibbsovy energie fáze na složení fáze, teplotě a tlaku, je základním předpokladem pro získání správného výsledku řešení fázové rovnováhy. Při popisu termodynamického chování fází kovových soustav se nejčastěji vychází z vícemřížkového modelu fází rozšířeného ve vybraných případech o magnetický příspěvek.

Vícemřížkový model fáze

Vícemřížkový model fáze je založen na představě, že v krystalové struktuře fáze se vyskytují složky v několika typech poloh, které nejsou krystalograficky ekvivalentní. Soubor ekvivalentních poloh jednoho typu tvoří tzv. podmřížku. Z tohoto pohledu lze na skutečnou krystalografickou mřížku pohlížet jako na superpozici několika podmřížek.

Vzhledem k odlišnostem v elektronové struktuře složek, pro rozdílnou velikost složek a rozdílné vzájemné interakce dochází k obsazování podmřížek složkami zjednodušeně takovým způsobem, že složky preferují často jen určitý typ podmřížky.

Obsah složek včetně neobsazených pozic (vakancí) v podmřížce lze vyjádřit molárním zlomkem, který se nazývá molární podmřížkový podíl nebo též mřížkový podíl:

$$y_i^k = \frac{n_i^k}{\sum_{i=1}^{s} n_i^k}, \tag{4.5}$$

kde n_i^k je počet molů složky i (nebo vakancí) v podmřížce k. Pro mřížkové molární podíly platí, že:

$$\sum_{i=1}^{s} y_i^k = 1, \tag{4.6}$$

První člen výrazu (4.2) se nazývá referenční hladina Gibbsovy energie fáze. Její hodnota je rovna hypotetické molární Gibbsově energii fáze před promíšením složek v podmřížkách:

$$G_{ref} = \sum_{I} P_I(Y) \cdot G_I^0, \tag{4.7}$$

kde G_I^0 je molární Gibbsova energie látky I (tzv. mřížková stabilita), která má krystalografickou strukturu prostorově identickou s popisovanou fází, avšak obsazení podmřížek takové, že v každé podmřížce je jen jediná složka z výběru těch složek, které tuto podmřížku obsazují.

Druhý člen výrazu (4.2) vyjadřuje příspěvek ideálního míšení ke Gibbsově energii fáze. V případě vícemřížkového modelu se předpokládá ideální míšení v podmřížkách dle vztahu:

$$G_{id} = RT \cdot \sum_{k=1}^{c} \left(a_k \cdot \sum_{i=1}^{s} \left(y_i^k \cdot \ln y_i^k \right) \right), \tag{4.8}$$

kde R je univerzální plynová konstanta, T teplota fáze v Kelvinech a a_k je stechiometrický koeficient podmřížky k.

Třetí člen výrazu (4.2) reprezentuje dodatkovou Gibbsovu energii, která zahrnuje vzájemnou termodynamickou interakci složek fáze (neideální chování fáze). Tento příspěvek lze rozdělit dle počtu interagujících složek na příspěvky binární ($Z=1$), ternární ($Z=2$) a vyšší ($Z>2$).

Pro interakční příspěvek platí:

$$G_E = \sum_{Z \geq 1} \sum_{IZ} P_{IZ}(Y) \cdot L_{IZ}, \tag{4.9}$$

kde IZ je identifikátor interakce a P_{IZ} je součinem mřížkových molárních podílů y_i^k specifikovaný identifikátorem IZ (např. je-li $IZ \equiv Fe,Cr:Va$ pak $P_{IZ}(Y) = y_{Fe}^1 \cdot y_{Cr}^1 \cdot y_{Va}^2$). L_{IZ} je tzv. interakční termodynamický parametr interakce IZ . K vystižení závislosti interakčního parametru prvního řádu na složení se obvykle užívá Redlich-Kisterův rozvoj:

$$L_{IZ} = \sum_{\nu=0}^{\kappa} L_{IZ}^{\nu} \cdot \left(y_m^k - y_n^k \right)^{\nu}, \tag{4.10}$$

kde L_{IZ}^{v} je koeficient Redlichova-Kisterova rozvoje a y_m^k, y_n^k podmřížkové podíly složky *m* a *n* v podmřížce *k*. Koeficienty Redlichova-Kisterova rozvoje se vyjadřují jako teplotní závislost ve tvaru:

$$L_{IZ}^{v} = \alpha + \beta \cdot T + \gamma \cdot T \ln T, \qquad (4.11)$$

kde α, β, γ jsou konstanty specifické pro danou interakci. Hodnoty interakčních parametrů L_{IZ} (sloužící k vyjádření členů pro popis dodatkové Gibbsovy energie G_E) a mřížkové stability G_I se nazývají obecně termodynamické parametry popisu fáze.

Magnetický příspěvek

Pokud vykazuje fáze magnetické vlastnosti je třeba do výrazu (4.2) zahrnout i příspěvek magnetických vlastností fáze. Příspěvek magnetických vlastností výrazně ovlivňuje Gibbsovu energii ferromagnetických fází a je dán výrazem:

$$G_{mg} = RT \ln(\beta + 1) \cdot f(\tau), \qquad (4.12)$$

kde $\tau = T/T_C$. Symbol T_C je kritická absolutní teplota změny magnetických vlastností a β je průměrný atomární magnetický moment [9], [70].

4.1.2 Fázové diagramy

Nalezením minima Gibbsovy energie, nebo splněním diferenciální podmínky fázové rovnováhy se získá řešení fázové rovnováhy. Jeho nedílnou součástí je rovnovážné chemické složení koexistujících fází v termodynamické rovnováze za konstantní teploty a tlaku. Opakovaným řešením fázové rovnováhy pro jiné teploty, tlaky a celkové složení soustavy /celkem (s+1) proměnných/ získáváme sady hodnot, ze kterých můžeme sestavit grafickou reprezentaci fázového stavu soustavy - „obecný fázový diagram“, který je s+1 dimenzionálním objektem s fázovými hranicemi a fázovými poli. Pro přehlednost však jsou používány jen 2D řezy tímto „obecným fázovým diagramem“, které vzniknou pokud zavedeme s-1 konstantních podmínek - nejčastěji volíme konstantní tlak a obsah vybraných složek. Vzniklý 2D řez je pro představu názornější a k jeho označení se také používá názvu „fázový diagram“. [9], [69], [70].

V reálných soustavách někdy nemusí dojít k nukleaci některé termodynamicky stabilní fáze, i když by její přítomnost vedla ke snížení celkové Gibbsově energii soustavy. Příčinnou je obvykle zablokování difúze složek, například při nízkých teplotách (bezdifúzní transformace), nebo zamezení nukleace jinak stabilní fáze, například pro vysokou energetickou barieru při vzniku nového fázového rozhraní. V těchto případech se ve fázovém diagramu setkáváme s hranicemi fázových polí, které nemají původ v rovnovážném, ale v metastabilním stavu soustavy. Výsledný fázový diagram se pak nazývá metastabilní.

Je-li dostupný úplný soubor parametrů modelu pro vyjádření Gibbsovy energie pro všechny fáze soustavy a popisuje-li model s těmito parametry termodynamické chování fází soustavy přesně a správně, lze provést výpočet fázového diagramu soustavy. V případě, že je soubor termodynamických parametrů spolehlivý v určitém intervalu tlaku, teploty či chemického složení, ale použije-li se tohoto souboru pro výpočet fázových dat mimo deklarovaný rozsah platnosti termodynamických parametrů, jde o extrapolaci fázového diagramu. Je-li znám přesný popis termodynamického chování fází pouze pro podsoustavy, je výsledkem výpočtu predikovaný fázový diagram [9].

Jedinou metodou pro určení spolehlivosti predikovaného nebo extrapolovaného fázového diagramu je jeho porovnání s reálnými fázovými daty. K jejich získání je nejvhodnější tzv. cílený experiment. Jeho podstatou je využití predikovaných či extrapolovaných fázových dat (resp. řezů fázovým diagramem) k návrhu ověřovacího experimentu. Nejvhodnější je vybrat takové podmínky, při kterých se získá co nejvíce fázových informací (např. experiment v oblasti fázových polí s maximálním počtem koexistujících fází). Z tohoto pohledu se získávání spolehlivých experimentálních dat vzájemně doplňuje s kvalifikovanými výpočty a predikcemi.

Vzájemné srovnání experimentálních a teoretických výsledků soustav vyšších řádů slouží k případnému upřesnění parametrů fází termodynamických modelů, resp. k zavedení termodynamických parametrů pro popis interakcí složek vyššího řádu. Toto upřesnění parametrů je charakteristickým znakem metody CALPHAD.

Takové, obvykle numerické upřesnění umožňuje získat optimalizací termodynamické parametry fází, které při výpočtu fázových dat resp. hranic fázových polí poskytuje výsledky, které souhlasí s výchozími experimentálními daty v mezích jejich statistické a experimentální přesnosti. Tento postup získání nebo upřesnění termodynamických parametrů modelu fází se nazývá assessment (sesouhlasení). Termodynamickými parametry získanými prostřednictvím assessmentů soustav se průběžně doplňují konzistentní termodynamické databáze, a tyto databáze jsou dále široce využívány pro výpočty fázových diagramů [70], [71].

4.1.3 Metoda CALPHAD

Kořeny CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram) sahají až k počátkům 20.století, kdy van Laar poprvé použil koncept Gibbsovy energie pro výpočet fázové rovnováhy. Rozvoj metody však přišel až se 70-80 lety, kdy byl CALPHAD akceptován jako jeden z nástrojů pro modelování v materiálových vědách. V současné době jde o uznávanou metodu používanou při počítačových simulacích, na jejichž základech jsou založeny i některé komerční programy. Jde např. o programy - ALLOYDATA, MTDATA, GIBBS 5.0, Thermodata nebo ThermoCalc [9].

Z praktického důvodu se ve většině dostupných programů pro řešení fázové rovnováhy častěji používá integrální podmínka fázové rovnováhy.

Metoda CALPHAD využívá vícemřížkový model fáze s rozšířením o magnetický příspěvek. V současnosti tato kombinace poskytuje nejlepší výsledky pro výpočty, predikce a extrapolace fázových diagramů pro soustavy s fázemi tvořenými nízkomolekulárními složkami (např. oceli). Charakteristické vlastnosti CALPHAD jsou:

- obecnost a reprodukovatelnost;
- možnost predikce - predikci lze potvrdit či upřesnit cíleným experimentem, který je založen na vzájemné interakci složek na úrovni soustav;
- konvergence příspěvků termodynamických interakcí - v souladu s experimentální realitou se příspěvek termodynamických interakcí vyšších řádů ($IZ > 4$) výrazně snižuje a konverguje k nule.

Vícemřížkový model užívaný metodou CALPHAD nevyžaduje vazbu na geometrické vlastnosti mřížky (krystalografické vzdálenosti a úhly) fáze. Novou termodynamicky stabilní fázi v soustavě však dokáže predikovat pouze za předpokladu, že jsou pro tuto fázi dostupné její termodynamické parametry [9], [70].

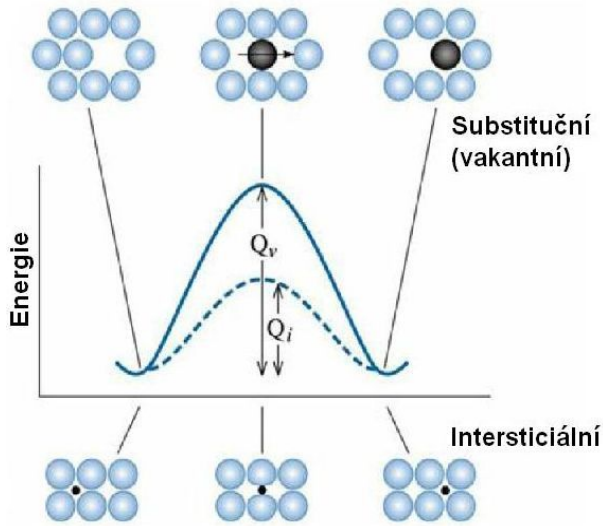
4.2 Difúze ve vícesložkových soustavách

Difúze je jedním ze základních mechanizmů přenosů hmoty, při kterém dochází k pohybu částic (atomů, iontů, molekul, ale i vakancí) vzhledem k sousedním částicím. V tuhých roztocích jde o přenos hmoty krystalovou mřížkou. Protože podstatou difúze je tepelný pohyb částic hmoty, je intenzita difúze výrazně závislá na teplotě. K difúzi dochází v každém skupenství, v tuhé fázi je to však jediný způsob přenosu hmoty.

Nejčastější mechanizmy difúze v tuhé fázi lze rozdělit na [72]:

- intersticiální;
- vakantní.

Při difúzi v kovových materiálech se uplatňuje objemová difúze, která upřednostňuje vakantní mechanizmus. V podstatě lze difúzi intersticiálních atomů (např. C, N) považovat za vakantní mechanizmus v mřížce, kterou tvoří převážně prázdné intersticiální polohy. Difúze intersticiálních prvků je o několik řádů rychlejší než u prvků substitučních (Fe, Cr, V). Platí, že aktivační energie vakantního mechanizmu je vyšší než u mechanizmu intersticiálního (viz. obr. 4.1), protože je třeba uvažovat i energii pro vytvoření a migraci vakancí [73].



Obr. 4.1 Aktivační energie substitučního a intersticiálního mechanizmu [73].

K problematice difúze lze obecně zaujmout přístup [72]:

- fenomenologický - vycházející z obecných zákonů přenosových jevů, které popisují kinetiku, aniž by se předpokládal nějaký vnitřní mechanizmus;
- fyzikální - vycházející z podrobných představ o pohybu částic hmoty, zabývající se neuspořádaným náhodným pohybem částic.

4.2.1 Difúzní koeficienty a atomární mobility

Z hlediska fenomenologického (obecného popisu difúze) se užívá Fickových zákonů.

První Fickův zákon udává difúzní tok J jako množství difundující látky, které při jejím gradientu koncentrace dc/dx projde jednotkovou plochou kolmou na směr difúze za jednotkový čas [72], [73]:

$$J = -D\frac{dc}{dx}, \tag{4.13}$$

Hnací silou difúze ve skutečnosti není koncentrační spád složky, ale gradient jejího chemického potenciálu. Pomocí Onsagerových vztahů lze I. Fickův zákon pro n-složkovou soustavu s konstantní teplotou a tlakem vyjádřit ve tvaru:

$$J_k = -\sum_{k=1}^{n}\left(L'_{ki}\frac{\partial \mu_k}{\partial z}\right), \tag{4.14}$$

kde L'_{ki} je kinetický Onsagerův koeficient (fenomenologický kinetický difúzní koeficient) a μ_k je chemický potenciál složky *i*. V případě, že difúze probíhá v soustavě, kde je objem konstantní (V=konst), lze předchozí vztah přepsat ve tvaru:

$$J_k = -\sum_{k=1}^{n}\left(D^m_{kj}\frac{\partial c_j}{\partial z}\right), \tag{4.15}$$

kde D_{kj} je difúzní koeficient složky *k,* která difunduje v soustavě vykazující gradient složky *j*. Rovnici je možno upravit, takže platí:

$$D_{kj} = \sum_{i=1}^{n} L'_{ki}\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j}. \tag{4.16}$$

Pro matici difúzních koeficientů tedy platí:

$$\boldsymbol{D}=\boldsymbol{L}\boldsymbol{\Phi}, \tag{4.17}$$

kde $\boldsymbol{L}$ je matice kinetických koeficientů a $\boldsymbol{\Phi}$ je matice termodynamických faktorů ($\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j}$ je tzv. termodynamický faktor).

Pro popis difúze ve vícesložkových soustavách je nutná znalost velkého počtu difúzních koeficientů a jejich závislosti na teplotě, koncentraci, či jejich vzájemné závislosti.

Z hlediska přehlednosti je proto výhodnější užití tzv. atomárních mobilit, které jsou funkcí teploty, tlaku a chemického složení. Tohoto přístupu je využito i u simulačního programu DICTRA [70], [74].

4.2.2 Kinetika fázových transformací

Metoda CALPHAD ve spojení s popisem difúze uvedeným v předchozí kapitole umožňuje provádět simulace dějů řízených difúzí. Tyto kinetické simulace jsou velmi cenné k pochopení dějů, které se odehrávají v soustavě směřující k rovnováze [71].

Velká většina soustav kovů a jejich slitin (např. žáropevných ocelí) nejsou soustavy jednofázové, ale skládají se z více fází. Oblast kontaktu fází se nazývá fázové rozhraní a je oblastí, jejíž chování termodynamika fázových rovnovah často aproximuje plochou s nekonečně malou šířkou, avšak se spojitým průběhem chemického potenciálu i aktivitou složek. Jednotlivé fáze mohou být zastoupeny v různém poměru. Fáze vícesložkových soustav mají obvykle odlišné krystalografické, fyzikální a difúzní vlastnosti. Liší se i termodynamickým chováním, což vede k používání různých termodynamických modelů fází (viz metoda CALPHAD).

Ustavování termodynamické rovnováhy v původně nerovnovážné soustavě vede k vývoji mikrostruktury. Dochází k reorganizaci rozložení složek ve fázích, změně fázových podílů a k posuvu hranic fázových oblastí.

V některých soustavách je postačující sledovat pohyb hranice v jednorozměrném přiblížení, které reprezentuje vývoj celkové mikrostruktury. Problém pohybu fázového rozhraní z hlediska termodynamiky fázových rovnovah je možné řešit za použití podmínky lokální rovnováhy na mezifází, která určuje rychlost pohybu fázového rozhraní. Předpokládá se, že schopnost reorganizace krystalografické struktury na fázovém rozhraní je tak vysoká, že rychlost pohybu mezifází je limitována jen rychlostí difundujících složek k fázovému rozhraní (resp. od fázového rozhraní).

Pokud jsou v difúzním kontaktu fáze α a β s různou krystalografickou strukturou, odlišným chemickým složením (c_k^α , c_k^β) a různým molárním objemem difundujících složek (V_k^α, V_k^β), vzniká fázové rozhraní α/β. Blízko fázového rozhraní je možno si vyznačit v krystalografické mřížce dvě roviny, každou umístěnu v jiné fázi. Sleduje-li se pohyb fázové hranice vzhledem k těmto zvoleným „lokálním“ rovinám, pak lze pozorovat, že fázové rozhraní se pohybuje vzhledem ke zvoleným lokálním rovinám různou rychlostí v^α a v^β. Na pohybujícím se fázovém rozhraní platí zákon zachování hmotnosti pro každou složku:

$$v^\alpha c_k^\alpha - v^\beta c_k^\beta = J_k^\alpha - J_k^\beta , \qquad (4.18)$$

kde J_k^α a J_k^β jsou molární toky složky *k* ve fázi α a β těsně u rozhraní (mol m^{-2} s^{-1}).

Soustavy kovů a jejich slitin zpravidla vykazují časově se vyvíjející mikrostrukturu tvořenou více fázemi různého druhu. Většinou se jedná o disperzní soustavy tvořené matricí a jednou či více disperzními fázemi. Matrice je místem v němž dochází k přenosu hmoty difúzí, zatímco dispergované fáze jsou fázemi s difúzí zanedbatelnou.

U objemové difúze se předpokládá, že v disperzní soustavě tvořené matricí s precipitáty probíhá difúze jen v matrici a běžné difúzní dráhy složek jsou ovlivněny rozptýlenou bezdifúzní fází takovým způsobem, že je difúze zdánlivě pomalejší nežli v jednofázové soustavě. Důvodem je, že dispergovaná fáze působí na difundující složky jako překážka v náhodném pohybu.

Časový vývoj mikrostruktury je běžný jev provázející například vznik rovnovážných struktur krystalizací částic při tuhnutí taveniny, ochlazování homogenních tuhých roztoků, homogenizační žíhání, dále nauhličovací a nadusičovací technologické procesy, vznik fázových oblastí ve svarových spojích, atd.

Lineární (1D) přiblížení je vhodné pro simulace kinetiky redistribuce intersticiálních prvků (např. uhlíku) u heterogenních svarových spojů. Zde bývá pravidlem rozdílný chemický potenciál složek ve spojovaných materiálech. Místo styku materiálů se nazývá svarové rozhraní. Toto rozhraní je plochou oddělující dvě rovnovážné soustavy. Difúzním kontaktem materiálů vzniká svarový spoj s nehomogenitou chemického potenciálu na svarovém rozhraní. Tato nehomogenita vede k difúznímu toku složek a přerozdělení prvků ve svarovém spoji [67], [69], [70].

5 EXPERIMENTÁLNÍ STUDIUM SVAROVÝCH SPOJŮ

Experimentální studium svarových spojů zahrnuje poměrně rozsáhlou skupinu destruktivních i nedestruktivních zkoušek a analýz od zkoušek mechanických vlastností až po metody studia struktury a chemického složení [8], [18], [51], [56].

K zkouškám mechanických vlastností, které jsou definovány normami - zkoušky v tahu, lámavosti, tvrdosti a vrubové houževnatosti, se přidávají ještě nedestruktivní zkoušky např. kapilární, ultrazvukové a magnetické zkoušky. U svarových spojů žáropevných ocelí převažuje snaha o provádění zkoušek při různých provozních režimech - zkoušky žáropevnosti. Jedná se nejčastěji o creepové zkoušky, nebo specifické zkoušky potrubních systémů v oxidačních a korozních atmosférách. K ucelenému popisu strukturních změn a změn v chemickém složení je využíváno moderních metod elektronové mikroskopie a elektronové mikroanalýzy [17], [31], [32], [33], [35], [41], [75], [76].

K popisu struktury svarových spojů se běžně používá metod světelné mikroskopie (Light Microscopy - LM) nebo rastrovací elektronové mikroskopie (Scanning Electron Microscopy - SEM). Fázová analýza se standardně provádí TEM (Transmission Electron Microscopy - TEM) metodou difrakce na extrakčních replikách nebo fóliích. Podstatnou nevýhodou TEM je náročná a zdlouhavá příprava vzorků, a proto se v současnosti začínají prosazovat nové perspektivnější metody. Jednou z moderních metod studia materiálů je i příprava vzorků FIB (Focused Ion Beam Technology - FIB).

Podstatou FIB je manipulace se vzorkem in-situ (v komoře elektronového mikroskopu). Dílčí část vzorku je vyříznuta iontovým svazkem a připravena k pozorování během poměrně krátké doby. FIB může být součástí rastrovacího, nebo transmisního elektronového mikroskopu. Toto spojení se pak označuje jako FIB/SEM respektive FIB/TEM [63]. Analytická instrumentální soustava FIB/TEM ve spojení s EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy - EELS) nebo EDX je již poměrně komplexní zařízení schopné analýz precipitátů (např. VN) až na úrovni nanočástic [83], [84].

Další metody využívané k analýze chemického složení jsou většinou založené na vlnově disperzní rentgenové spektroskopii (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy - WDX) a energiově disperzní rentgenové spektroskopii (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy - EDX). K posouzení redistribuce chemických prvků ve svarových spojích, se nejčastěji využívá metod WDX, EDX doplněných o měření mikrotvrdosti [1], [12], [67].

5.1 Lokální elektronová mikroanalýza

Součástí moderních elektronových mikroskopů jsou ve většině případů i rentgenové spektrální mikroanalyzátory (EDX a WDX). Spojením elektronového mikroskopu (např. SEM) a rentgenových spektrometrů dostáváme analytický systém SEM/WDX/EDX.

Metody lokální elektronové mikroanalýzy jsou založeny na analýze charakteristického rentgenového záření vybuzeného dopadem elektronového svazku na povrch analyzovaného vzorku. Podle způsobu detekce charakteristického rentgenového záření se rozlišují dva typy analýz:

- vlnově disperzní analýza (WDX);
- energiově disperzní analýza (EDX).

Obou těchto přístupů se využívá ke studiu redistribuce intersticiálních a substitučních prvků ve svarových spojích [1], [77], [78]. Přestože vývoj v oblasti konstrukce stále pokračuje, u většiny v současnosti používaných analyzátorů platí, že hranice detekovatelnosti je u WDX pro prvky s atomovým číslem $Z \geq 4$ a u EDX pro prvky s atomovým číslem $Z \geq 5$ [79].

Autoři Stránský a Rek uvádí pro analytický systém JEOL JXA-8600/KEVEX Delta V, Seasame následující poznatky. Dusík a kyslík jsou metodou WDX nejlépe detekovatelné v železe. Detekovatelnost C je nezávislá na atomovém čísle prvku matrice, ale má rovněž nejlepší hodnotu v Fe. Měření uhlíku (dusíku) se provádí na spektrální čáře C K α (N K α) s použitím standardu Fe_3C (TiN) [79], [80], [87].

Mez detekovatelnosti prvku je definována jako koncentrace prvku, která se měří se střední chybou přibližně 50% [87]. Hodnoty detekovatelnosti v Fe jsou pro C (N) přibližně v řádech setin hm.%, (desetin hm.% pro N). Nevýhodou mikroanalýzy uhlíku je kontaminace povrchu vzorku v místě dopadu elektronového paprsku, kde se následkem interakce paprsku s residuem olejových par tvoří zplodiny obsahující uhlík [87].

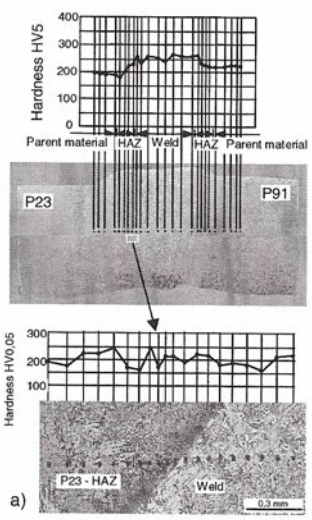
Při srovnání metod EDX a WDX se v případě dusíku dosahuje u EDX jen o málo horší detekovatelnosti. V případě analýzy uhlíku je však EDX prakticky nepoužitelné, neboť udává podstatně horší detekovatelnost než WDX [79].

