



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

VÝROBA, POUŽITÍ A VLASTNOSTI DUPLEXNÍCH AUSTENITICKO-FERITICKÝCH OCELÍ

MANUFACTURING, USE AND PROPERTIES OF DUPLEX AUSTENITIC-FERRITIC STEELS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Václav Klapetek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Myška

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav strojírenské technologie
Student: **Václav Klapetek**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Martin Myška**
Akademický rok: 2017/18

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

Výroba, použití a vlastnosti duplexních austeniticko–feritických ocelí

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Duplexní austeniticko–feritické oceli patří mezi moderní konstrukční materiály vyznačující se vysokou korozní odolností, podobnou jako mají austenitické korozivzdorné oceli, ovšem s podstatně vyššími hodnotami meze kluzu a meze pevnosti. Chemické složení je voleno tak, aby bylo ve struktuře dosaženo požadovaného poměru podílu feritu a austenitu. Austeniticko–feritické oceli tvoří za zvýšených teplot intermetalické fáze ve struktuře, které vedou ke zkřehnutí materiálu. Tyto oceli proto nelze používat pro součásti pracující nad teplotou přibližně 280 °C.

Cíle bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je vypracovat literární rešerši zaměřenou na duplexní austeniticko–feritické oceli. V rámci bakalářské práce bude zpracován přehled nejčastěji používaných duplexních austeniticko–feritických ocelí. Zároveň bude popsáno jejich chemické složení, struktura, mechanické, fyzikální a technologické vlastnosti.

Seznam doporučené literatury:

ALVAREZ-ARMAS, I., S. DEGALLAIX-MOREUIL, ed. Duplex stainless steels. Hoboken, NJ: Wiley, c2009. ISBN 978-1-84821-137-7.

DULAVA, M., J. ŠENBERGER a A. ZÁDĚRA. Dezoxidace duplexních korozivzdorných ocelí. Slévárnictví. 2012, 60(7-8), 284-288. ISSN 0037-6825.

ŠENBERGER, J. Metalurgie oceli na odlitky. V Brně: VUTIUM, c2008. ISBN 978-80-214-3632-9.

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

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Miroslav Píška, CSc.
ředitel ústavu

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

ABSTRAKT

Tato rešeršní bakalářská práce se zabývá korozivzdornými duplexními austeniticko-feritickými oceli. V první kapitole jsou po uvedení do problematiky blíže popsány mechanické a technologické vlastnosti, mikrostruktura a chemické složení s ohledem na korozní odolnost. Část je věnována interkrystalickým fázím a jejich důsledku na výsledné vlastnosti. Druhá kapitola popisuje možnosti jejich využití v různých odvětvích průmyslu, jakými jsou vedle petrochemického průmyslu papírenství, přeprava a skladování chemických látek a další.

Klíčová slova

duplexní korozivzdorná ocel, austeniticko-feritická ocel, intermetalické fáze, legování

ABSTRACT

This bachelor thesis focuses on stainless duplex austenitic-feritic steels. The first chapter is focused on mechanical and technological properties, microstructure and chemical composition with its impact on corrosion resistance, following the introduction to the issue. Intermetallic phases and their effect on properties are also described. Second chapter deals with their usage in several industry spheres, such as petrochemical industry, paper-producing, transport and storage of chemicals etc.

Key words

duplex stainless steel, austenitic-feritic steel, intermetallic phases, alloying

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

KLAPETEK, V. Výroba, použití a vlastnosti duplexních austeniticko-feritických ocelí. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 32 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Myška.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma: Výroba, použití a vlastnosti duplexních austeniticko-feritických ocelí vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum: 25.5.2018

.....

podpis

Václav Klapetek

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto Ing. Martinu Myškovi a doc. Ing. Antonínu Záděrovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky při vypracování této bakalářské práce. Rovněž děkuji rodině a přátelům za podporu během celého studia.

OBSAH

TITULNÍ LIST

ZADÁNÍ

ABSTRAKT

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

PODĚKOVÁNÍ

ÚVOD8

1. DUPLEXNÍ OCELI.....9

1.1 Historie9

1.2 Vlastnosti.....9

1.2.1 Tváření za studena10

1.2.2 Tváření za tepla10

1.2.4 Svařitelnost11

1.3 Chemické složení13

1.3.1 Legující prvky14

1.4 Korozní odolnost16

1.4.1 Pitting resistance equivalent number17

1.5 Mikrostruktura.....17

1.5.1 Precipitáty19

1.6 Tepelné zpracování23

2. VYUŽITÍ.....25

ZÁVĚR

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

SEZNAM OBRÁZKŮ

ÚVOD

Cílem bakalářské práce bylo zpracování literární rešerše na téma Výroba, použití a vlastnosti duplexních austeniticko-feritických ocelí. Odolnost proti korozi je v mnoha případech významným parametrem při volbě používaného materiálu. Korozivzdorné oceli se staly čím dál častěji využívaným konstrukčním materiálem. S rostoucími požadavky na kvalitu výrobku musí růst i kvalita samotného materiálu. Moderní technologické postupy vyžadují využití v prostředích se silným korozním charakterem, čemuž je nutno přizpůsobit vlastnosti ocelí. Musíme rovněž přihlídnout k bezpečnosti, životnosti a optimalizaci vzhledem k snižování nákladů.

Náročných parametrů lze dosáhnout využitím pokročilých technologií při výrobě samotného materiálu. Duplexní oceli jsou v porovnání s např. austenitickými oceli historicky mladším materiálem, který si našel uplatnění v mnoha odvětvích průmyslu. Duplexní oceli jsou obecně korozivzdorné oceli se dvěma fázemi, v mém případě se nebudu zabývat austeniticko-martenzitickými, ale pouze austeniticko-feritickými oceli, jejichž strukturu tvoří fáze austenitu a feritu v přibližně stejném procentuálním zastoupení. Oproti ocelím austenitickým mají lepší korozní odolnost proti širokému spektru druhů koroze, vyznačují se také lepšími mechanickými vlastnostmi, takže je benefitní jejich využití v případech značně namáhaných součástí pracujících v agresivním prostředí. Součásti z duplexních ocelí najdeme v procesech odsolování mořské vody, na těžebních plošinách na moři, ve výrobě celulózy, resp. papíru, při skladování silných chemikálií a v dalších odvětvích průmyslu. Na obr. 1 vidíme příruby z duplexní oceli, využívané při těžbě ropy [1].



Obr. 1 – Příruby z duplexní oceli [2].

1. DUPLEXNÍ OCELI

Duplexní oceli, označované rovněž jako dvoufázové, jsou ve své podstatě oceli s kombinací struktury – austenitické a feritické, přičemž obě složky jsou zastoupeny v přibližně stejném množství. Ve struktuře rovněž nalezneme různé intermetalické fáze, o nichž se zmíním dále. Duplexní oceli jsou vysoce legované, obsah chromu se běžně pohybuje od 21 do 27 %, což zajišťuje skvělé antikorozi vlastnosti. Pro jejich zvýšení se navíc využívá legování dusíkem a molybdenem, jehož koncentrace v objemu může dosáhnout až 6 %. Vzhledem k tomu, že jak chrom, tak molybden patří mezi prvky feritotvorné (podporují vznik feritické struktury), přidává se jako další legující složka nikl, který podporuje vznik složky austenitické. Cílem je dosáhnout přibližně rovnoměrného rozložení obou struktur, proto je poměr mezi legujícími prvky austenitotvornými a feritotvornými vyvážený. Dalším podstatným aspektem, který je třeba zohlednit, je vliv tepelného zpracování. Vhodných vlastností se dosahuje rozpouštěcím žíháním nad teplotu 1000 °C a následným rychlým ochlazením ve vodě.

V dalších podkapitolách jsou podrobně probrána témata vlastností duplexních ocelí, jejich tepelné zpracování, mikrostruktura a její vady. Další kapitola popisuje podrobně jejich využití [1, 3].

1.1 Historie

První duplexní oceli se začaly vyrábět ve 30. letech 20. století pro výhodnou kombinaci vlastností austenitických a feritických ocelí ve Švédsku. Problém byl však s jejich produkcí, tehdejší technologie neumožňovaly dosažení přesného požadovaného poměru obou fází. Nalezly využití primárně v papírenském průmyslu. Díky jejich složení odolávaly kapalinám obsahujícím chlor, kterými jsou kupříkladu chladicí kapaliny. Legovány byly původně chromem, molybdenem a niklem. Nevýhodou se jevily nedostatečně pevné svarové spoje, vlivem vysokého obsahu feritu.

Na přelomu 60. a 70. let došlo k jejich rozšíření. Byly vyvinuty duplexní oceli vyšší jakosti pro těžbu zemního plynu a ropy. Zjistilo se, že dusík má vliv na zlepšení mechanických vlastností, zejména pak v oblastech svarů. Dalším benefitem dusíku je pozitivní ovlivnění strukturní stability, korozní odolnosti a snížení výrobních nákladů, protože dokáže do jisté míry nahradit nikl [5].

1.2 Vlastnosti

Duplexní oceli se vyrábí především z důvodu, že mají dobré korozivzdorné vlastnosti a dosahují lepších požadovaných mechanických vlastností než oceli austenitické. Tab. 1.1 popisuje porovnání austenitické a duplexní oceli, konkrétně jejich mez kluzu v tahu a mez pevnosti.

Tab 1.1 Porovnání vlastností duplexní a austenitické oceli [3].

Značení		Mechanické vlastnosti				
Typ ocele	Značkou	Číslem	Rp _{0,2} [Mpa] min	Rm [Mpa] min	A [%] min	KV [J] min
austenitická	GX2CrNi19-11	1.4309	185	440	30	80
duplexní	GX6CrNiN26-7	1.4347	420	590	20	30

Austeniticko-feritické oceli mají vyšší mez kluzu (420 až 480 Mpa) než oceli austenitické. Pevnostní vlastnosti austeniticko-feritických ocelí jsou lepší než u ocelí austenitických a rostou s podílem obsahu feritu. Tažnost zůstává relativně vysoká po rozpouštěcím žíhání, zvýšíme ji zvýšením obsahu feritu. Tvrdost roste s podílem austenitu a případně sigma fáze. Na druhou stranu, při jeho vyšším obsahu klesá nárazová práce. Ideálním kompromisem pro dosažení optimálních vlastností je právě podíl 40 až 50 % feritu. Nevýhodou je snížená strukturní stabilita za zvýšených teplot, proto je jejich využití omezeno teplotou 300 °C, při vyšší teplotě se již tyto oceli nevyužívají. Velmi dobře se odlévají. Trhliny při tuhnutí vznikají jen zřídka, vlivem dobré slévateľnosti lze zhotovovat i odlitky složitého tvaru a tenkého průřezu, což je u většiny korozivzdorných ocelí náročné [1, 3].

1.2.1 Tváření za studena

Duplexní oceli mají vyšší pevnost a nižší houževnatost v porovnání s austenitickými korozivzdornými ocelmi. Při tváření za studena je třeba větších tlaků. Navíc lokální pnutí, např. na povrchu v ohýbaném místě, lze tolerovat až do 60 % meze pevnosti základního kovu, ale maximální povolené napětí např. ve svařech musí být mnohem nižší, obzvláště pokud nebyla houževnatost svařeného kovu optimalizovaná kontrolou obsahu kyslíku a vodíku a zajištěním absence intermetalických fází.

