VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VED A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

STRUKTURNÍ STABILITA SVAROVÉHO SPOJE UHLÍKOVÁ/AUSTENITICKÁ OCEL

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR Bc. PETR HAVLÍK

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING INSTITUTE OF MATERIAL SIENCE AND ENGINEERING

STRUKTURNÍ STABILITA SVAROVÉHO SPOJE UHLÍKOVÁ/AUSTNITICKÁ OCEL

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR Bc. PETR HAVLÍK

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR Prof. Ing. RUDOLF FORET, CSc.

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Petr Havlík

který/která studuje v magisterském navazujícím studijním programu

obor: Materiálové inženýrství (3911T011)

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

Strukturní stabilita svarového spoje uhlíková/austenitická ocel

v anglickém jazyce:

Structural stability heterogeneous weldment of carbon/austenitic steels

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Během dlouhodobé exploatace heterogenních svarových spojů žáropevných ocelí při zvýšených teplotách dochází k redistribuci uhlíku ve směru gradientu jeho chemického potenciálu, což v některých případech muže vést k tzv. up-hill difúzi. Tato redistribuce pak vede k výrazným změnám struktury v TOZ a k následným změnám vlastností těchto spojů. Hodnocení návaru austenitické oceli na uhlíkovou ocel 22K z výše uvedeného hlediska bude předmětem diplomové práce.

Cíle diplomové práce:

V diplomové práci bude studován návar austenitické oceli EA 395/9 na uhlíkovou ocel 22K, použitý v JED. Konkrétní cíle jsou následující:

- Experimentálně vyhodnotit redistribuci C v uvedeném spoji na podklade metalografického rozboru, vlnově dispersní mikroanalýzy a měření mikrotvrdosti.

- Pokusit se o modelování strukturních změn pomocí software ThermoCalc (DICTRA).

- Interpretace výsledku s možnými dopady na změny - zejména mechanických vlastností.

Seznam odborné literatury:

Stránský, K., Termodynamika kvazistacionární difúze uhlíku v ocelích. ACADEMIA, Praha 1977.

Hrivňák, I., Zváranie a zvaritelnosť materiálov. MTF STU Trnava, Bratislava 2009 Zlámal, B., Strukturní stabilita heterogenních svarových spojů žáropevných ocelí. Disertační práce, FSI VUT v Brně, 2007

Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Rudolf Foret, CSc.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 15.12.2011

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc. Ředitel ústavu prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c. Děkan fakulty

ABSTRAKT

Heterogenní svarové spoje typu ferit/austenit jsou nedílnou součástí konstrukcí energetického průmyslu. Podmínky svařování a následné tepelné zpracování po svařování mají výrazný vliv na strukturní stabilitu těchto spoje. Struktura určuje výsledné mechanické vlastnosti, které určují životnost svarového spoje. Současně se změnami mikrostruktury v tepelně ovlivněné oblasti základního materiálu dochází k difúzi uhlíku přes svarové rozhraní.

Tato práce je zaměřena na analýzu strukturní stability heterogenního svarového spoje uhlíková/austenitická ocel, která byla tvořena uhlíkovou ocelí 22K (základní materiál) a austenitickým návarem EA 395/9 s vyšším obsahem niklu. Hodnocení struktury bylo zaměřeno na strukturu svarového kovu (Böhler FOX SAS 2) a návaru, strukturu rozhraní návaru a tepelně ovlivněnou oblast základního materiálu. Metalografické hodnocení bylo provedeno na světelném mikroskopu a rastrovacím elektronovém mikroskopu vybaveném energiově a vlnově disperzní analýzou, kterými byly určeny obsahy substitučních prvků a uhlíku na rozhraní uhlíkové/austenitické oceli. Výsledky metalografické analýzy byly porovnány s měřením tvrdosti a mikrotvrdosti dle Vickerse a s výpočty za použití software Thermo-Calc a SVARY. K popisu a hodnocení stability svarového spoje byl určen průběh obsahu uhlíku na rozhraní pomoci vlnově disperzní spektroskopie. Výsledky energiově disperzní analýzy byly využity k určení typu karbidů přítomných na rozhraní uhlíkové/austenitické oceli.

ABSTRACT

Heterogeneous welded joints – type ferrite/austenite is inseparable part of structure for energy industry. Welding conditions and post weld heat treatment have a significant impact on the structural stability of welded joint. The structure determines resulting mechanical properties that determine lifetime of these joints. At the same time in microstructure changes in heat affected zone of the base material is diffusion of carbon through the weld interface.

This work is focused on the analysis of structural stability of heterogeneous weld carbon/austenitic steel, which was formed carbon steel 22K (base material) and austenitic buttering layer EA 395/9 with a higher content of nickel. Evaluation of the structure was focused on the structure of weld metal (Böhler FOX SAS 2) and structure of the heat affected zone of base material. Metallographic evaluation was performed on the light microscope and scanning electron microscope equipped with the energy and wave dispersive analysis, which identified the contents of substitutional elements and carbon on the interface of carbon/austenitic steel. The results of metallographic analysis were compared with measurements of Vickers hardness and microhardness and calculations using Thermo-Calc software and software SVARY. The description and evaluation of the stability of the weld joints was determined by carbon content of the course interface using wave dispersive spectroscopy. The results of energy dispersive analysis were used to determine the type of carbides present at the interface of carbon/austenitic steel.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Difúze uhlíku, austenitická ocel, feritická ocel, strukturní stabilita.

KEYWORDS:

Diffusion of carbon, austenitic steel, ferritic steel, structural stability.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE:

HAVLÍK, P. *Strukturní stabilita svarového spoje uhlíková/austenitická ocel.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 75 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Rudolf Foret, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval.

V Brně dne 22. 5. 2012

Petr Havlík

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval mému vedoucímu prof. Ing. Rudolfu Foretovi, CSc. za odborné vedení a dohled v průběhu celé práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Drahomíře Janové a Ing. Pavlu Šohajovi za odbornou pomoc při řešení technických problémů spojených s touto prací.

OBSAH

1. ÚVOD 1
2. CÍLE PRÁCE
3. LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY
3.1 HETEROGENNÍ SVAROVÉ SPOJE
3.1.1 Rozdělení svarových spojů 4
3.1.2 Struktura heterogenních svarových spojů 4
3.1.3 Mechanické vlastnosti heterogenních svarových spojů 7
3.1.4 Tepelné zpracování svarových spojů9
3.1.5 Degradační mechanismy struktury heterogenních svarových spojů 9
3.1.6 Zlepšení strukturní stability svarových spojů 11
3.2 KVAZISTACIONÁRNÍ MODEL DIFÚZE UHLÍKU
V HETEROGENNÍCH SVAROVÝCH SPOJÍCH 12
3.2.1 Podmínky kvazistacionární difúze uhlíku 13
3.2.2 Podmínky obrácené (up-hill) difúze uhlíku 14
3.2.3 Kvazistacionární difúze uhlíku v klasické termodynamice 16
3.2.4 Model kvazistacionární difúze uhlíku ve svarových spojích 19
3.2.5 Využití modelu kvazistacionární difúze uhlíku 21
3.2.6 Efektivní koeficient difúze uhlíku 25
3.2.7 Metody pro určení množství redistribuovaného uhlíku 27
3.2.8 Výpočet redistribuce uhlíku v heterogenních svarových spojích 27
4. METODIKA EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI 30
4.1 EXPERIMENTÁLNÍ SVAROVÝ SPOJ 30
4.2 PŘÍPRAVA EXPERIMENTÁLNÍHO SVAROVÉHO SPOJE 33
4.3 METODICKÁ ČÁST EXPERIMENTU 34
5. VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ
5.1 METALOGRAFICKÉ HODNOCENÍ SVAROVÉHO SPOJE
22K – EA 395/9 – FOX SAS 2 35
5.1.1 Metalografické hodnocení vzorku 1
5.1.2 Metalografické hodnocení vzorku 2 37
5.1.3 Metalografické hodnocení vzorku 3 37

5.2 MĚŘENÍ TVRDOSTI A MIKROTVRDOSTI SVAROVÉHO	
SPOJE 22K – EA 395/9 – FOX SAS 2	39
5.3 EDS ANALÝZA SVAROVÉHO SPOJE 22K – EA 395/9 –	
FOX SAS 2	43
5.4 HODNOCENÍ REDISTRIBUCE UHLÍK NA ROZHRANÍ	
SVAROVÉHO SPOJE 22K – EA 395/9 – FOX SAS 2	45
5.5 HODNOCENÍ FÁZOVÉHO SLOŽENÍ A	
TERMODYNAMICKÝCH AKTIVIT UHLÍKU	
V HETEROGENNÍM SVAROVÉM SPOJI 22K – EA 395/9 –	
FOX SAS 2	46
6. DISKUZE VÝSLEDKŮ	49
7. ZÁVĚRY	52
8. PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	53
9. POUŽITÁ LITERATURA	55
10. PŘÍLOHY	58

1. ÚVOD

Heterogenní svarové spoje jsou důležitou součástí energetických zařízení, protože umožňují spojení různých typů ocelí včetně korozivzdorných a žárovzdorných. Tyto oceli jsou většinou vysokolegované, tím dochází ke zvýšení jejich ceny, proto se cíleně minimalizuje množství těchto ocelí použité v konstrukcích energetických a jiných zařízení. Za tímto účelem je svařování nejvhodnější technologií umožňující použití vysokolegovaných ocelí jen tam kde se uplatní jejich vlastnosti.