Redistribuci substitučních prvků (Cr, Ni, Si, ..) je možno stejně jako u C provádět pomocí WDX [77] nebo EDX [78], [81]. Podobně jako v předchozím případě se zjišťuje chemické složení prvků v pravidelných vzdálenostech kolmých na svarové rozhraní. K měření rozložení koncentrace se používá tzv. úsečková analýza, která umožňuje eliminovat případnou

mikroheterogenitu a kontaminaci. Naměřené výsledky se zpracovávají pomocí matematických funkcí popsaných v literatuře [1], [63], [77], [81] k zjištění difúzních koeficientů.

5.2 Měření tvrdosti a mikrotvrdosti

Měření tvrdosti podává přehledné informace o homogenitě svarů a o změnách pevnostních charakteristik v HAZ svarových spojů, především ve vztahu k PWHT nebo k dlouhodobé teplotní zátěži [31], [44], [85], [86]. Metoda vhodně doplňuje především pozorování mikrostruktury LM a SEM a umožňuje vyhledávat a identifikovat kritická místa svarového spoje.



Obr. 5.1 Měření tvrdosti ve svarovém spoji [86].

Měřením mikrotvrdosti se často používá k rychlému ověření nauhličování a oduhličování svarových spojů, neboť redistribuce uhlíku má přímý vztah ke změnám mechanických vlastností v CEZ a CDZ. Je známo, že procesy zpevňování a odpevňování doprovázející přerozdělení uhlíku v tuhém roztoku i v karbidech, a že tvary distribučních křivek uhlíku a mikrotvrdosti jsou si velmi podobné [1], [12].

6 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem disertační práce je využít metody CALPHAD implementované v programech ThermoCalc a DICTRA ke studiu redistribuce uhlíku a dusíku v reálných svarech žáropevných feritických ocelí zhotovených metodami tavného svařování (GTAW a SMAW).

Mezi hlavní cíle patří:

- využití poznatků z modelových svarových spojů na spoje reálné a jejich další rozšíření;
- porovnání naměřených a vypočtených profilů uhlíku a dusíku a posouzení vlivu přechodových oblastí substitučních prvků (pásma ztavení) na redistribuční křivky uhlíku a dusíku;
- sledování vlivu difúze uhlíku a dusíku na fázové a mikrostrukturní charakteristiky svarů (simulace, LM, SEM, EDX, WDX, HV).

Práce by měla rozšířit a prohloubit možnosti aplikace počítačové simulace při studiu redistribuce uhlíku a dusíku v reálných svarových spojích. Nastínit možnosti predikce uhlíku a dusíku a definovat hranice využitelnosti metody CALPHAD s ohledem na volbu materiálu a provozní podmínky svarových spojů.

7 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL

Ke studiu redistribuce uhlíku a dusíku byly použity reálné svarové spoje, zhotovené metodami svařování GTAW a SMAW. Svarové spoje byly poskytnuty pracovníky ŠKODA VÝZKUM s.r.o. a ŠKODA POWER s.r.o. Plzeň.

K experimentům byly použily dvě sady vzorků označené dále jako:

a) S1, S2 - heterogenní svarové spoje ve stavu po svaření + PWHT a po žíhání 650 °C/1000 h
b) C1, C2, C3 - vzorky svarových spojů po creepových zkouškách 525 °C/8 690 h, 550 °C/11 190 h a 600 °C/15 875 h

7.1 Základní materiály a jejich chemické složení

Materiály použité v této práci jsou oceli používané v energetickém průmyslu. Jedná se o vysokolegované a nízkolegované feritické žáropevné oceli: X10CrMoVNb9-1 (dále označované jako P91), 27NiCrMoV15-6 (ŠN16 357), 10CrMo9-10 (P22), 10CrMoWVNb10-3 (P23), 9Cr4Ni a OK13.43. Vzájemné kombinace materiálů a svarových spojů jsou uvedeny v tab. 7.1.

Tab. 7.1 Kombinace materiálů svarových spojů S1, S2, C1, C2 a C3.

Označení vzorku	Kombinace materiálů
S1	P91/9Cr4Ni/OK13.43/16 537
S2	P91/P23/OK13.43/16 537
C1, C2, C3	P91/P22

Tab. 7.2 Chemické složení materiálů svarových spojů S1 a S2.

Materiál	Obsah prvků v hm.%										
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	W	Nb	N	Ost.
P91	0,10	0,50	0,30	8,45	0,23	1,1	0,21	-	0,08	0,06	-
9Cr4Ni	0,03	-	0,70	9,50	4,60	0,95	-	-	-	-	-
P23	0,07	0,60	0,50	2,50	-	0,30	0,30	1,65	0,05	0,03	-
OK13.43	0,10	1,39	0,56	0,70	2,60	0,71	0,20	-	-	-	-
ŠN16 537	0,25	0,36	0,19	2,54	3,46	0,58	0,09	-	-	-	-

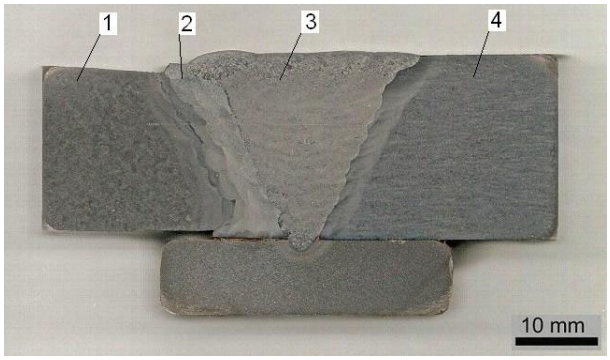
U ocelí bylo nejprve ověřeno chemické složení pomocí opticko - emisního spektrometru s doutnavým výbojem SPECTRUMAT GDS-750 a analytického komplexu Philips XL 30/EDAX/WDX 400. Výsledky těchto analýz jsou uvedeny v tab. 7.2 a 7.3.

Tab. 7.3 Chemické složení materiálů svarových spojů C1, C2 a C3.

Materiál	Obsah prvků v hm.%										
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	W	Nb	N	Ost.
P91	0,11	0,50	0,29	8,50	0,40	0,93	0,20	-	0,08	0,066	-
P22	0,07	0,80	0,50	2,30	-	0,90	-	-	-	-	-

7.2 Příprava vzorků

První série zkušebních vzorků heterogenních svarových spojů S1 a S2 (viz. obr. 7.1a, b) byla připravena následujícím způsobem: na zkušebních deskách (1) s úkosem 25°, po předehřevu na 200-250 °C, byl nejprve ručně metodou GTAW zhotoven návar (2) a provedlo opracování a tepelné zpracování 740 °C/4 h. V dalším kroku následovalo zhotovení závěrného svaru (3) a přivaření desky (4). Po svaření byl svarový spoj tepelně zpracován 630 °C/10 h.



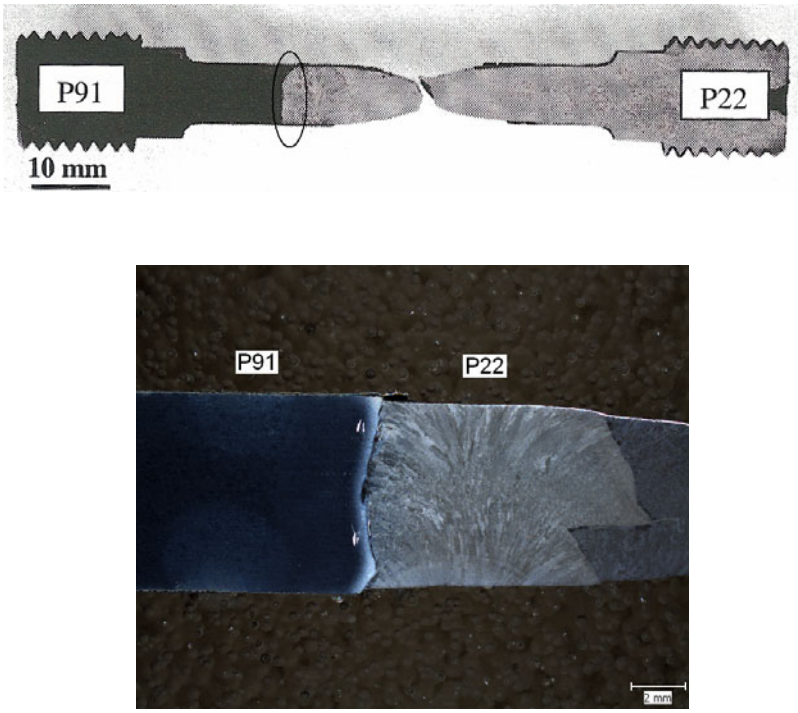
Obr. 7.1a Svarový spoj S1 (leptáno - Vilella-Bain).1..základní deska, 2..návar, 3..závěrný svar, 4..přivařená deska

Obr. 7.1b Detail návarových housenek uzavíracího svaru OK13.43 (leptáno - Nital).

Druhou zkušební sérií tvoří vzorky C1, C2 a C3, kde výchozím polotovarem byl svařenec trubek ø 324 mm - tloušťky 25 mm a délky 400 mm z materiálů P91, P22 a svarového kovu P22 svařený metodou GTAW&SMAW. Stejně jako u předchozích spojů byl použit předehřev na teplotu 200-250 °C a spoj byl vyžíhán 730 °C/2,5 h. Ze svarového spoje byly následně

zhotoveny zkušební vzorky a proběhly creepové zkoušky. Výsledky těchto zkoušek publikovali jejich autoři Jandová, Kasl, Folková a Kanta v [88].

K vlastním experimentům byly použity zbytky vzorků po creepových zkouškách, které byly před dalším použitím podélně rozříznuty a zalisovány do polymerní hmoty, viz. obr. 7.2a, b - detail rozhraní.



Obr. 7.2a,b Svarový spoj C3 (leptáno - Nital).

8 POUŽITÉ METODY

Použitá metodika experimentálních prací a simulací vychází z potřeb predikce redistribuce uhlíku a dusíku v reálných svarových spojích. Jako simulační nástroj je použita metoda CALPHAD a programy ThermoCalc a DICTRA s příslušnými databázemi (STEEL16 a DIF2). Vypočtené hodnoty redistribuce uhlíku a dusíku byly porovnány s naměřenými daty (EDX, WDX). Změny ve struktuře byly zdokumentovány LM, REM a měřením mikrotvrdosti.

8.1 Experimentální metody

Zkušební vzorky byly zhotoveny běžným způsobem, tj. broušením a leštěním na 3 μm a 1 μm pastě. K vyvolání mikrostruktury byla použila leptadla Nital a Villela-Bain.

Při experimentech se vycházelo z požadavků analýzy chemického složení v blízkém okolí jednotlivých rozhraní svarových spojů. K měření koncentračních profilů byla použila analytická instrumentální soustava sestávající z SEM/WDX/EDX - Philips XL 30/Microspec WDX 400/EDAX. Redistribuce uhlíku a dusíku byla experimentálně měřena tzv. úsečkovou mikroanalýzou s dobou načítání impulsů 100 s a urychlovacím napětím 15 kV. Jako standardů pro měření uhlíku a dusíku u WDX byly použity - grafit a TiN. K přepočtu impulsů z WDX na hmotnostní procenta byla použila metoda zavěšené koncentrace. Pro přístroj Philips XL 30/Microspec WDX 400 byla tato metodika zpracována v práci [91], [92].

K pozorování a hodnocení mikrostruktury byl použit SEM Philips XL30, světelný mikroskop NEOPHOT 30 vybavený digitální kamerou s obrazovou analýzou (software - LUCIE) a stereolupa s výstupem na PC.

Profily tvrdostí svarových spojů v CNEZ a CNDZ ocelí, byly měřeny na poloautomatickém mikrotvrdoměru LECO LM247. Na svarovém rozhraní byla naměřena mikrotvrdost HV 0,05 ve směru kolmém na toto rozhraní a vzdálenost mezi jednotlivými vtisky byla volena tak, aby nedocházelo k ovlivnění následujícího vtisku deformací materiálu. Minimální krok posuvu hlavy indentoru byl zvolen 10 μm.

8.2 Software a databáze

K simulacím fázových diagramů a aktivit prvků byl použit software ThermoCalc verze Q s termodynamickou databází STEEL16 [10], [11]. Difúzní a fázové profily prvků byly simulovány pomocí programu DICTRA v.23 s kinetickou databází DIF2 [67], [68], [69], [90].

Skutečné chemické složení ocelí bylo ve výpočtech aproximováno zjednodušenými soustavami Fe-C-N-Cr-V-Mo-Nb-(W-Ni), u simulace byly vynechány prvky Ni, Si, Mn, které nemají podstatný vliv na fázové složení. Taktéž nebyly uvažovány doprovodné prvky jako např. S, P, H, které nejsou v databázích zahrnuty [11], [12], [90].

8.3 Fázové diagramy a aktivity uhlíku a dusíku v ocelích

Prvním krokem při posuzování svarového spoje byl výpočet fázového složení základních materiálů a svarových kovů. Program ThermoCalc s databází STEEL16 umožňuje vykreslení řezu rovnovážným fázovým diagramem oceli či izotermického řezu na základě chemického složení, teploty a tlaku. Ve výpočtových makrech byly uvažovány běžně se vyskytující fáze typické pro tyto materiály [4], [11], [19], [32], [33], [34], [35], [36], [69], [88], [90] jejich zkratky jsou uvedeny v tab. 8.1.

Tab. 8.1 Tabulka používaných zkratek fází.

Fáze	$M_{23}C_6$	M_7C_3	M_3C	M_6C	Laves. Fáze	M_2X	MX	Ferit	Austenit
Zkrácené označení	M23	M7	M3	M6	LAVES	M2	MX	BCC	FCC

8.4 Simulace redistribuce uhlíku a dusíku v reálném svarovém spoji

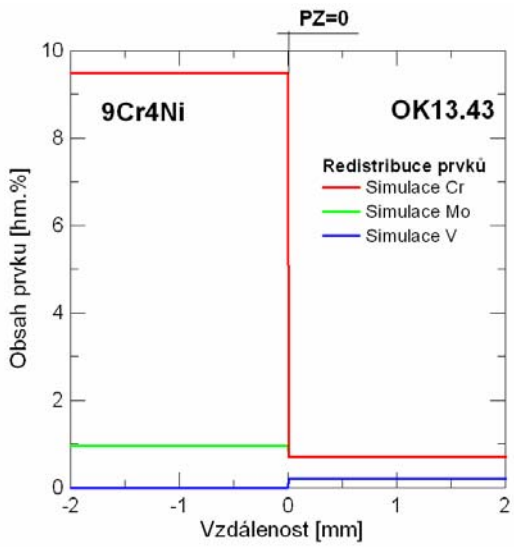
Svary ocelí P91 a 16 537 jsou určeny pro teploty, kdy matrice obou ocelí jsou feritické (BCC / BCC). Kinetická simulace uhlíku (dusíku) v reálných svarech byla provedena programem DICTRA, který umožňuje predikovat fázové profily (tj. závislosti molárních podílů fází na vzdálenosti od uživatelem definovaného počátku) a profily přerozdělení prvků (tj. závislosti složení fází na vzdálenosti) uvnitř difúzně ovlivněné zóny spoje. Při simulaci se uvažovala koexistence rozdílných fází (karbidů, nitridů a karbonitridů) ve spoji a předpokládala se platnost podmínky lokální fázové rovnováhy za podmínek, kdy jsou rychlosti fázové transformace kontrolovány výhradně difúzí [70], [90].

Jako základní stav bylo třeba před vlastní simulací difúze v reálném svaru definovat výchozí rozložení C, N a legujících prvků. Pro modelové svarové spoje [10], [12] není třeba uvažovat existenci přechodového pásma na svarovém rozhraní (PZ - pásmo ztavení), protože

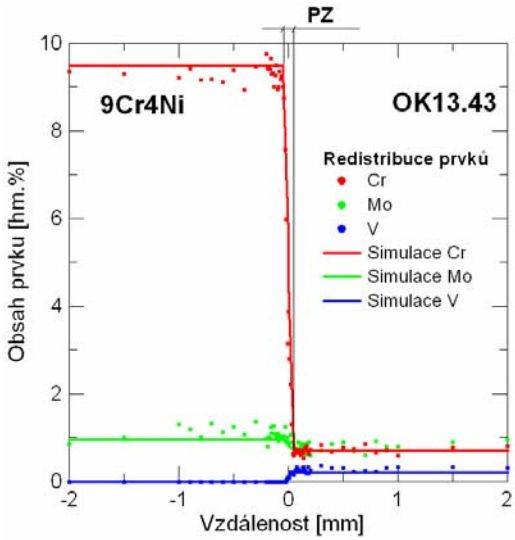
šířka tohoto pásma je zanedbatelná. Avšak v reálném svarovém spoji (např. GTAW, SMAW) je toto pásmo podstatně širší a lze si ho představit jako plynule navazující přechodovou oblast redistribuce substitučních prvků (Cr, Mo, V, ..) mezi oběma svařenými materiály. Pásmo ztavení vzniká promísením materiálů během svařovacího procesu [59].

U obou sérií studovaných vzorků bylo experimentálně prokázáno EDX analýzami substitučních prvků, že šířka přechodového pásma u reálných svarových spojů se pohybuje okolo 90-120 μm a je tedy podstatně širší než u modelových spojů, kde je jeho šířka v řádech jednotek μm [1], [12], [91].

Na obr. 8.1a, b jsou dvě varianty výchozího rozložení substitučních prvků (Cr, Mo, V), tak jak budou uvažovány v dalších simulacích. Zde uvedený příklad odpovídá svarovému rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT.



Obr. 8.1a Výchozí rozložení Cr, Mo, V na modelovém svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT s naznačením simulačního profilu těchto prvků při zanedbání pásma ztavení (PZ=0).



Obr. 8.1b Výchozí rozložení Cr, Mo, V na reálném svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT s proložením simulačního profilu těchto prvků experimentálně naměřenými daty a s uvažovaným pásmem ztavení.

Při simulacích budou zvažovány obě varianty. V prvním případě se bude předpokládat konstantní chemické složení definované v obou částech svarového rozhraní a šířka pásma ztavení bude uvažována 0, což je přístup typický pro modelový svar. V druhém případě u reálného svarového bude uvažována šířka PZ dle naměřených hodnot redistribuce substitučních prvků, viz. obr 8.1b.

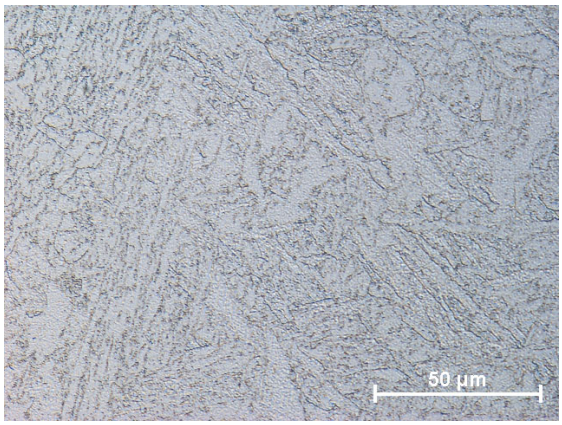
9 HETEROGENNÍ SVAROVÉ SPOJE OCELÍ P91 A 16 537

Svarové spoje materiálů P91/16 537 jsou spoje navržené Škodou Power a.s. pro teplotně exponovanou oblast turbíny. U spojů jsou navrženy kombinace materiálů s ohledem na pevnostní charakteristiky a následné tepelné zpracování (PWHT).

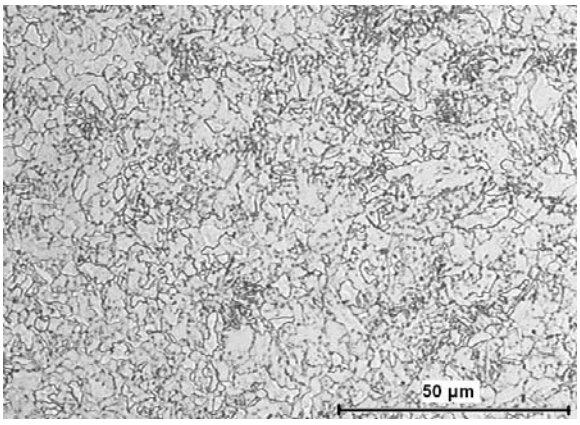
Z několika navržených variant byly vybrány svarové spoje s alternující variantou návaru ocelí 9Cr4Ni, P23 a uzavíracím svarem elektrodou OK13.43. Pro experimenty byly použity vzorky ve stavu po PWHT a vzorky po žíhání 650 °C/1000 h.

Typickým rysem vysokolegovaných žáropevných ocelí je vysoký obsah legujících prvků především chrómu, který posouvá ARA diagram ocelí doprava. Struktura bývá po tepelném zpracování sorbitická.

V důsledku nerovnovážných termodynamických podmínek a PWHT mají použité materiály P91 a 9Cr4Ni strukturu tvořenou popuštěným martenzitem s heterogenní velikostí původních austenitických zrn. Na obr. 9.1 je mikrostruktura oceli P91 po PWHT. Materiály P23, OK13.43 a 16 537 mají strukturu tvořenou popuštěným bainitem. U návaru OK 13.43 je dobře patrná heterogenita v rozložení karbidů ve feritické matrici (obr. 9.2).

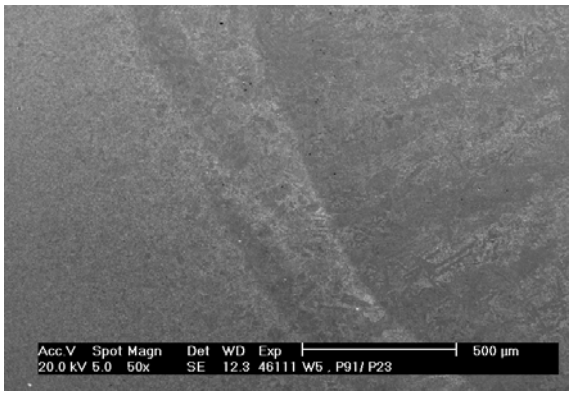


Obr. 9.1 Mikrostruktura oceli P91 (leptáno - Vilella-Bain).

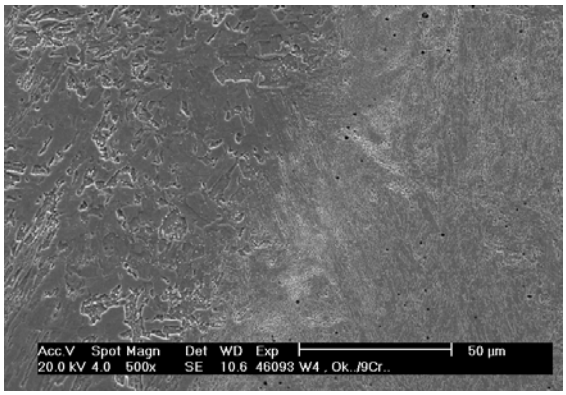


Obr. 9.2 Mikrostruktura návaru OK13.43 (leptáno -Nital).

Oduhličené oblasti u jednotlivých rozhraní jsou tvořeny zhrublými feritickými zrny. Svarová rozhraní jsou tvořena základním materiálem/návarem (P91/P23), viz. obr. 9.4 nebo návarem/svarovým materiálem (9Cr4Ni/OK13.43), viz. obr. 9.5. Svarová rozhraní jsou u reálných spojů mnohem členitější a jak ukázala měření EDX i heterogenější, než modelové spoje.



Obr. 9.4 Svarové rozhraní - pohled na svarovou housenku P91/P23 - SEM (leptáno -Nital).

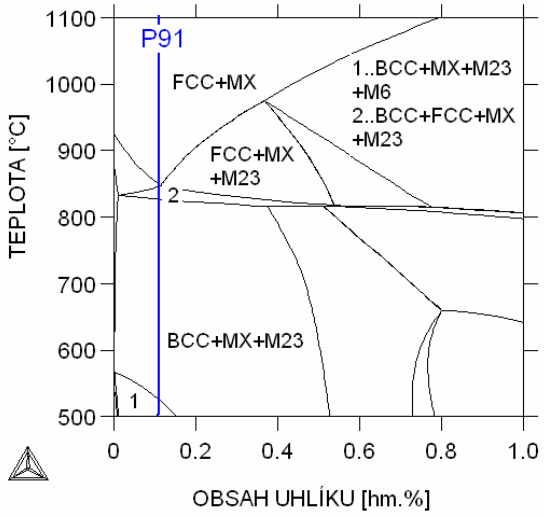


Obr. 9.5 Svarové rozhraní - detail OK13.43/9Cr4Ni - SEM (leptáno -Nital).