Je běžné předepsání tepelného zpracování kdykoliv, když reálné pnutí dosáhne 30 %. Ze zkušeností vyplývá, že při užití několika předběžných opatření, jakých se využívá u molybdenových a niklových austenitických slitin, není problém tvářet za studena i oceli duplexní. Metoda tváření za studena se využívá při výrobě dutých trubek nebo U a C profilů [7, 8].

1.2.2 Tváření za tepla

Díky struktuře o dvou fázích, s 50 % feritu, je snadné formovat duplexní oceli při teplotě okolo 950 °C. K deformaci dochází tak snadno, že je třeba opatření k zamezení creepu během tohoto zpracování. K překonání tohoto problému, v případě trubek, se využívá indukční ohřev, který zamezuje změně tvaru součásti díky vysoké rychlosti ohřevu. Superplastické vlastnosti, jakou je například prodloužení až o 100 %, lze dosáhnout u duplexních ocelí tvarovaných za teplot okolo 900 °C. Tento fakt vyžaduje nízké hodnoty pnutí, teplotu rovnou nejméně 0,6-ti násobku teploty tavení a velmi kvalitní, jemnozrnnou strukturu. Těchto superplastických vlastností lze dosáhnout následujícím způsobem:

Utvořením téměř čistě feritické struktury vysokoteplotním žíháním při 1200 °C za nízkého obsahu dusíku, následně ochlazením na teplotu okolí, zpracováním za studena, opětovným

ohřevem na teplotu okolo 900 °C a deformací při stálosti této teploty. Rovnoměrná precipitace austenitu doprovázená precipitací sigma fáze vede k dosažení této jemné struktury.

Prodloužení v rozmezí 600-800 % bylo dosaženo pro slitinu obsahující 26 % Cr, 7 % Ni a 0,2 % Ti s velmi nízkým obsahem dusíku. Zatím se této metody moc nevyužívá, nicméně v budoucnosti je možné, že tato schopnost kontrolovaného creepu bude užita k tvorbě plátových součástí [7].

1.2.3 Obrobitelnost

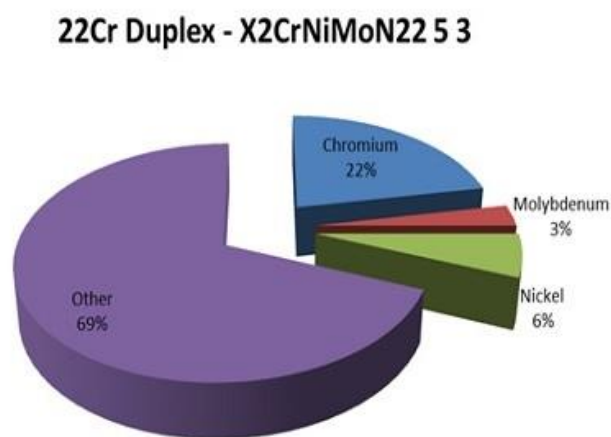
Obrobitelnost zahrnuje široké spektrum operací, jako vrtání, řezání, frézování, soustružení. Lean jakosti duplexních ocelí, jako např. 1.4362, jsou poměrně snadné ke zpracování a jejich chování se příliš neliší od ocelí austenitických. Obecně však moderní duplexní oceli s obsahem dusíku tíhnou k náročnější obrobitelnosti než duplexy starší s nižšími mechanickými vlastnostmi, s rostoucím podílem austenitu a dusíku. S rostoucím obsahem právě dusíku a molybdenu značně klesá jejich obrobitelnost. Porovnáním s austenitickými oceli při stejné úrovni legování zjišťujeme, že pro dokončovací operace s využitím nástrojů z rychlořezné oceli jsou oceli duplexní lépe zpracovatelné. Na druhou stranu, opak platí pro přerušované řezné operace.

Rozdíly v obrobitelnosti mezi austenitickými a duplexními oceli souvisí s vyššími pevnostními charakteristikami duplexních ocelí a vyšší pevností v tahu za zvýšených teplot. Při vysokých řezných rychlostech se projevuje plastická deformace nástroje v kombinaci s popraskáním povlakované vrstvy a jejím roztržením. Při nižších rychlostech je limitujícím faktorem tvořící se nakupení odřezaného materiálu před břitovou destičkou. Obecně platí, že čím je pevnost obráběné oceli vyšší, tím je potřeba větší řezné síly. V tomto případě může tato závislost vést k zvýšené šanci vzniku plastické deformace.

Vhodné je použití malého úhlu nastavení, což pomáhá předejít vzniku opotřebení ve tvaru vrubu a tvorbě otřepů. Velký význam má stabilita upnutí nástroje a obrobku [7].

1.2.4 Svařitelnost

Metalurgie spojená se svařováním hrála významnou roli ve vývoji duplexních ocelí. První duplexy, užívané v první polovině 20. století především v papírenském průmyslu, obsahovaly vyšší obsah uhlíku, a tíhly k formování tepelně ovlivněné oblasti s vysokým podílem feritu. Objevovaly se však i oblasti austenitu, které přispívaly k precipitaci karbidů snižujících odolnost vůči mezikrystalové korozi. U novějších jakostí klesal postupně podíl uhlíku, ale vlivem vysokého poměru chromu a niklu docházelo v tepelně ovlivněných oblastech k majoritnímu růstu hrubozrnného feritu. Při vyvinutí 22 % Cr duplexní oceli, jakosti s 22 % chromu, jinak označované 1.4462 (viz obr. 1.1), se dosáhlo odolnosti vůči mezikrystalové korozi při svařování díky rovnováze chemických přísad, především pak přidáním dusíku.



Obr. 1.1 Zjednodušený diagram znázorňující složení duplexní oceli 1.4462 [9].

V současnosti je běžný vyšší podíl dusíku, právě díky dosažení lepší svařitelnosti. Podstatnou výhodou austeniticko-feritické oceli je odolnost proti křehkému porušení, protože feritické oblasti tvoří přirozenou bariéru proti šíření trhlin vznikajících ve fázi austenitické. Vzhledem k nižší tepelné roztažnosti, oproti austenitickým ocelím, vznikají po svařování menší zbytková pnutí ve svarech a mají tím pádem menší sklon k trhlinám v tepelně ovlivněné oblasti svaru.

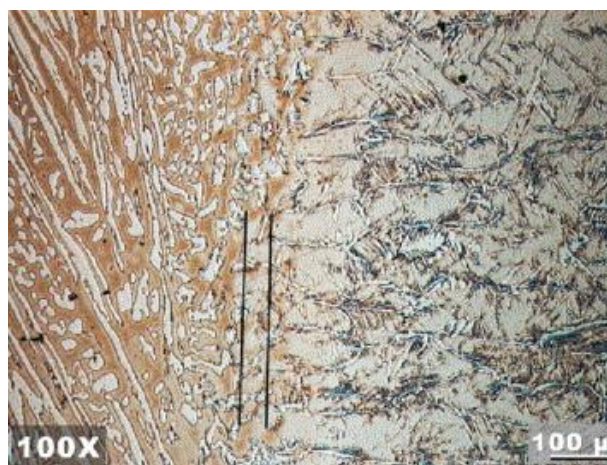
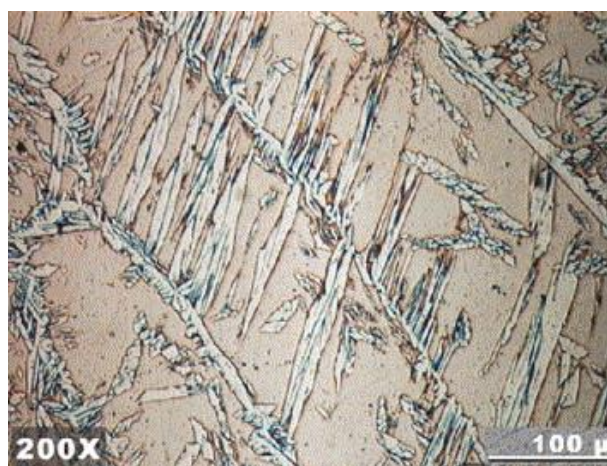
Na obr. 1.2 nahoře vidíme detail svarové oblasti, austenit má formu desek a tyčinek. Dolní obrázek pak popisuje tepelně ovlivněnou oblast svaru, vymezenou vertikálními čarami. Na levé straně je mikrostruktura původní oceli (1.4462), pravá strana je oblast svaru. Původní materiál obsahuje téměř 60 % austenitu, tepelně ovlivněná oblast 35 %. Podíl austenitu se v oblasti svaru pohybuje mezi 45 a 50 %.

Vysokoteplotně ovlivněnou oblastí rozumíme oblast, kde se během procesu svařování dosáhne teploty blízké teplotě tavení, čímž se z hlediska struktury stane zcela feritickou. K řešení tohoto problému přispívá výše zmíněná chemická optimalizace materiálu dusíkem. Mikrostruktura v této oblasti je závislá na předešlém tepelném zpracování, přísunu tepla při svařování, tloušťce materiálu a předehřevu. Vylučování austenitu a velikost feritických zrn pak nejvíce ovlivňuje nejvyšší dosažená teplota a výdrž na ní. Difuzní přeměna austenitu, zahrnující redistribuci dusíku se objevuje na hranicích feritických zrn a při Widmanstättenově struktuře.

Jisté efekty ve vysokoteplotně ovlivněné oblasti se objevují v případech, kdy má přídavný materiál rozdílnou aktivitu dusíku než materiál svařovaný. Použitím přídavného materiálu na bázi niklu, jako je např. typ 625, vede k migraci dusíku do oblasti samotného spoje a zvyšuje tak podíl feritu v tepelně ovlivněné oblasti. Při rychlém ochlazení neproběhne dostatečně reformace austenitu a můžou se objevit formace nitridů. Občas bývá také pozorována zóna bez precipitátů nacházející se ve feritu, způsobena difuzí nadměrného množství dusíku do austenitu, místo do obou těchto fází.

Na druhou stranu nízkoteplotně ovlivněná oblast představuje oblast, kde ke změně rozložení fází víceméně nedojde; nachází se dále od svařované oblasti. I přesto se v ní mohou formovat různé intermetalické fáze, např. fáze sigma nebo chí. Primárně se s tímto problémem setkáváme u superduplexních ocelí, ale při velmi pomalém ochlazování jej lze dosáhnout i u méně legovaných jakostí.