Vlivem chemického složení spojovaných materiálů dochází při tavném svařování ke spojení ocelí s rozdílnou strukturou. Mezi běžně používané heterogenní svary patří spoje nelegovaných (nízkolegovaných, uhlíkových) ocelí, které mají feritickou strukturu s vysokolegovanými ocelemi, které mají austenitickou strukturu. Vzniká tak svarový spoj dvou materiálů s rozdílnými mechanickými a fyzikálními vlastnostmi.

Difúze uhlíku přes svarové rozhraní uhlíkové/austenitické oceli je zapříčeno rozdílným chemickým potenciálem uhlíku rozpuštěného v jednotlivých ocelích. Ten určuje i hodnoty termodynamické aktivity tohoto prvku, která je spolehlivým ukazatelem strukturní stálosti daného svarového spoje. Gradient termodynamické aktivity je řídící silou a určuje směr difúze daného prvku. Tomuto jevu se nelze vyhnout, ale difúzi uhlíku lze omezit vhodnou kombinací svařovaných materiálů. Jako řešení tohoto problému může být použití návaru s vysokým obsahem niklu v tuhém roztoku oceli.

Při konstrukčním řešení svarového spoje, který je tvořen základním materiálem, návarem a svarovým kovem dochází k výraznému tepelnému ovlivnění struktury materiálů během výroby svaru. Nejvýraznější změny jsou přímo na rozhraní feritické/austenitické oceli vlivem difúze uhlíku a vlivem přenosu tepla dochází k výrazným změnám mikrostruktury tepelně ovlivněné oblasti v uhlíkové oceli svarového spoje při nanášení návaru a svarového kovu. Zároveň při výrobě navařené vrstvy austenitické oceli dochází k vzájemnému promísení jednotlivých materiálů.

Vlivem změn struktury dochází i ke změně mechanických vlastností v tepelně ovlivněných oblastech svarového spoje, které mohou negativně ovlivnit životnost svarového spoje. Požadavkem je aby rozhraní svarového spoje mělo minimální hodnoty mechanických vlastností na úrovni méně legované oceli svarového spoje. Proto je vždy před nasazení svarového spoje do provozu vhodné provést analýzu strukturní stálosti a hodnocení mechanických vlastností.

2. CÍLE PRÁCE

Hlavním cílem této diplomové práce je posouzení strukturní stability heterogenního svarového spoje uhlíkové a austenitické oceli, který měl být použit v jaderné elektrárně Drážďany. Základní materiál tvoří uhlíková ocel 22K, na kterou byla navařena první vrstva austenitické oceli elektrody EA 395/9 s odlišným chemickým složením. Druhá vrstva již představuje svarový kov z elektrody Böhler FOX SAS 2, který má rovněž austenitickou strukturu. Celý svarový spoj byl dále tepelně zpracován.

Při hodnocení integrity a stability mikrostruktury svaru byly určeny oblasti, ve kterých se předpokládaly nejvýraznější strukturní změny vlivem difúze uhlíku. Tato oblast zahrnuje celé rozhraní svarového spoje oceli 22K a první vrstvy návaru, protože je zde největší rozdíl v chemickém složení jednotlivých materiálů. Při metalografickém rozboru byly využity metody světelné a rastrovací elektronové mikroskopie pro určení typu a rozsahu mikrostrukturních změn a dále metody energiové a vlnové disperzní analýzy, pro vyhodnocení změn koncentrací prvků na rozhraní spoje.

Pro odhad vlivu mikrostrukturních změn a redistribuce uhlíku na rozhraní spoje na jeho mechanické vlastnosti, bylo využito měření tvrdosti a mikrotvrdosti přes rozhraní spoje.

Ze známého chemického složení jednotlivých materiálů byl za pomoci software Thermo-Calc určen průběh termodynamické aktivity uhlíku a výsledné rovnovážné fázové složení jednotlivých ocelí. Programem SVARY byla určena šířka pásma oduhličení a pásma nauhličení, ve kterých došlo k mikrostrukturním změnám při redistribuci uhlíku.

Interpretace výsledků je založena na porovnání získaných dat z metalografického rozboru a počítačových modelů a vyhodnocení dopadu mikrostrukturních změn na mechanické vlastnosti a použitelnost daného typu svarového spoje.

3. LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY

3.1 HETEROGENNÍ SVAROVÉ SPOJE

Konvenční i jaderné elektrárny jsou složitými systémy, ve kterých se používají různé druhy materiálů. Během výstavby nových a údržby současných zařízení nelze vyloučit svařování různých druhů ocelí. Takovéto svarové spoje jsou označovány jako heterogenní a na rozdíl od homogenních svarových spojů jsou zde použity oceli s rozdílným chemickým složením. Použití tohoto typu svarů vyplývá z nároků kladených na materiál při provozním cyklu energetických zařízení (odolnost proti náhlým změnám teploty a tlaku, resp. dlouhodobé exploataci a koroznímu vlivu pracovního prostředí, aj.), avšak před jejich použitím je zapotřebí zvážit mnoho dalších faktorů, jako jsou rozdílné fyzikální (teplota tavení, tepelná roztažnost, tepelná vodivost, aj.) a mechanické vlastnosti, případně vzájemná mísitelnost nebo rozpustnost spojovaných materiálů [1, 2, 3, 4].

Základním předpokladem při využití tohoto typů svarových spojů při konstrukci energetického zařízení je vhodně zvolené chemické složení svarového kovu, technologie a relativně dobrá svařitelnost, tím se zamezí vzniku trhlin a jejich šíření, dále musí zajistit vyhovující mechanické vlastnosti při pokojové teplotě, ale také další vlastnosti celého svarového spoje (korozivzdornost, žárovzdornost, žáropevnost, apod.). Spolehlivost takovýchto spojů je funkcí konstrukčních, technologických a provozních parametrů. Podmínkou úspěšného použití heterogenních svarových spojů je, aby jejich pevnost, korozní odolnost a žáropevnost, aj. dosahovala hodnot srovnatelných s homogenními svarovými spoji nízkolegovaných ocelí [1, 3, 5].

Mezi běžně používané svarové spoje v konvenčních i jaderných elektrárnách patří spoje typu austenit/ferit. To jsou například svarové spoje nízkolegovaných a uhlíkových ocelí s korozivzdornými ocelemi, které jsou široce používané v kotlích a reaktorech energetických zařízení. Na rozhraní takto rozdílných materiálů vznikají během výroby a provozu svarového spoje napětí, která jsou způsobena rozdílnou tepelnou roztažností a vodivostí mezi feritickou a austenitickou ocelí. Za účelem odstranění těchto napětí se doporučuje provádět tepelné zpracování po svařování (PWHT – Post Weld Heat Treatment) [6, 7].

Nedílnou součástí vývoje a použití heterogenních svarů je studium degradačních procesů vyvolaných výrobou a provozem energetických zařízení. Procesy a změny ve vlastnostech materiálu vedoucí k jeho zkřehnutí, teplotnímu a únavovému porušení jsou určujícími faktory při hodnocení provozní spolehlivosti svarového spoje, odhadu zbytkové životnosti a použitelnosti spoje po dlouhodobém provozu. Dále jsou nedílnou součástí při predikci chování svarového spoje při zvyšování provozních podmínek za účelem zvýšení efektivity výroby elektrické energie [2, 8, 9].