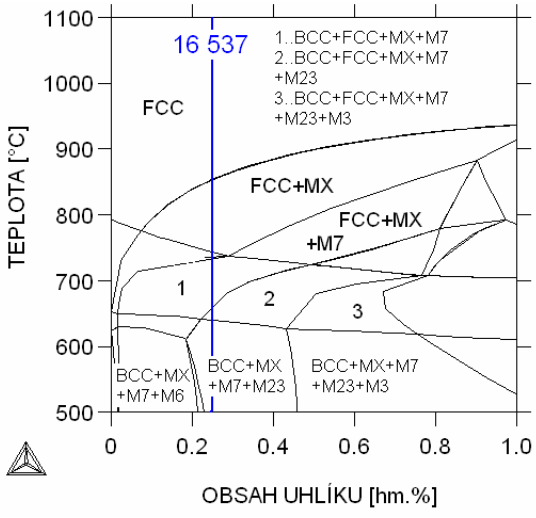
9.1 Fázové diagramy a aktivity uhlíku a dusíku v ocelích

Jedním z prvních kroků při řešení problematiky redistribuce uhlíku a dusíku ve svarovém spoji je zjištění fázového složení a aktivit uhlíku a dusíku. Na obr. 9.6a, b je příklad rovnovážných fázových diagramů obou základních materiálů s vyznačením relevantní koncentrace uhlíku. Pro srovnání je na obr. 9.6c řez fázovým diagramem oceli P91 v souřadnicích T [°C] - N [hm.%] a na obr. 9.6d izotermický řez oceli P91 pro teplotu 650 °C.

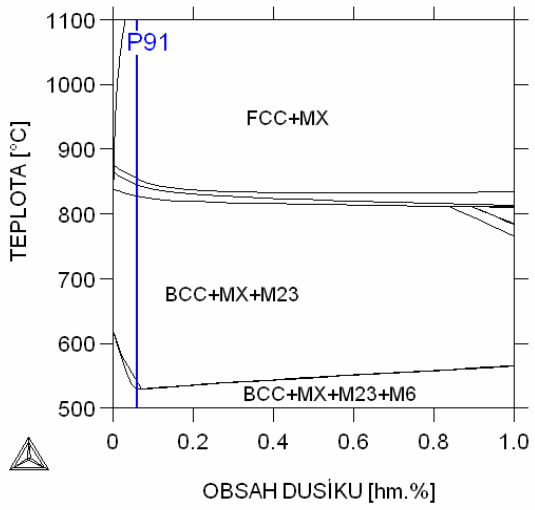
Jak je z obr. 9.6a, b, c, d patrné, v rozmezí teplot 500 - 650 °C je rovnovážná struktura těchto ocelí tvořena feritickou matricí a karbidy, nitridy či karbonitridy.



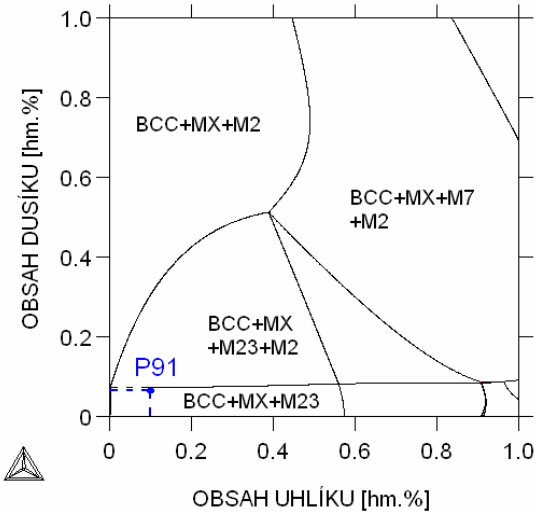
Obr. 9.6a Rovnovážný fázový diagram oceli P91 (Fe-C-N-Cr-V-Mo-Nb).



Obr. 9.6b Rovnovážný fázový diagram oceli 16 537 (Fe-C-N-Cr-V-Mo-Ni).

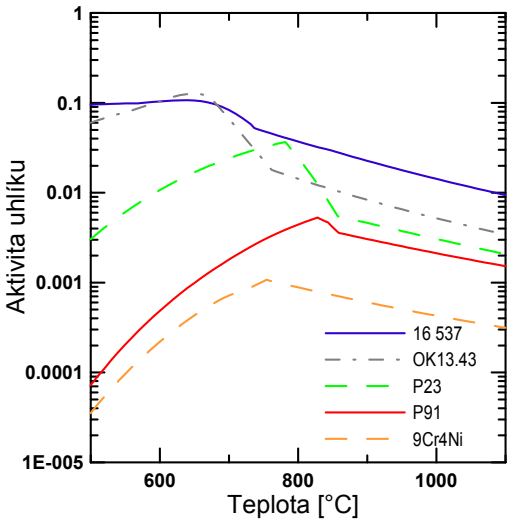


Obr. 9.6c Rovnovážný fázový diagram oceli P91 s N (Fe-C-N-Cr-V-Mo-Nb).

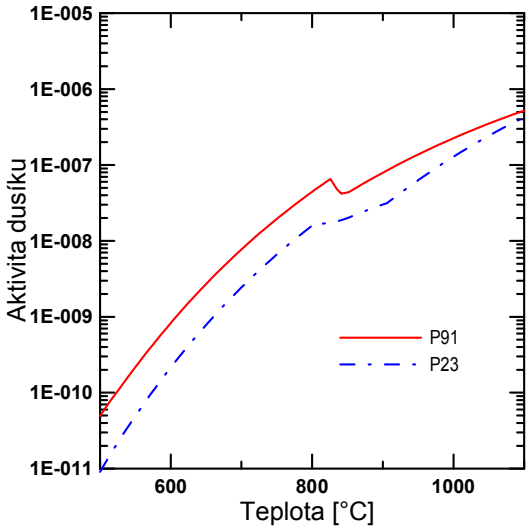


Obr. 9.6d Izotermický řez oceli P91 (Fe-C-N-Cr-V-Mo-Ni) při 650 °C.

Pro všechny použité materiály byly vypočteny průběhy aktivit uhlíku (viz. obr. 9.7) a pro oceli s dusíkem i aktivit dusíku (viz. obr. 9.8) v závislosti na teplotě.



Obr. 9.7 Teplotní závislost aktivity uhlíku ve sledovaných ocelích.



Obr. 9.8 Teplotní závislost aktivity dusíku ve sledovaných ocelích.

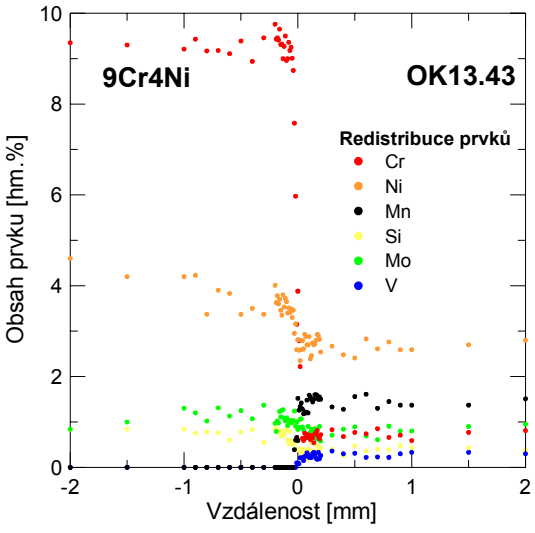
Studovaná svarová rozhraní byla volena s ohledem na kritická místa, tj. místa s výrazným rozdílem aktivit uhlíku a dusíku. Z obr. 9.7 je zřejmé, že nejvýraznějších rozdílů v aktivitách uhlíku a tedy výrazných redistribucí, bude dosahováno u kombinací materiálů 9Cr4Ni/OK13.43 a P91/P23. Pro srovnání je doplněna i jedna varianta s materiály s malým rozdílem v aktivitě uhlíku, a to kombinace OK13.43/16 537. Oceli obohacené dusíkem se vyskytují jen v kombinaci návaru P91/P23. Detekovatelnost dusíku je při nízkých koncentracích a krátkých difúzních časech problematická, a proto je redistribuce dusíku zanedbána.

9.2 Svarové rozhraní ocelí 9Cr4Ni a OK13.43

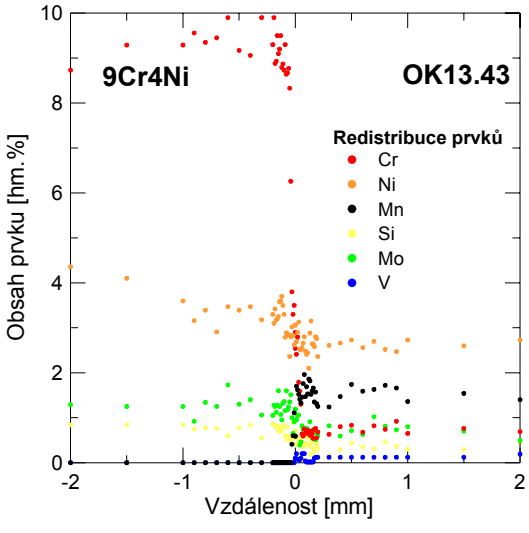
Svarové rozhraní tvořené návarem 9Cr4Ni a svarovým kovem OK13.43 se vyznačuje výrazným rozdílem v obsahu chrómu 9,5 hm.% proti 0,7 hm.%. Rozdíl aktivit uhlíku v rozmezí teplot 600-650 °C je zde největší ze všech pozorovaných rozhraní. V žádném z materiálu není obsažen výraznější obsah dusíku (nad 0,01 hm.%), a proto byly simulace provedeny jen s ohledem na redistribuci uhlíku a s ním souvisejících fází - karbidů. Matrice obou ocelí je při uvažovaných teplotách (630 °C a 650 °C) feritická.

Prvotní simulace vycházela ze základního stavu vzorku S1 po PWHT (630 °C/10 h). Při simulaci se vycházelo z podobných postupů a metodik, které byly prezentovány již v dříve publikovaných pracích [10], [12], [57], [68]. Svarové rozhraní bylo simulováno jako modelový spoj se zanedbáním pásma ztavení a jako reálný spoj s šířkou pásma ztavení odpovídající experimentálním datům.

Šířka pásma ztavení byla nejlépe identifikovatelná na hodnotách koncentrace Cr. U vzorku po PWHT (obr. 9.9a) byla maximální a minimální hodnota Cr těsně u rozhraní 9,3 hm.% proti 0,75 hm.% na vzdálenosti 110 μm. U ostatních prvků se tato šířka pohybovala okolo 80-100 μm. Přechod z max. do min. hodnoty koncentrace je možno prakticky u všech prvků považovat za lineární. Oscilace koncentrace prvků vůči nominální hodnotě lze přičíst na vrub heterogenitě materiálu a heterogenitě v rozložení karbidů.



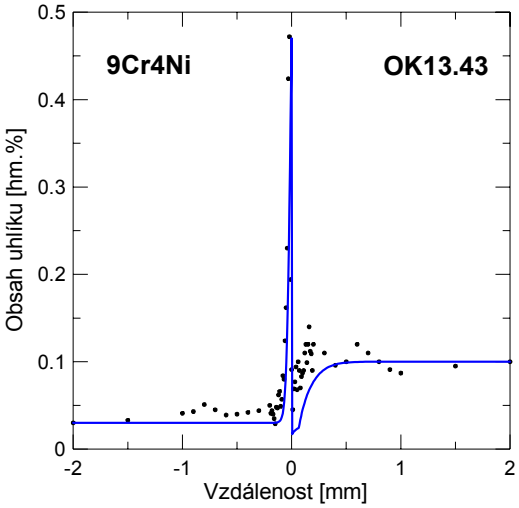
Obr. 9.9a Redistribuce substitučních prvků na svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT.



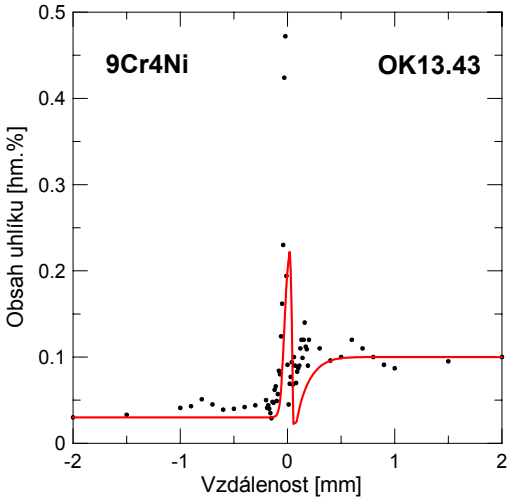
Obr. 9.9b Redistribuce substitučních prvků na svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h.

Průběh redistribuce prvků samozřejmě závisí i na místě měření, svarový spoj zhotovený GTAW má poměrně členité svarové rozhraní s pozvolným vyrovnáváním koncentrace jednotlivých legujících prvků. Při dalším ověřování redistribuce prvků na jiných místech rozhraní se šířka PZ výrazněji neměnila a pohybovala se v rozmezí 80-130 μm. V simulacích reálných spojů byla proto uvažována šířka pásma ztavení 100 μm s lineárním přechodem prvků, viz. obr. 8.1b.

Simulace redistribuce uhlíku byla provedena nejprve na vzorcích po PWHT (630 °C/10h). Rozhraní bylo simulováno jako modelový svar s PZ=0 a jako reálný svar s PZ=100 μm. Experimentálně naměřené a simulací získané redistribuce uhlíku jsou na obr. 9.10a, b.



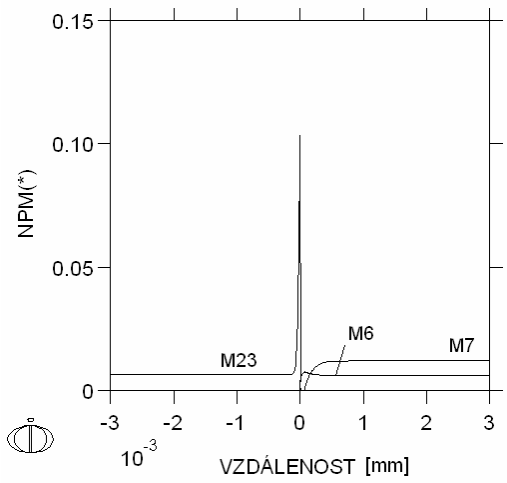
Obr. 9.10a Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT pro PZ=0.



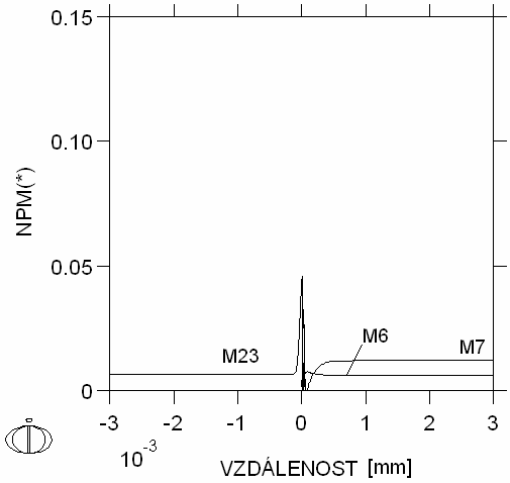
Obr. 9.10b Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT pro PZ=100 μm.

Výsledky simulace uhlíku v modelovém svaru (PZ=0) po PWHT poměrně dobře odpovídají experimentálně zjištěným hodnotám (simulace/experiment) v nauhličené zóně (CEZ), 0,47/0,47 hm.% uhlíku i v oduhličené zóně (CDZ) 0,02/0,04 hm.% uhlíku. V CDZ se minimální hodnota nedá v důsledku velké chyby měření přesně zjistit a je spíše informativní. K výraznějšímu rozdílu vypočtených a naměřených dat došlo u simulace reálného svaru s PZ=100 μm, kde simulací zjištěná maximální hodnota uhlíku 0,22 hm.% je poloviční proti experimentu. Simulované šířky CEZ a CDZ velmi dobře souhlasí s experimentem.

Simulovaným profilům uhlíku odpovídají fázové profily (molární podíl fáze - vzdálenost) na obr. 9.11a, b. Výsledky ukazují, že s nárůstem obsahu uhlíku v CEZ v oceli 9Cr4Ni narůstá na rozhraní podíl karbidu $M_{23}C_6$ s výrazným obsahem Cr. V CDZ OK13.43 naproti tomu dochází k úbytku M_7C_3 a k mírnému nárůstu podílu molybdenového karbidu M_6C.

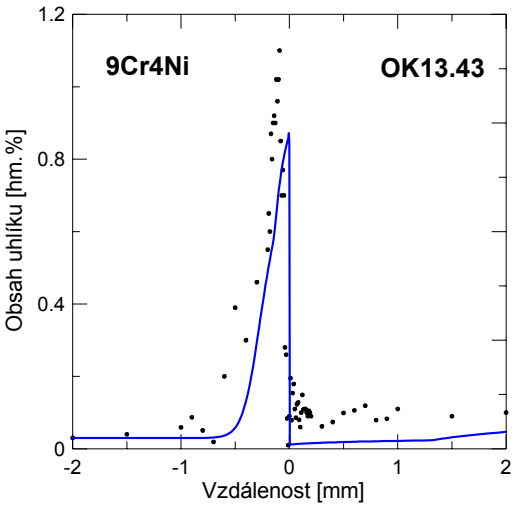


Obr. 9.11a Fázové profily na svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT (PZ=0).

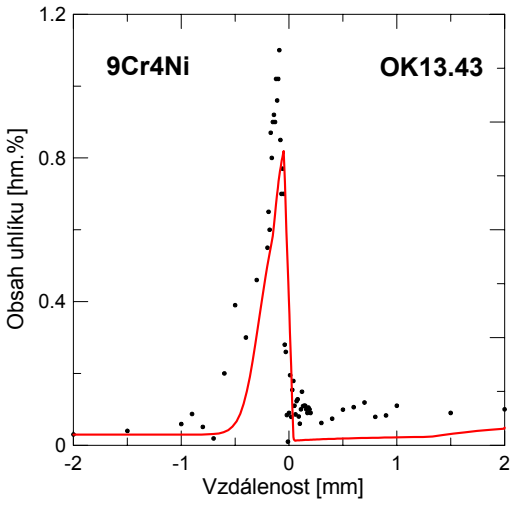


Obr. 9.11b Fázové profily na svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT (PZ=100 μm).

Po experimentálním studiu svarů po PWHT byly svarové vzorky rozříznuty a podrobeny dalšímu tepelnému zpracování - 650 °C/1000 h. Naměřený profil uhlíku byl opět porovnán se simulacemi. Obě varianty a jejich srovnání s experimentálními daty jsou na obr. 9.12a, b.



Obr. 9.12a Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h (PZ=0).

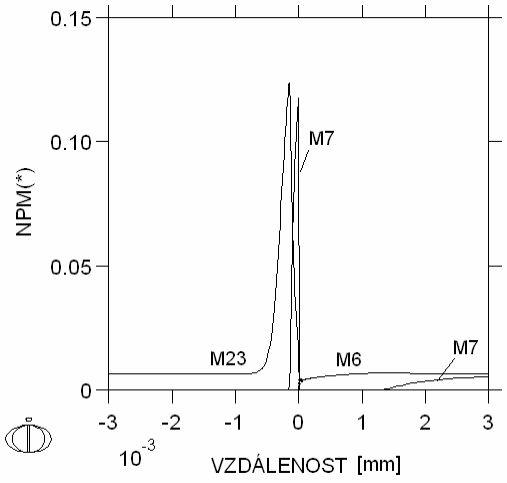


Obr. 9.12b Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h (PZ=100 μm).

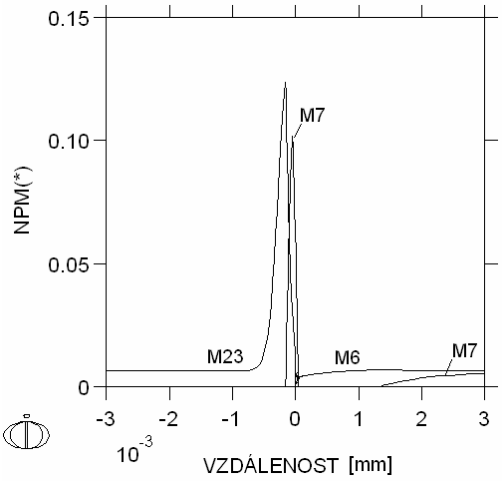
Výsledky simulace modelového (PZ=0) i reálného (PZ=100 μm) svaru po žíhání odpovídají experimentálně zjištěným hodnotám v CEZ (simulace/simulace PZ/experiment) 0,87/0,81/1,1 hm.% uhlíku i v CDZ 0,01/0,01/0,05 hm.% uhlíku.

Nižší vypočtené maximální koncentrace uhlíku ukazují rychlejší difúzi uhlíku než předpokládá simulace a mohou souviset s drahami vysoké difuzïvity ve spoji. Simulované šířky CEZ a CDZ dobře odpovídají experimentu, CEZ je jen mírně širší a simulace ukazuje výraznější oduhličení. Simulace s PZ=100 μm v tomto případě vykazuje jen mírně nižší pík uhlíku.

Simulovaným profilům uhlíku odpovídají příslušné fázové profily na obr. 9.13a, b. Oproti výchozímu stavu s PWHT dochází v CEZ oceli 9Cr4Ni kromě nárůstu obsahu karbidu $M_{23}C_6$ i k nárůstu M_7C_3. Oba karbidy jsou výrazně obohaceny Cr. V CDZ OK13.43 dochází k dalšímu výraznému úbytku podílu M_7C_3 a mírnému poklesu množství molybdenového karbidu M_6C těsně u rozhraní. Množství karbidu M_7C_3 u rozhraní souvisí s jeho rozpouštěním a redistribucí uhlíku do 9Cr4Ni.



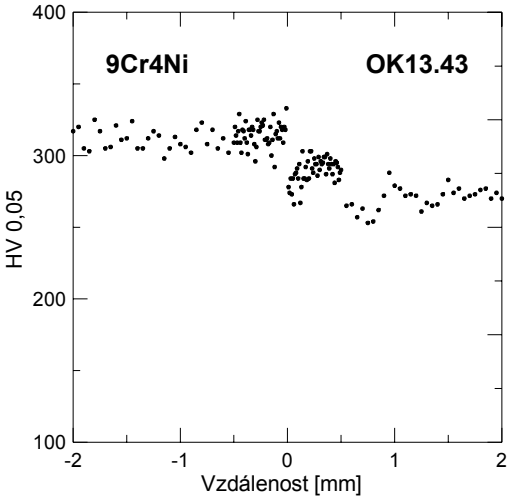
Obr. 9.13a Fázové profily na svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h (PZ=0).



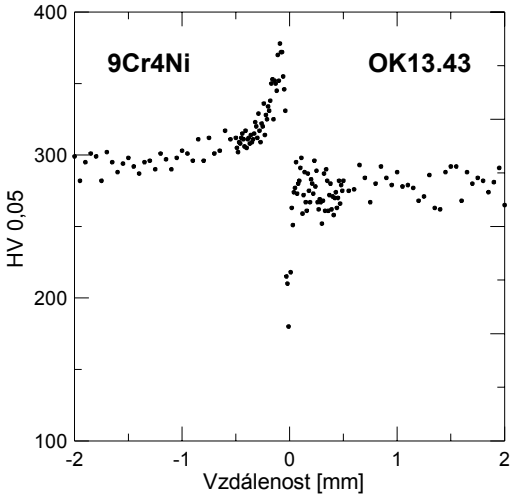
Obr. 9.13b Fázové profily na svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h (PZ=100 μm).

Obě varianty simulace s PZ=100 μm i PZ=0 μm vykazují podobné výsledky. Simulací s PZ=100 μm je v obou případech dosaženo nižších hodnot redistribuce uhlíku než u experimentu.

K ověření mikrostrukturní nestability bylo provedeno měření mikrotvrdosti. Na rozdíl od redistribučních a fázových profilů, byl vliv dodatečné precipitace karbidů na tvrdost spoje pozorován až po dalším žíhání 650 °C/1000 h. Ve spoji došlo po teplotní expozici k výraznému poklesu tvrdosti v materiálu v CDZ návaru OK13.43 z 273 HV 0,05 na 180 HV 0,05 a k nárůstu tvrdosti v CEZ oceli 9Cr4Ni z 331 HV 0,05 na 372 HV 0,05. Průběhy naměřených mikrotvrdostí jsou na obr. 9.14 a 9.15.



Obr. 9.14 Průběh HV 0,05 na svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT.



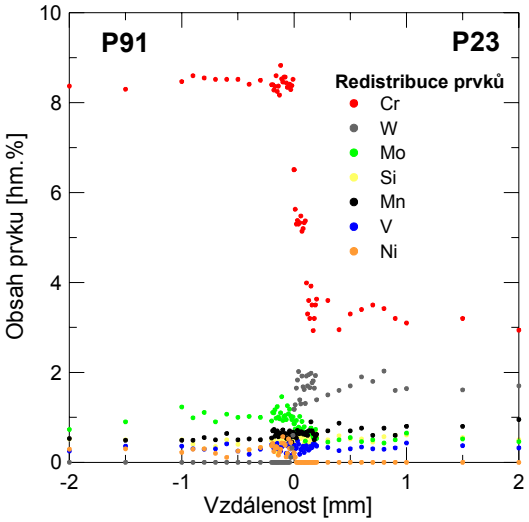
Obr. 9.15 Průběh HV 0,05 na svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h.

9.3 Svarové rozhraní ocelí P91 a P23

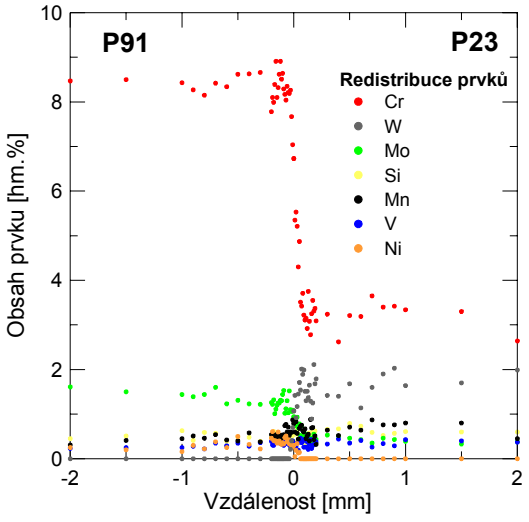
Další svarové rozhraní s výraznějším rozdílem aktivit uhlíku je tvořené základním materiálem P91 a svarovým kovem P23. Rozdíl v obsahu chrómu (8,45 hm.% proti 2,5 hm.%) je méně výrazný, něž u předchozího spoje. Rozdíl aktivit uhlíku v rozmezí teplot 600-650 °C je dobře patrný a dá se opět předpokládat výraznější redistribuce uhlíku. V obou materiálech je obsažen i menší podíl dusíku 0,06 a 0,03 hm.%. V důsledku nízkých koncentrací není s redistribucí dusíku uvažováno, ale ve fázových profilech se předpokládá kromě karbidů i výskyt nitridů. Matrice ocelí je při uvažovaných teplotách (630 °C + 740 °C a 650 °C) v obou případech feritická.