Parametry pro svařování duplexních ocelí musí být zváženy a musí být zajištěna především dostatečně dlouhá doba k adekvátní formaci austenitu. Na druhou stranu, zvláště pomalé ochlazování způsobuje vznik škodlivých precipitátů. Běžně směrnic pro svařování zahrnují doporučený



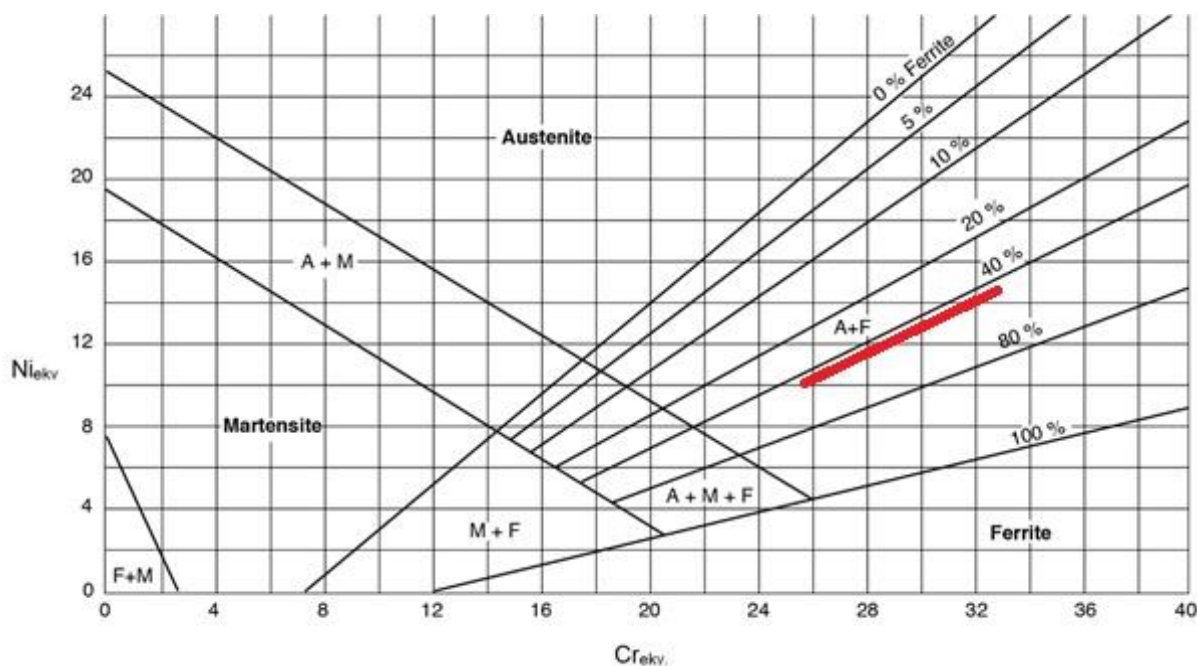
Obr. 1.2 Svarová a tepelně ovlivněná oblast[10].

přísun a rozsah tepla, je však vhodné přihlédnout v jednotlivých případech ke tloušťce materiálu, případně geometrii svařované součásti [1, 3, 7, 10–12].

1.3 Chemické složení

Pro uvedení do problematiky slouží následující obrázek, popisující oblasti chemického složení jednotlivých typů korozivzdorných ocelí.

Schaefflerův diagram (obr. 1.3) slouží jako grafické znázornění vlivu chemického složení na výslednou strukturu oceli. Struktura je závislá na podílu austenitotvorných a feritotvorných prvků, jejichž účinky vyjadřuje ekvivalent niklu Ni_{ekv} , resp. ekvivalent chromu Cr_{ekv} . Duplexní austeniticko-feritické oceli se vykytují běžně těsně pod křivkou 40 % feritu v okolí oblasti vyznačené červenou barvou. S rostoucím množstvím austenitotvorných prvků, reprezentovaných Ni_{ekv} , roste podíl austenitu a abychom zachovali správný poměr fází, musíme zvýšit podíl prvků feritotvorných a tím i Cr_{ekv} . Superduplexy obsahují zvláště vysoké množství legujících prvků, takže jejich zástupce najdeme výše a více vpravo v diagramu.



Obr. 1.3 Schaefflerův diagram s DeLongovou stupnicí [13].

Jednotlivé koeficienty lze vypočítat využitím následujících vztahů [3]:

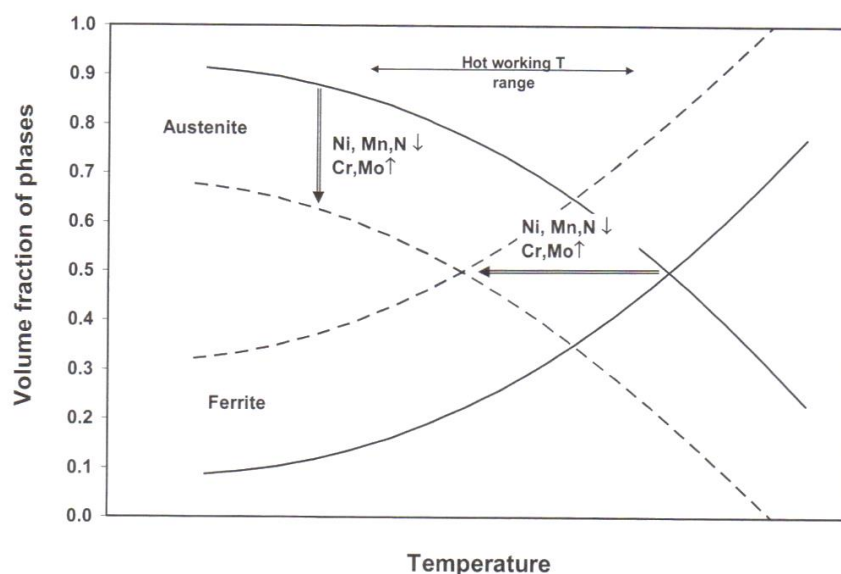
$$Ni_{ekv} = \%Ni + 0,5 \cdot \%Mn + 30 \cdot \%C + 30 \cdot \%N$$

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

Variant vztahů pro výpočet je více s ohledem na volbu literatury, uvedené vztahy zahrnují vliv dusíku a niobu [3].

1.3.1 Legující prvky

Obecně rozlišujeme legující prvky vzhledem ke vlivu na výslednou strukturu duplexní oceli na austenitotvorné (Ni, Mn, N) a feritotvorné (Cr, Mo, Si). V obrázku 1.4 vidíme vliv feritotvorných a austenitotvorných prvků na výslednou strukturu duplexní oceli v závislosti na teplotě. Se zvyšující se teplotou roste podíl feritu, čemuž přispívá vyšší podíl chromu a molybdenu. Snížením obsahu austenitotvorných prvků nebo zvýšením obsahu prvků feritotvorných roste podíl feritické struktury i za nižší teploty. Zvýšením obsahu austenitotvorných prvků nebo snížením obsahu prvků feritotvorných roste podíl austenitu [14].



Obr.1.4 Vliv legujících prvků na podílu fází [14].

Chrom

Chrom je nezbytnou legurou pro veškeré korozivzdorné oceli, patří do prvků feritotvorných. Hlavní důvod legování chromem je vznik pasivační vrstvy při dosažení koncentrace 11,7 % Cr a vyšší. Ta výrazně zpomaluje korozní pochody. Pro lepší účinnost a odolnost této vrstvy zvyšujeme množství chromu v matrici, případně přidáme další legující prvky, jako nikl, dusík či molybden.

V duplexních ocelích se setkáváme s podílem chromu v rozmezí 19-32 %. Je však třeba brát ohled na to, že vysoké množství chromu snižuje svařitelnost a podporuje vznik intermetalických fází (např. sigma fáze), jež mají negativní vliv na korozní odolnost a mechanické vlastnosti jako je houževnatost a pevnost. Rovněž chrom spojujeme s vznikem karbidů $Cr_{23}C_6$, podporující vznik mezikrystalové koroze [7].

Molybden

Jako u chromu, molybden zvyšuje odolnost pasivační vrstvy zabraňující korozi, především proti štěrbinové a bodové korozi. Běžně se ve vyšších jakostech duplexních ocelích vyskytuje přibližně ve 3 %, vyšší podíl nad 4 % pak podporuje vznik mezikrystalických fází [7].

Nikl

Nikl je na rozdíl od výše uvedených prvků prvkem austenitotvorným, snižuje teplotu rekrytalizace A_{c1} (nejnižší teplota, kde se vyskytuje austenit) a otevírá oblast výskytu austenitu. Množství niklu v duplexních ocelích se pohybuje v rozmezí 2 a 8 %. Příliš vysoký obsah může způsobit čistě austenitickou strukturu. Nikl podporuje korozní odolnost v prostředí redukčních kyselin (HCl), při jeho vyšším obsahu jsou oceli žáruvzdorné. Zpomaluje difuzi dusíku. Vzhledem k jeho vysoké ceně jsou tendence snižování jeho obsahu nahrazením levnějšími prvky, manganem a dusíkem. Nikl rovněž pomáhá udržovat homogenitu materiálu, rovnoměrné rozložení elementů v celém objemu a rovnováhu fází [5, 7].

Dusík

Dusík je stejně jako nikl silně austenitotvorným prvkem. Při nižším obsahu uhlíku má pozitivní vliv na mez kluzu, jež zvyšuje beze ztráty houževnatosti. Podobně jako molybden pomáhá zvyšovat odolnost převážně proti štěrbinové korozi. Jeho podíl nepřesahuje 0,6 %; přesto má však velký vliv na výsledné vlastnosti.

Z důvodu, že chrom a mangan zvyšují rozpustnost dusíku, mají superduplexní oceli jeho větší množství. Obsah dusíku je však ovlivněn rovněž teplotou. Při rozpouštěcím žíhání, i přes mírné zvýšení rozpustnosti dusíku ve feritu, může znatelně klesnout podíl austenitu. To vede ke zvýšení dusíku ve zbytkovém austenitu a tak je segregace dusíku větší. Navíc bylo upozorováno, že největší koncentrace dusíku je právě na rozhraní obou fází. Při ochlazování se objevuje struktura austenitu a ferit se rychle nasatí dusíkem tak, že zbylý dusík difunduje do austenitu, přičemž výsledná koncentrace dusíku v nasyceném feritu je pohybuje v rozmezí 0,03-0,05 % při teplotě okolí. Jakékoliv další přidávání dusíku vede ke zvýšení jeho obsahu pouze v austenitu.

Během dlouhotrvající pasivace v kyselém prostředí bylo upozorováno zvýšení obsahu dusíku v povrchové vrstvě, což dokazuje jeho vliv na repasivaci. Zvyšuje odolnost proti vzniku intermetalických fází (sigma, chí fáze) snižováním rozkládání chromu. Také bylo zjištěno, že zvyšováním obsahu dusíku dochází ke snižování možnosti vzniku nitridů. Ač toto tvrzení vypadá rozporuplně, ve výsledku dochází ke zvyšování podílu austenitu a redukci vzdálenosti mezi oblastmi austenitu. V některých případech, když chceme dosáhnout větší tvrdosti, se upřednostňuje přidání dusíku místo uhlíku, který by zvýšil křehkost. Z tab. 1.2 uvedené níže lze vyčíst, že vysoce legované duplexní oceli obsahují vyšší podíl dusíku než duplexní oceli s nižším podílem legur. U nižších jakostí s nižším obsahem chromu a manganu lze dosáhnout meze rozpustnosti dusíku, vedoucí až k poréznosti při tuhacím procesu. Je proto třeba vhodně volit množství přidaného dusíku, abychom zajistili využití jen jeho pozitivních vlastností [7].

Mangan

Mangan je austenitotvorný prvek, u austenitických ocelí slouží jako stabilizátor austenitu. V případě ocelí duplexních má vliv na rovnováhu fází, přidává se v množství do 2 %. Ukázalo se, že jeho přidáním dochází ke zvýšení teploty potřebné ke vzniku a formování škodlivé sigma fáze.

Mezi další příhodné vlivy patří zvýšení odolnosti vůči abrazi, opotřebení otěrem a zlepšení tažnosti beze ztráty houževnatosti [7].

Měď

Přidání mědi přidává na odolnosti vůči korozi v neoxidačním prostředí, jako je například kyselina sírová H_2SO_4 . Pro dosažení optimální korozní odolnosti v 70 % roztoku kyseliny sírové při 60 °C se přidává 1,5 % mědi, zatímco pro vroucí kyselinu chlorovodíkovou stačí 0,5 %. Podíl mědi dále zabraňuje vytváření mikroorganismů na povrchu součásti, což může být v některých případech důvodem jejího použití. Obecně je míra zastoupení omezena přibližně 2 % mědi, vyšší množství totiž snižuje tvárnost za tepla může vést k precipitačnímu vytvrzování [7].