Z degradačních procesů má na odhad životnosti svarových spojů používaných v energetice podstatný vliv strukturní stabilita materiálu za vyšších teplot. Tato vlastnost je charakterizována jako schopnost zachovat si během provozu stejné fyzikální, mechanické, antikorozní a jiné vlastnosti, které měl materiál v původním stavu. Dále vyjadřuje odolnost materiálu při působení vnějších podmínek (vliv teploty, tlaku, provozního prostředí, ozáření, apod.), které vedou k rovnovážnému stavu s minimální Gibbsovou energií. K dosažení tohoto stavu dojde za pomoci mikrostrukturních změn na rozhraní svarového spoje a jeho okolí, nejčastěji při tepelné exploataci. Výsledkem je vznik nauhličeného pásma (CEZ – Carbon Enriched Zone) na straně legovanějšího materiálu a oduhličeného pásma (CDZ – Carbon Depleted Zone) v méně legované oceli v okolí rozhraní spoje těchto materiálů. Za těchto podmínek je redistribuce prvků a fázové složení řízeno difúzními procesy. Vzhled a vlastnosti

obou oblastí jsou dány typem svařovaných ocelí, použitou technologií, následným PWHT a provozními podmínkami [6, 8, 9].

3.1.1. Rozdělení svarových spojů

Homogenní a heterogenní svarové spoje lze rozdělit také podle matrice navzájem svařovaných materiálů ve výchozím stavu [7, 8]:

- 1. *Spoje typu austenit/austenit* se nejvíce blíží představě homogenních tuhých roztoků.
- Spoje typu ferit/austenit složitá, nejméně dvoufázová struktura; heterogenní spoje nelegovaných až střednělegovaných ocelí s vysokolegovanými ocelemi často používané v energetickém strojírenství.
- 3. *Spoje typu ferit/ferit* převážná většina spojů v energetice je tohoto typu; homogenní spoje žárupevných ocelí.
- 4. *Speciální spoje* jeden z materiálů (převážně návar) je na bázi neželezných kovů, nejčastěji Ni.

Svarový spoj uhlíkové oceli a korozivzdorné austenitické oceli patří do kategorie spojů typu ferit/austenit. Tyto svary lze při dodržení určitých předpokladů vyrobit bez větších komplikací. Mezi předpoklady patří použití svarového kovu nebo návaru z austenitického materiálů tolerujících větší promísení či materiálů z niklové slitiny s potřebnou teplotní roztažností a schopností akomodovat cyklické deformace. Vlivem difúzních degradačních procesů při provozu svarového spoje je jeho životnost nižší, než odhadovaná creepová životnost základního materiálu. Přes veškerá omezení jsou tyto heterogenní spoje nezbytnou součástí energetických zařízení, protože poskytují kompromis mezi limitní teplotou pro provoz nízkolegovaných ocelí a vysokou cenou korozivzdorných ocelí [1, 10].

3.1.2. Struktura heterogenních svarových spojů



Obr. 3.1 - Vzhled svarového spoje (U – oblast bez promísení materiálů; P – částečně promísená oblast; I – rozhraní; Weld Metal – svarový kov; HAZ – tepelně ovlivněná oblast; Base Metal – základní materiál) [11].

Při svařování materiálů dojde ke vzniku nerozebíratelného spoje vzájemným ztavením obou materiálů. Natavenou část spoje označujeme jako svarový kov (WM – Weld Metal) a část, která byla ovlivněna vneseným teplem, označujeme jako tepelně ovlivněnou oblast (HAZ – Heat Affected Zone). Materiál, který nebyl nijak ovlivněn, se označuje jako základní

materiál. Přechod mezi svarovým kovem a HAZ označujeme jako rozhraní svarového spoje nebo také jako pásmo ztavení. Toto rozhraní na obr. 3.1 je označeno jako I a odděluje od sebe dvě oblasti. Jednou z nich je zóna, ve které došlo k částečnému natavení a promísení základního a svarového kovu (P) a druhou je oblast ve které nedošlo k promísení materiálů (U) [1, 11].

Vliv teplených cyklů při svařování se nejvíce projeví v HAZ, kde dochází k výrazným změnám mikrostruktury a vlastností základního materiálu. Vlivem těchto změn se HAZ dělí na několik podoblastí, které nemají ostré hranice, ale plynule přecházejí od rozhraní svarového spoje až po základní materiál. Každá z podoblastí HAZ má charakteristickou strukturu a vlastnosti. Vzhled celé HAZ nejvýrazněji ovlivňuje množství uhlíku v oceli [11, 12].

a) *svarový kov* (WM) – Se skládá z přetaveného základního materiálu a z přídavného materiálu vytaveného z elektrod nebo svařovacího drátu. Od svarového kovu se vyžaduje, aby měl pevnost a houževnatost, která se shoduje s vlastnostmi základního materiálu. Výsledné vlastnosti svarového kovu jsou dány celým souborem materiálových a technologických faktorů. Množství roztaveného kovu určuje velikost primárních zrn. Pravděpodobnost výskytu hrubší primární struktury bude růst se zvětšujícím se objemem roztaveného kovu. Tzv. dihedrální úhel, který určuje úhel styku rostoucích krystalů ve středu svarového spoje (obr. 3.2), určuje, do jaké míry budou nečistoty vytlačovány před roztavený kov anebo zamrznou v tuhnoucím kovu [1].



Obr. 3.2 – Struktura svarového spoje. [13]

V současnosti patří slitiny s vysokým obsahem niklu mezi nejpoužívanější materiály tvořící svarový kov s austenitickou strukturou heterogenního spoje ferit/austenit. Množství niklu musí být optimální a volí se na základě protichůdných požadavků. Větší obsah niklu umožňuje vyhnout se strukturním nehomogenitám v přetavené oblasti a naopak nižší obsah Ni brání vzniku trhlin ve svarovém kovu. Dalším rozhodujícím faktorem je provozní teplota svarového spoje. Svary pracující do 350°C mají obsah niklu pod limitem zaručujícím austenitickou strukturu, svary provozované do teplot okolo 450°C musí ve svarovém kovu obsahovat 19 % Ni a v případě provozních teplot okolo 550°C je obsah Ni až 31 % [14].

Výslednou strukturu svarového kovu lze odhadnou pomoci Schäfflerova diagramu a niklového a chromového ekvivalentu (Ni_{eq} , Cr_{eq}), který se určí pomoci koncentraci prvků obsažených v oceli ze vztahu:

$$Ni_{eq} = \% Ni + 30\% (C + N) + 0.5\% Mn + 3\% Cu , \qquad (1)$$

$$Cr_{eq} = \% Cr + 2\% Si + 1,5\% Mo + 5\% V + 5,5\% Al + 1,75\% Nb + 1,5\% Ti.$$
 (2)

Struktura se poté určí přímo ze Schäfflerova diagramu nebo z poměru Cr_{eq}/Ni_{eq} (tab. 3.1) [14]. Tab. 3.1 – Struktura svarového kovu [14].

Cr _{eq} /Ni _{eq}	$Cr_{eq} + Ni_{eq}$	struktura	
< 2,5	< 30 %	martenzit	
> 2,5	< 30 %	martenzit – ferit	
< 2,5	> 30 %	ferit	
= 1,25 - 2,5	> 30 %	austenit – ferit	
< 1,25	> 30 %	austenit	

b) pásmo ztavení (Transition region, obr. 3.3) – Oblast koexistence taveniny a austenitu ve které dochází k natavení základního materiálu a jeho promíchání se svarovým kovem. Na rozhraní svarového spoje ferit/austenit dochází k ostré změně chemického složení. Tvar rozhraní závisí na použité technologii svařování, často mívá vlnitý charakter s četnými místy, ve kterých došlo k promísení obou kovů. Zvláště po tepelném zpracování může být toto rozhraní vymezeno nerovnoměrnou vrstvou vyprecipitovaných karbidických částic [7, 15, 16].