Rozhraní P91/P23 se nachází na vzorku S2 a jako první byla provedena simulace po PWHT (630 °C/10 h + 740 °C/4 h). Porovnávány jsou opět simulace redistribuce uhlíku ve spoji s pásmem ztavení, bez pásma ztavení a experimentální data.

Šířka pásma ztavení byla nejlépe identifikovatelná na hodnotách koncentrací Cr a W. U vzorku po PWHT obr. 9.16a byla maximální a minimální hodnota Cr těsně u rozhraní 8,5 hm.% proti 2,9 hm.% na vzdálenosti 130 μm. Koncentrace Cr v návaru P23 byla mírně zvýšena oproti nominální hodnotě 2,5 hm.%. Hodnoty koncentrace W se pohybovaly od 0 do 2,05 hm.% na vzdálenosti 90 μm. U ostatních prvků se redistribuční vzdálenost pohybovala okolo 70-100 μm. Oscilace koncentrace prvků byla méně výrazná než u předchozího případu 9Cr4Ni/OK13.43.

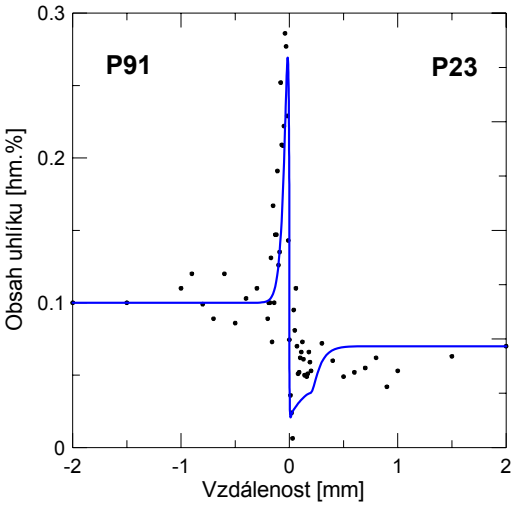


Obr. 9.16a Redistribuce substitučních prvků na svarovém rozhraní P91/P23 po PWHT.

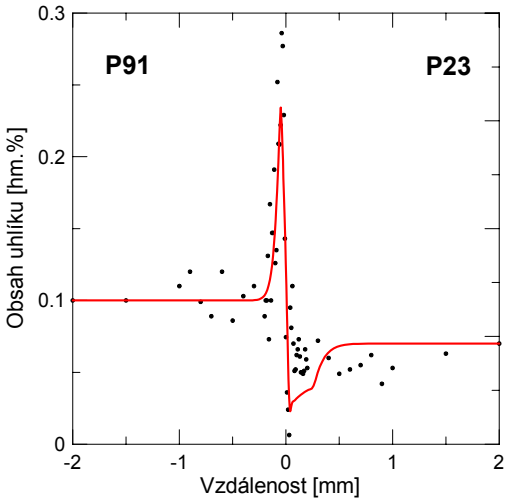


Obr. 9.16b Redistribuce substitučních prvků na svarovém rozhraní P91/P23 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h.

Simulace redistribuce uhlíku byla provedena nejprve na vzorcích po PWHT, kterým bylo v tomto případě žíhání 630 °C/10 h + 740 °C/4 h. Rozhraní bylo simulováno jako modelový svar s PZ=0 a jako reálný svar s PZ=100 μm, viz. obr. 9.17a, b.



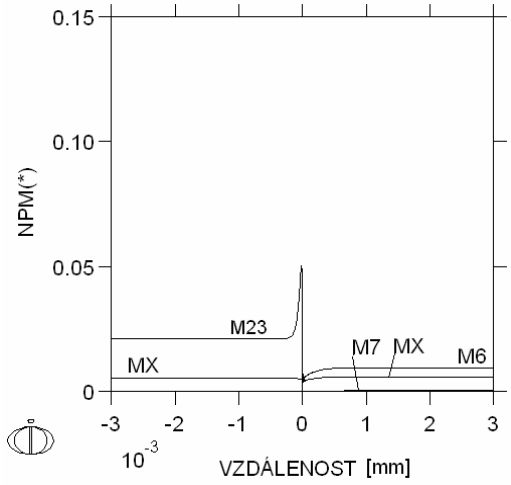
Obr. 9.17a Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní P91/P23 po PWHT (PZ=0).



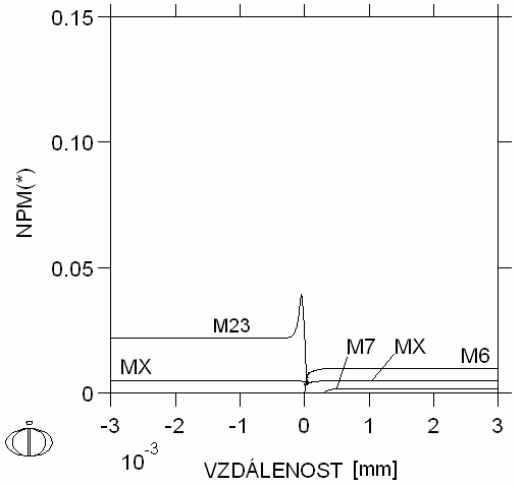
Obr. 9.17b Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní P91/P23 po PWHT (PZ=100 μm).

Výsledky simulace svarového rozhraní po PWHT dobře odpovídají experimentálně zjištěným hodnotám v CEZ oceli P91 0,27/0,23/0,28 hm.% uhlíku i v CDZ návaru P23 0,02/0,02/0,02 hm.% uhlíku. Simulace s PZ je opět mírně nižší, ale simulované šířky CEZ a CDZ dobře souhlasí s experimentem.

Simulovaným profilům uhlíku odpovídají příslušné fázové profily na obr. 9.18a, b. Výsledky ukazují, že s nárůstem obsahu uhlíku v CEZ v oceli P91 narůstá na rozhraní podíl karbidu $M_{23}C_6$. Karbonitrid MX je prakticky konstantní. $M_{23}C_6$ je tvořen převážně Cr, MX obsahuje V, Nb a Cr. CDZ návaru je úzká s úbytkem množství M_7C_3 a mírným poklesem podílu M_6C (W, Mo) a MX těsně u rozhraní.

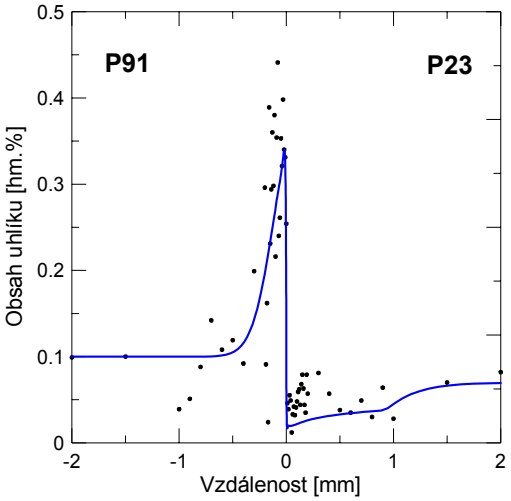


Obr. 9.18a Fázové profily na svarovém rozhraní P91/P23 po PWHT (PZ=0).

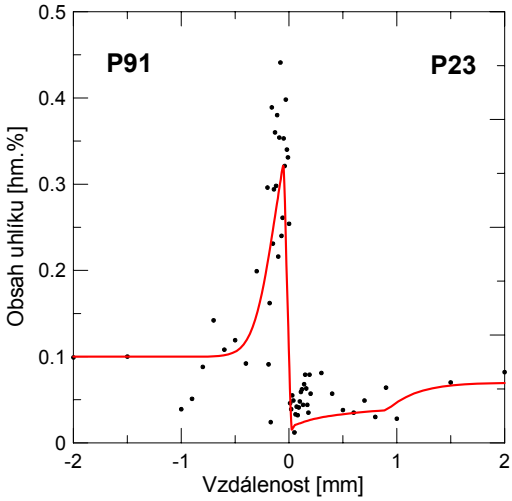


Obr. 9.18b Fázové profily na svarovém rozhraní P91/P23 po PWHT (PZ=100 μm).

V dalším kroku byly vzorky vyžíhány na 650 °C/1000 h. Obě simulované varianty a jejich srovnání s experimentálními daty je na obr. 9.19a, b.



Obr. 9.19a Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní P91/P23 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h (PZ=0).

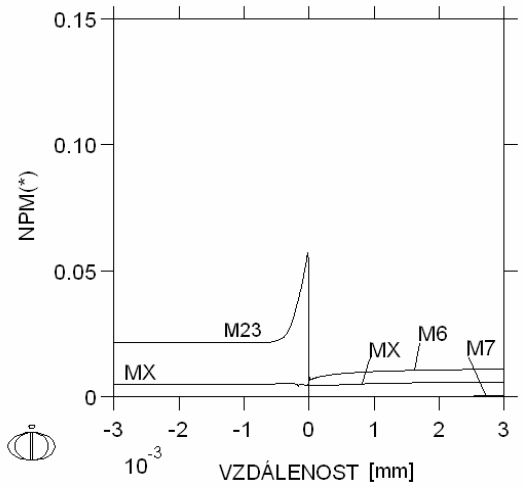


Obr. 9.19b Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní P91/P23 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h (PZ=100 μm).

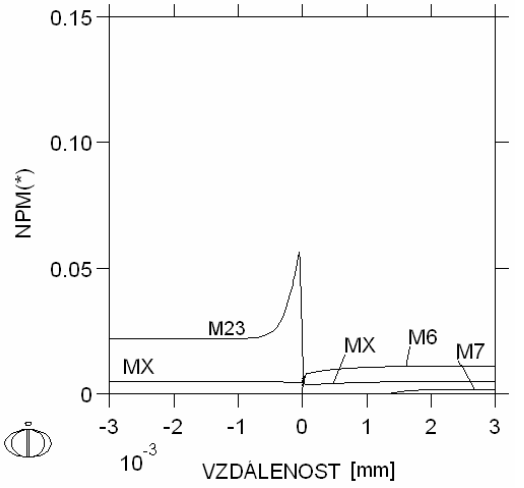
Výsledky simulace modelového i reálného svaru po žíhání odpovídají experimentálně zjištěným hodnotám v CEZ 0,34/0,32/0,44 hm.% uhlíku i v CDZ 0,02/0,02/0,01 hm.% uhlíku.

Nižší vypočtené maximální koncentrace uhlíku opět ukazují rychlejší difúzi uhlíku než předpokládá simulace. Simulované šířky CEZ a CDZ dobře odpovídají experimentu. Simulace s PZ vykazuje jen mírně nižší pík uhlíku než simulace bez PZ.

Simulovaným profilům uhlíku odpovídají příslušné fázové profily na obr. 9.20a, b. Oproti výchozímu stavu s PWHT dochází v CEZ oceli P91 jen k velmi malému nárůstu obsahu karbidu $M_{23}C_6$ u MX nedochází k žádné změně. V CDZ P23 se projevuje výraznější úbytek M_7C_3 a mírně klesá podíl karbidu M_6C těsně u rozhraní, MX má konstantní průběh.



Obr. 9.20a Fázové profily na svarovém rozhraní P91/P23 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h (PZ=0).

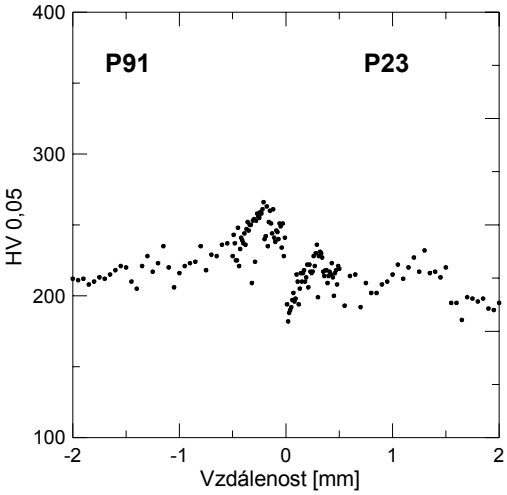


Obr. 9.20b Fázové profily na svarovém rozhraní P91/P23 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h (PZ=100 μm).

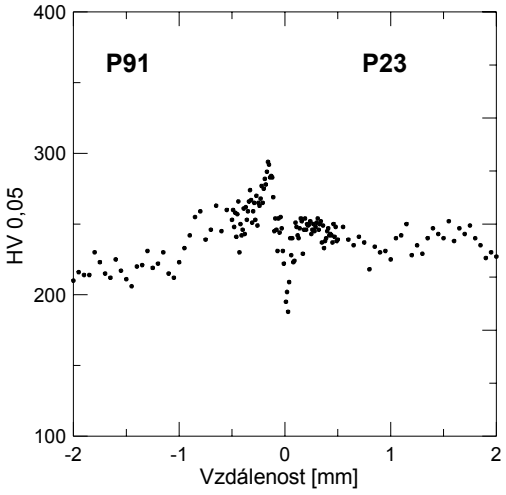
Simulací svarového rozhraní s PZ=0 a PZ=100 μm bylo dosaženo podobných výsledků redistribuce uhlíku ve spoji po PWHT i po žíhání 650 °C/1000 h. Simulace s PZ=100 μm lépe popisuje skutečný stav, protože zohledňuje oblast ztavení a mírně rozšiřuje difúzní profil uhlíku.

Strukturní stabilita byla ověřena měřením mikrotvrdosti. Mírný nárůst tvrdosti související s difúzí uhlíku do oceli P91 byl pozorován už po PWHT. Maximální tvrdost byla naměřena 265 HV 0,05 v CEZ oceli P91 a v CDZ oceli P23 byla zjištěna minimální tvrdost 182 HV 0,05. Po teplotní expozici 650 °C/1000 h došlo jen k mírnému nárůstu tvrdosti na 291 HV 0,05 a k poklesu minimální tvrdosti na 178 HV 0,05. Průběhy naměřených mikrotvrdostí jsou na obr. 9.21 a 9.22.

.



Obr. 9.21 Průběh HV 0,05 na svarovém rozhraní P91/P23 po PWHT.



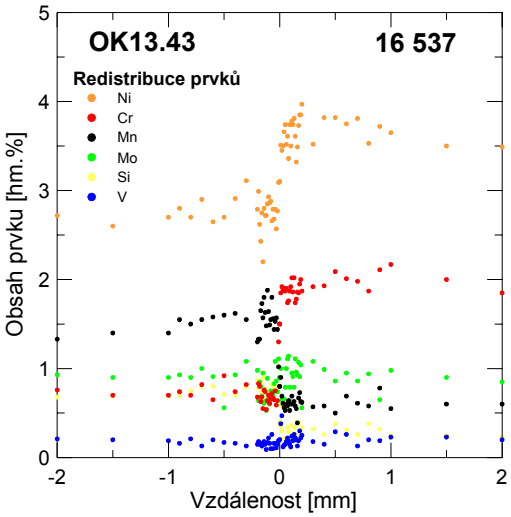
Obr. 9.22 Průběh HV 0,05 na svarovém rozhraní P91/P23 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h.

9.4 Svarové rozhraní ocelí OK13.43 a 16 537

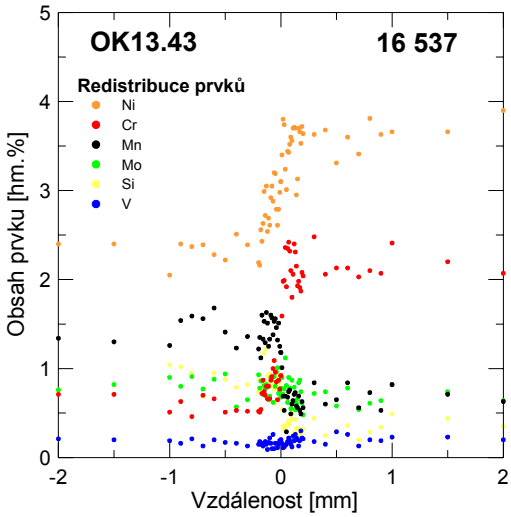
Svarové rozhraní tvořené svarovým kovem OK13.43 a základním materiálem 16 537 je na rozdíl od předchozích případů tvořeno nízkolegovanými materiály s velmi podobnou aktivitou uhlíku. Rozdíl aktivit uhlíku v rozmezí teplot 600-650 °C je velmi malý a dá se očekávat mnohem menší redistribuce uhlíku než u předchozích rozhraní. Matrice ocelí je při uvažovaných teplotách (630 °C a 650 °C) feritická.

V případě OK13.43/16 537 se jedná o rozhraní tvořené kombinaci svarových housenek uzavíracího svaru a základního materiálu 16 537. Jako první byla provedena simulace po PWHT (630 °C/10 h) a porovnávaly se simulace redistribuce uhlíku ve spoji bez PZ, s PZ a experimentální data.

Šířka pásma ztavení byla nejvýraznější u koncentrací Cr a Ni. U vzorku po PWHT obr. 9.23a byla maximální a minimální hodnota koncentrace Cr těsně u rozhraní 0,65 hm.% proti 2,1 hm.% na vzdálenosti 120 μm. Obsahy Ni se pohybovaly od 2,7 hm.% do 3,7 hm.% na vzdálenosti 80 μm. U ostatních prvků se redistribuční vzdálenost pohybovala okolo 60-90 μm. Výraznější heterogenní redistribuce na rozhraní byla pozorována hlavně u Cr, viz. obr. 9.23a, b.

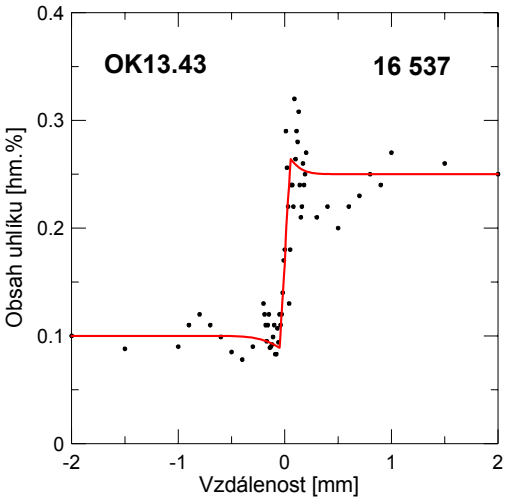


Obr. 9.23a Redistribuce substitučních prvků na svarovém rozhraní OK13.43/ 16 537 po PWHT.

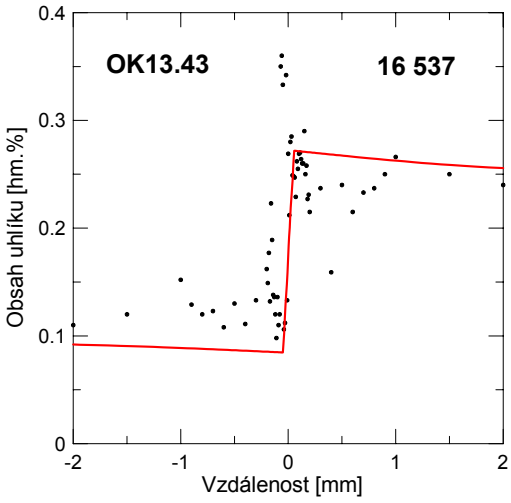


Obr. 9.23b Redistribuce substitučních prvků na svarovém rozhraní OK13.43/ 16 537 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h.

Simulace redistribuce uhlíku byla provedena nejprve na vzorcích po PWHT, kterým bylo v tomto případě tepelné zpracování 630 °C/10 h a následně i u vzorků žíhaných 650 °C/1000 h. Obě simulace s PZ=0 i s PZ=100 μm se lišily jen velmi málo. Výraznější pík nauhličení byl pozorován jen u experimentálně zjištěných dat, kde naměřený obsah uhlíku v CEZ oceli 16 537 vzrostl z 0,32 hm.% na 0,36 hm.% u vzorku po žíhání. U simulace DICTRA byly rozdíly v důsledku minimálního rozdílu aktivit uhlíku velmi malé. Hodnota maxima uhlíku v CEZ 16 537 se změnila jen minimálně z 0,26 hm.% na 0,27 hm.%, viz. obr. 9.24 a 9.25.

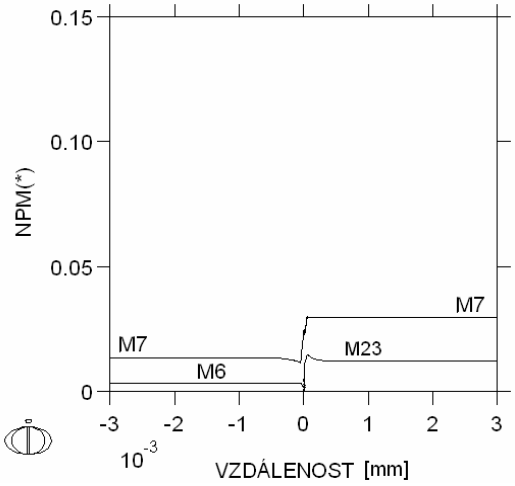


Obr. 9.24 Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní OK13.43/16 537 po PWHT (PZ=100 μm).

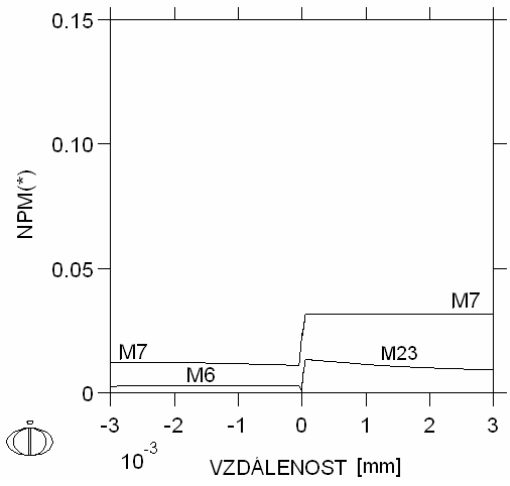


Obr. 9.25 Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní OK13.43/16 537 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h (PZ=100 μm).

Simulované fázové profily jsou na obr. 9.26 a 9.27. Podle výpočtu dochází k nepatrnému snížení obsahu karbidu M_7C_3 v CDZ návaru OK13.43 a mírnému nárůstu množství karbidu $M_{23}C_6$, v CEZ oceli 16 537.



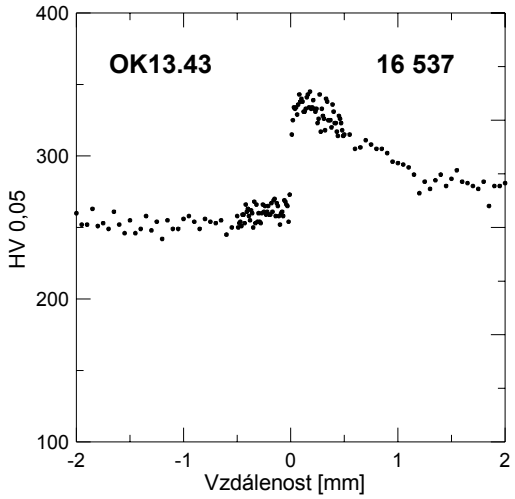
Obr. 9.26 Fázové profily na svarovém rozhraní OK13.43/16 537 po PWHT (PZ=100 μm).



Obr. 9.27 Fázové profily na svarovém rozhraní OK13.43/16 537 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h (PZ=100 μm).

Simulace svarového rozhraní s PZ a bez PZ bylo velmi podobné, proto byly uvedeny již jen simulace s PZ=100 μm. Rozdíly v redistribuci uhlíku ve spoji po PWHT a po žíhání 650 °C/1000 h byly v důsledku podobných aktivit uhlíku velmi malé.

Měření mikrotvrdosti potvrdilo nárůst tvrdosti v CEZ oceli 16537, které souvisí s vyšším obsahem uhlíku 0,25 hm.%, max. hodnota byla naměřena 345 HV 0,05. V návaru 13.43 se tvrdost pohybovala okolo 260 HV 0,05, viz. obr. 9.28.

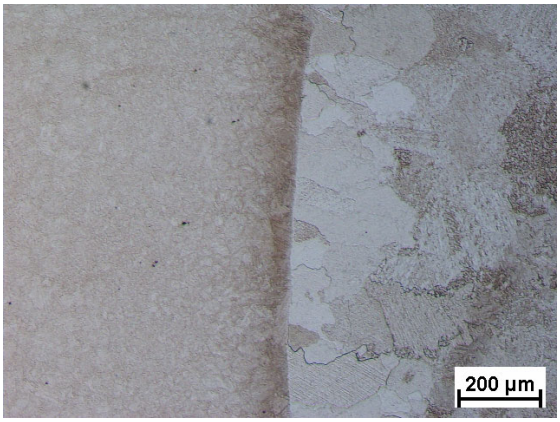


Obr. 9.28 Průběh HV 0,05 na svarovém rozhraní OK13.43/16 537 po PWHT.