Wolfram

Přidáním až 2 % wolframu docílíme lepší odolnosti proti bodové korozi, zlepšení pasivační vrstvy a odolnosti proti štěrbinové korozi v horkých roztocích obsahujících chlor. V roztocích kyseliny chlorovodíkové tvoří na povrchu vrstvu nerozpustného oxidu wolframového WO_3 . V neutrálním prostředí tento oxid interaguje s ostatními oxidy, zvyšující jejich stabilitu a vazbu k povrchu.

Wolfram také podporuje tvorbu interkrystalické fáze v teplotním rozmezí 700-1000 °C a napomáhá tvorbě sekundárního austenitu v oblasti svaru. Rozmezí 1-3 % množství wolframu pomáhá zabránit tvorbě sigma fáze na hranicích zrn. Na druhou stranu, v ocelích s přídavkem wolframu vzniká poměrně rychle chí fáze [7].

Následující tabulka ukazuje chemické složení zvolených duplexních ocelí [1].

Tab. 1.2: Chemické složení zvolených duplexních ocelí dle normy ČSN EN [1].

Označení		Chemické složení v hmotnostních %						
značkou	číslem	C max.	N max.	Cr	Cu	Mo	Ni	W
X2CrNiN23-4	1.4362	0,03	0,05 0,20	22,00 24,00	0,10 0,60	0,10 0,60	3,50 5,50	
X3CrNiMoN27-5-2	1.4460	0,05	0,05 0,20	25,00 28,00		1,30 2,00	4,50 6,50	
X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	0,03	0,10 0,22	21,00 23,00		2,50 3,50	4,50 6,50	
X2CrNiMoCuN25-6-3	1.4507	0,03	0,15 0,30	24,00 26,00	1,00 2,50	2,70 4,00	5,50 7,50	
X2CrNiMoN25-7-4	1.4410	0,03	0,20 0,35	24,00 26,00		3,00 4,50	6,00 8,00	
X2CrNiMoCuWN25-7-4	1.4501	0,03	0,20 0,30	24,00 26,00	0,50 1,00	3,00 4,00	6,00 8,00	0,50 1,00

1.4 Korozní odolnost

S přihlédnutím k výše zmíněným mechanickým vlastnostem a legování duplexních ocelí molybdenem, mědí a dusíkem, mají možnost využití v prostředí anorganických kyselin, kyseliny fosforečné a sírové, dále v některých organických prostředích, v mořské vodě, v chloridech díky své odolnosti vůči bodové a mezikrystalové korozi a také proti koroznímu praskání.

Odolnost vůči koroznímu praskání je vysvětlován nejen chemickým složením feritu, ale také jeho vyššími pevnostními hodnotami. Vůči austenitu je ferit anodou, tudíž chrání austenit katodicky. Na míru odolnosti má vliv zvyšování množství niklu v austenitu, který navíc,

jakožto austenitotvorný prvek, podporuje jeho stabilitu. Negativní vliv na anodové chování feritu vůči austenitu má pnutí, může způsobit výskyt anodového rozpouštění i v austenitu. Rezistivita koroznímu praskání platí jak v prostředí halogenidickém, tak v podmínkách indukovaného korozního praskání sulfanem.

Konvenční austenitické oceli jsou poměrně náchylné vůči koroznímu praskání pod napětím. Ač nejsou duplexní oceli imunní vůči velmi drsnému prostředí, např. koncentrovanému chloridu hořečnatému, jsou využitelné v mnoha prostředích, kde by austenitické oceli použít nešlo. Vyznačují se též vyšší odolností vůči bodové a štěrbinové korozi, především pak zástupci s vyšším obsahem chromu a molybdenu. Kritické teploty výskytu bodové koroze jsou rovněž vyšší než u ocelí austenitických.

Korozivzdorné oceli obecně poskytují dobrou odolnost vůči erozní korozi. Duplexní jsou však zvláště odolné díky kombinaci velké povrchové tvrdosti a dobré korozní odolnosti. Zde je přínosné využití v systémech s výskytem abraziv.

Koroze běžně nastává v několika různých formách. Nejběžnější je rovnoměrná povrchová koroze, vyskytující se ve více než třetině případů. Koroze pod napětím a únavová koroze jsou dalšími hojněji zastoupenými typy. Oba tyto typy koroze jsou výsledkem kombinace zbytkového a provozního napětí s vlastnostmi prostředí. Důležitým faktorem je i samotný tvar součásti, například kloubové části potrubí musí být důkladně a precizně svařeny, aby se předešlo jejímu vzniku.

Náročné termomechanické vlastnosti prostředí mohou napomáhat vzniku mezikystalové a bodové koroze. Její tvorba úzce souvisí se vznikem intermetalických fází, případně karbidů, které lokálně ovlivňují materiál ztrátou mechanických vlastností a korozivzdornosti. Bodová koroze se obecně vyskytuje převážně v prostředích obsahujících vyšší obsah síry; na hranicích zrn austenitu a feritu [1, 14].

1.4.1 Pitting resistance equivalent number

Austeniticko-feritické oceli lze rozdělit kritériem PREN (Pitting resistance equivalent number) na základě jejich odolnosti vůči bodové korozi do několika tříd. V některých případech se používá zkratky PI (Pitting index), obě však vychází ze vztahu (1.1).

$$PREN = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N \quad (1.1)$$

Pro slitiny obsahující wolfram, jenž rovněž působí protikorozně, se používá upravený vztah (1.2).

$$PREN = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 1,65 \cdot \%W + 16 \cdot \%N \quad (1.2)$$

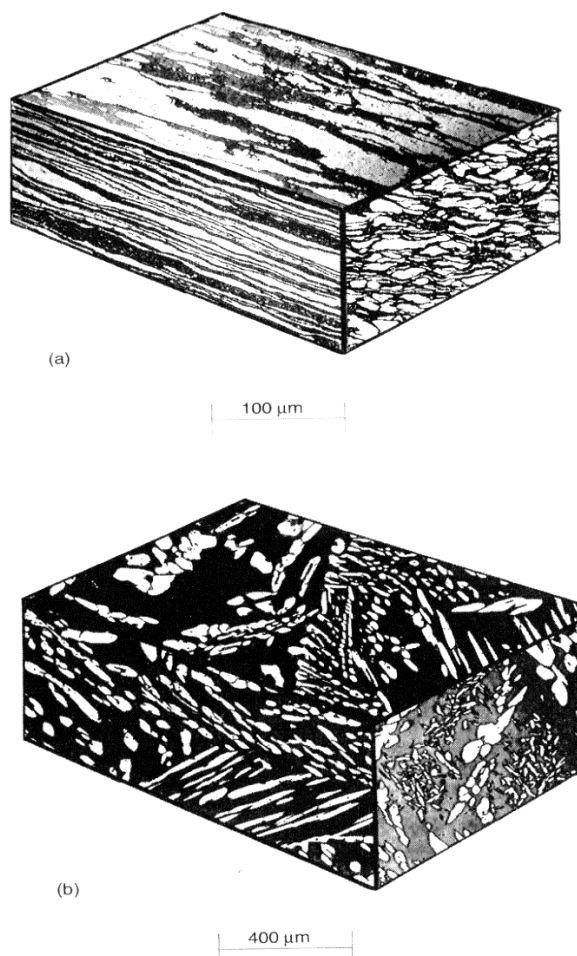
Obecně platí, že se zvyšující se hodnotou PREN roste korozní odolnost. Na základě hodnoty PREN byla ustanovena následující klasifikace duplexních ocelí:

- Lean– neobsahují molybden
- Standard – nejběžnější duplexní oceli
- 25 Cr – duplexní oceli s obsahem chromu převyšujícím 25%, $PREN < 40$
- Super – obsahují vyšší množství dusíku a molybdenu, $40 < PREN < 45$
- Hyper – nejvyšší jakost, $PREN > 45$ [3, 14]

1.5 Mikrostruktura

Moderní duplexní oceli se vyznačují kombinací struktury 50 % obsahu austenitu o krystalové mřížce FCC v BCC zrnech feritu, dále v její struktuře nalezneme různé intermetalické fáze, zmíněné níže. Austenit je tuhý roztok uhlíku v gamma železe, vyskytující se v Fe-C diagramu nad teplotou 723 °C. Legující prvky se v austenitické mřížce vyskytují v intersticiálních nebo substitučních polohách. Austenit se stává nestabilní při poklesu teploty pod 723 °C, kde se při pomalém ochlazení přeměňuje na ferit, proto při výrobě dochází k jeho stabilizaci za pokojové teploty přidáním austenitotvorných prvků, jejichž vlastnosti na výskyt austenitu jsou zmíněny výše. Alfa-ferit je intersticiální tuhý roztok uhlíku v alfa železe. Jeho krystaly jsou měkké a tvárné i za pokojové teploty. Je feromagnetický při teplotách pod 769 °C, při vyšší teplotě se stává paramagnetickým. Nad teplotou 912 °C se mění jeho mřížka z prostorově středěné na plošně středěnou, jak má austenit. Nad teplotou peritektické přeměny se znova austenit transformuje na delta-ferit, který má stejnou strukturu jako alfa-ferit.

Jak odlévané, tak kované produkty mají zhruba ekvivalentní množství frakcí feritu a austenitu, související se zpracováním. Obr. 1.5 ukazuje srovnání mikrostruktury v závislosti na způsobu výroby, vrchní vzorek je vyroben odlitím a následným válcováním za tepla, zatímco spodní obrázek znázorňuje mikrostrukturu dále nezpracovaného odlitku. Požadovaná struktura je dosažena díky průběžným kontrolám chemického rozložení a průběhem ochlazení [7].

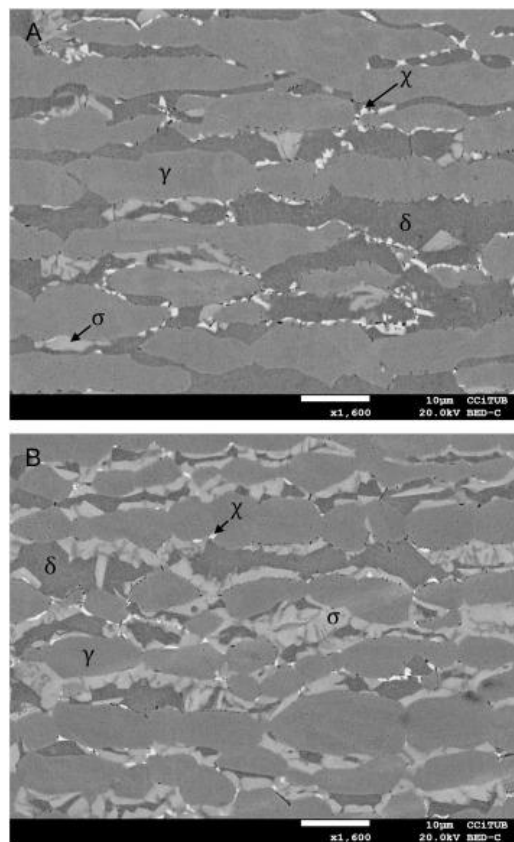


Obr.1.5 Rozdíl válcované a lité oceli [7].