Obr. 3.3 – Rozhraní heterogenního svarového spoje [17].

c) *hrubozrnná oblast* (Coarse grain zone) – Oblast ležící vedle pásma ztavení. Nejvyšší teplota v této oblasti je vysoko nad transformační teplotou A_{c3} . Dochází k rozpuštění precipitátů bránících růstu zrna za nižších teplot. V případě, že dojde k oduhličení svarového spoje ferit/austenit na straně méně legované oceli, je tato oblast po PWHT tvořena feritickými zrny bez přítomnosti karbidů [6, 12].

d) *oblast normalizace* (Grain refined zone) – Oblast vyhřátá nad A_{C3} a do teplot okolo 1100°C. V důsledku fázové transformace α/γ vzniká jemnozrnný austenit. Tato oblast je označována jako nejslabší část svarových spojů během creepová expozice [12].

e) *interkritická oblast* (Intercritical zone) – Teplota leží mezi A_{c1} a A_{c3} , vlivem toho dochází k částečné transformaci α na γ během ohřevu. Austenit nukleuje na hranicích zrn původní struktury. Během PWHT se rozpustí část precipitátů a následně dojde k hrubnutí nerozpuštěných částic. Výsledkem je jemnozrnná interkritická zóna patřící mezi oblasti HAZ s nejnižšími hodnotami tvrdosti [12].

f) *vyžíhaná oblast* (Over-tempered zone) – Teplota ovlivňující tuto oblast nepřesahuje teplotu A_{c1}. Mikrostruktura HAZ je oproti chladnějšímu základnímu materiálu lokálně přehřátá, avšak ohřátí této oblasti nevyvolá fázovou transformaci. U některých typů slitin dochází k poklesu tvrdosti [12].

g) *neovlivněný základní materiál* (Unaffected base material) – Oblast neovlivněného základního materiálu je vyhřátá do 500°C, kdy nedochází k výrazným změnám morfologie základního materiálu. Průběh mikrostruktury celé HAZ svarového spoje je na obr 3.4 [12].



Obr. 3.4 – Schéma jednotlivých oblastí HAZ s odkazem na rovnovážný diagram Fe-Fe₃C (Peak Temperature – výška teploty; solidified weld metal – ztuhlý svarový kov; solid-liquid transition zone – rozhraní tuhé a kapalné fáze; CGHZ – hrubozrnná oblast; FGHZ – oblast normalizace; ICHZ – interkritická oblast; SCHAZ – vyžíhaná oblast; unaffected base material – neovlivněný základní materiál; liquid – tavenina; austenite – austenit; ferrite – ferit; temp. – teplota; wt. % C – hmotnostní % C; heat affected zone – tepelně ovlivněná oblast) [18].

3.1.3. Mechanické vlastnosti heterogenních svarových spojů

Jako nejslabší část svarového spoje se nejčastěji uvádí svarový kov nebo tepelně ovlivněná oblast. Vlivem strukturních a substrukturních změn v HAZ dochází ke změně mechanických, elektrochemických a fyzikálních vlastností. Účinky tepelně-deformačního

svařovacího cyklu lze hodnotit podle změny mechanických vlastností. Nejčastěji to jsou tvrdost a vrubová houževnatost svarového spoje [1, 3, 19].

Tvrdost je významná kontrolní veličina, protože umožňuje zjišťovat mechanické vlastnosti ve velmi malých vzdálenostech. Výsledky měření profilu mikrotvrdosti přes rozhraní svarového spoje jsou charakterizovány plynulým přechodem mezi tvrdostmi obou kovů. Tvrdost HAZ ocelí používaných v energetice by neměla přesáhnout určitou hranici. V případě nízkolegovaných ocelí je to hodnota 350 HV. Ve většině případů zvýšení tvrdosti znamená růst pevnostních a pokles deformačních charakteristik [1, 12, 19, 20].

U svarových spojů typu ferit/austenit, které nejsou dostatečně strukturně stabilní, lze pomoci měření tvrdosti (resp. mikrotvrdosti) spolehlivě určit zda došlo k nežádoucí redistribuci uhlíku. Strukturní změny, které spoj prodělal během svařování a následného PWHT, se projeví na průběhu mikrotvrdosti přes rozhraní heterogenního svaru (viz. obr. 3.5). Na straně nízkolegované oceli lze pozorovat pokles tvrdosti v CDZ díky feritické struktuře v porovnání se základním materiálem. Naopak na straně austenitické oceli je viditelný nárůst tvrdosti, díky precipitaci karbidů v CEZ. Hodnoty tvrdostí jednotlivých, strukturně odlišných oblastí svaru jsou uvedeny v tab. 3.2 [20, 21].



Obr. 3.5 – Průběh mikrotvrdosti heterogenního svarového spoje ocelí 316Ti/P92 po PWHT 750°C/60h (distance – vzdálenost) [20].

Tab. 3.2 – Mikrotvrdost dle Vickerse jednotlivých oblastí svarového spoje uhlíkové a austenitické oceli [21].

analyzovaná oblast	Mikrotvrdost [HV]
korozivzdorná ocel/svarový kov	321
rozhraní uhlíková/korozivzdorná ocel	700
oduhličená oblast ležící blízko rozhraní	137
feriticko-perlitická struktura blízko CDZ	148
základní materiál (uhlíková ocel)	183

Kromě limitní hodnoty tvrdosti v HAZ musí svarové spoje ocelí v energetickém průmyslu splňovat předepsanou hodnotu nárazové práce při dané teplotě. Požadované hodnoty nárazové práce a tvrdosti svarového spoje se mohou lišit z důvodů rozdílných provozních podmínek. U nízkolegovaných ocelí je to hodnota nárazové práce KV = 27 J při pokojové teplotě. Pro svarový spoj nízkolegovaných ocelí pro petrochemický průmysl je minimální hodnota nárazové práce KV = 54 J při teplotě -18 °C. V případě austenitického svarového kovu heterogenního spoje pro použití v pokročilém jaderném reaktoru je požadována minimální hodnota KV = 80 J při pokojové teplotě [3, 10].

3.1.4. Tepelné zpracování svarových spojů

Tepelné zpracování po svařování (PWHT) zpravidla zahrnuje žíhání v oblasti teplot pod Ac₁, které následuje ihned po svařování. Jde tedy o žíhání vedoucí k odstranění pnutí vnesených do konstrukce nebo svarového spoje a k zajištění požadovaných vlastností. Napětí indukovaná ve svarovém spoji během svařování mohou přesáhnout i mez kluzu svařovaného materiálu. Žíháním při těchto teplotách lze minimalizovat náchylnost svarového spoje na rozvoj lomu, hlavně u aplikací vyžadujících vysokou lomovou houževnatost. Docílí se také lepší rozměrové stability. Režim tepelného zpracování se stanovuje s ohledem na základní a svařovaný materiál, přičemž platí zásada, že režim žíhání se volí podle oceli s vyšším obsahem legujících prvků [1, 3, 17].

Při tepelném zpracování heterogenních svarových spojů austenit/ferit nebo následné exploataci dochází na svarovém rozhraní k degradaci mikrostruktury a ke vzniku oblastí ochuzených a obohacených o prvky obsažené v oceli (nejvíce se projevuje přítomnost uhlíku). Tvorba uvedených oblastí souvisí s typem svařovaných ocelí a podmínkami PWHT a teplotní exploatace. Větší část uhlíku je vázána v karbidické fázi, tím však dochází k poklesu koncentrace rozpuštěného chrómu v tuhém roztoku, což může vést k další degradaci požadovaných vlastností svarového spoje [2, 7].

V jaderných reaktorech s vodním chladícím okruhem jsou heterogenní svary používány ke spojení nízkolegovaných ocelí reaktorových nádob a korozivzdorných trubek parovodního potrubí. Jsou použity rozdílné teploty a prodlevy během tepelného zpracování těchto svarů. Používané teploty jsou v rozmezí teplot 500 – 650 °C, ve kterých dochází k výrazným změnám mikrostruktury a mechanických vlastností. V závislosti na použité teplotě a času se mění i velikost oduhličené a nauhličené oblasti (obr. 3.6) [7, 19].



Obr. 3.6 – Vliv teploty a doby prodlevy PWHT na velikost CDZ (Width of complete decarburisation zone – šířka úplně oduhličené oblasti; time – čas; hour – hodiny) [7].

3.1.5. Degradační mechanismy struktury heterogenních svarových spojů

Vlivem působení vnějšího pracovního prostředí (vliv teploty, zatížení, okolní atmosféry, ozáření apod.) dochází k výrazným změnám mikrostruktury, mechanických

vlastností a zároveň k poklesu provozní spolehlivosti součásti. Odolnost materiálu proti těmto změnám se nazývá strukturní stabilita svarového spoje. Strukturní integrita svarových spojů pracujících za zvýšených teplot je důležitým faktorem při rozhodování o jejich využití v aplikacích pro energetický průmysl [12, 22].

Degradace mikrostruktury svarových spojů je výrazně závislá na difúzních procesech během svařování, PWHT a během provozu. Strukturní stabilita je nejvíce ovlivňována přerozdělováním (redistribucí) intersticiálních prvků (zejména uhlíku, dusíku a popř. vodíku) v důsledku rozdílného chemického složení spojovaných ocelí. Degradační procesy jsou podporovány výraznou změnou koncentrace substitučních prvků na rozhraní spoje dvou ocelí. Mezi nejvýraznější degradační pochody patří tzv. "up-hill" difúze, která je řízena rozdíly v aktivitách uhlíku a dusíku (resp. jejich chemickými potenciály) na rozhraní svarového spoje [3, 19, 22].