10 SVAROVÉ SPOJE OCELÍ P91 A P22

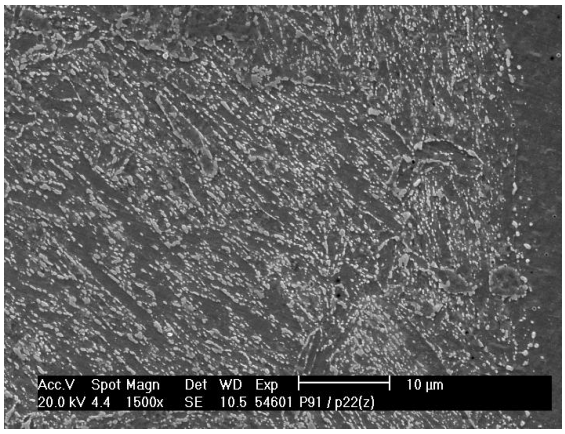
Svarové spoje použité k experimentu jsou vzorky z creepových zkoušek s relativně dlouhými časy creepových zkoušek (8 690 h až 15 875 h). Studované svarové rozhraní je tvořeno základním materiálem P91 a návarem P22. Struktura oceli P91 je stejně jako u vzorků S1 a S2 tvořena popuštěným martenzitem. U oceli P22 je struktura tvořená feritem a karbidy.

V důsledku dlouhých creepových časů došlo na všech vzorcích C1 až C3 k výrazně vyššímu oduhličení než u vzorků S1 a S2. Na obr. 10.1 je mikrostruktura svarového rozhraní P91/P22. V CEZ oceli P91 je patrná výrazná nauhličená vrstva a v CDZ oceli P22 hrubá feritická zrna.

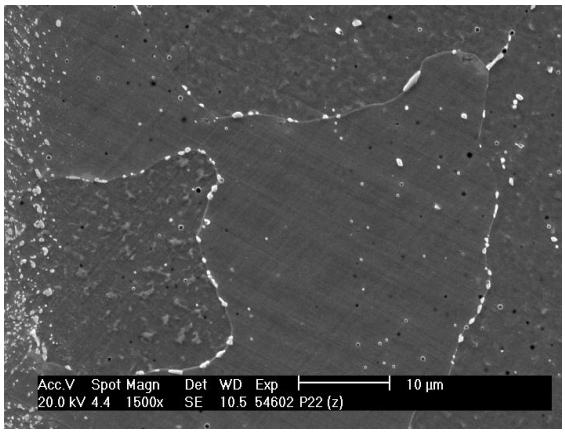


Obr. 10.1 Mikrostruktura P91/P22 - LM (leptáno - Vilella-Bain).

Na obr. 10.2a je detailnější pohled z SEM na CEZ oceli P91 a strukturu s velkým množstvím vzniklých karbidů a karbonitridů. Pravá část rozhraní s ocelí P22 ukazuje hrubé karbidické částice soustřeďující se na hranicích hrubých feritických zrn, viz. obr. 10.2b.



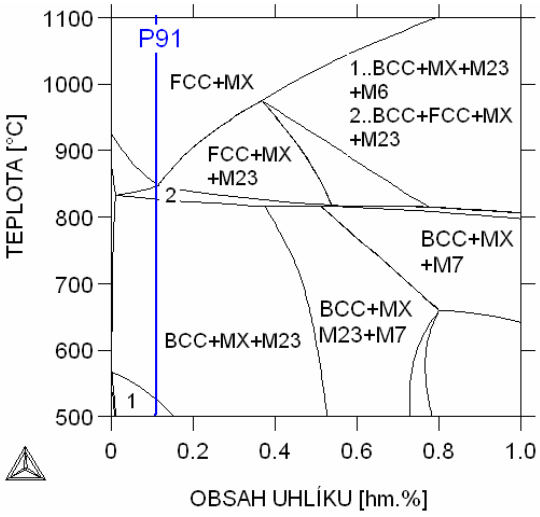
Obr. 10.2a Svarové rozhraní - pohled na svarovou housenku P91/P23 - SEM (leptáno –Nital).



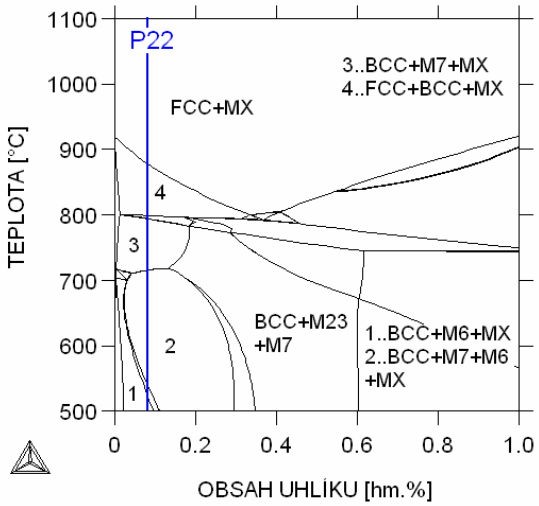
Obr. 10.2b Svarové rozhraní - detail OK13.43/9Cr4Ni - SEM (leptáno -Nital).

10.1 Fázové diagramy a aktivity uhlíku a dusíku v ocelích

Programem ThermoCalc byly vypočteny rovnovážné fázové diagramy obou ocelí, viz. obr. 10.3a, b. Jak je naznačeno v obou diagramech v rozmezí uvažovaných teplot 525-600 °C je matrice ocelí feritická s precipitací karbidů.

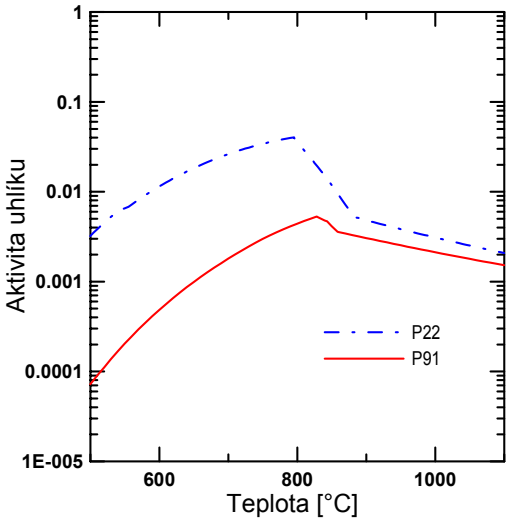


Obr. 10.3a Rovnovážný fázový diagram oceli P91 (Fe-C-N-Cr-V-Mo-Nb).

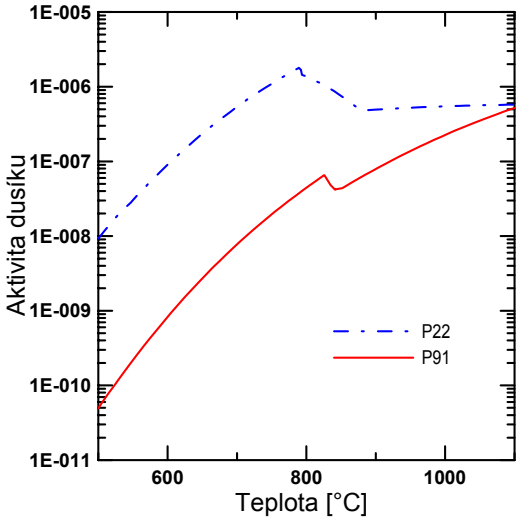


Obr. 10.3b Rovnovážný fázový diagram oceli P22 (Fe-C-Cr- Mo).

Teplotní závislosti aktivit uhlíku a dusíku jsou uvedeny na obr. 10.4a, b. Průběhy obou aktivit ukazují, že maximálních rozdílů v aktivitách bude dosaženo ve feritické matrici. Nad teplotou Ac_3, tedy v oblasti austenitu, je již rozdíl malý v případě uhlíku, nebo se s rostoucí teplotou rychle snižuje v případě dusíku. V oceli P91 jsou v oblasti uvažovaných teplot do 600 °C obě aktivity výrazně nižší než v P22. Z toho se dá usuzovat, že ocel P91 se bude na svarovém rozhraní výrazně nauhličovat a nadusičovat na úkor materiálu P22.



Obr. 10.4 Teplotní závislost aktivity uhlíku ve sledovaných ocelích.



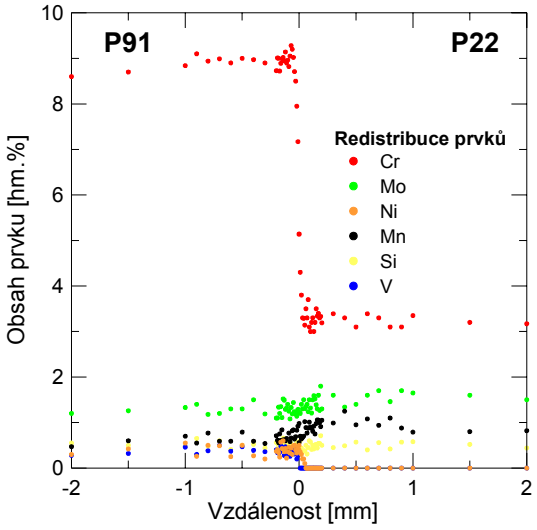
Obr. 10.5 Teplotní závislost aktivity dusíku ve sledovaných ocelích.

10.2 Svarový spoj po žíhání 525 °C/8 690 h

Rozhraní tvořené základním materiálem P91 a svarovým kovem P22 se vyznačuje výrazným rozdílem v obsahu chrómu. V oceli P91 je navíc obsažen i dusík v koncentraci typické pro tento materiál 0,06 hm.%.

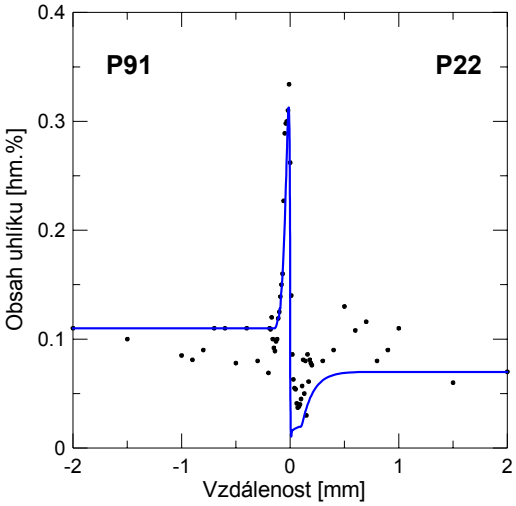
Porovnávány budou opět simulace redistribuce uhlíku ve spoji s PZ, bez PZ a experimentální data. Poměrně dlouhý čas 8 690 h umožnil změřit i redistribuci dusíku, která je do výsledků taktéž zahrnuta.

Šířka pásma ztavení byla nejlépe identifikovatelná na hodnotách koncentrace Cr. U ostatních prvků nebyly gradienty chemického složení tak výrazné. Protože nebyly dostupné vzorky v základním stavu, měření redistribuce substitučních prvků proběhlo pouze na vzorcích již žíhaných, viz. obr. 10.5. Na svarovém rozhraní byla naměřena maximální a minimální hodnota Cr těsně u rozhraní 8,7 hm.% proti 3,1 hm.% na vzdálenosti 110 μm. Koncentrace Cr v P91 však ještě dále mírně roste až na 9,1 hm.% a pak mírně klesá až na nominálních 8,5 hm.%. Obsah Cr v návaru P22 je u rozhraní zvýšený na 3,1 hm.% oproti nominální hodnotě 2,3 hm.% ve středu vzorku. U ostatních prvků se redistribuční vzdálenost pohybovala okolo 60-80 μm.

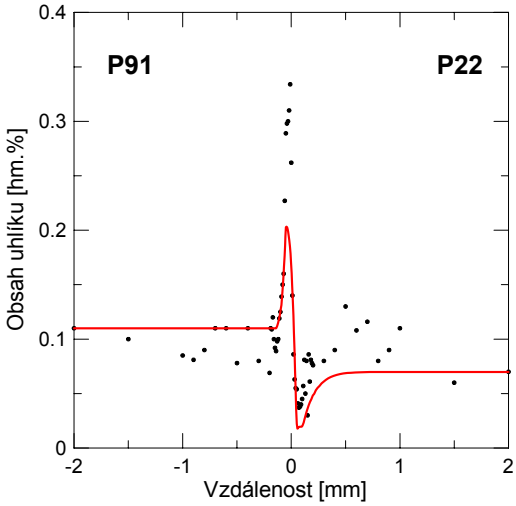


Obr. 10.6 Redistribuce substitučních prvků na svarovém rozhraní P91/P22 - 525 °C/8 690 h.

Redistribuce uhlíku a dusíku na svarovém rozhraní P91/P22 byla simulována s PZ=0 a PZ=100 μm. Obě simulace byly porovnány s naměřenými výsledky, viz. obr. 10.7a, b a 10.8a, b.

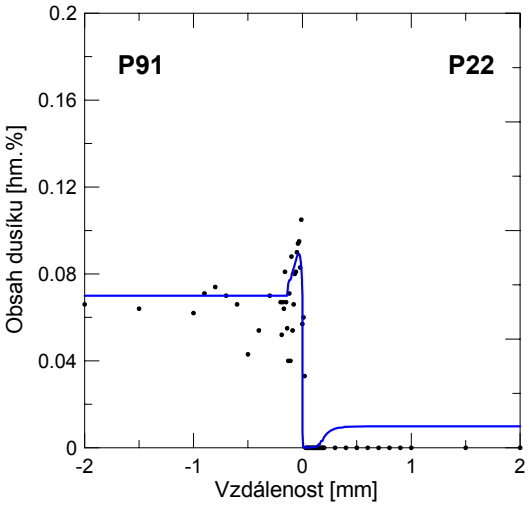


Obr. 10.7a Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní P91/P22 - 525 °C/8 690 h (PZ=0).

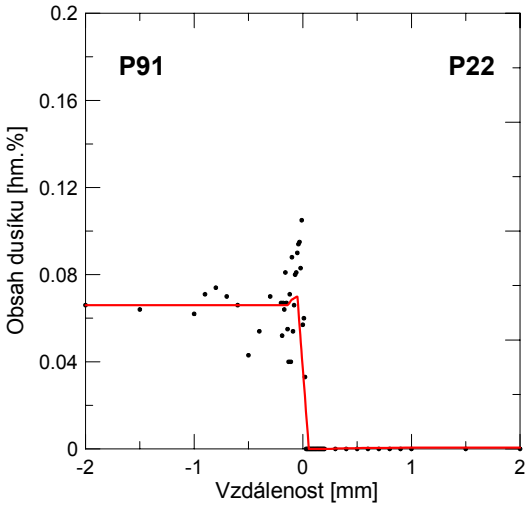


Obr. 10.7b Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní P91/P22 - 525 °C/8 690 h (PZ=100 μm).

Výsledky simulace redistribuce uhlíku svarového rozhraní dobře odpovídají experimentálně zjištěným hodnotám v CEZ oceli P91 0,31/0,2/0,33 hm.% uhlíku i v CDZ návaru P22 0,01/0,02/0,03 hm% uhlíku. Simulace s PZ=100 μm je výrazně nižší. Simulované šířky CEZ a CDZ dobře souhlasí s experimentem.



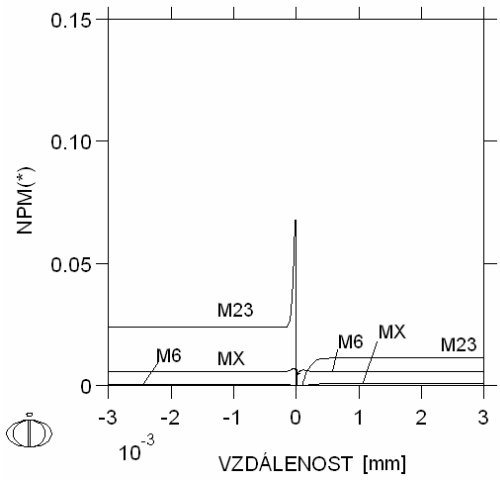
Obr. 10.8a Redistribuce dusíku na svarovém rozhraní P91/P22 - 525 °C/8 690h (PZ=0).



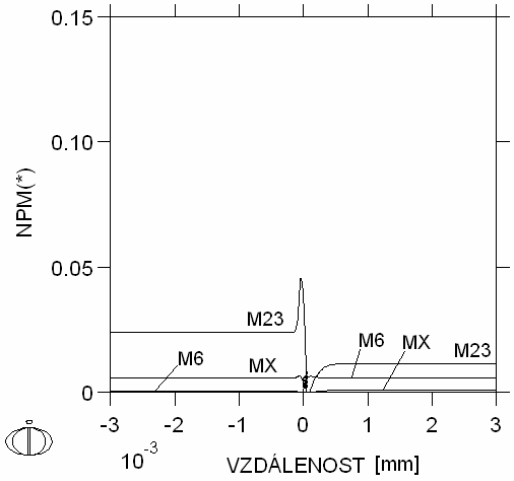
Obr. 10.8b Redistribuce dusíku na svarovém rozhraní P91/P22 - 525 °C/8 690 h (PZ=100 μm).

Měření dusíku je z důvodu nízkých koncentrací poměrně obtížné. Na obr. 10.8a, b je porovnání redistribuce dusíku s experimentálními daty. Simulace PZ=0 ukazuje dobrou shodu s experimentem 0,08 hm.% proti 0,095 hm.%. U simulace PZ=100 μm je NEZ zanedbatelná.

Se simulovanými profily uhlíku a dusíku souvisí příslušné fázové profily na obr.10.9a, b. S nárůstem obsahu uhlíku v CEZ v oceli P91 na rozhraní výrazně narůstá podíl karbidu $M_{23}C_6$ a mírně karbonitridu MX. Nárůst MX je způsoben difúzí dusíku do oceli P91, způsobený nižší aktivitou dusíku v P91. $M_{23}C_6$ je tvořen převážně Cr, MX obsahuje V, Nb a Cr. CDZ návaru je po 525 °C/8 690 h ještě poměrně úzká s úbytkem $M_{23}C_6$ a s precipitací molybdenových M_6C a nízkým obsahem MX.



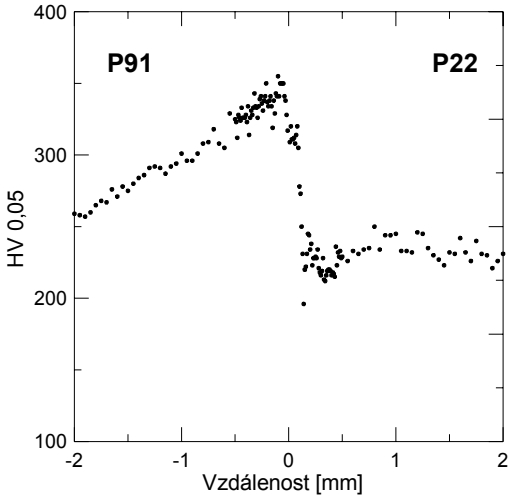
Obr. 10.9a Fázové profily na svarovém rozhraní P91/P22 - 525 °C/8 690 h (PZ=0).



Obr. 10.9b Fázové profily na svarovém rozhraní P91/P22 - 525 °C/8 690 h (PZ=100 μm).

Simulace s PZ=0 lépe postihuje skutečný stav především u redistribuce dusíku.

Měřením mikrotvrdosti se potvrdil výrazný nárůst tvrdosti v CEZ. Nárůst tvrdosti na 350 HV 0,05 v oceli P91 je kompenzován jen mírným poklesem tvrdosti 196 HV 0,05 v návaru P22. Průběh naměřených mikrotvrdostí je na obr. 10.10.

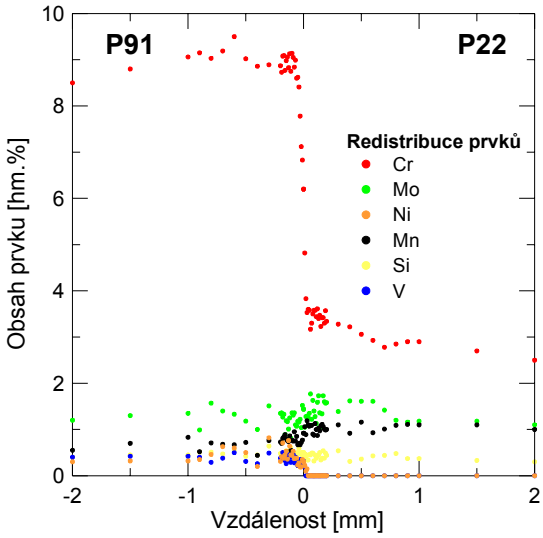


Obr. 10.10 Průběh HV0,05 na svarovém rozhraní P91/P22 - 525 °C/8 690 h.

10.3 Svarový spoj po žíhání 550 °C/11 190 h

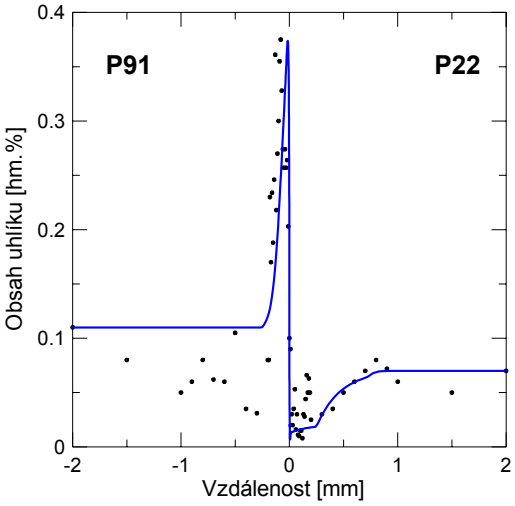
Další vzorek rozhraní C2 byl tepelně exponován při vyšší teplotě a podstatně delším čase než předchozí vzorek C1, matrice v obou částech spoje je opět feritická. Porovnávány byly simulace redistribuce uhlíku a dusíku s naměřenými daty.

Nejprve byly ověřeny redistribuce substitučních prvků, viz. obr. 10.11. Experimentálně byla zjištěna maximální a minimální hodnota Cr těsně u rozhraní 8,6 hm.% proti 3,0 hm.% na vzdálenosti 120 μm. Stejně jako v předchozím vzorku C1 jsou i v C2 mírně zvýšeny obsahy Cr těsně u rozhraní s postupným poklesem na nominální hodnoty 8,5 hm.% a 2,3 hm.%. U ostatních prvků se redistribuční vzdálenost pohybovala okolo 50-70 μm.

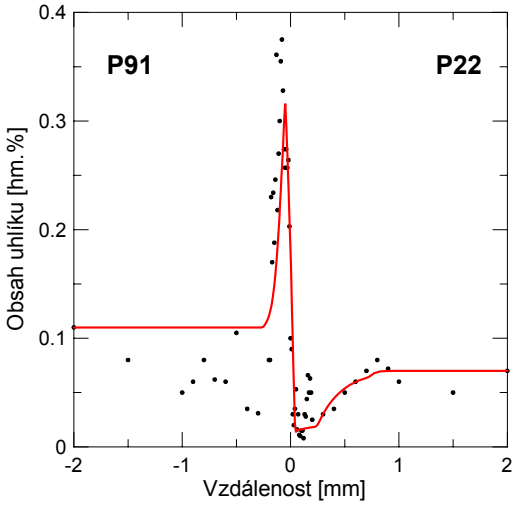


Obr. 10.11 Redistribuce substitučních prvků na svarovém rozhraní P91/P22 - 550 °C/11 190 h.

Redistribuce uhlíku a dusíku na svarovém rozhraní P91/P22 byla simulována s PZ=0 a PZ=100 μm. Obě simulace byly porovnány s naměřenými daty, viz. obr. 10.12a, b a 10.13a, b.

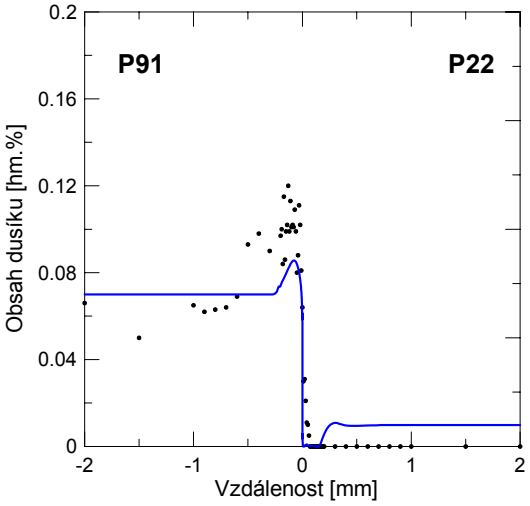


Obr. 10.12a Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní P91/P22 - 550 °C/11 190 h (PZ=0).

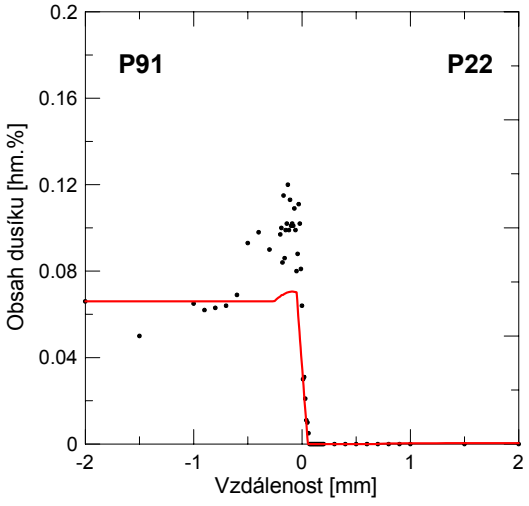


Obr. 10.12b Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní P91/P22 - 550 °C/11 190 h (PZ=100 μm).