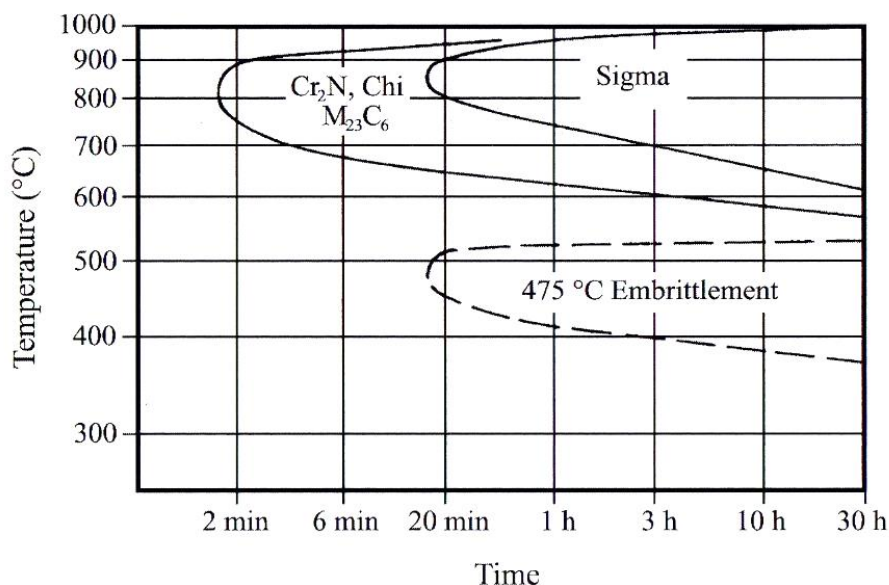
1.5.1 Precipitáty

Při vystavení duplexní oceli teplotě pod 1000 °C se vyskytují možnosti iniciace různých fázových přeměn. V rozmezí od 970 °C do 650 °C se může objevit *sigma* a *chi* fáze v doprovodu vzniklých karbidů a nitridů. Obrázek 1.6 ukazuje výskyt sigma a chi fází ve dvou různých vzorcích duplexní oceli. Oba byly tepelně zpracovány při 830 °C, vzorek A po dobu 20 min. a vzorek B poloviční dobu. Superduplexní ocel s vyšším podílem legujících prvků v kombinaci s kratší dobou tepelného zpracování má za důsledek vznik poměrně většího množství nežádoucích precipitátů.

Při nižší teplotě, zhruba 500–300 °C se může zformovat *alfa-primární* fáze, způsobující významné zkřehnutí feritu. V obrázku 1.7 je vznik fází znázorněn v závislosti na teplotě a času. Lze vidět, že sigma fáze potřebuje pro svou precipitaci výdrž na vysoké teplotě alespoň 20 minut, zatímco karbidy, nitridy a chi fázi stačí jen velmi krátká doba v rozmezí několika minut. Ke křehnutí dochází při nižší teplotě, přibližně mezi 400 a 500 °C, v případě výdrže na této teplotě delší dobu, jak je tomu u precipitace sigma fáze [14, 15].



Obr. 1.6 Srovnání dvou vzorků duplexní oceli.
A – 1.4410; B – 1.4410 [15].



Obr. 1.7 Závislost vzniku fází na teplotě a čase [14].

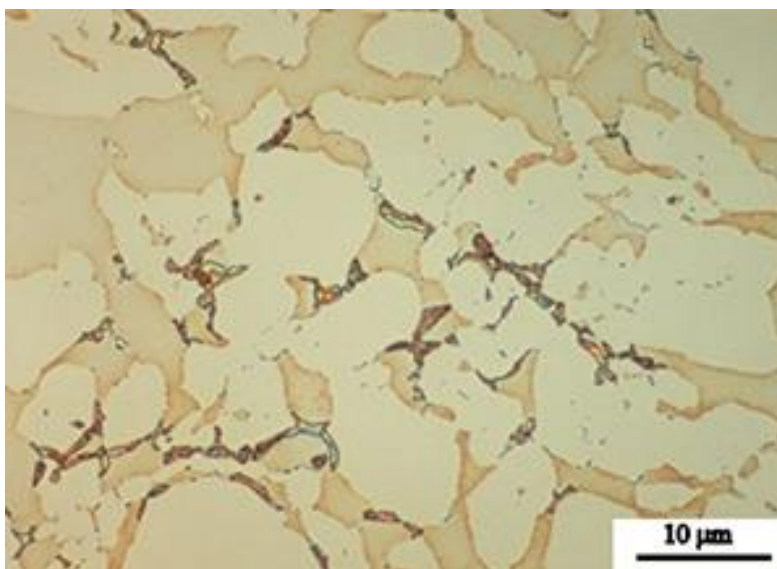
Sigma fáze

Sigma fáze je jednou z nejznámějších intermetalických sloučenin. Poprvé byla zaznamenána začátkem 20. století jako Fe-Cr fáze obsahující od 30 do 50 % chromu.

Jedná se o tvrdou, ale zároveň křehkou fázi s tetragonální mřížkou. Její precipitace se objevuje jak u feritických a austenitických ocelí, tak i u ocelí duplexních, což je případ, kterým se budu zabývat nadále. Její vznik způsobuje značnou ztrátu pevnosti a korozní odolnosti. Stejně tak klesá houževnatost a tažnost. Spolu s nárůstem množství vyloučené sigma fáze roste tvrdost a pevnost. Studie prokázaly, že její rychlost nukleace v duplexní oceli je podstatně nižší než v případě čistě austenitické oceli. Precipitace může být dokončena v rámci několika hodin a může postihnout celý podíl feritu.

Feritotvorné prvky jako chrom, molybden a křemík způsobují, že sigma fáze roste směrem do feritu, protože jejich difuze v austenitu není tak snadná. Do 800 °C pozorujeme lamelární morfologii plynoucí z přirozeně podobného růstu zrn austenitu a sigma fáze, zatímco při vyšší teplotě, řekněme 900 °C sigma fáze precipituje rychleji, způsobující mikrostrukturu zvanou *rozdělený eutektoid*. Na druhou stranu, nukleace podél zrn feritu, resp. na jejich hranicích nabízí možnost přímého vzniku sigma fáze z fáze alfa. Nově vzniklý austenit je víceméně slitina železa a niklu, která je prakticky bez molybdenu a podíl chromu je rovněž nízký.

Precipitace sigma fáze způsobuje vysokou náklonnost oceli k lokální korozi na rozhraní s austenitem. Nárazová pevnost velmi výrazně klesá už při jejím malém obsahu. Pouze 1 % sigma fáze zapříčiňuje zhoršení této vlastnosti až o 50 %. Vyskytuje se v určitém množství prakticky u všech duplexních ocelí. Obr. 1.8 zobrazuje sigma fázi na rozhraní zrn austenitu a feritu, kde precipituje nejčastěji. Rozpouštěcí žihání umožňuje odstranění této fáze, je ale nutné, aby ochlazení proběhlo dostatečně rychle a fáze se při něm nevyloučila znovu [1, 14, 15].

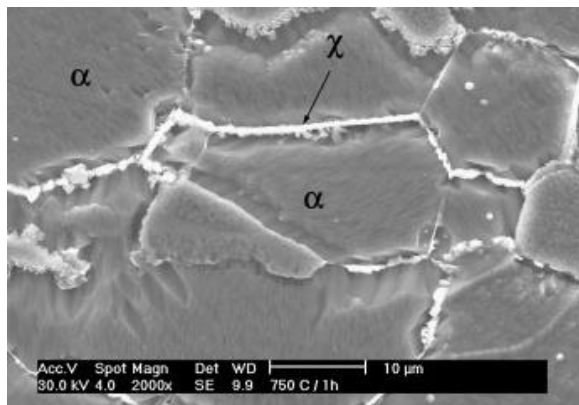


Obr. 1.8 Tmavě zobrazená sigma fáze ve struktuře duplexní oceli [16].

Chí fáze

Přítomnost chí fáze je spojena s poklesem korozní odolnosti a mechanických vlastností. Zatímco sigma fáze je pozorovatelná v binárním diagramu železo-chrom, chí fáze se vyskytuje pouze v ternárním diagramu Fe-Cr-Mo, případně v kvárnárních systémech Fe-Cr-Ni-Mo a Fe-Cr-Ni-Ti. Zároveň je bohatší na molybden a chromu obsahuje méně. Její výskyt je podmíněn podílem přibližně 2 % molybdenem. Od fáze sigma se liší především tím, že rozpouští i uhlík, díky čemuž byla dříve označována jako karbid

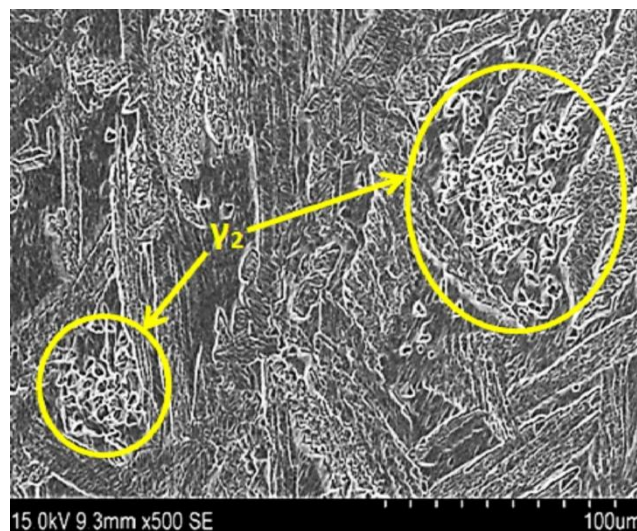
K nukleaci dochází výhradně na rozhraní ferit/austenit, v menší míře pak na hranicích zrn feritu. Obrázek 1.9 zobrazuje chí fázi jako nejsvětlejší oblasti na rozhraní feritických zrn. Je stabilní za nižších teplot a v užším spektru (900-600 °C) než sigma fáze, nicméně může docházet k její přeměně na právě výše zmíněnou sigma fázi v případě stárnutí. Není tak významná, nevyskytuje se v tak vysokém množství a její dopad na mechanické vlastnosti není tak značný jak v případě sigmy, nicméně i tak dochází k poklesu houževnatosti, tažnosti a korozní odolnosti [7, 14, 15, 17].



Obr. 1.9 Chí fáze ve struktuře duplexní oceli [17].

Sekundární austenit

Ke vzniku sekundárního austenitu dochází relativně rychle a různými způsoby, závisějící na teplotě. V teplotním rozmezí 650-800 °C, kde probíhá difuze vysokou rychlostí, může vznikat velké množství Widmanstättenovy struktury, vyznačující se deskovitými a jehlicovitými zrnky. V tomto rozmezí teplot podléhá Kurdjumov-Sachsově vztahu, týkajícího se obohacení o nikl v porovnání s feritickou mřížkou. Dochází ke zvýšení podílu dusíku v porovnání s jeho množstvím ve feritické mřížce, tak i nadále setrvává podíl chromu a dusíku v sekundárním austenitu nižší, než v austenitu primárním. Mezi 700 a 900 °C může docházet ke vzniku eutektoidu sekundární austenit + sigma fáze, jak sekundární austenit absorbuje nikl a do jisté míry vylučuje chrom a molybden, posilující precipitáty bohaté právě na tyto prvky, jakými je například právě zmíněná sigma fáze. Obr. 1.10 zobrazuje Widmanstättenovu strukturu a žlutě označené oblasti sekundárního austenitu, vzniklého vlivem svařování [7, 14].