Rozdílné chemické složení v kombinovaných svarových spojích zapříčiní vznik gradientu chemického potenciálu, jehož vlivem dojde za zvýšených teplot k difúzi intersticiálních atomů (C, N a H) přes hranici ztavení z méně legované do více legované oceli a vzniku vysokého gradientu koncentrace uhlíku v blízkosti hranice ztavení, což bude působit jako výrazná mikronehomogenita spoje. S rostoucí dobou a teplotou se mohou tyto vady zvětšovat a v mezních případech negativně ovlivňovat výchozí vlastnosti spojů. Mikrostruktura se pomoci difúzních procesů přiblíží termodynamicky rovnovážnému stavu. Často dochází ke vzniku pásma obohaceného o uhlík (resp. N a H) ve vysoce legovaných ocelích a oblasti ochuzené o tyto prvky v méně legované oceli, což způsobuje změny ve tvaru, množství, typu a chemickém složení sekundárních fází. Současně přítomnost uhlíku způsobuje vznik mikrotrhlin v HAZ svarového spoje [3, 17, 19].

Vzhled obou oblastí je také určen typem svařovaných ocelí, technologií svařování, podmínkami PWHT a následného provozu. V CEZ dochází k precipitačnímu zpevnění, což lze pozorovat při měření tvrdosti této oblasti. Zatímco struktura CDZ je obvykle tvořena feritickými zrny bez karbidických precipitátů, neboť dochází k jejich rozpouštění, růstu feritického zrna a následné odpevnění kovové matrice spojené s poklesem tvrdosti. V měkčí a odpevněné zóně svarového spoje kovů s rozdílnými koeficienty teplotní roztažnosti, vlivem vysokých vnitřních napětí vznikajících během chladnutí, dochází k relaxaci plastické deformace. Redistribuce atomů intersticiálních prvků má proto negativní vliv na mechanické vlastnosti, v některých případech i na korozní odolnost. Přítomnost uhlíku a jeho pohyblivost ve slitině na bázi železa, jsou rozhodujícím faktorem ovlivňující materiálové charakteristiky důležité pro technické aplikace. S ohledem na pohyblivost intersticiálně rozpuštěného uhlíku v železe, která je velmi vysoká při provozních teplotách běžných technologických procesů, obvykle stačí sledovat změny koncentrace uhlíku pouze v makroskopickém měřítku, přes svarové rozhraní, k vyvození závěrů ohledně difuzivity uhlíku za daných podmínek [3, 6, 8, 23].

Redistribuci uhlíku (N a H) je možné řešit dvěma způsoby [2]:

a) modelem kvazistacionární difúze

b) použitím software DICTRA (DIffusion Contorled TRAnsformation)

ad a) Numerické řešení soustavy parciálních diferenciálních rovnic odpovídajících modelu kvazistacionární difúze, který byl navržen kolektivem Stránský, Milion a Kučera [8, 24]. Lze dosáhnout kvalifikovaného odhadu redistribuce C za předpokladu znalosti koeficientů difúze uhlíku v daných soustavách a dostupnosti interakčních koeficientů dle Wagnera pro dané teploty. Mezi nevýhody patří problémy spojené s komplexním legováním reálných slitin a s relativně nízkými teplotami, pro které je citelný nedostatek potřebných kinetických a termodynamických parametrů [2].

ad b) Program DICTRA je doplňkem programového systému Thermo-Calc. Využívá modulů umožňujících načtení kinetických a termodynamických dat, definování difúzního problému, realizaci vlastního výpočtu a grafický výstup za předpokladu objemové difúze a mobility jednotlivých složek soustavy. Přesnost softwaru je závislá na kvalitě databáze určené pro výpočet mobility difundujících složek. Sledovaná soustava je nahrazena sítí elementárních buněk a ze vstupních údajů se vypočítá chemické složení jednotlivých buněk. Za předpokladu lokální rovnováhy se v buňkách minimalizací Gibbsovy energie určí stabilní fáze v termodynamické koexistenci a chemické potenciály složek. Následuje výpočet gradientů chemických potenciálů všech složek přes hranice sousedních buněk. Poté se provede výpočet pohyblivosti a hodnoty difúzních koeficientů jednotlivých složek v každé buňce numerické sítě a určí se difúzní tok jednotlivých složek přes hranice sousedících buněk v určeném časovém intervalu. Řešením jednoho difúzního kroku je nové chemické složení jednotlivých buněk. Tento cyklus se tak opakuje až do vyrovnání chemických potenciálů v jednotlivých buňkách nebo po zadaný čas. Výsledkem např. simulace žíhání svarového spoje mohou být gradienty aktivity, změny koncentrace jednotlivých složek nebo fázový profil popisující složení jednotlivých fází v závislosti na čase a vzdálenosti od rozhraní [2, 3].

3.1.6 Zlepšení strukturní stability svarových spojů

Při svařování spojů austenitické a feritické oceli pro aplikace do asi 400 °C lze použít austenitický přídavný materiál s dostatečným obsahem slitinových prvků, které zaručí, že nedojde ke vzniku nežádoucí struktury na rozhraní jednotlivých materiálů. Naopak, rozdílná koncentrace karbidotvorných prvků (např. Cr) může vést k redistribuci uhlíku. Jedním ze způsobů jak omezit redistribuci uhlíku, zmenšit šířku pásma ztavení a zajistit že heterogenní spoj bude strukturně stálý, je použití slitiny s vyšším obsahem niklu jako svarového kovu. Pro uhlík tak vznikne difúzní bariéra s minimální rozpustností tohoto prvku, která sice nezamezí růstu jeho koncentrace před touto bariérou, ale difúze uhlíku bude výrazně omezena. Účinnost bariéry je kontrolována její tloušťkou, teplotou a dobou provozu spoje, včetně režimu tepelného zpracování. S rostoucí dobou provozu a tenčí vrstvou klesá účinnost difúzní bariéry, ale i tak její retardační účinek zůstává značný [1, 8, 11].

Teoretické řešení vychází z modelu kvazistacionární difúze uhlíku za předpokladu že v niklové bariéře je kvaziustálený difúzní tok a splněna podmínka časově nezávislé kvazirovnovážné hodnoty termodynamické aktivity uhlíku $a_c^{(q)}$ [8].

Tato bariéra bohatá na nikl tvoří první vrstvu austenitického návaru využívaného např. při svařování potrubního systému jaderných elektráren s tlakovou nádobou reaktoru. Tato vrstva poskytuje plně austenitickou strukturu i po promísení se základním materiálem tlakové nádoby. Následuje navaření druhé vrstvy svarového kovu, jejíž chemické složení je podobné první vrstvě [15].

3.2 KVAZISTACIONÁRNÍ MODEL DIFÚZE UHLÍKU V HETEROGENNÍCH SVAROVÝCH SPOJÍCH

Jak již bylo uvedeno strukturní stabilita heterogenního spoje uhlíkové oceli s austenitickým návarem a svarovým kovem, který má také austenitickou strukturu je výrazně závislá na difúzních pochodech probíhajících na rozhraní spojovaných materiálů nebo v přilehlém objemu. K tomu dochází ve svarových spojích při vysokoteplotní expozici způsobené provozem, PWHT anebo při pokládání více vrstvých návarů [25].

Tepelně aktivovaný pohyb částic hmoty neboli difúze je jedním z elementárních způsobů přesunu atomů, iontů, molekul a vakancí vzhledem k okolním částicím. Difúzi, lze pozorovat v kterémkoliv skupenství, avšak v tuhé fázi představuje jediný způsob umožňující přesun hmoty. Mezi nejběžnější typy difúze patří intersticiální a vakantní mechanismus [17].

Při migraci atomů v kovových materiálech se více uplatňuje vakantní mechanismus difúze. Přitom aktivační energie intersticiálního mechanismu je nižší než vakantního (obr. 3.7), protože se část energie potřebná k vakantnímu mechanismu spotřebuje na vznik a pohyb vakancí. Difúzi intersticiálním prvků (C, N a H) lze také označit za vakantní mechanismus za předpokladu, že je podmřížka tuhého roztoku tvořena obsazenými a prázdnými intersticiálními polohami. Výsledná rychlost difúze intersticiálních atomů je o několik řádů větší než atomů substitučních prvků (např. Fe, Cr, Mn). K této problematice lze obecně přistupovat [17]:

- fenomenologicky opírající se o zákony přenosu hmoty, které popisují kinetiku bez předpokladu nějakého vlastního mechanizmu;
- fyzikálně vycházející z nauky o pohybu částic, předpokladem je neuspořádaný náhodný pohyb částic.