Výsledky simulace redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní velmi dobře odpovídají experimentálně zjištěným hodnotám maxima uhlíku v CEZ oceli P91 (0,37/0,31/0,38 hm.%) i minima uhlíku v CDZ návaru P22 (0,02/0,02/0,01 hm.%). Simulace s PZ=100 μm je jen mírně nižší a simulované šířky CEZ a CDZ dobře odpovídají experimentu.



Obr. 10.13a Redistribuce dusíku na svarovém rozhraní P91/P22 - 550 °C/11 190 h (PZ=0).

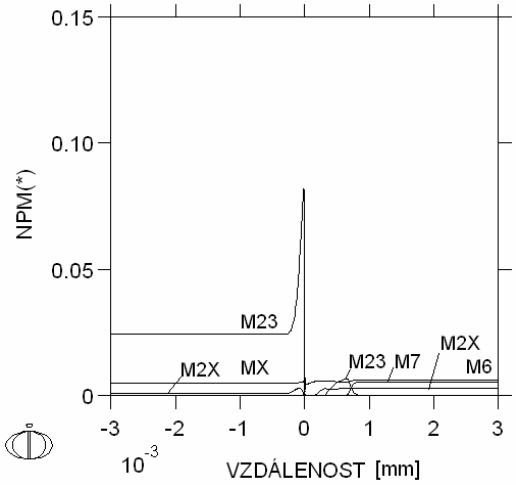


Obr. 10.13b Redistribuce dusíku na svarovém rozhraní P91/P22 - 550 °C/11 190 h (PZ=100 μm).

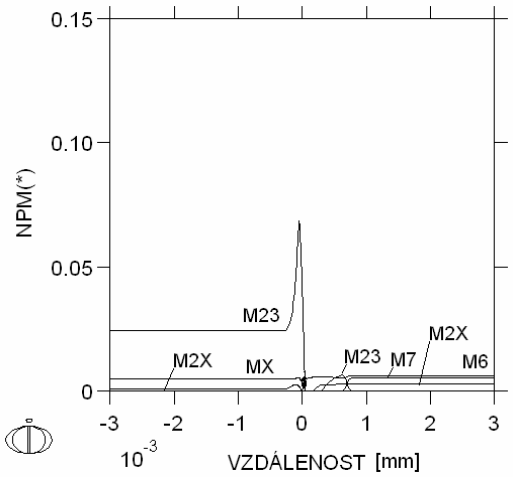
Vyšší teplota a delší čas umožnily výraznější redistribuci dusíku, viz. obr. 10.13a, b. Simulace s PZ=0 opět ukazuje lepší shodu s experimentem 0,09 hm.% proti 0,12 hm.%.

Se simulovanými profily uhlíku a dusíku souvisí příslušné fázové profily na obr. 10.14a, b. Výsledky ukazují, že s nárůstem obsahu uhlíku v CEZ v oceli P91 roste na rozhraní výrazně podíl karbidu $M_{23}C_6$ a obsah karbonitridu MX se nemění. Při 550 °C byl

vypočten jako stabilní i M_2X. Jeho podíl je velmi malý a výrazněji se zvyšuje až těsně u rozhraní. CDZ návaru se po 550 °C/11 160 h výrazněji rozšíří, blízko rozhraní se vyskytuje M_6C a částečně ještě $M_{23}C_6$. Dále od rozhraní už je stabilní M_7C_3 a M_2X.



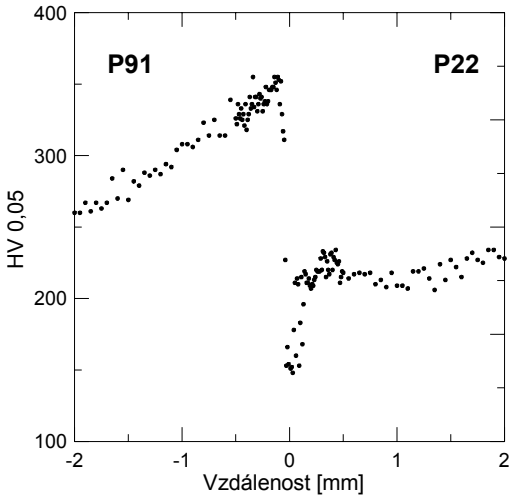
Obr. 10.14a Fázové profily na svarovém rozhraní P91/P22 - 550 °C/11 190 h (PZ=0).



Obr. 10.14b Fázové profily na svarovém rozhraní P91/P22 - 550 °C/11 190 h (PZ=100 μm).

Obě simulace poměrně dobře postihují skutečný stav především u redistribuce uhlíku. U dusíku je CEZ opět výraznější u experimentálních dat než u simulace.

Maximální tvrdost 355 HV 0,05 v oceli P91 je kompenzována výrazným poklesem tvrdosti na 155 HV 0,05 v návaru P22, viz. obr. 10.15.

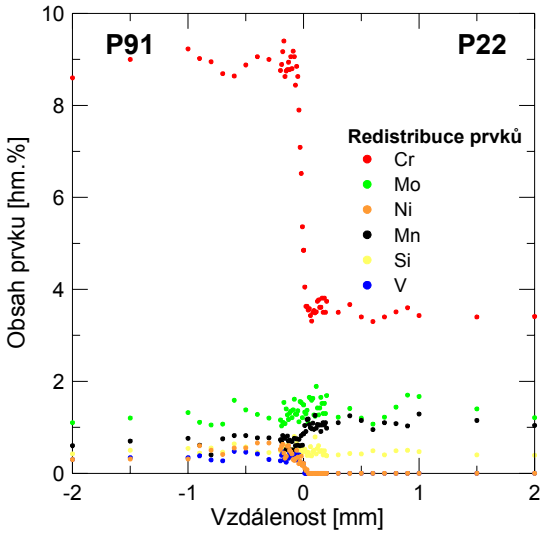


Obr. 10.15 Průběh HV 0,05 na svarovém rozhraní P91/P22 - 550 °C/11 190 h.

10.4 Svarový spoj po žíhání 600 °C/15 875 h

Poslední vzorek svarového rozhraní C3 byl tepelně exponován při nejvyšší teplotě 600 °C a nejdelším čase 15 875 h. Podle výpočtu zůstává matrice feritická.

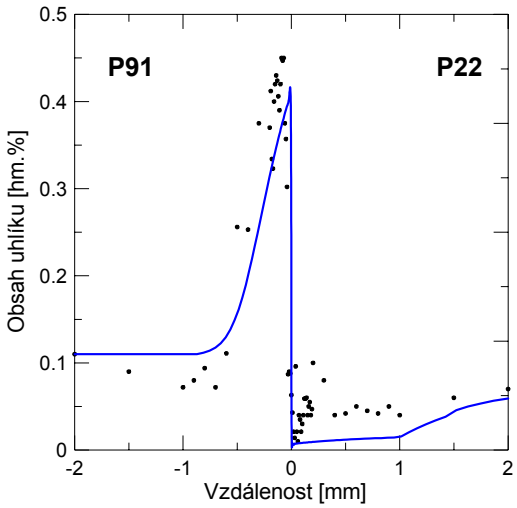
Naměřené redistribuce substitučních prvků na obr. 10.16 se nijak výrazněji neliší od vzorků C1 a C2. Experimentálně byly zjištěny maximální a minimální hodnoty Cr těsně u rozhraní 8,5 hm.% proti 3,3 hm.% na vzdálenosti 120 μm. Stejně jako v předchozích vzorcích C1, C2 jsou i v C3 mírně zvýšeny obsahy Cr těsně u rozhraní. Obsah Cr je zvýšen hlavně v P22 a jeho koncentrace klesá směrem od rozhraní jen pozvolna. Redistribuční vzdálenosti ostatatních prvků byly naměřeny 80-100 μm.



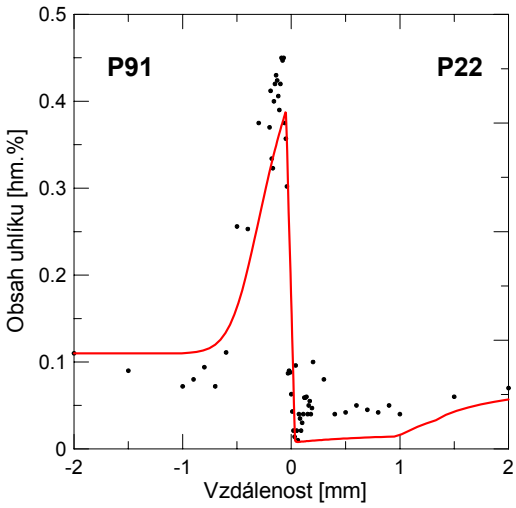
Obr. 10.16 Redistribuce substitučních prvků na svarovém rozhraní P91/P22 - 600 °C/15 875 h.

Jako u všech předchozích vzorků, i zde byla redistribuce uhlíku a dusíku simulována s PZ=0 a PZ=100 μm. Obě simulace jsou porovnány s experimentálně naměřenými daty na obr. 10.17a, b a 10.18a, b.

Díky termodynamickým podmínkám, které se nejvíce blíží rovnovážnému stavu, obě simulace redistribuce uhlíku svarového rozhraní P91/P22 velmi dobře odpovídají naměřeným hodnotám. V CEZ oceli P91 byly zjištěny hodnoty maxima uhlíku (0,41/0,39/0,45 hm.%) a v CDZ návaru P22 hodnoty maxima uhlíku (0,01/0,01/0,01 hm.%). Simulace jsou si velmi podobné a simulované šířky CEZ a CDZ dobře odpovídají experimentu.

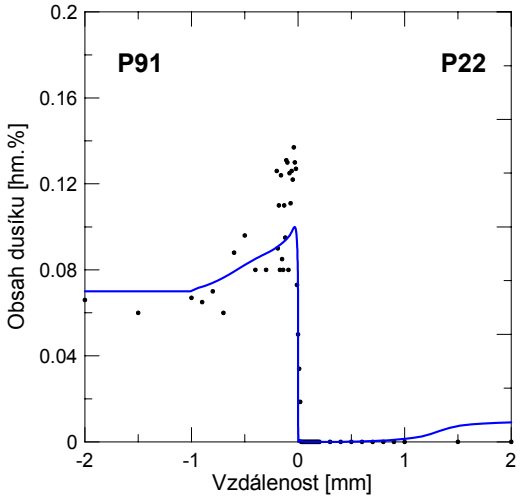


Obr. 10.17a Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní P91/P22 - 600 °C/15 875 h (PZ=0).

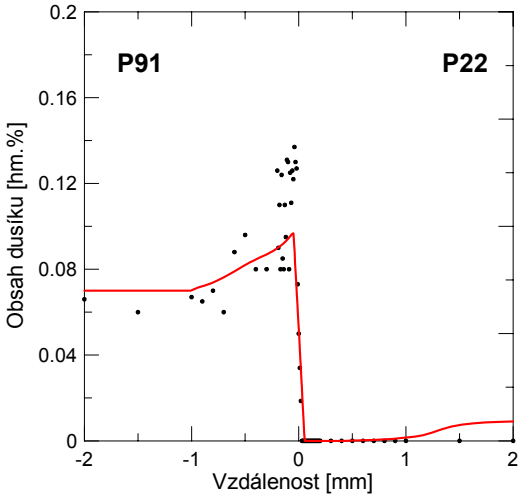


Obr. 10.17b Redistribuce uhlíku na svarovém rozhraní P91/P22 - 600 °C/15 875 h (PZ=100 μm).

Nejvyšší teplota a nejdelší čas přispěli k výrazné redistribuci dusíku, viz. obr. 10.18a, b. Simulace s PZ i bez PZ ukazují dobrou shodu v NEZ, 0,1 hm.% proti 0,12 hm.%. Šířka pásma NEZ je v obou případech velmi dobře predikována.

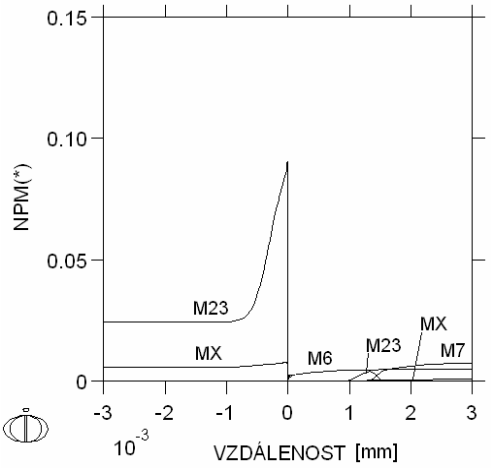


Obr. 10.18a Redistribuce dusíku na svarovém rozhraní P91/P22 - 600 °C/15 875 h (PZ=0).

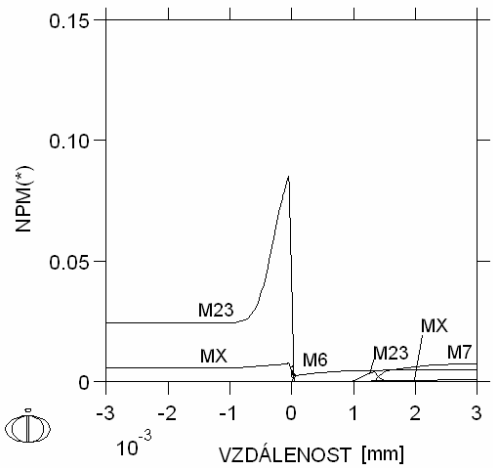


Obr. 10.18b Redistribuce dusíku na svarovém rozhraní P91/P22 - 600 °C/15 875 h (PZ=100 μm).

Se simulovanými profily uhlíku a dusíku souvisí příslušné fázové profily na obr. 10.19a, b. V CEZ oceli P91 velmi výrazně narůstá podíl karbidu $M_{23}C_6$ a mírně se zvyšuje obsah karbonitridu MX. M_2X vyskytující se při 550 °C by zde již neměl být stabilní a v obou částech spoje by měl být nahrazen pouze MX. CDZ návaru je nejširší ze všech vzorků. Blízko rozhraní je stabilní pouze M_6C. Karbidy $M_{23}C_6$, M_7C_3 a MX se u rozhraní rozpouští a jsou přítomny až mimo CDZ.



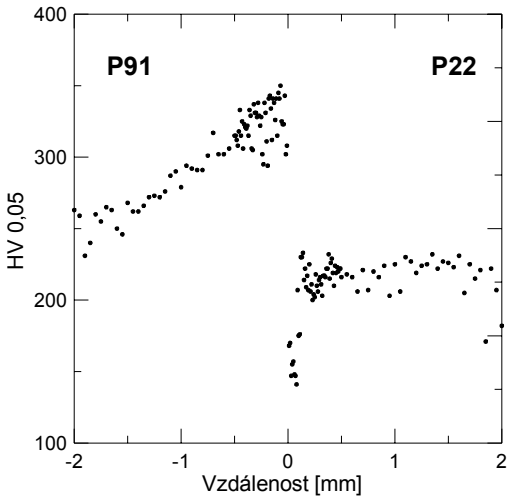
Obr. 10.19a Fázové profily na svarovém rozhraní P91/P22 - 600 °C/15 875 h (PZ=0).



Obr. 10.19b Fázové profily na svarovém rozhraní P91/P22 - 600 °C/15 875 h (PZ=100 μm).

Obě simulace velmi dobře postihují skutečný stav u redistribuce uhlíku. U dusíku je NEZ opět výraznější u experimentálních dat než simulace, šířka NEZ odpovídá experimentu.

Měřením mikrotvrdosti bylo ověřeno, že v CEZ oceli P91 již nedochází k nárůstu tvrdosti vlivem vyšší teploty a delšího času expozice a maximální hodnota tvrdosti 350 HV 0,05 je stejná jako u vzorků C1 a C2. K dalšímu poklesu tvrdosti však došlo v CDZ, a to na 141 HV 0,05, viz. obr. 10.20.



Obr. 10.20 Průběh HV 0,05 na svarovém rozhraní P91/P22 - 600 °C/15 875 h.

11 DISKUSE VÝSLEDKŮ

V předcházející experimentální části práce byly uvedeny výsledky redistribuce uhlíku a dusíku ve svarových spojích. Byly studovány různé kombinace svařitelných žáropevných ocelí. Získané simulace byly porovnávány s experimentem a doplněny výpočtem fázových profilů karbidů a nitridů na svarových rozhraních.

11.1 Heterogenní svarové spoje základních materiálů P91 a 16 537 (vzorky S1 a S2)

- Difúze uhlíku

Aktivity uhlíku vypočtené programem ThermoCalc dobře identifikují kritická místa redistribuce uhlíku ve svaru základních materiálů P91 a 16 537 s použitím různých svarových kovů. Porovnáváme-li situaci na vzniklých různých svarových rozhraních pak platí, že spoj S1 (9Cr4Ni/OK13.43) vykazuje ve srovnání s ostatními spoji největší redistribuci uhlíku, jak podle simulací, tak i podle naměřených výsledků.

Kromě intersticiálních prvků (C, N) byly také ve všech svarových spojích sledovány redistribuce substitučních prvků - Cr, Mo, V, Nb, Ni, Mn, W. U všech vzorků reálných svarů jsou patrná podstatné širší pásma ztavení než u modelových svarových spojů [12], [78], [91], [92]. Vzniklé profily substitučních prvků jsou poměrně stálé a pro intervaly teplot 500-650 °C se výrazně nemění ani po dlouhých difúzních časech. To je dáno nízkou difúzní pohyblivostí substitučních prvků vůči prvkům intersticiálním (C, N) [1], [81], [91].

Profil substitučních prvků vzniklý během svařovacího procesu se při další expozici svaru prakticky nemění. Šířka pásem ztavení (PZ) byla u obou sledovaných vzorků reálných svarů S1 a S2 srovnatelná. Nejlépe byla pozorovatelná na koncentračním profilu Cr, kde byla největší asi 100-120 μm. U ostatních prvků nebylo přerozdělení tak výrazné díky nižším koncentračním spádům a výraznějším vedlejším vlivům (heterogenita, chyby měření), proto se u těchto prvků PZ jevilo jako mírně užší asi 70-100 μm. Pro účely simulace byla šířka pásma ztavení zvolena 100 μm.

U vybraných rozhraní vzorků S1 a S2 byla provedena simulace redistribuce uhlíku jak pro modelové spoje (PZ=0), tak pro reálné spoje (PZ=100 μm). Byly porovnány profily obou simulací s experimentálními daty a zjištěny maximální a minimální hodnoty koncentrace uhlíku ($N_{C\,max}$, $N_{C\,min}$) na redistribučních profilech uhlíku, viz. tab. 11.1.

Tab. 11.1 Tabulka maximálních a minimálních koncentrací uhlíku na rozhraních vzorků S1 a S2 naměřených experimentálně (Exp)/ simulovaných jako modelový svar (Mod)/ simulovaných jako reálný svar (Real).

Svarové rozhraní	Tepelné zpracování	$N_{C\ max}$ Exp/Mod/Real [hm.%]	$N_{C\ min}$ Exp/Mod/Real [hm.%]
9Cr4Ni/OK13.43	PWHT	0,47/0,47/0,22	0,04/0,02/0,03
P91/P23		0,28/0,27/0,23	0,02/0,02/0,02
OK13.43/16537		0,32/0,28/0,26	0,08/0,07/0,08
9Cr4Ni/OK13.43	PWHT + žíhání 650 °C/1000	1,11/0,87/0,81	0,05/0,01/0,01
P91/P23		0,44/0,34/0,32	0,01/0,02/0,02
OK13.43/16537		0,36/0,30/0,27	0,1/0,08/0,08

Jak je z výsledků patrné, naměřená maxima koncentrace uhlíku jsou vyšší, než jim odpovídající hodnoty simulované. Minima koncentrace uhlíku a šířky nauhličených (CEZ) a oduhličených (CDZ) zón jsou v souladu se simulacemi. Platí, že simulované hodnoty redistribuce uhlíku jsou vyšší u simulací modelových spojů než u simulací spojů reálných s pásmem ztavení. To se dá vysvětlit tím, že při simulaci programem DICTRA působí oblast pozvolného přechodu substitučních prvků jako mírná difúzní bariéra. Dalším vlivem může být zanedbání rychlé difúze po hranicích zrn a vliv struktury HAZ spoje.

Výrazný rozdíl hodnot experimentální a simulované koncentrace uhlíku v oblasti maxima uhlíku pozorovaný u rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 patrně souvisí s nerovnovážnými podmínkami ve spoji.

- Fázové složení

S redistribucí uhlíku (dusíku) souvisí dodatečná precipitace a rozpouštění karbidů, nitridů, Lavesových fází či Z-fází v mikrostruktuře svarového rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43. Pro poměrně krátké difúzní časy bylo počítáno jen s karbidy a nitridy, Lavesova fáze a Z-fáze nebyly uvažovány [12], [34], [69], [90]. Zanedbání těchto fází nemá na redistribuční křivky uhlíku vliv [12].

Programem ThermoCalc byly vypočteny fázové rovnováhy a zjištěny fáze vyskytující se ve svarech za daných podmínek - teploty, tlaku a chemického složení [69], [70]. Pro zkrácení výpočtových časů byly jednotlivé žáropevné oceli aproximovány soustavou Fe-Cr-Mo-V-

Nb-(W, Ni)-C-N [10], [11], [12]. Matrice ocelí je při všech uvažovaných teplotách (PWHT a žíhání) feritická.

U kombinací svarových rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 a P91/P23, tedy kombinací vysokolegovaná/ nízkolegovaná ocel, je difúze uhlíku v souladu s vypočtenými aktivitami (viz. obr.9.7) a má klasický tvar up-hill difúze (obr. 9.10a). Platí, že velký vliv na redistribuci uhlíku má především vysoký obsah chrómu [93]. Největší rozdíl v aktivitě uhlíku byl vypočítán pro rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 a tomuto odpovídá i nejvýraznější redistribuce uhlíku. V oceli 9Cr4Ni vzniká vysoký pík uhlíku (obr. 9.10a) spojený s dodatečnou precipitací chrómového karbidu $M_{23}C_6$, ke kterému se po dalším žíhání 650 °C/1000 h přidává karbid M_7C_3 těsně u rozhraní (obr. 9.12a). Precipitace M_7C_3 je zapříčiněna výraznou redistribucí uhlíku, kdy u obsahu uhlíku nad 0,5 hm.% je soustava v rovnováze pro fáze BCC+M23+MX+M7. V oduhličovaném návaru OK13.43 zůstává zachován molybdenový karbid M_6C a rozpouští se M_7C_3. Další rozpouštění karbidu M_7C_3 u rozhraní je zapříčiněno vlivem následného žíhání 650 °C/1000 h, kdy dochází k zvětšování pásma oduhličení.

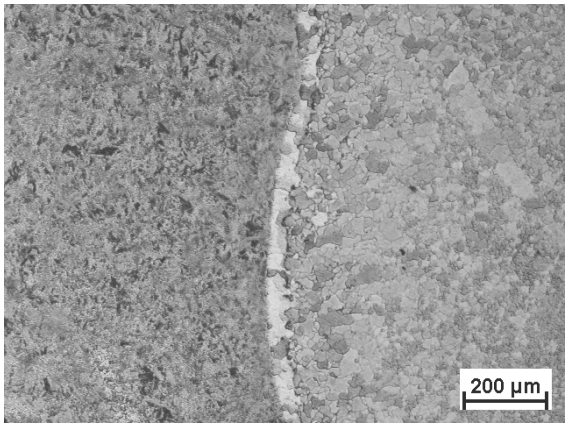
Svarové rozhraní P91/P23 se vyznačuje menším rozdílem aktivit uhlíku (viz obr.9.7), než předchozí případ 9Cr4Ni/OK13.43. V nauhličené zóně P91 (viz. obr.9.18a, b) precipitují karbidy $M_{23}C_6$ a karbonitridy MX bohaté na V, Nb, Cr, v oduhličené oceli P23 jsou těsně u rozhraní M_6C a MX, karbid M_7C_3 se opět u rozhraní rozpouští a je stabilní až mimo oduhličenou zónu. Simulace s PZ=0, PZ=100 μm jsou velmi podobné, ale simulace s PZ=100 μm vykazuje mírně vyšší obsah M_7C_3 na úkor MX.

Poslední kombinace materiálů OK13.43/16 537 je kombinace s podobnou aktivitou uhlíku (viz. obr. 9.7). Nad 600 °C je mírně nižší aktivita uhlíku v oceli 16 537, která se v důsledku toho nauhličuje. Výraznější oduhličení nebylo pozorováno. Experimentálně zjištěna vyšší koncentrace uhlíku v oceli 16 537 tvoří na rozhraní úzký pík. Simulace reálného svarového spoje tento pík nevykazují (viz. obr. 9.24 a 9.25). V oceli 16 537, která obsahuje mnohem více uhlíku než OK13.43, precipituje velký podíl chromových M_7C_3 a menší množství $M_{23}C_6$. V návaru OK13.43 s nízkým obsahem uhlíku precipituje směs karbidů M_6C a M_7C_3 (viz. obr. 9.26 a 9.27).