Obr. 1.10 Mezikrystalický sekundární austenit v oblasti svaru [18].

Alfa-primární fáze

Křehnutí duplexních austeniticko-feritických ocelí za teplot okolo 475 °C bylo zkoumáno dlouhou dobu. Ukázalo se, že hlavním faktorem křehnutí je přítomnost alfa primární fáze, vznikající spinodální dekompozicí v teplotní škále od 300 do 550 °C.

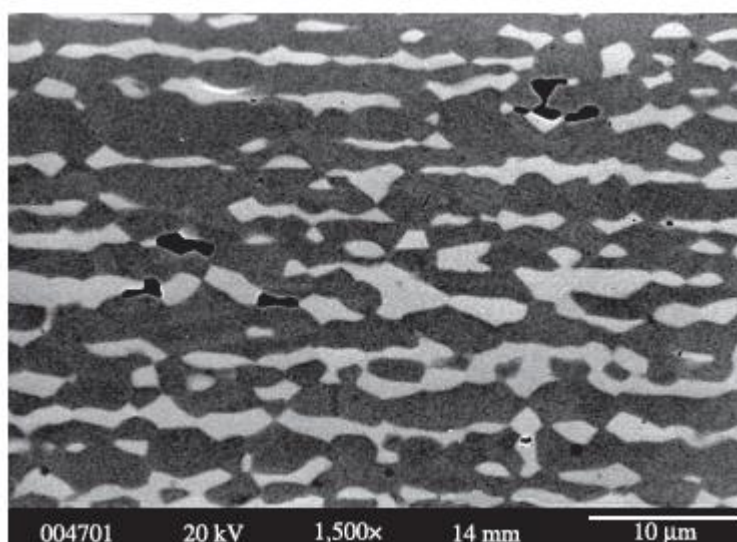
Tato fáze obsahující především železo a chrom, se vyznačuje BCC mřížkou a koherentním rozhraním s feritem. Její precipitáty jsou malé a mají velkou odolnost vůči hrubnutí. Přítomnost alfa fáze má význačný vliv na mechanické a korozní vlastnosti oceli, rovněž byly zpozorovány změny v elektrických vlastnostech. Tyto změny jsou odstranitelné žíháním při teplotě okolo 600 °C po dobu jedné hodiny. Tvrdost a pevnost v tahu rostou, zatímco tvárnost klesá.

Dalším dopadem obsahu alfa primární fáze je částečná ztráta korozní odolnosti v některých prostředích, příkladem je třeba vroucí roztok kyseliny dusičné. Odolnost oceli vůči bodové korozi taky klesá [7, 14].

Nitridy Cr₂N a CrN

Duplexní oceli jsou legovány dusíkem až do 0,35 %, pro zlepšení pevnosti a korozní odolnosti spolu se stabilizací austenitu. Nevýhodou se může jevit podpora tvorby nitridu Cr₂N s hexagonální strukturou, k jehož výskytu v austenitu dochází za podobných podmínek jako v případě M₂₃C₆.

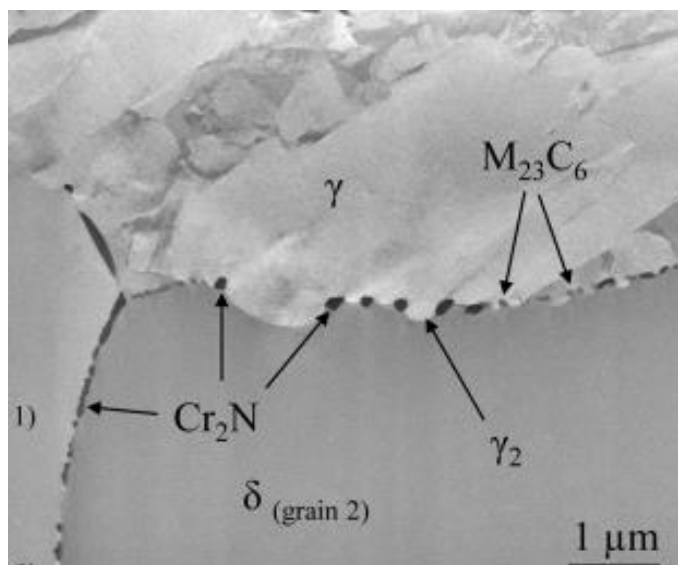
Značného významu nabývají nitridy během svařování, při vysoké rychlosti ochlazování se ferit dusíkem přesytí. Důsledkem je mikrostruktura vyznačující se velkými zrny feritu s nižším podílem austenitu a množstvím intergranulárních nitridů, jehož zrna mají v případě Cr₂N tvar tyčinek, v případě CrN se jedná o zrna deskovitá. Na obr. 1.11 vidíme vzorek duplexní oceli stařené při vyšší teplotě, přičemž nitridy jsou znázorněny tmavou barvou. Klesají mechanické vlastnosti a korozní odolnost v oblasti svaru, nitridy je možno pozorovat i v tepelně ovlivněné oblasti svaru [7, 14].



Obr. 1.11 Tmavě vyznačené oblasti nitridů [19].

Karbid $M_{23}C_6$

V jakostech duplexních ocelí s obsahem uhlíku okolo 0,03 % precipituje v oblasti teplot 650-950 °C karbid $M_{23}C_6$. Jak lze vidět na obr. 1.12, k precipitaci dochází především na rozhraní austenitu bohatého na uhlík a feritu bohatého na chrom. Lze jej však zpozorovat i na rozhraní zrn stejné fáze, výjimečně pak uvnitř samotného zrna feritu, resp. austenitu. Negativním důsledkem je snížení homogenity, dochází k lokálnímu ochuzování oceli o chrom. Toto vede ke snížení odolnosti proti mezikrystalické korozi [7, 14].



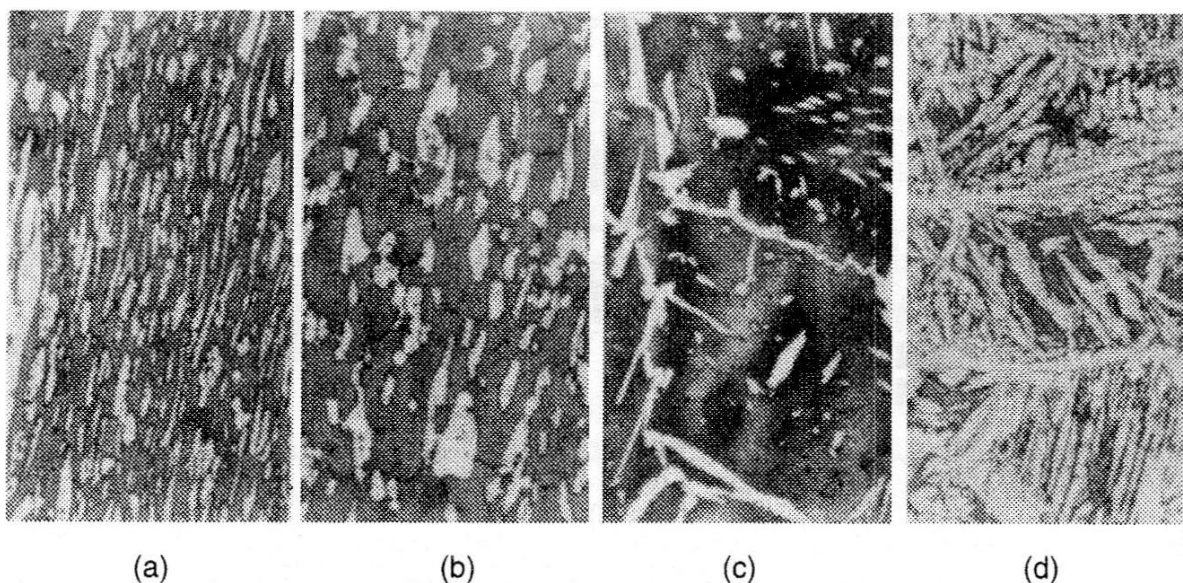
Obr. 1.12 Karbid $M_{23}C_6$ na rozhraní dvou fází [20].

1.6 Tepelné zpracování

U duplexních ocelí sledujeme velké množství strukturních změn během izotermického a/nebo anizotermického tepelného zpracování. Většina těchto změn je spjata s feritem, vzhledem k mnohonásobně rychlejšímu difuznímu procesu než, než jaký probíhá v austenitu. Tento fakt je podložen menší hustotou feritické BCC mřížky oproti austenitické mřížce FCC. Jak již bylo zmíněno, ferit je navíc obohacen o chrom a molybden, které jsou známy svou funkcí podpory vzniku intermetalických fází. Rozpustnost komponent ve feritu klesá spolu s teplotou, na druhou stranu roste pravděpodobnost precipitace intermetalických fází během tepelného zpracování.

Duplexní oceli tuhnou kompletně v oblasti feritu, při běžných jakostech a normální rychlosti ochlazování. Následuje částečná přeměna v již tuhém stavu na austenit, která je přirozeně vratná, takže každý velký nárůst teploty, zhruba v rozmezí 1050-1300 °C vede ke zvýšení podílu feritu. Se zvyšováním teploty dochází k vyrovnávání koncentračních rozdílů jednotlivých složek mezi fázemi, navíc ferit bývá obohacen o uhlík a dusík.

Tepelné zpracování v oblasti teplot 1100-1200 °C může mít značný vliv na mikrostrukturu kované součásti, znázorněné na obr. 1.13a. Zrna získávají vystředěnější tvar důsledkem dlouhého setrvání na vysoké teplotě (obr. 1.13b), nebo mohou získat jehlicovitý tvar s Widmannstättenovým typem struktury ochlazením na nižší teplotu (obr. 1.13c). Duální struktura, zahrnující jak drsná, ostrá, tak zaoblená austenitická zrna bývá docílena postupným ochlazováním. Mechanický zásah není nutnou podmínkou (obr. 1.13d).



Obr. 1.13 Znárodnění vlivu tepelného zpracování [14].

Lean duplexní ocel 1.4362 je nejméně náchylná k vzniku intermetalických fází a vyžaduje vystavení alespoň 10-20 hodin k iniciování precipitace při teplotě pod 900 °C. Z tohoto důvodu volíme technologii rozpouštěcího žíhání pod 1000 °C. Více legovaná ocel 1.4462 je již náchylná k precipitaci více, především díky podílu molybdenu. Nejenže pomáhá intermetalické precipitaci, rovněž ale zvyšuje horní hranici teploty pro zachování stability. Z tohoto důvodu je nutné rozpouštěcí žíhání za vyšší teploty, okolo 1000°C. Superduplexní jakosti vykazují největší sklon k intermetalické precipitaci, vzhledem k jejich vysokému podílu chromu, molybdenu a wolframu. Rychlost precipitace je přinejhorším stejná jako u superaustenitických a superferitických korozivzdorných ocelí, proto je podobné i tepelné zpracování. Po rychlém vytažení z pece následuje ochlazení ve vodě nebo v oleji. V případě tepelného zpracování součástí o tloušťce 60 mm a vyšší je zapotřebí zajistit opravdu rychlé ochlazení.