Obr. 3.7 - Aktivační energie difúzních mechanismů [17].

Při fenomenologickém popisu difúzních procesů se využívá Fickových zákonů. První Fickův zákon popisuje množství difundující látky jako difúzní tok J, který při dané teplotě a gradientu koncentrace dc/dx, který projde za jednotku času přes jednotkovou plochu kolmou na směr difúzního toku.

$$J = -D\frac{dc}{dx}.$$
(3)

Symbol D vyjadřuje difúzní koeficient daného prvku [17].

Pro popis kvazistacionární difúze intersticiálních prvků jsou použity rovnice, ve kterých je gradient koncentrace nahrazen gradientem termodynamické aktivity. Přes skutečnost, že gradient aktivity není skutečnou hnací silou difúze, kterou je gradient chemického potenciálu, je uvedený způsob popisu vyhovující [24].

3.2.1 Podmínky kvazistacionární difúze uhlíku

Největší pozornost je věnována difúzi uhlíku a s tím neočekávaný směr difúzního toku tohoto prvku v ternárních soustavách. Tyto soustavy jsou typu Fe-C-*j*, ve kterých *j* značí substituční prvek (např. Ni, Cr, Cu, apod.). Důležitým faktorem je rychlost difúze prvku *j*, která je o více než dva řády nižší, než rychlost difúze uhlíku na rozhraní tuhých roztoků (v praxi svarových spojů). Vlivem toho jsou změny rozložení těchto prvků v porovnání s uhlíkem zanedbatelné, protože uhlík se může až o několik řádu rychleji přizpůsobovat změnám koncentrace prvku *j* [8, 28, 29].

Pro tento způsob redistribuce prvků uvnitř dvou materiálů byl zaveden termín kvazistacionární difúze, kterým lze popsat přerozdělení uhlíku v úzkém pásmu svarového rozhraní. Tento model je přibližný a byl navržen pro potřeby inženýrské praxe [29].

Během sestavování tohoto modelu se vycházelo z charakteru vzájemné interakce prvků s rozdílnou pohyblivostí v mřížce základního kovu. Dojde-li k narušení termodynamické rovnováhy systému vniknutím atomů intersticiálního prvku (C) a přísadového prvku *j* do mřížky kovu, soustava bude reagovat na změnu stavu migrací atomů uhlíku ve směru snižování celkové Gibbsovy energie systému a dosažení rovnovážného stavu. O směru pohybu atomů uhlíku rozhoduje charakter termodynamické interakce uhlíku a prvku *j* [8].

V případě, že prvek *j* snižuje pohyblivost uhlíku, dochází k poklesu termodynamické aktivity uhlíku (tzn. $\varepsilon_C^j < 0$). Naopak je-li zvyšována mobilita intersticiální prvku mřížky tuhého roztoku (tzn. $\varepsilon_C^j > 0$), jeho aktivita se bude zvyšovat. U prvků, které se v mřížce tuhého roztoku navzájem neovlivňují je interakční koeficient ε_C^j roven nule. [8]

Při tvorbě kvazistacionárního modelu difúze se vychází z předpokladu, že za jednotku času dojde k přeskoku daného počtu atomů uhlíku a prvku *j*. Pomoci známého počtu atomů prvků a přeskoků na rozhrání dvou rovin (p, q) lze určit podle postupu, který je popsán v práci [8], rychlost výměny atomů v_{Cj} mezi těmito rovinami. Tato rychlost je vyjádřena jako poměr rychlostí difuze C a prvku *j*:

$$v_{Cj} = \frac{D_C^a}{D_j} \frac{N_C^{(p)}}{N_j^{(p)}}.$$
(4)

kde $N_C^{(p)}$ a $N_j^{(p)}$ jsou molární zlomky prvků v rovině *p*, D_j difúzní koeficient prvku *j* dle I. Fickova zákona a D_C^a vyjadřuje difúzní koeficient uhlíku vzhledem ke zředěnému roztoku Fe-C [8, 24].

Mezi těmito koeficienty platí nerovnost $D_C^a >> D_j$ (viz. tab. 3.3) a mezi molárními zlomky přibližně platí $N_C \approx N_j$, tak zároveň platí pro relativní rychlost difúze

$$v_{Cj} \gg 1, \tag{5}$$

tzn., že rozložení uhlíku se až o několik řádů rychleji přizpůsobuje rozložení substitučního prvku. Hodnoty poměru rychlostí difúze prvku *j* a rychlostí difúze uhlíku se mění v rozsahu $10^2 - 10^7$. Tento poměr je také závislý na teplotě a nejvyšších hodnot dosahuje při nižších teplotách. Příčinou je nižší aktivační energie difúze uhlíku, která je popsána nerovností $\Delta H_C < \Delta H_i$ [8, 24].

Teplota/čas	D _C	D _{Cr}	D _{Fe}	D _{Ni}
[°C]/[h]	$[\text{cm}^2/\text{s}]$	$[\text{cm}^2/\text{s}]$	$[\text{cm}^2/\text{s}]$	$[\text{cm}^2/\text{s}]$
1100/1,5	1,57·10 ⁻⁷	3,25.10-11	3,28.10-11	9,44·10 ⁻¹²
1000/5	2,34·10 ⁻⁸	3,39·10 ⁻¹²	$3,91 \cdot 10^{-12}$	$2,61 \cdot 10^{-12}$
900/18	1,05.10-9	8,03·10 ⁻¹³	7,67·10 ⁻¹³	$2,53 \cdot 10^{-13}$
800/26	7,68·10 ⁻¹⁰	$1,51 \cdot 10^{-13}$	$1,34 \cdot 10^{-13}$	$1,49 \cdot 10^{-13}$
700/56	$3,86 \cdot 10^{-10}$	$4,73 \cdot 10^{-14}$	$4,07 \cdot 10^{-14}$	$2,01 \cdot 10^{-14}$
600/240	2,06.10-11	$4,94 \cdot 10^{-15}$	5,39·10 ⁻¹⁵	1,32.10-14
500/1050	5,01·10 ⁻¹²	$1,21 \cdot 10^{-15}$	8,07·10 ⁻¹⁶	2,16.10-15

Tab. 3.3 - Koeficienty difúze C, Cr, Fe, Ni ve svarovém spoji (12050+Al)/(17242) [30].

Mezní hodnota pro posouzení difúze uhlíku jako kvazistacionární má smluvní charakter. Je však možné označit difúzi intersticiálního prvku jako kvazistacionární ještě při $v_{Cj} \ge 10^2$. Střední dráha při migraci prvku *j* je za těchto podmínek o více než jeden řád menší než střední penetrační dráha atomů uhlíku [8].

Na základě těchto úvah lze zanedbat vliv uhlíku na přerozdělení substitučního prvku *j* a popsat kvazistacionární difúzi v soustavě Fe-C-*j* pomocí tří rovnic odvozených v práci [24]. Rovnicí:

$$\frac{\partial \left(\frac{N_j}{V}\right)}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 \left(\frac{N_j}{V}\right)}{\partial x^2},\tag{6}$$

kde V je molární objem a je zde popsána redistribuce prvku j. Dále rovnicí:

$$\frac{\partial \left(\frac{a_C}{V}\right)}{\partial t} = D_C^a \frac{\partial^2 \left(\frac{a_C}{V}\right)}{\partial x^2},\tag{7}$$

popisující rozložení aktivity uhlíku a_C a rovnicí:

$$\ln a_C = \ln N_C + \varepsilon_C^C N_C + \varepsilon_C^j N_j, \tag{8}$$

která popisuje kvazirovnovážnou podmínku uhlíku během difúze a spojuje rovnice (6) a (7). V rovnicích (6) až (8) vyjadřuje a_C aktivitu uhlíku vztaženou ke zředěnému roztoku, *t* je čas, *x* je vzdálenost a ε_C^C , ε_C^j jsou teplotně závislé interakční koeficienty [24].

3.2.2 Podmínky obrácené (up-hill) difúze uhlíku

Jak již bylo uvedeno prvek j (např. Mn, Cr, Ni, apod.) ovlivňuje aktivitu uhlíku a_c a redistribuce tohoto prvku také ovlivňuje přerozdělení uhlíku. Tento vliv koncentrace

přísadového prvku na a_C lze popsat pomoci Wagnerova interakčního koeficientu prvního řádu ε_C^j , příp. koeficienty vyšších řádů. Je-li vliv prvku *j* na uhlík negativní, tzn., že snižuje jeho termodynamickou aktivitu, bude to mít za následek tzv. "up-hill" difúzi uhlíku [29].