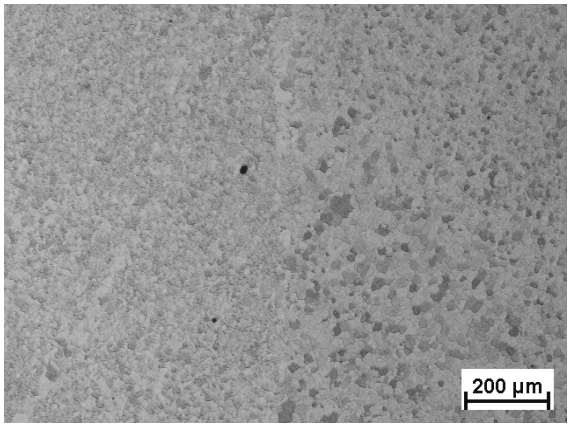
-Mikrostruktura a mikrotvrdost

Struktura všech ocelí je feritická, tvořená popuštěným martenzitem/bainitem a dispergovanými karbidy. V souladu s výpočtem byla největší redistribuce uhlíku pozorována na vzorku S1 a svarovém rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43. V CEZ oceli 9Cr4Ni bylo identifikováno množství chromových karbidů a v CDZ výrazný feritický pás oduhličené

struktury. V důsledku žíhání 650 °C/ 1000 h došlo k výraznému rozšíření CDZ a zhrubnutí feritický zrn (viz. obr. 11.1). Naproti tomu rozhraní OK13.43/16 537 s podobnou aktivitou uhlíku nevykazuje výraznějších změn. Struktura je tvořena feritickými zrny bez náznaku oduhličení v OK13.43. Struktura 16 537 obsahuje mnohem větší podíl karbidů, což je ale způsobeno mnohem vyšším obsahem uhlíku, 0,25 hm.% v 16 537 proti 0,1 hm.% v OK13.43 (viz. obr. 11.2).



Obr. 11.1 Mikrostruktura spoje 9Cr4Ni/OK13.43 - PWHT + 650 °C/1000 h (leptáno - Vilella-Bain).



Obr. 11.2 Mikrostruktura spoje OK13.43/16 537 - PWHT + 650 °C/1000 h (leptáno - Vilella-Bain).

Hrubozrnná struktura HAZ1 těsně u rozhraní se vyznačuje vyšší tvrdostí, která dále od rozhraní klesá.Výsledné profily mikrotvrdosti HV 0,05 tedy do značné míry závisí na struktuře HAZ svarového spoje a obsahu uhlíku, který určuje fázový podíl vyloučených karbidů. S tímto jsou zcela v souladu naměřené hodnoty mikrotvrdosti (max. 345HV) v oceli 16537 s 0,25 hm.% uhlíku. U rozhraní OK13.43/16 537 však dochází jen k velmi malému oduhličování (obr. 9.25), a proto v oceli OK13.43 není pozorován výraznější pokles mikrotvrdosti (obr.9.28). Mikrotvrdost se pohybuje okolo stabilních 260 HV 0,05.

Největší gradient tvrdosti byl pozorován u rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43 po PWHT + žíhání 650 °C/1000 h (viz. obr. 9.15). V důsledku výrazného přerozdělení uhlíku (obr. 9.12a, b) došlo k nárůstu tvrdosti na 372 HV 0,05 a byl pozorován pokles tvrdosti v CDZ oceli OK13.43 na 180 HV 0,05.

11.2 Svarové spoje základních materiálů P91/P22 (vzorky C1, C2 a C3)

Ve vzorcích C1, C2 a C3 po dlouhodobé creepové expozici byly sledovány nejprve redistribuce substitučních prvků - Cr, Mo, V, Nb, Ni, Mn a stejně jako u vzorků S1 a S2 byla

pozorována výrazná pásma ztavení. Šířka pásem ztavení byla u vzorků C1-C3 podobná jako v předchozím případě (vzorky S1 a S2). Nejvýraznější gradient obsahu byl opět u chrómu a pozorovaný koncentrační profil byl podobný jako u vzorků S1 a S2.

Jak bylo potvrzeno studiem vzorků S1 a S2, vzniká koncentrační profil substitučních prvků hned po svaření a difúzí se výrazně nemění [1]. Tohoto kvazistacionárního přístupu bylo použito u vzorků C1 až C3, kdy naměřené šířky profilů redistribucí substitučních prvků byly uvažovány jako výchozí stav pro simulace redistribuce uhlíku a dusíku.

U vzorků ze svarových rozhraní byla provedena simulace redistribuce uhlíku a dusíku (viz. obr.10.6-10.18a, b). Pásma ztavení byla uvažována PZ=0 (modelový svar) a PZ=100 μm (reálný svar). Byly zjištěny maximální a minimální hodnoty redistribuce uhlíku a dusíku na profilech simulací a porovnány s experimentálními daty. Výsledky jsou uvedeny v tab.11.2.

Tab. 11.2 Tabulka maximálních a minimálních koncentrací uhlíku a dusíku na rozhraních vorků C1 - C3 naměřených experimentálně/ simulovaných jako modelový svar/ simulovaných jako reálný svar.

Svarový spoj/ Tep. zpracování	$N_{C\ max}$ Exp/Mod/Real [hm.%]	$N_{C\ min}$ Exp/Mod/Real [hm.%]	$N_{N\ max}$ Exp/Mod/Real [hm.%]	$N_{N\ min}$ Exp/Mod/Real [hm.%]
525 °C/8 690h	0,33/0,31/0,2	0,03/0,01/0,02	0,095/0,08/0,07	-/0/0
550 °C/11 190h	0,38/0,37/0,31	0,02/0,02/0,01	0,12/0,09/ 0,07	-/0/0
600 °C/15 875h	0,45/0,41/0,39	0,01/0,02/0,01	0,13/0,10/0,095	-/0/0

Experimentálně naměřená maxima redistribuce uhlíku jsou opět vyšší než simulovaná, ale s delšími difúzními časy a teplotami dochází k lepšímu souhlasu naměřených a vypočtených hodnot. U vzorku C3 - 600 °C/15 875 h již simulace velmi dobře odpovídá experimentu. Minimální koncentrace uhlíku a šířky nauhličených a oduhličených zón jsou v souladu se simulacemi. Tento závěr v podstatě koresponduje s výsledky zjištěnými u vzorků S1 a S2.

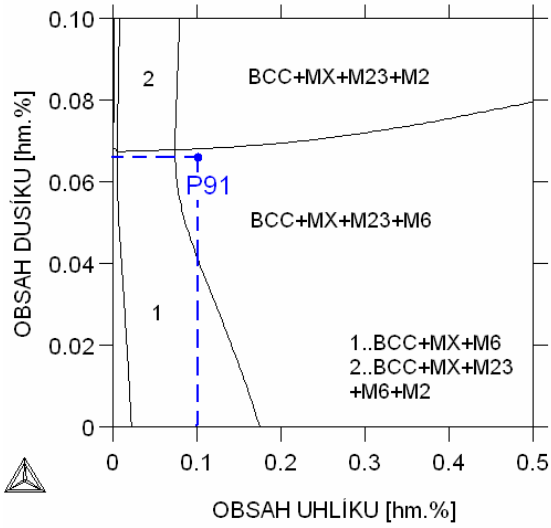
Simulované hodnoty redistribuce uhlíku a dusíku v CNEZ jsou vyšší u simulací modelových spojů než u simulací spojů reálných s pásmem ztavení. Pro lepší predikci reálných svarových spojů by bylo třeba upravit kinetickou databázi DIF2. S vyšší teplotou a delším difúzním časem však dochází k přibližování výsledků a pro 600 °C/15 875 h jsou již rozdíly velmi malé (viz. obr.10.17a, b - 10.18a, b).

- Fázové složení

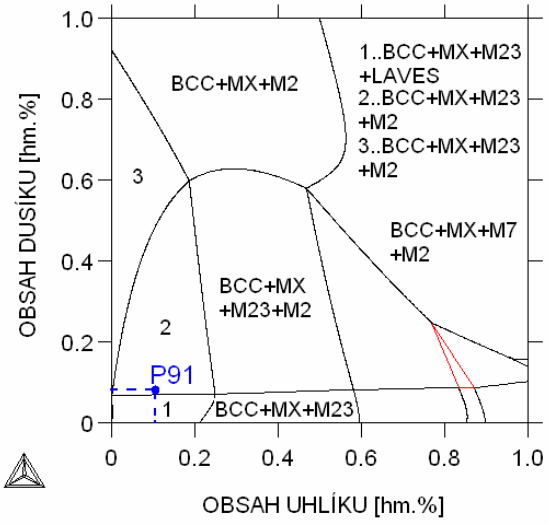
Stejně jako v kapitole 11.1 bylo v simulacích uvažováno jen s karbidy a nitridy [90]. Pro urychlení výpočtů byly jednotlivé žáropevné oceli opět aproximovány soustavou Fe-Cr-Mo-V-Nb-C-N. Matrice ocelí je pro uvažované rozmezí teplot 525 °C-600 °C feritická. Výrazný vliv na redistribuci uhlíku má vysoký obsah chrómu, který snižuje aktivitu uhlíku a dusíku (viz. obr. 10.4 a 10.5) a vede k nauhličování a nadusičování oceli P91.

Díky dostatečně dlouhým difúzním časům vzniká v oceli P91 (u všech vzorků) vysoký pík uhlíku (viz. obr. 10.7a, b), spojený s precipitací karbidu chrómového karbidu $M_{23}C_6$. V zrnech a subrzrnech dochází k vylučování karbonitridu MX bohatého na V, Nb. Mírný nárůst obsahu MX se projevuje až těsně u rozhraní a souvisí s píkem redistribuce dusíku. V CDZ návaru P22 je stabilní molybdenový karbid M_6C (viz. obr.10.9a, b) a mimo oblast oduhličení chrómový karbid M_7C_3 a menší podíl $M_{23}C_6$.

Výpočty fázových rovnováh ukazují, že při teplotě 550 °C dochází k nahrazení MX karbonitridem M_2X, který je běžně stabilní spíše při vyšších koncentracích dusíku, jak dokládají izotermické řezy oceli P91 pro teploty 525 °C a 550 °C na obr. 11.3a, b.

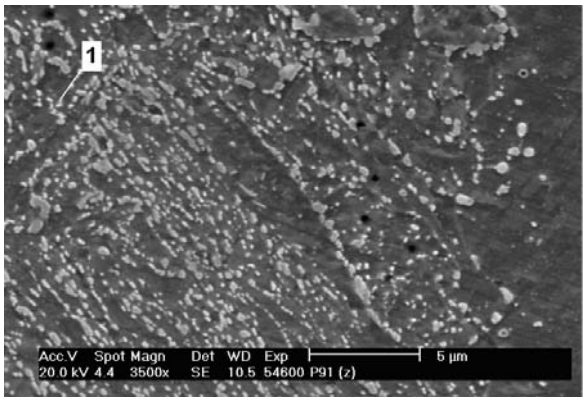


Obr. 11.3a Izotermický řez oceli P91 pro 525 °C.

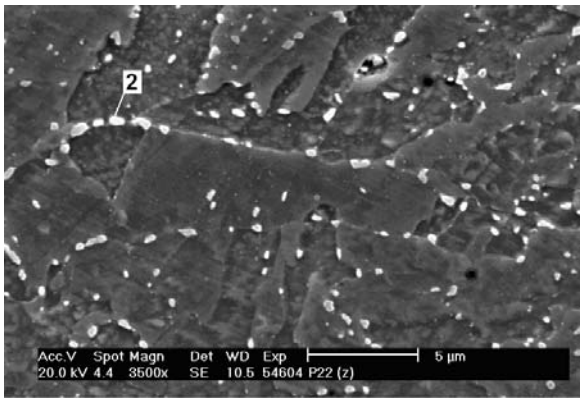


Obr. 11.3b Izotermický řez oceli P91 pro 550 °C.

Rozložení karbidů a karbonitridů v spoji P91/P22 dokládají snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu na obr. 11.4 a 11.5. Metodou EDX byly identifikovány shluky na Cr bohatých karbidů $M_{23}C_6$ v oceli P91 a hrubé karbidy M_6C s vysokým obsahem Mo v oceli P22.



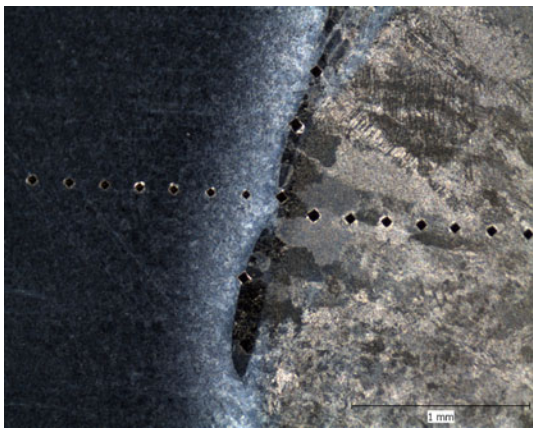
Obr. 11.4 Mikrostruktura oceli P91 600 °C/15875 h - SEM (leptáno - Vilella-Bain), 1.. $M_{23}C_6$.



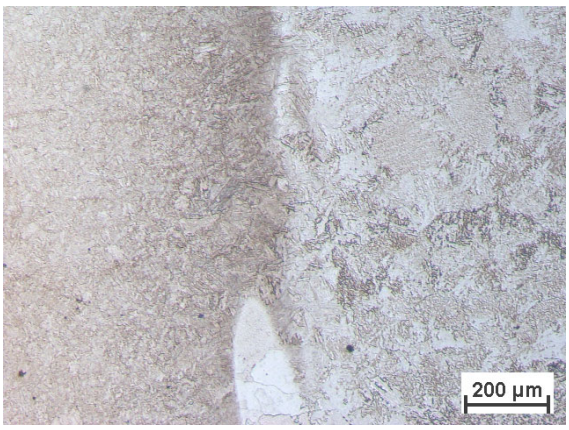
Obr. 11.5 Mikrostruktura CDZ oceli P22 600 °C/15875 h - SEM (leptáno - Vilella-Bain), 2.. M_6C.

-Mikrostruktura a mikrotvrdost

Struktura oceli P91 po dlouhodobém žíhání je při uvažovaných teplotách tvořena feritickou matricí (popuštěný martenzit) se zvýšeným obsahem karbidů u svarového rozhraní (viz. obr. 11.4 a 11.6). U oceli P22 je struktura feritická s zhrublými zrny v CNDZ a molybdenovými karbidy po hranicích zrn (viz. obr. 11.5). Rozdíly ve vypočtených aktivitách uhlíku a dusíku (viz. obr. 10.4 a 10.5) ukazují na nauhličování a nadusičování oceli P91 a současné oduhličení a oddusičení oceli P22. S rostoucí teplotou a delším časem jsou redistribuce výraznější a projevují se rozšiřováním CNEZ a CNDZ (viz. obr. 11.6 a 11.7).



Obr. 11.6 Svarové rozhraní P91/P22 600 °C/15875 h Makro (leptáno - Nital).



Obr. 11.7 Mikrostruktura rozhraní P91/P22 600 °C/15875 h (leptáno - Vilella-Bain).

V důsledku nízkého obsahu uhlíku a dusíku v P91 nedochází s delším difúzním časem a vyšší teplotou k nárůstu tvrdosti v CNEZ a maximální hodnota tvrdosti se pohybuje okolo 350-355 HV 0,05. U CNDZ s vyšší teplotou a delším časem klesá mikrotvrdost v CNEZ oceli P22 ze 196 HV 0,05 u C1 (viz. obr. 10.10) na 141 HV 0,05 u vzorku C3 (viz. obr. 10.20).

12 ZÁVĚR

Na základě literární rešerše lze konstatovat, že je publikováno poměrně málo prací využívajících metodu CALPHAD k řešení difúze uhlíku a dusíku pro žáropevné materiály a jejich svarové spoje. Dosud publikované výstupy jsou orientovány na simulace modelových svarových spojů, kde jsou posuzovány tzv. difúzní páry, jejichž šířka přechodového pásma je blízká nule [10], [12], [68], [69]. Modelové spoje se vyznačují jasně vymezeným rozhraním, na kterém se mění chemické složení prakticky skokem. Tyto modelové spoje mají experimentální protějšek jen v laboratorních spojích. Reálné svary zhotovené tavným svařováním, se liší tím, že při svařování dochází k natavování základního kovu a vytváření přechodového pásma mezi základním materiálem a návarem.

Předložená práce tedy rozšiřuje poznatky o redistribuci uhlíku a dusíku v reálných svarových spojích žáropevných feritických ocelí a ověřuje použitelnost metody CALPHAD i v těchto typech spojů. Experimentální část obsahuje popis vlastního experimentálního materiálu, metody studia a dosažené výsledky. Jako experimentální vzorky byly použity spoje ocelí P91 s ocelí 16 537 (S1-S2) a ocelí P22 (C1-C3) svařené za použití těchto přídavných materiálů: 9Cr4Ni, P23, OK13.43 a P22. Svarové spoje byly zhotoveny metodami GTAW a SMAW.

Na první sérii reálných svarových spojů S1 a S2 byla identifikována kritická rozhraní 9Cr4Ni/OK13.43, P91/P23, a OK13.43/16 537, u kterých byla sledována redistribuce uhlíku po PWHT a po žíhání 650 °C/1000 h. U druhé série reálných svarů základních materiálů P91 a P22 (C1 až C3) byla kromě uhlíku sledována i redistribuce dusíku, a to po podstatně delších difúzních časech 8 690 h, 11 190 h, 15 875 h a při teplotách 525 °C, 550 °C a 600 °C. Modelové výpočty redistribucí uhlíku a dusíku byly porovnány s experimentálními daty z WDX analýz. Chemické složení materiálů použité v simulacích bylo stanoveno metodami OES, EDX a minoritní částice byly identifikovány pomocí REM/EDX. K nepřímému ověření strukturních změn způsobených redistribucí uhlíku a dusíku bylo použito měření mikrotvrdosti (HV 0,05).

Podstatnou část práce tvoří výpočty fázových diagramů sledovaných ocelí, výpočty teplotních závislostí aktivit uhlíku a dusíku v ocelích a simulace difúzních procesů, a to jak pro krátkodobé, tak pro dlouhodobé zkoušky při různých teplotách. Byly provedeny simulace redistribuce uhlíku a dusíku v modelových (bez PZ) i reálných svarech (s PZ=100 μm). K simulacím byla použita metoda CALPHAD, programy ThermoCalc a DICTRA a databáze termodynamických parametrů STEEL16 [10] a kinetických parametrů DIF2 [67], [68].

Ze srovnání experimentu s výpočty vyplývá, že k redistribuci substitučních prvků v žáropevných ocelích dochází již při přípravě svaru. Vzniklé profily obsahu jednotlivých substitučních prvků jsou při teplotách do cca 700 °C poměrně stálé a významně se nemění ani při dlouhých dobách tepelné expozice. Tento poznatek koresponduje s modelem kvazistacionární difúzí uhlíku a dusíku, kde se taktéž předpokládá prakticky neměnný profil substitučních prvků [1].

Jiná je situace u redistribuce uhlíku a dusíku. Tyto prvky se výrazně přerozdělují již při svařování a následném PWHT a jejich difúze zásadně ovlivňuje vývoj mikrostruktury, a tím i dlouhodobou creepovou pevnost reálného svaru.

Ze získaných výsledků lze učinit tyto dílčí závěry:

- Pásmo ztavení je tvořeno gradientem obsahu substitučních prvků a v důsledku tohoto gradientu, jsou simulace uhlíku v reálných svarech vždy nižší než simulace modelových spojů. Gradient obsahu substitučních prvků tedy působí jako nedokonalá difúzní bariéra pro intersticiální prvky.

- Minimální hodnoty v CDZ a maximální hodnoty v CEZ koncentrace uhlíku jsou pro simulace s dlouhými časy teplotní expozice ve velmi dobré shodě s hodnotami experimentálními. Profily uhlíku a zpevňujících karbidických fází také dobře korespondují s křivkami mikrotvrdosti HV 0,05.

- Pro nižší teploty a malé rozdíly v aktivitě uhlíku se predikční schopnosti použité simulační metody (CALPHAD - DICTRA - databáze STEEL16 + DIF2) snižují. U simulací s uvažovaným pásmem ztavení jsou vždy dosaženy nižší koncentrace uhlíku v CEZ než při zanedbání tohoto pásma. Experimentálně zjištěná maxima byla vždy vyšší než simulace. To pravděpodobně souvisí s tím, že simulace DICTRA uvažuje jen 1D difúzi a zanedbává hranice zrn, kde difúze běží podstatně rychleji.

- Simulace difúzního přerozdělení dusíku kvalitativně dobře postihují reálný stav zjištěný experimentálním měřením. Simulace redistribuce dusíku v NEZ s pásmem ztavení jsou výrazně nižší při 525 °C než při 600 °C. S vyšší teplotou a delším časem se simulace opět zpřesňují (podobně jako pro uhlík) a více přibližují experimentu.

Na základě provedených simulací lze konstatovat, že i přes některé výhrady simulační profily uhlíku a dusíku dobře odpovídají experimentálním výsledkům. Použitá metoda CALPHAD implementovaná v programech ThermoCalc a DICTRA je tedy dobře využitelná i pro predikce redistribuce uhlíku a dusíku v reálných svarových spojích, zhotovených

metodami GTAW a SMAW. Jako optimální se ukazuje využití dané metody pro dlouhé difúzní časy, kdy děje probíhající v ocelích se nejvíce blíží stavům termodynamické rovnováhy, s kterými pracuje metoda CALPHAD.

Jako velmi vhodná se metoda jeví ve vztahu k podpoře návrhu energetických zařízeni, kdy finanční a časová náročnost experimentů, dává výrazný prostor počítačovým simulacím, umožňujícím predikovat chemické a strukturní změny ve svarových spojích. Poměrně snadná predikce fázových diagramů a výpočtů teplotních závislostí aktivit uhlíku a dusíku (ThermoCalc) identifikuje kritická místa svarových spojů velmi rychle a efektivně. Následné počítačové simulace (DICTRA) pak umožňují ověřit vhodnost navržených materiálů svarového spoje z hlediska krátkodobé (např. po PWHT) i dlouhodobé strukturní stability a vybrat z uvažovaných návrhů ten nejvhodnější [93] až [105].

13 LITERATURA

[1] PILOUS, V., STRÁNSKÝ, K. Strukturní stálost návarů a svarových spojů v energetickém strojírenství. Praha: ACADEMIA, 1989. ISBN 80-200-0007-0.

[2] VODÁREK,V. Fyzikální metalurgie modifikovaných (9-12)%Cr ocelí. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2003. ISBN 80-248-0329-1.

[3] HU, Z., GUO, J. Development of high temperature materials for energy market in China. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006*. Liege, Belgium, 2006, Part I/189, ISBN 3-89336-436-6.

[4] HALD, J. Creep Resistant 9-12%Cr Steels - Long-term testing, microstructural stability and development potentials. In *Super-High Strength Steels.* Roma, Italy, 2005. [CD-ROM].

[5] BLUM, R., WANSTONE, R. W. Materials development for boilers and steam turbines operating at 700 °C. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part I/41, ISBN 3-89336-436-6.

[6] TSCHAFFON, H. The European way to 700 °C coal fired power plant. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part I/61, ISBN 3-89336-436-6.

[7] PERRIN, I. J., FISHBURN, J. D. A perspective on the design of high-temperature boiler components. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* . February 2008, vol. 85, Issues 1-2, s. 14-21.

[8] CHEN, Q., STAMATELOPOULOS, G, HELMRICH, A. Investigations on oxidation and corrosion characteristics of the advanced boiler materials at steam temperatures up to 720 °C. In *Super-High Strength Steels.* Roma, Italy, 2005. [CD-ROM].

[9] SAUNDERS, N., MIODOWNIK A.P. *CALPHAD - Calculation of Phase Diagrams a Comphresive Guide.* Amsterdam : Elsevier Science Publishing, 1998. ISBN 0-08-0421296.

[10] JAN, V. Kinetika precipitace karbidů v žárupevných ocelích. Disertační práce. Brno, VUT Fakulta strojního inženýrství, 2003, 83s.

[11] UNUCKA, P. Studium rovnovážných stavů v multikomponentních systémech C-Cr-Fe-Mo-X. Disertační práce. Brno, VUT Fakulta strojního inženýrství, 2004, 93s.

[12] ZLÁMAL, B. Strukturní stabilita heterogenních svarových spojů žáropevných ocelí. Disertační práce. Brno, VUT Fakulta strojního inženýrství, 2007, 97s.

[13] POKLUDA, J., KROUPA, F., OBDRŽÁLEK, L. *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek*. Brno: PC-DIR s.r.o., 1994, 385s. ISBN 80-214-0575-9.

[14] FREMUNT, P., PODRÁBSKÝ, T. *Konstrukční oceli.* Brno: Cerm, 1996, 267s. ISBN 80-85867-95-8.

[15] BEÉR, J. M. High efficiency electric power generation: The environmental role. *Progress in Energy and Combustion Science*. April 2007, vol. 33, Issue 2, s. 107-134.

[16] WALL, G. Engineering sustainability. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part I/175, ISBN 3-89336-436-6.

[17] BRÓZDA, J., PASTERNAK, J. Heat resisting steels of the new generation and examples of their application in supercritical boilers designed for the polish power plants. In *Super-High Strength Steels.* Roma, Italy, 2005. [CD-ROM].

[18] VISWANATHAN, R., PURGERT, R., RAO, U. Materials technology for advanced coal power plants. In *Super-High Strength Steels.* Roma, Italy, 2005. [CD-ROM].

[19] ABE, F. High performance creep resistant steels for 21st century power plants. In *Super-High Strength Steels.* Roma, Italy, 2005. [CD-ROM].

[20] KLUEH, R. L., NELSON,A. T. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors. *Journal of Nuclear Materials*. September 2007 vol. 371, Issues 1-3, s. 37-52.

[21] SCHUBERT, F. Crack growth behaviour of P92 at temperatures above 500 °C in different atmospheres. In *Super-High Strength Steels.* Roma, Italy, 2005. [CD-ROM].

[22] PURMENSKÝ, J., FOLDYNA, V., MATOCHA, K. Perspektivní žárupevné oceli a jejich vlastnosti a praktické využití. In *METAL 2006.* Ostrava: TANGER, 2006. [CD-ROM].