Precipitáty se znovurozpustí během rozpouštěcího žíhání, které musí být prováděno v tomto případě superduplexních ocelí za teploty 1050 °C, případně vyšší. Teploty okolo 1100 °C jsou užívány pro jakosti s vyšším obsahem wolframu a pro součásti se svary, vzhledem k vyššímu výskytu niklu, křemíku a manganu v oblasti svaru. Vyšší podíl niklu pomáhá většímu podílu austenitu během žíhání a vede k obohacení feritu o chrom a molybden. Toto spolu s vyšším obsahem manganu a křemíku vede ke zvýšení strukturní stability intermetalických fází.

V teplotním rozmezí 300-600 °C jsou nízkolegované jakosti duplexních ocelí méně náchylné k vytvrzování. Pro jeho dosažení je třeba výdrže alespoň tří hodin na teplotě okolo 400°C. Se zvyšujícím se obsahem přidaných prvků jako je zejména molybden klesá inkubační doba a vytvrzování probíhá rychleji. Superduplexní oceli vykazují vytvrzování v nejširším teplotním rozmezí a jeho nejvyšší rychlost. Primární vliv má vysoký podíl chromu a molybdenu, v případě jejího výskytu i měď [7, 14].

2. VYUŽITÍ

Duplexní oceli se v současné době používají v mnoha odvětvích průmyslu. Níže uvádím nejběžnější případy jejich využití [14].

Ropa a zemní plyn

Jak již bylo zmíněno, významný zlom ve výrobě duplexních ocelí přišel spolu s těžbou ropy a zemního plynu. Ačkoliv ropa sama o sobě nezpůsobuje nijak zvlášť korozi, přirozené prostředí okolo její těžby už ano. Nezpracovaná ropa a zemní plyn obsahují rozličné množství CO_2 a H_2S , ovlivňující korozi značným způsobem. K těžbě navíc hojně dochází na otevřeném moři, což vyžaduje dobré korozivzdorné vlastnosti použitého materiálu. Nejvíce namáhanými oblastmi jsou oblasti kyselých pramenů či studen, faktu přispívá i vysoký tlak, případně teplota, na obrázku 2.1 vidíme příruby z duplexní oceli 1.4462. V otázce volby materiálu je duplexní ocel vhodným řešením.

Významným příkladem užití v tomto odvětví jsou potrubí sloužící k transportu ropy a zemního plynu. V současné době se využívá více než 1000 km svařovaného potrubí s velmi dobrými provozními výsledky. Primárně je využívána ocel jakosti 1.4462 v případné kombinaci s vyšší jakostí duplexní oceli pro případ zvýšeného množství H_2S . Vynikající volbou jsou duplexní oceli v otázce materiálu používaného na spojky mezi platformami a prameny. Je požadován a vysoká pevnost a korozní odolnost spolu se spolehlivostí, protože případné opravy jsou obtížně realizovatelné. Většinou se používají bezešvé trubky, nicméně více cenově výhodné bývají trubky dlouhotažené.



Obr. 2.1 Příruby z duplexní oceli [20].

Duplexní oceli nacházejí využití i na samotném povrchu plošiny. Jsou výrobním materiálem ochranných zdí, vysunutých v případě nehody k ochraně pracovníků. Jsou schopny pojmout velké množství energie způsobené např. explozí, aniž by došlo k jejich výraznější deformaci či zborcení [7, 14].

Duplexní oceli nacházejí využití i na samotném povrchu plošiny. Jsou výrobním materiálem ochranných zdí, vysunutých v případě nehody k ochraně pracovníků. Jsou schopny pojmout velké množství energie způsobené např. explozí, aniž by došlo k jejich výraznější deformaci či zborcení [7, 14].

Výroba celulózy a papíru

Toto odvětví průmyslu začalo využívat duplexní oceli jako první. Nachází uplatnění prakticky v celém procesu výroby papíru už od zpracování vstupní suroviny. Ukázalo se, že duplexní oceli reprezentují nevhodnější variantu s ohledem na její cenu a skvělé vlastnosti. Během sulfačního procesu, kdy dochází k přeměně dřeva na dřevěnou buničinu, pracují *pulp digesters* v silně alkalickém prostředí při teplotě 150-180 °C, jež zvyšuje náchylnost materiálu ke koroznímu praskání pod napětím. Díky mikrostruktuře je však duplexní ocel dostatečně odolná, v kombinaci s vysokou pevností je ideální volbou. V mnoha případech se využívá ocel jakosti 1.4462, výhodou je ocel s vysokým obsahem chromu a nižším obsahem

molybden. Dalšími oblastmi využití jsou různé zásobníky, předpařovací nádoby a cirkulační systémy zahrnující výměníky, vedení, pumpy a ventily.

Dále lze s výhodou využít duplexních ocelí při mlecím procesu, konkrétně v myčkách, připomínajících velké rotující válce. Je nutné použití materiálu s vysokou odolností proti opotřebení a abrazi v kombinaci s dobrou korozní odolností, což duplexní oceli splňují.

Při bělicím procesu je buničina vystavena různým bělicím chemikáliím ve velkých reaktorech. Původní proces využívající chlór a jeho oxidy je již minulostí pro velmi agresivní vliv jak na materiál nádoby, tak na životní prostředí. Duplexní oceli zde postupně nahrazují oceli austenitické, např. v případě mycích zařízení. V delignifikačním procesu se využívá vysoké teploty okolo 120 °C v kombinaci se zvýšeným tlakem. Při původním využití austenitických korozivzdorných ocelí docházelo ke koroznímu praskání pod napětím, zatímco po jejich nahrazení ocelmi duplexními došlo k eliminaci těchto problémů.

V neposledním případě nacházejí uplatnění při vysušovacím procesu papírových vláken pomocí dlouhých velkých válců. Mimo dobrých mechanických vlastností a odolnosti proti korozi se zde využívá i odolnost vůči zvýšené pracovní teplotě v případě, způsobené mj. třením při nedostatečném mazání válců [7, 14, 21].

Odsolování mořské vody

Dodávání pitné vody desalinačním procesem se jeví jako jedna z předních možností, jak zajistit její dostatek pro stále rostoucí populaci. Ve všech majoritních typech této metody získávání pitné vody dochází k využití komponent z duplexních ocelí. Obrázek 2.2 ukazuje axiální vysokotlaké pístové čerpadlo, užívané v tomto procesu.

V případě využívání odpařovacích komor se dříve využívala běžná uhlíková ocel. V průběhu několika let se však ukázalo, že podmínky uvnitř komor nebyly dostačující. Hlavním důvodem byl únik kyslíku během jednotlivých procesů, způsobující korozi. Užitý materiál tedy musí odolávat jak vnitřním, tak i vnějším podmínkám, pro příklad uvádím vlhký solný roztok na horkém ocelovém povrchu. Užití korozivzdorné oceli na výrobu odpařovacích nádob se jeví jako



Obr. 2.2 Axiální vysokotlaké pístové čerpadlo [22].

velmi cenově atraktivní varianta. Zvolením vhodné duplexní oceli také můžeme značně snížit tloušťku stěny, díky jejím dobrým mechanickým vlastnostem a korozní odolnosti [14, 23].

Přeprava chemických látek

Chemické tankery se často využívají pro přepravu různých chemikálií přes moře. Tekuté chemikálie jsou uchovávány ve speciálních přepravních kontejnerech, budovaných jako samostatné přihrádky v nákladním prostoru. Samotné tankery nemusí být z korozivzdorné oceli, pro kontejnery to však neplatí. Vysoká pevnost a korozní odolnost činí z duplexních ocelí značně využívaný materiál na jejich výrobu. V porovnání s dříve používanou austenitickou ocelí 1.4429 s obsahem molybdenu alespoň 2,5 %, duplexní ocel 1.4462

vykazuje perfektní korozní odolnost vůči mnoha agresivním látkám, jakou je například kyselina fosforečná. Další výhodou užití duplexní oproti austenitické oceli je úspora hmotnosti až 10 %, což při uvážení hmotnosti celé lodi znamená úsporu desítek tun.

Cisterny pro silniční a železniční přepravu často využívají korozivzdornou ocel jako konstrukční materiál. V závislosti na přepravovaném zboží se různí jejich konstrukce a materiál.

S rostoucí křehkostí duplexních ocelí s klesající teplotou se vnitřní stěna, která je v přímém kontaktu s přepravovanou látkou nedoporučuje vyrábět z duplexní oceli pro případy transportu tekutin při velmi nízké teplotě. Jinak však neexistuje omezení jejich využití. Vhodným případem se jeví přeprava látek pod tlakem [7, 14, 17].

Skladovací nádrže

Válcové skladovací nádrže pro chemikálie jsou významným využitím duplexních ocelí. Jedním z důvodů je velké množství těchto nádrží všude ve světě, podstatnější je však fakt, že díky vyšší pevnosti mohou nádrže z duplexní oceli skladovat větší množství, resp. hmotnost než nádrže vyrobené z ocelí austenitických. V závislosti na objemu nádrže lze při samotném jejím obalu ušetřit až 30 % hmotnosti. Volba jakosti duplexní oceli závisí potom na agresivitě skladované látky. Rovněž při volbě vhodného materiálu redukuje náklady na údržbu [7, 14].

Hydrometalurgie

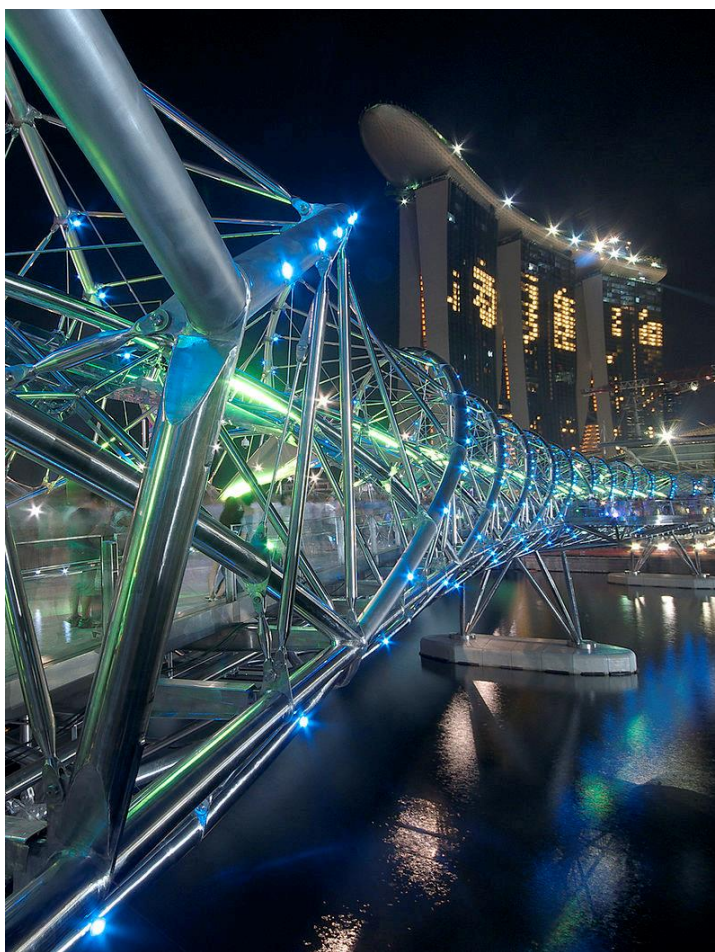
Hydrometalurgie je technologie, zabývající se extrakcí kovů z rudy pomocí louhování. Prostředí a jeho vlastnosti se odlišují v závislosti na zpracovávaném materiálu a extraktovaném kovu. Obecně se při jednotlivých procesech setkáváme s vysokou teplotou v kombinaci s kyselinami a výskytem chloru. Od různých fází procesu se odvíjí volba samotné jakosti duplexní oceli vhodné pro použití, jejich aplikaci najdeme v nádržích, jako jsou louhovací nádrže, separační tanky, mixéry, usazovací nádrže a další.