Kvantitativní kritérium popisující obrácenou difúzi uhlíku v ternárním tuhém roztoku Fe-C-*j* lze určit pomoci několika úvah. První z nich umožňuje popis difúzního toku uhlíku pomocí modifikované rovnice pro I. Fickův zákon popisující difúzní tok uhlíku $-J_C$:

$$-J_{C} = D_{C}^{a} \frac{\partial \left(\frac{a_{C}}{V}\right)}{dx}.$$
(9)

Zavedením vyjádření aktivity uhlíku dle Wagnera do rovnice (9), které je popsáno rovnicí (8) a jejich úpravou získáme:

$$-J_{C} = D_{C}^{a} \gamma_{C} \left[\left(1 + \varepsilon_{C}^{C} N_{C} \right) \frac{\partial \left(\frac{N_{C}}{V} \right)}{\partial x} + \varepsilon_{C}^{j} N_{C} \frac{\partial \left(\frac{N_{j}}{V} \right)}{\partial x} \right], \tag{10}$$

ve které γ_C označuje aktivitní koeficient uhlíku. Aby došlo k up-hill difúzi uhlíku při gradientu koncentrace $\partial (N_C / V) / \partial x > 0$ a difúzním toku uhlíku $J_C > 0$ musí být splněna nerovnost:

$$\frac{\delta N_C}{\delta N_j} < -\varepsilon_C^j N_C. \tag{11}$$

Položením $\delta N_j / \delta x = \partial N_j / \partial x$ ve zředěném roztoku, kde platí $1 + \varepsilon_C^C N_C \approx 1$, lze získat podmínku obrácené difúze uhlíku pro dvě místa (*I*) a (*II*) vzdálená o Δx (např. rozhraní tuhých roztoků) ve tvaru:

$$\ln \frac{N_C^{(I)}}{N_C^{(II)}} < -\varepsilon_C^{j} \Big[N_j^{(I)} - N_j^{(II)} \Big], \tag{12}$$

pro $N_C^{(I)} > N_C^{(II)}$. Dojde-li ke splnění podmínky popsané nerovností (12), bude probíhat obrácená difúze ze strany spoje s nižším obsahem uhlíku na tu stranu spoje kde bude vyšší koncentrace tohoto prvku [24].

Díky závislosti interakčního koeficientu ε_C^j na teplotě bude docházet ke změnám v nerovnosti (12). To může zapříčinit vznik tranzitní (přechodové) teploty mezi normální a obrácenou difúzí uhlíku. Přechodovou teplotu můžeme určit z teplotní závislosti interakčního koeficientu a z nerovnosti (12) pomoci rovnice:

$$T < \frac{\eta_C^{j} \left[N_j^{(I)} - N_j^{(II)} \right]}{R \ln \frac{N_C^{(I)}}{N_C^{(II)}} - \sigma_C^{j} \left[N_j^{(I)} - N_j^{(II)} \right]},$$
(13)

kde *T* značí teplotu, *R* označuje univerzální plynovou konstantu a interakční parametry uhlíku η_C^j a σ_C^j vyjadřují změnu dodatkových funkcí v závislosti na N_j při konstantní teplotě, tlaku a koncentraci uhlíku:

$$\eta_{C}^{j} = \frac{\partial \Delta H_{C}^{E}}{\partial N_{j}}; \ \sigma_{C}^{j} = \frac{\partial \Delta S_{C}^{E}}{\partial N_{j}}; \ \varepsilon_{C}^{j} = \frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{C}^{E}}{RT}\right)}{\partial N_{j}};$$
(14)

ve kterých ΔH_C^E vyjadřuje změnu dodatkové entalpie uhlíku a ΔS_C^E značí změnu dodatkové entropie uhlíku. Tyto funkce popisují změnu dodatkové volné entalpie uhlíku ΔG_C^E pomoci rovnice:

$$\Delta G_C^E = \Delta H_C^E - T \Delta S_C^E. \tag{15}$$

Výsledné znaménko z rovnice (13) určuje obor teplot ve kterých uhlík difunduje proti gradientu koncentrace. Interval teplot, při kterých uhlík difunduje ve shodě s původní představou difúze a to ve směru koncentračního spádu [24].

Využijeme-li zkráceného zápisu změn dodatkových funkcí (14) a dosadíme jej do (15) získáme vztah:

$$\varepsilon_C^j = \frac{\eta_C^j}{RT} - \frac{\sigma_C^j}{R},\tag{16}$$

ze kterého lze určit tranzitní teplotu pro normální a obrácenou difúzi uhlíku na rozhraní spoje tuhých roztoků v systémech typu Fe-C-*j* s rozdílnou koncentrací uhlíku a prvku *j*. Bude-li provozní teplota nižší než tranzitní teplota bude docházet k up-hill difúzi, zatímco při vyšších teplotách bude uhlík difundovat normálně. Strukturní stálost svarového spoje bude záviset na tom, jak moc se budou lišit provozní teploty od tranzitní teploty. Čím více se bude soustava vzdalovat od této teploty, tím více bude klesat stabilita spoje. Avšak větší nebezpečí představuje obrácená difúze, při níž se zvětšují rozdíly v koncentracích na svarovém rozhraní. Teploty, při kterých dochází k up-hill difúzi jsou v intervalu 500 – 800 °C [24, 31].

3.2.3 Kvazistacionární difúze uhlíku v klasické termodynamice

Vychází se z představy normální difúze substitučního prvku j a redistribuce intersticiálního uhlíku během difúze. Základem jsou rovnice (6) až (8). Rovnice (6) popisuje difúzi prvku j, avšak dále se na rozdíl od termodynamiky nevratných procesů předpokládá rovnicí (7) normální difúze uhlíku řízená jeho aktivitou. Bude-li však rozhodující rozložení koncentrace toho prvku, bude probíhat difúze kvazistacionární popsána rovnicí (8). Dalšími předpoklady jsou vzájemná nezávislost aktivit uhlíku a prvku j a konstantní molární objem během difúzního procesu. Pro nalezení řešení rovnice (8) při nezávislém rozložení aktivity uhlíku a koncentrace prvku j se vzhledem k těmto veličinám mění množství uhlíku v roztoku N_C [24].



Obr 3.8 - Počáteční a okrajové podmínky popisující rozložení aktivity uhlíku a koncentrací uhlíku a prvku *j* [8].

Řešení je ovlivněno volbou počátečních a okrajových podmínek. Bude-li pro čas t = 0platit $N_C^{(I)} < N_C^{(II)}$, $N_j^{(I)} < N_j^{(II)}$ a $a_C^{(I)} > a_C^{(II)}$ z obr 3.8 lze aktivitu uhlíku v závislosti na čase pro *x*, *t* vyjádřit rovnicí:

$$\frac{a_C^{(x,t)} - a_C^{(II)}}{a_C^{(I)} - a_C^{(II)}} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - erf\left[\frac{x}{2\sqrt{D_c^a t}}\right] \right\}$$
(17)

a koncentraci substitučního prvku j v závislosti na čase pro x, t vztahem:

$$\frac{N_{j}^{(x,t)} - N_{j}^{(II)}}{N_{j}^{(I)} - N_{j}^{(II)}} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - erf\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{j}t}}\right] \right\}.$$
(18)