[23] FOLDYNA, V., et al. Precipitace sekundárních fází v ocelích obsahujících 2 až 3,5% Cr s ohledem na strukturní stabilitu a žárupevnost. In *METAL 2001.* Ostrava: TANGER, 2001. [CD-ROM].

[24] VÝROSTKOVÁ, A., HOMOLOVÁ, V., PECHA, J., SVOBODA, M. Phase evolution in P92 and E911 weld metals during ageing. *Materials Science and Engineering*. May 2008, vol. 480, Issues 1-2, s. 289-298.

[25] WORTEL, H. P23 and P24 for Power generation and hydrogen service. In *Super-High Strength Steels.* Roma, Italy, 2005. [CD-ROM].

[26] IGARASHI, M., YOSHIZAWA, M., MATSUO, H., MIYAHARA, O., ISEDA, A. Long-term creep properties of Low C-2.25Cr-1.6W-V-Nb steel (T23/P23) for fossil fired and heat recovery boilers. *Materials Science and Engineering*. December 2008 2008. *In Press, Accepted Manuscript*.

[27] MOHYLA, P., FOLDYNA, V. Improvement of reliability and creep resistance in advanced low-alloy steels. *Materials Science and Engineering*. December 2008. *In Press, Accepted Manuscript*.

[28] HAKL, J., VLASÁK, T., BRZIAK, P., ZIFČÁK, P. Žárupevné vlastnosti nízkolegované oceli 2,25%Cr-1,6%W-0,25V. In *METAL 2006.* Ostrava: TANGER, 2006. [CD-ROM].

[29] DAS, C. R., ALBERT S. K., BHADURI, A. K., SRINIVASAN, G., MURTY, B. S. Effect of prior microstructure on microstructure and mechanical properties of modified 9Cr-1Mo steel weld joints. *Materials Science and Engineering*. March 2008, vol. 477, Issues 1-2, s. 185-192.

[30] SHIBLI, A., STAR, F. Some aspects of plant and research experience in the use of new high strength martensitic steel P91. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. January-February 2007, vol. 84, Issues 1-2, s. 114-122.

[31] MOSKAL, G., HERNAS, A., PASTERNAK, J. Structural stability and properties of new creep-resistant steels grades with 9 or 12%Cr contents applied in operation of power generations sector over 30000h. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part III/1357, ISBN 3-89336-436-6.

[32] GIANFRANCESCO, A., CIPOLLA, L, CIRILLI, F., CUMINO, G., CAMINADA Microstructural stability and creep data assessment of tenaris grades 91 and 911. In *Super-High Strength Steels.* Roma, Italy, 2005. [CD-ROM].

[33] SEMBA, H., ABE, F. Development of creep resistant 9Cr-3W-3Co steel containing high boron for USC boilers. In *Super-High Strength Steels.* Roma, Italy, 2005. [CD-ROM].

[34] HALD, J. Microstructure and long-term creep properties of 9-12% Cr steels. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. February 2008, vol. 85, Issues 1-2, s. 30-37.

[35] MURATA, Y., KUNIEDA, T., NAKAI, M., KOYAMA, T., MORINAGA, M. Change in the system free energy of high Cr heat resistant steels with annealing at elevated temperatures. In *Super-High Strength Steels.* Roma, Italy, 2005. [CD-ROM].

[36] PAUL, V. T., SAROJA, S., VIJAYALAKSHMI, M. Microstructural stability of modified 9Cr-1Mo steel during long term exposures at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*. September 2008, vol. 378, Issue 3, s. 273-281.

[37] SKLENIČKA, V., KUCHAŘOVÁ, K., SVOBODA, M., KLOC, L., BURŠÍK, J., KROUPA, A. Long-term creep behaviour of 9-12% Cr power plant steels. *Materials Characterization*. August 2003, vol. 51, Issue 1, s. 35-48.

[38] FOLDYNA, V. Development of Ferritic Creep Resistant Steels. In *METAL 2006.* Ostrava: TANGER, 2006. [CD-ROM].

[39] FOLDYNA, V. Směry vývoje progresivních feritických žárupevných ocelí. In *Nové materiály, technologie a zařízení pro svařování.* 7.ročník. Ostrava: VSB-Technická univerzita, 2004, s.13-20. ISBN 80-248-0632-0.

[40] VODÁREK, V., DANIELSEN H. K., GRUMSEN F. B., HALD, J., STRANG, A. Electron diffraction studies on (Nb, V)CrN particles in 12CrMoVNbN Steels. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part III/1251, ISBN 3-89336-436-6.

[41] DANIELSEN, H. K., HALD, J. Behaviour of Z-phase in 9-12% Cr steels [online]. 2007, [cit. 2007-07-28]. Dostupné z: <http://www.ingentaconnect.com/content/maney/ema/2006/00000001/00000001/art00010>

[42] DANIELSEN, H. K., HALD J. A thermodynamic model of the Z-phase Cr(V, Nb)N. *Calphad* . December 2007, vol. 31, Issue 4, s. 505-514.

[43] MASUYAMA, F. Advanced power plant developments and materials experiences in Japan. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part I/175, ISBN 3-89336-436-6.

[44] KUBOŇ, Z.,VODÁREK, V., TOUŠLOVÁ, D. Creep properties of heterogeneous P91/P23 welds at 550 and 600°C. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part III/1437, ISBN 3-89336-436-6.

[45] ONORO, J. Martensite microstructure of 9-12 Cr steels weld metals. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006,vol. 180, p. 137-142.

[46] ZHANG, Z., MARSHALL, A. W., FARRAR, J. Recent developments in welding consumables for P(T)91 creep-resisting steels. UK: Professional Engineering Publishing Limited London and Bury St Edmunds, 1998. ISBN 86058 149 8.

[47] RYU, S., LEE, Y., KONG, B., KIM, J. Low cycle fatigue behaviours of the welded joints of 9 to 12Cr ferritic heat resistant steels for boiler of fossil power plants. In *Super-High Strength Steels.* Roma, Italy, 2005. [CD-ROM].

[48] HEUSER, H., JOCHUM, C. Alloy design for similar and dissimilar welding and their behaviours. In *Super-High Strength Steels.* Roma, Italy, 2005. [CD-ROM]

[49] VAILLAND, J. C., VANDERBERGHE, B., HAHN, B., HEUSER, H., JOCHUM, C. T/P23, 24, 911 and 92: New grades for advanced coal-fired power plants - Properties and experience. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* . February 2008, vol. 85, Issues 1-2, s. 38-46.

[50] PRCHLÍK, V. Heterogenní svarové spoje rotorů parních turbín - modelování teplotní stability svarů. (interní sdělení).

[51] MESSLER, R.W., Jr. *Principles of Welding.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH , 2004, 662s. ISBN-10: 0-471-25376-6.

[52] ABE, F., TABUCHI, M., KONDO, M., TSUKAMOTO, S. Suppression of type IV fracture and improvement of creep strength of 9Cr steel welded joints by boron addition. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. January-February 2007, vol. 84, Issues 1-2, s. 44-52.

[53] SPIGARELLI, S., QUADRINI, E. Analysis of the creep behaviour of modified P91 (9Cr-1Mo-NbV) welds. *Materials* & design. September 2002 vol. 23, Issue 6, s. 547-552.

[54] TABUCHI, M., WATANABE, K., KUBO, K., MASAKAZU, M., KINUGAWA, J., ABE, F. Creep crack growth behaviour in the HAZ of weldments of W containing high Cr steel. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. November 2001, vol. 78, Issues 11-12, s. 779-784.

[55] BRANZA, T., DESCHAUX-BEAUME, F., VELAY, V., LOURS, P. A microstructural and low-cycle fatigue investigation of weld-repaired heat-resistant cast steels. *Journal of Material Processing Technology*. January 2009 vol. 209, Issue 2, s. 944-953.

[56] JANDOVÁ, D. Mikrostrukturní změny ve svarových spojích feritických žárupevných ocelí po creepových expozicích. Habilitační práce. Plzeň, ZU v Plzni, Fakulta strojní, 2006, 157s.

[57] SOPOUŠEK, J.,ZLÁMAL,B., KROUPA, A., FORET, R. Simulace difúzně řízených dějů ve svarových spojích rotorů parních turbín, výzkumná zpráva pro ŠKODA ENERGO, spol. s r. o. , Masarykova univerzita v Brně, listopad 2004.

[58] BAUER, M., KLENK, A., MAILE, K., ROOS E., JOCHUM, C. Investigation on optimization of weld creep performance in martensitic steels. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part III/1341, ISBN 3-89336-436-6.

[59] SRINIVASAN, P., KUMAR, M. P. Microstructural and elektrochemical characterization of a thin-section dissimilar stainless steel weld joint. *Materials Chemistry and Phisics.* 2009. *In Press, Correct Proof*.

[60] ELLIS, F., VISWANATHAN, R. Review of type IV cracking in piping welds. In *Integrity of High-Temperature Welds*. UK: Professional Engineering Publishing Limited London and Bury St Edmunds, 1998. ISBN 86058 149 8.

[61] LOMOZIK, M., TASAK, E. Physical simulation and numerical modelling of X10CrMoVNb9.10 (P91) steel repair welding. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part III/1393, ISBN 3-89336-436-6.

[62] BESSON, J., LECLERCQ, S., GAFFARD, V., GOURGUES-LORENZON, A. F. Analysis of creep lifetime of a ASME Grade 91 welded pipe. *Engineering Fracture Mechanics*. December 2008. *In Press, Accepted Manuscript*.

[63] MILLION, B., MICHALIČKA, J., PAVLOVSKÝ, J., VŘEŠŤÁL, J. Carbon redistribution in ferritic steel weldments induced by small concentration difference of alloying element. *Scripta Metallurgica et Materialia*. October 1993, vol. 29, Issues 8, 15, s. 1039-1042.

[64] AUERKARI, P., HOLMSTRŐM, S., VEIVO, J., SALONEN, J. Creep damage and expected creep life for welded 9-11% Cr steels. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* . February 2007, vol. 84, Issues 1-2, s. 69-74.

[65] PECHA, J., DANIEL, S., PELEŠ, O. Poznatky zo zvárania 9Cr žiarupevných ocelí vo výrobe energetických zariadení. In *XXVI. Dny svařovací techniky 2003.* Pardubice, 2003, s.79-87.

[66] NEBHNANI, M. C., BHAKTA, U. C., GOWRISANKAR, I., BISWAS, D. Failure of a martensitic stainless steel pipe weld in a fossil fuel power plant. *Engineering Failure Analysis*. June 2002 vol. 9, Issue 3, s. 277-286.

[67] SOPOUŠEK, J., FORET, R. Carbon and nitrogen redistribution in weld joint of ion nitrided 15CrMoV 2-5-3 and advanced P91 Heat-resistant steels. *Journal of Phase Equilibria*, 2006,vol. 27, no. 4, p. 363-368.

[68] FORET, R., ZLÁMAL, B., SOPOUŠEK, J., BURŠÍK, J. Structural stability of heterogeneous weld joint of 6CrMoV 8-3-2 and X12CrMoV 10-1 steels with

increased nitrogen content. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part III/1449, ISBN 3-89336-436-6.

[69] SOPOUŠEK, J., FORET, R. Carbon and nitrogen redistribution in weld joints of heat resistant steels. In *Super-High Strength Steels.* Roma, Italy, 2005. [CD-ROM].

[70] SOPOUŠEK, J. Fázové rovnováhy a difúzí řízené procesy ve vybraných soustavách kovů a jejich slitin. Habilitační práce. Brno, MU Přírodovědecká fakulta, 2002.

[71] INDEN, G. Diffusion and phase transformation in multi-component systems. In *Diffusion and Thermodynamics of Materials*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2006. ISSN 1012-0386.

[72] PLUHAŘ, J. et al. *Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu.* Praha: SNTL , 1987, 267s.

[73] MÜNSTEROVÁ, E., MOLLIKOVÁ, E. Základy termodynamiky, kinetiky a difuze [online]. 2007, [cit. 2007-07-28]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/Files/Vyuka/BUM/04-BUM.ppt>

[74] DICTRA User´s Guide: version 24 [online]. Last update 1-Sept-2006. 2007, [cit. 2007-07-28]. Dostupné z: <http://www.thermocalc.com/Filer/Pdf/Manuals/DICTRA24_UsersGuide.pdf >

[75] KAUFFMANN, F., MAYER, K., H., STRAUB, S., ZIES, G., SCHEU, C., WILLER, D., RUOFF, H., MAILE, K. Microstructural characterization of modern boron containing 9-11% Cr steels developed in the framework of the COST program. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part III/1171, ISBN 3-89336-436-6.

[76] SEIBERT, T., DURST, K., CHILUKURU, H., GOKEN, M. Quantitative microstructural analysis of the stability of MX and M2X in 9-12%Cr Steels by AFM, SEM and TEM. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part III/1181, ISBN 3-89336-436-6.

[77] STRÁNSKÝ, K., MILLION, B., MICHALIČKA, P., FORET, R., REK, A. Difúze hliníku, chrómu, železa, niklu a uhlíku ve svarových spojích ocelí v intervalu teplot 500 až 1100 ^{o}C. In: *Metal 2004*. Ostrava: TANGER, 2004. [CD-ROM].

[78] DOBROVSKÁ, J., ŘEHÁČKOVÁ, L., KALOUSEK, J., STRÁNSKÝ, K. Příspěvek k metodice vyhodnocení difúze substitučních prvků ve svarovém spoji dvou různých ocelí. In: *Metal 2007*. Ostrava: TANGER, 2007. [CD-ROM].

[79] STRÁNSKÝ, K., REK A. Detekovatelnost metody prvkové rtg. spektrální mikroanalýzy u slitin na bázi křemíku, železa, stříbra a zlata. *Jemná mechanika a optika*. 1994, roč. 39, č.3-4, s.92-96.

[80] REK, A., STRÁNSKÝ, K. The Contribution to the analysis carbon and nitrogen steel joint weldments by means of WD X-Ray microanalysis. In *Emas 2000.* Zámecký hotel Třešť: Czech Technical University in Prague, Faculty of Mechanical Engineering, 2000, s.157 - 163, ISBN 80-01-02176-9.

[81] KRÁL, L., MILLION, B., ČERMÁK, J. Diffusion of carbon and manganese in Fe-C-Mn. *Diffusion and Thermodynamics of Materials*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2007. ISSN 1012-0386.

[82] PRESSER, N., HILTON, M. R. Applications of focused ion beam machining to the characterization of carbide, nitride and oxide films. *Thin Solid Films*. October 1997, vol. 308-309, s. 369-374.

[83] YU, J., LIU, J., ZHANG, J. TEM investigation of FIB induced damages in preparation of metal material TEM specimens by FIB. *Materials Letters*. January 2006, vol. 60, Issues 2, s. 206-209.

[84] MACKENZIE, M., CRAVEN, A. J., COLLINS, C. L. Nanoanalysis of very fine VN precipitates in steel. *Scripta Materialia*. January 2006, vol. 60, Issues 2, s. 1-5.

[85] BRÓZDA, J., ZEMAN, M., PASTERNAK, J. Application of bainitic creep resisting steels for supercritical parameters and properties of welded joints. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part III/1331, ISBN 3-89336-436-6.

[86] MAYR, P., CERJAK, H. Study of the simulated HAZ of boron alloyed creep resistant 9% chromium steel. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part III/1393, ISBN 3-89336-436-6.

[87] STRÁNSKÝ, K., REK, A., DOBROVSKÁ, J., DOBROVSKÁ, V., KAVIČKA, F. Příspěvek k metodě měření chemické mikroheterogenity uhlíku v plynule litých ocelových sochorech. In *Teorie a praxe výroby a zpracování oceli.* Rožnov p. Radhoštěm, 2007, ISBN 978-80-86840-32-1.

[88] JANDOVÁ, D., KASL, J., FOLKOVÁ, E., KANTA, V. Microstructural studies of similar and dissimilar welds of P91. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006.* Liege, Belgium, 2006, Part III/1401, ISBN 3-89336-436-6.

[89] DIMMLER, G., WEINERT, P., CERJAK, H. Extrapolation of short-term creep rupture data - The potential risk of over-estimation. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* . February 2008, vol. 85, Issues 1-2, s. 55-62.

[90] SOPOUŠEK, J., FORET, R. More sophisticated thermodynamic designs of welds between dissimilar steels. *Science and Technology of Welding and Joining.* January 2008, vol. 13, Issues 1-2, s. 17-24.

PUBLIKACE AUTORA

[91] DOLEŽAL, P., HODIS, Z., STRÁNSKÝ, K. Diffusion of aluminium, iron, nickel, chromium and carbon in weld joints steels. In *JUNIORMAT 05.* Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství: Vysoké učení technické v Brně, 2005. s. 291-294. ISBN: 80-214-2984-4.

[92] DOLEŽAL, P., HODIS, Z., STRÁNSKÝ, K. Metalografické posouzení redistribuce C, Fe, Ni a Cr ve svarech ocelí. *Zeszyty naukowe politechniki Opolskiej seria Mechanika,* 2005, roč. 2005, č. 308, s. 221-224. ISSN: 1429-6055.

[93] SOPOUŠEK, J., HODIS, Z Activities of interstitial elements inside heat-resistant steels, filler alloys, and welding electrode materials. In *E-MRS 2006 Fall Meeting*. Polsko: Warshaw University of Technology, 2006, s. 207-208.ISBN: 83-89585-12-X.

[94] HODIS, Z., DOLEŽAL, P. Metalografický rozbor svarového spoje ocelí P91/ŠN 16 537. *Zeszyty naukowe politechniki Opolskiej seria Mechanika,* 2006, roč. 2006, č. 318, s. 149-154. ISSN: 1429-6065.

[95] HODIS, Z., SOPOUŠEK, J. Carbon activity in advanced steels. In *VI.Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků.* Vydavatelství MU, Brno-Kraví Hora: Masarykova univerzita, 2006, s. 42-43. ISBN: 80-210-3943-4.

[96] HODIS, Z., SOPOUŠEK, J. Carbon and Nitrogen Activities of Materials of Weld Joints. In *IXth Seminar Diffusion and Thermodynamics of Materials.* IPM AS CR, Brno, Czech Republic: Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of the Czech Republic, 2006, s. 59. ISBN: 80-239-7467-X.

[97] HODIS, Z., SOPOUŠEK, J. Optimalizace návrhu heterogenního svarového spoje ocelí P91. In *Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2006.* Ústav fyziky materiálů AVČR, Žižkova 22, Brno: Ústav fyziky materiálů AVČR, 2006, s. 47-52. ISBN: 80-239-8271-0.

[98] HODIS, Z., SOPOUŠEK, J. Carbon and nitrogen activities in creep-resistant steels. In *Juniormat ´07*. CSNMT Praha, 2007. s. 153-156. ISBN: 978-80-214-3459-2.

[99] HODIS, Z., SOPOUŠEK, J., JANOVÁ, D. Redistribuce uhlíku a chrómu v heterogenním svarovém spoji P91 po tepelném zpracování. *Zeszyty naukowe politechniki Opolskiej seria Mechanika,* 2007, roč. 2007, č. 321, s. 21-22. ISSN: 1429-6065.

[100] HODIS, Z., SOPOUŠEK, J. Carbon and Nitrogen Activities of Materials of Weld Joints. *Defect and Diffusion Forum,* 2007, roč. 263, č. 1, s. 225-230. ISSN: 1012-0386.

[101] HODIS, Z., SOPOUŠEK, J. Nitrogen activity in advanced steels. In *VII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků.* Vydavatelství MU, Brno-Kraví Hora: Masarykova univerzita, 2007. s. 61-62. ISBN: 978-80-210-4235-3.

[102] HODIS, Z., SOPOUŠEK, J. Simulace redistribuce uhlíku v heterogenním svarovém spoji P91/27NiCrMoV15-6. In *METAL 2007 Sborník přednášek.* TANGER, s.r.o., 2007. s. 71. ISBN: 978-80-86840-33-8.

[103] HODIS, Z., SOPOUŠEK, J. Redistribuce uhlíku ve svarovém spoji žáropevných feritických ocelí po tepelném zpracování. In *Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2007.* Ústav fyziky materiálů AVČR, Žižkova 22, Brno: Ústav fyziky materiálů AVČR, 2007. s. 83-88. ISBN: 978-80-254-0793-6.

[104] HODIS, Z., SOPOUŠEK, J. JANOVÁ D. Redistribuce uhlíku a dusíku ve svarovém spoji žáropevných ocelí zhotoveném GTAW procesem. Zeszyty naukowe politechniki Opolskiej ser. Mechanika, 2008, Nr. 327/2008, s. 67-68. ISSN 1429-6055.

[105] HODIS, Z., SOPOUŠEK Strukturní stabilita svarových spojů žáropevných feritických ocelí zhotovených metodou GTAW. In *Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2008.* Ústav fyziky materiálů AVČR, Žižkova 22, Brno: Ústav fyziky materiálů AVČR, 2008. s. 173-178. ISBN: 978-80-254-3492-56.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Veličina	Jednotka	Název
a_i^j	-	aktivita složky *i* ve fázi *j*
c, c_i	$mol.m^{-3}$	molární koncentrace (složky *i*)
d	m	střední velikost částice
D, D_{kj}	$m^2.s^{-1}$	difúzní koeficient
e_s	s^{-1}	rychlost stacionárního creepu
G_E	$J.mol^{-1}$	dodatková Gibbsova energie
G_I^0	$J.mol^{-1}$	molární Gibbsova energie látky *I*
G_{mg}	$J.mol^{-1}$	příspěvek magnetických vlastností fáze k G_E
G_p	$J.mol^{-1}$	dodatkový tlakový člen
G_m^C	$J.mol^{-1}$	celková molární Gibbsova energie soustavy
G_m^j	$J.mol^{-1}$	molární Gibbsova energie fáze *j*
G_{ref}	$J.mol^{-1}$	referenční hladina molární Gibbsovy energie fáze
J, J_k	$mol.m^2.s^{-1}$	měrný difúzní tok
L	-	matice kinetických koeficientů
L_{ef}	m	střední efektivní vzdálenost částic
L_{IZ}^V	$J.mol^{-1}$	koeficient Redlichova-Kisterova rozvoje
L_{IZ}	$J.mol^{-1}$	interakční termodynamický parametr interakce *IZ*
L_{ki}	$mol^2.J^{-1}.m^{-1}.s^{-1}$	fenomenologický kinetický difúzní koeficient
Mo_{eq}	hmot.%	ekvivalent molybdenu
n_i^k	mol	látkové množství složky *i* v podmřížce *k*
N_V	m^{-3}	počet částic v jednotce objemu
p	Pa	tlak
$P_I(Y)$	-	součin podmřížkových podílů složek
Q	$J.mol^{-1}$	aktivační energie
R	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	univerzální plynová konstanta
R_{mT}	MPa	mez pevnosti při tečení
T	K	termodynamická teplota
T_C	K	kritická teplota změny magnetických vlastností
y_i^k, y_m^k, y_n^k	-	podmřížkové podíly
μ_i, μ_i^0	$J.mol^{-1}$	chemický a standardní chemický potenciál složky *i*
Φ	-	matice termodynamických faktorů

Zkratka	Název
BCC	kubická prostorově centrovaná mřížka (Body Centred Cubic)
BM	základní materiál svarového spoje (Base Metal)
CALPHAD	simulační program (CALculation of PHAse Diagrams)
CDZ	pásmo oduhličení (Carbon Depleted Zone)
CEZ	pásmo nauhličení (Carbon Enriched Zone)
CNDZ	pásmo oduhličení a oddusičení (Carbon and Nitrogen Depleted Zone)
CNEZ	pásmo nauhličení a nadusičení (Carbon and Nitrogen Enriched Zone)
DICTRA	název simulačního programu (Diffusion Controlled TRAnsformation)
EBW	svařování elektronovým paprskem (Electron Beam Welding)
EELS	mikroskopie energetických ztrát nepružně rozptýlených elektronů (Electron Energy Loss Spectroscopy)
EDX	energiově disperzní rentgenová spektroskopie (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
ESW	elektrostruskové svařování (ElectroSlag Welding)
FCAW	svařování plněnou elektrodou (Flux-Cored Arc Welding)
FCC	kubická plošně centrovaná mřížka (Face Centred Cubic)
FIB	řezání vzorku iontovým paprskem (Focused Ion Beam Technology)
PZ	pásmo ztaveni
GMAW	svařování tavící se elektrodou v inertním plynu (Gas Metal Arc Welding)
GTAW	svařování netavící se woframovou elektrodou v inertním plynu (Gas Tungsten Arc Welding)
HAZ	tepelně ovlivněná oblast (Heat Affected Zone)
HV	tvrdost podle Vickerse
LM	světelná mikroskopie (Light Microscopy)
M3	karbid M_3C
M6	karbid M_6C
M7	karbid M_7C_3
M23	karbid $M_{23}C_6$
MX	karbonitrid MX
M2	karbonitrid M_2X
NDZ	pásmo oddusičení (Nitrogen Depleted Zone)
NEZ	pásmo nadusičení (Nitrogen Enriched Zone)

LAVES	Lavesova fáze
PAW	plazmové svařování (Plasma Arc Welding)
PWHT	tepelné zpracování svarového spoje po svaření (Post Weld Heat Treatment)
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
SAW	svařování pod tavidlem (Submerged Arc Welding)
SMAW	svařování obalovanou elektrodou (Shielded Metal Arc Welding)
TEM	transmisní elektronová mikroskopie (Transmission Electron Microscopy)
ThermoCalc	simulační program
USC	ultra-super kritické parametry páry (Ultra-SuperCritical)
WDX	vlnově disperzní rentgenová spektroskopie (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy)
WM	svarový kov (Weld Metal)