Louhovací nádrž je sektor, kde je ruda částečně rozpouštěna díky různým katalyzátorům, kterými bývají kyseliny a alkálie. Prostředí v nádrži je odlišné výrobu od výroby a může být natolik agresivní, že běžná korozivzdorná ocel nesplňuje materiálové požadavky. Například v případě provozoven zaměřených na získávání zinku se vyrábí louhovací nádrže ze superduplexní oceli 1.4410.

Zahušťovače jsou zařízení separující zbytkový tuhý materiál z louhovacího roztoku obsahujícího žádaný kov. Volba materiálu zde závisí na množství chloru v procesní tekutině, využívají se jak nižší duplexní jakosti, tak superduplexy [14].

Stavebnictví

Novým odvětvím, kde nachází uplatnění duplexní oceli, jsou mostní konstrukce. Volba je založena na kombinaci vysoké pevnosti konstrukcí, nízkých nákladech na údržbu, vedlejším faktorem je i estetická hodnota. Běžným materiálem při stavbě mostů bývá uhlíková ocel. S přihlédnutím k faktu, že se při jejich stavbě počítá s velmi dlouhou dobou provozu, se jeví použití duplexní oceli jako výhodnější vzhledem k její trvanlivosti. Využitím duplexní oceli získáme delší životnost konstrukce. Na obrázku 2.3 vidíme Helix Bridge nacházející se v Singapuru, jehož konstrukci tvoří z přibližně 40 % duplexní ocel, zbylý podíl je ocel uhlíková.



Obr. 2.3 Helix Bridge - Singapur [24].

Využití najdeme i v případě betonových konstrukcí vyztužených ocelovými pruty. Obzvláště prospěšné je použití ocelových prutů z duplexní oceli v pilířích mostů umístěných ve slané vodě. Chlor dokáže pronikat skrze beton a způsobuje korozi na jeho rozhraní s výztužnými pruty. Vzhledem ke skvělé korozní odolnosti je použití duplexní oceli správnou volbou. V některých případech dokonce můžeme snížit celkovou vrstvu betonu a tím pádem i náklady na materiál [14, 24].

ZÁVĚR

V bakalářské práci jsem zpracoval téma duplexních austeniticko-feritických ocelí. Zpočátku jsem se věnoval jejich mechanickým vlastnostem a jejich zpracování. Zvláště mě zaujal proces svařování a výsledná struktura jak svaru, tak tepelně ovlivněné oblasti v jeho okolí. Blíže jsem posoudil významný vliv dusíku v oceli při této operaci, jeho migrační pochody a případné formování nitridů, jejichž důsledky jsem dále rozvedl.

Zabýval jsem se dále chemickým složením a vlivem jednotlivých legujících prvků. Zde mě nejvíce zaujaly výhody používání dusíku a jeho koncentrační rozdíly v austenitu a feritu, odvíjející se od teploty. Vysoký obsah legujících prvků zákonitě souvisí s nebezpečím vzniku intermetalických fází, z nichž jsem ty nejvýznamnější blíže popsal. Zajímavé mi přišlo tepelné zpracování vedoucí k odstranění sigma fáze, podmíněné rychlým ochlazením k zamezení její opětovné precipitace. Tepelné zpracování může podnítit vznik intermetalických fází, proto je třeba dbát na dodržení správného průběhu tohoto procesu. Ochlazování musí proběhnout tak, aby došlo k vytvoření obou struktur a zároveň co nejmenší precipitaci intermetalických fází.

V druhé kapitole se zabývám jejich využitím v různých průmyslových odvětvích. Ve velké míře se duplexní ocel používá v petrochemickém průmyslu, kde v mnoha případech nahrazuje oceli austenitické. Díky jejím mechanickým a korozně odolným vlastnostem dosahujeme vyšší bezpečnosti a spolehlivosti, která je v tomto odvětví zvláště podstatná. Pro vysokou odolnost vůči agresivnímu prostředí různých chemikálií nachází uplatnění i v přepravě a skladování těchto látek.

Pro jejich vlastnosti si myslím, že budou duplexní oceli nalézat uplatnění i v dalších odvětvích průmyslu, kde by mohly nahradit např. oceli austenitické, využívané mj. v automobilním průmyslu.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. B.m.: Academia, 1999. ISBN 978-80-200-0671-4.
- [2] *Steel Flanges Manufacturer, SS Pipe Flanges, Carbon Steel Flanges Suppliers, Alloy Steel Pipe Flanges Exporter in India*. [online]. [vid. 2018-04-19]. Dostupné z: <https://www.acealloysllp.com/flanges.php>
- [3] *Metalurgie oceli na odlitky - Jaroslav Šenberger; Zdeněk Bůžek; Antonín Záděra; Karel Stránský; Václav Kafka Levné učebnice* [online]. nedatováno [vid. 2018-04-19]. Dostupné z: <https://www.levneucebnice.cz/p/metalurgie-oceli-na-odlitky/>
- [4] *Duplexní korozivzdorné oceli – M 3.41-3.42* [online]. [vid. 2018-04-19]. Dostupné z: http://www.sandvik.coromant.com/cs-cz/knowledge/materials/workpiece_materials/iso_m_stainless_steel/pages/duplex-stainless-steel-%e2%80%93-m-3.41-3.42.aspx
- [5] *Home » Kapitola 7 - Speciální oceli - Duplexní oceli* [online]. [vid. 2018-04-19]. Dostupné z: <http://ebook.veda-hrou.cz/cms/17-kapitola-7-specialni-oceli-duplexni-oceli.html>
- [6] MAGNABOSCO, Rodrigo. Kinetics of sigma phase formation in a Duplex Stainless Steel. *Materials Research* [online]. 2009, **12**(3), 321–327. ISSN 1516-1439. Dostupné z: doi:10.1590/S1516-14392009000300012
- [7] GUNN, Robert N. *Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications*. First published. Cambridge: Abington Publishing, 1997. ISBN 978-1-85573-318-3.
- [8] MAŘÍK, Ing Jan. Vliv tváření za studena na pevnostní charakteristiky korozivzdorných ocelí. nedatováno, 6.
- [9] *Difference Between Duplex and Super Duplex Steel - Oshwin Overseas* / [online]. [vid. 2018-05-10]. Dostupné z: <http://www.duplex2205.net/difference-between-duplex-and-super-duplex-steel/>
- [10] SIEURIN, Henrik a Rolf SANDSTRÖM. Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel 2205. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2006, **418**(1), 250–256. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2005.11.025
- [11] FREMUNT, Přemysl. *Konstrukční oceli*. Brno: CERM, 1996. ISBN 978-80-85867-95-4.
- [12] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2, opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 978-80-7204-248-7.
- [13] *Ferrite content diagrams — Sandvik Materials Technology* [online]. [vid. 2018-04-19]. Dostupné z: <https://www.materials.sandvik/en/products/welding-products/welding-handbook3/ferrite-content-diagrams/>

- [14] ALVAREZ-ARMAS, Iris a Suzanne DEGALLAIX-MOREUIL. *Duplex Stainless Steels*. B.m.: John Wiley & Sons, 2013. ISBN 978-1-118-59991-4.
- [15] LLORCA-ISERN, Núria, Héctor LÓPEZ-LUQUE, Isabel LÓPEZ-JIMÉNEZ a Maria Victoria BIEZMA. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. *Materials Characterization* [online]. 2016, **112**, 20–29. ISSN 1044-5803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2015.12.004
- [16] *The role of chromium in duplex stainless steels — Sandvik Materials Technology* [online]. [vid. 2018-04-19]. Dostupné z: <https://www.materials.sandvik/en/news-media/archive/2017/07/the-role-of-chromium-in-duplex-stainless-steels/>
- [17] ESCRIBA, D. M., E. MATERNA-MORRIS, R. L. PLAUT a A. F. PADILHA. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. *Materials Characterization* [online]. 2009, **60**(11), 1214–1219. ISSN 1044-5803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2009.04.013
- [18] VINOTH JEBARAJ, A., L. AJAYKUMAR, C. R. DEEPAK a K. V. V. ADITYA. Weldability, machinability and surfacing of commercial duplex stainless steel AISI2205 for marine applications – A recent review. *Journal of Advanced Research* [online]. 2017, **8**(3), 183–199. ISSN 2090-1232. Dostupné z: doi:10.1016/j.jare.2017.01.002
- [19] *Kinetics of sigma phase formation in a Duplex Stainless Steel* [online]. [vid. 2018-04-19]. Dostupné z: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392009000300012
- [20] MAETZ, J. -Y., T. DOUILLARD, S. CAZOTTES, C. VERDU a X. KLÉBER. M₂₃C₆ carbides and Cr₂N nitrides in aged duplex stainless steel: A SEM, TEM and FIB tomography investigation. *Micron* [online]. 2016, **84**, 43–53. ISSN 0968-4328. Dostupné z: doi:10.1016/j.micron.2016.01.007
- [21] BHATTACHARYA, Ananya a Preet M. SINGH. Electrochemical behaviour of duplex stainless steels in caustic environment. *Corrosion Science* [online]. 2011, **53**(1), 71–81. ISSN 0010-938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2010.09.024
- [22] *Super Duplex for seawater RO desalination plant Axial piston pump 23.2m³ / hour 80bar* [online]. [vid. 2018-04-19]. Dostupné z: <http://www.seawaterroplant.com/sale-5490553-super-duplex-for-seawater-ro-desalination-plant-axial-piston-pump-23-2m3-hour-80bar.html>
- [23] OLSSON, Jan a Malin SNIS. Duplex — A new generation of stainless steels for desalination plants. *Desalination* [online]. 2007, **205**(1), 104–113. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2006.02.051
- [24] *Helix Bridge* [online]. 2018 [vid. 2018-04-19]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Helix_Bridge&oldid=830083778

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Příruby z duplexní oceli [2].	8
Obr. 1.1	Zjednodušený diagram znázorňující složení duplexní oceli 2205 [9].	11
Obr. 1.2	Svarová a tepelně ovlivněná oblast [10].	12
Obr. 1.3	Schaefflerův diagram s DeLongovou stupnicí [13].	13
Obr. 1.4	Vliv legujících prvků na podílu fází [14].	14
Obr. 1.5	Rozdíl válcované a lité oceli [7].	18
Obr. 1.6	Srovnání dvou vzorků duplexní oceli. A – 1.4410; B – 1.4410 [15].	19
Obr. 1.7	Závislost vzniku fází na teplotě a čase [14].	19
Obr. 1.8	Tmavě zobrazená sigma fáze ve struktuře duplexní oceli [16].	20
Obr. 1.9	Chí fáze ve struktuře duplexní oceli [17].	21
Obr. 1.10	Mezikrystalický sekundární austenit v oblasti svaru [18].	21
Obr. 1.11	Tmavě vyznačené oblasti nitridů [19].	22
Obr. 1.12	Karbid $M_{23}C_6$ na rozhraní dvou fází [20].	23
Obr. 1.13	Znázornění vlivu tepelného zpracování [14].	24
Obr. 2.1	Příruby z duplexní oceli [20].	25
Obr. 2.2	Axiální vysokotlaké pístové čerpadlo [22].	26
Obr. 2.3	Helix Bridge – Singapur [24].	28