Všechny tyto předpoklady pro dokonalé přerozdělení uhlíku vůči prvku *j* budou platné pouze v případě, budou-li platit rovnice (17) až (19):

$$a_{C}^{(n)} = N_{C}^{(n)} \exp\left(\varepsilon_{C}^{C} N_{C}^{(x,t)} + \varepsilon_{C}^{j} N_{j}^{(n)}\right), \tag{19}$$

kde *n* udává rozložení v čase $t \ge 0$ pro $x \in (-\infty, \infty)$. Výsledkem jsou tři rovnice pro n = (x, t), (*I*) a (*II*), které umožňují nahrazení aktivit uhlíku jeho koncentracemi v rovnici (17). Snahou je vypočítat z rovnic (17), (18) a z rovnic získaných dosazením za *n* do (19) koncentraci $N_C^{(x,t)}$. Výsledný vztah lze psát ve tvaru:

$$N_{C}^{(x,t)} = N_{C}^{(II)} \exp\left[\varepsilon_{C}^{C}\left(N_{C}^{(II)} - N_{C}^{(x,t)}\right)\right] \cdot \left\{1 + \frac{1}{2}\left\{\frac{N_{C}^{(I)}}{N_{C}^{(II)}} \exp\left[\varepsilon_{C}^{C}\left(N_{C}^{(I)} - N_{C}^{(II)}\right) + \varepsilon_{C}^{j}\left(N_{j}^{(I)} - N_{j}^{(II)}\right)\right] - 1\right\} \left\{1 - erf\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{C}^{a}t}}\right]\right\}\right\} \right\}.$$

$$(20)$$

$$\cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\varepsilon_{C}^{j}\left(N_{j}^{(I)} - N_{j}^{(II)}\right) \left\{1 - erf\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{j}t}}\right]\right\}\right\},$$

kde funkce erf(z) = 1 - erf(z) představuje Gaussův integrál chyb. Pro výrazy nezávislé na *x*, *t* tedy pro ty, které jsou konstantní a jsou určeny volbou počátečních podmínek, můžeme zavést substituci:

$$A = \frac{1}{2} \left\{ \frac{N_{C}^{(I)}}{N_{C}^{(II)}} \exp\left[\varepsilon_{C}^{C} \left(N_{C}^{(I)} - N_{C}^{(II)} \right) + \varepsilon_{C}^{j} \left(N_{j}^{(I)} - N_{j}^{(II)} \right) \right] - 1 \right\},$$

$$B = \frac{1}{2} \varepsilon_{C}^{j} \left(N_{j}^{(I)} - N_{j}^{(II)} \right),$$

$$C = N_{C}^{(II)} \exp\left(\varepsilon_{C}^{C} N_{C}^{(II)} \right),$$
(21)

Dosazením substitucí z (21) do vztahu (20) dostaneme:

$$N_{C}^{(x,t)} = C \exp\left(-\varepsilon_{C}^{C} N_{C}^{(x,t)} \left(1 + A \left\{1 - erf\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{C}^{a}t}}\right]\right\}\right)\right)$$
$$\cdot \exp\left(-B \left\{1 - erf\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{j}t}}\right]\right\}\right).$$
(22)

Redistribuce uhlíku je značně závislá na velikosti poměru difúzních koeficientů uhlíku a substitučního prvku *j*. Zavedeme-li pro tento poměr označení:

$$k^2 = \frac{D_C^a}{D_j},\tag{23}$$

a pro:

$$\bar{x} = \frac{x}{2\sqrt{\left(D_C^a t\right)}},\tag{24}$$

zároveň tedy platí:

$$\bar{kx} = \frac{x}{2\sqrt{D_j t}}.$$
(25)

Při složení rovnic (22), (24) a (25) získáme výslednou rovnici pro redistribuci uhlíku v klasické termodynamice:

$$N_{C}^{(\bar{x})} = C \exp\left(-\varepsilon_{C}^{C} N_{C}^{(\bar{x})}\right) \left(1 + A\left[1 - erf\left(\bar{x}\right)\right]\right) \exp\left\{-B\left[1 - erf\left(\bar{x}\bar{x}\right)\right]\right\}.$$
(26)

Vyhodnocením tvaru difúzních křivek uhlíku na rozhraní tuhých roztoků typu Fe-C-*j* zvláště pro hodnotu interakčního koeficientu $\varepsilon_C^j > 0$ a pro $\varepsilon_C^j < 0$, lze tak při rozdílné koncentraci uhlíku na obou stranách spoje rozlišit pět charakteristických tvarů difúzních křivek (obr. 3.9). Tvary křivek jsou dále závislé na koncentraci přísadového prvku *j* a na interakčním koeficientu ε_C^j [24, 31].



Obr. 3.9 - Základní tvary difúzních křivek uhlíku na rozhraní ternárních tuhých roztoků Fe-C-*j* [8].

3.2.4 Model kvazistacionární difúze uhlíku ve svarových spojích

Popis kvazistacionárního modelu difúzních pochodů uhlíku ve svarových spojích se také opírá o základní předpoklad, že v systémech Fe-C-*j* lze zanedbat vliv uhlíku na substituční prvek *j*. Pro splnění tohoto předpokladu difúze obou prvků musí platit nerovnost (9). Dále bylo na základě experimentů prokázáno, že je splněn předpoklad, podle kterého je na rozhraní svarového spoje při teplotách nad A_{C3} konstantní kvazirovnovážná hodnota aktivity uhlíku $a_C^{(q)}$. Číselně vyjádřená $a_C^{(q)}$ je rovna poloviční hodnotě součtu aktivit uhlíku jednotlivých ocelí svarového spoje a lze ji popsat rovnicí:

$$a_C^{(q)} = \frac{1}{2} \Big[a_C^{(I)} + a_C^{(II)} \Big].$$
⁽²⁷⁾

Aktivity $a_C^{(I)}$, $a_C^{(II)}$ se vztahují k výchozímu stavu spoje ocelí a v rovnici (27) popisují pravidlo zachování aktivity přerozdělujícího se prvku [8].

Tyto aktivity jsou popsány elementárním vztahem:

$$a_C^{(x,t)} = \gamma_C^{(x,t)} N_C^{(x,t)}, \tag{28}$$

kde γ_C vyjadřuje aktivitní koeficient uhlíku a obor platnosti tohoto vztahu je $x \in (-\infty, \infty)$ a $t \ge 0$, odpovídající počátečním a okrajovým podmínkám svarového spoje ocelí z obr. 3.8. Avšak volba standardního stavu je libovolná a je možno jej vztahovat ke zředěnému tuhému roztoku, resp. k austenitu, tedy k situaci kdy koncentrace $N_C \rightarrow 0$, $N_j \rightarrow 0$ a hodnota aktivitního koeficientu $\gamma_C = 1$ [8].

K popisu vlivu prvku *j* na aktivitní koeficient uhlíku bylo použito vztahu, zavedeného Wagnerem:

$$\gamma_C^{(x,t)} = \exp\left\{\varepsilon_C^j N_j^{(x,t)}\right\},\tag{29}$$

ve kterém je interakce prvku *j* s uhlíkem charakterizována interakčním koeficientem ε_C^j . Zároveň je rovnicí (29) prokázáno, že γ_C je nezávislý na koncentraci uhlíku, ale o jeho velikosti rozhoduje koncentrace přísadového prvku *j* [8, 31].

Pomoci termodynamických interakčních koeficientů ε_C^j je popsán vliv přísady *j* na dodatkovou Gibbsovu energii uhlíku ve zředěném tuhém roztoku. Těmito koeficienty je charakterizována dynamika redistribuce uhlíku a byly určeny z koncentračního skoku na rozhraní tuhých roztoků, které je tvořeno svarovým spojem ocelí [32].

Po ověření nezávislosti aktivitního koeficientu uhlíku γ_C na jeho koncentraci a platnosti vztahu (27) můžeme rozložení aktivity uhlíku charakterizovat difúzní rovnicí:

$$\frac{\partial a_C}{\partial t} = D_C^a \gamma_C^{(II)} \frac{\partial^2 a_C}{\partial x^2}, \ \left(\gamma_C \equiv \gamma_C^{(x,t)}\right),\tag{30}$$

kde byla koncentrace uhlíku nahrazena jeho termodynamickou aktivitou. Brichenall a Mehl experimentálně dokázali nezávislost difúzního koeficientu D_C^a jak na koncentraci uhlíku, tak i na jeho aktivitě. Závisí pouze na zvoleném standardním stavu pro a_C [8].

Redistribuce prvku *j* není uhlíkem nijak ovlivňována a pro popis kvazistacionární difúze na rozhraní svarových spojů je charakterizována rovnicí:

$$\frac{\partial N_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 N_j}{\partial x^2}.$$
(31)

Výsledným řešením rovnic difúze (30) a (31) pro dané okrajové a počáteční podmínky je rozložení aktivity uhlíku ve tvaru:

$$\frac{a_C^{(x,t)} - a_C^{(II)}}{a_C^{(I)} - a_C^{(II)}} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - erf\left[\frac{x}{2\gamma_C^{(x,t)}\sqrt{D_C^a t}}\right] \right\}$$
(32)

a vztah charakterizující rozložení substitučního prvku j je popsán rovnicí (18) [8, 24].

Při známém rozložení koncentrace $N_j^{(x,t)}$ je možné pomoci vztahu (29) určit průběh aktivitního koeficientu uhlíku $\gamma_C^{(x,t)}$ přes rozhraní svarového spoje. Nahrazením $N_j^{(x,t)}$ v rovnici (18) dostaneme rovnici:

$$\gamma_C^{(x,t)} = \exp\left\langle \varepsilon_C^j \left\{ N_j^{(II)} + \frac{1}{2} \left[N_j^{(I)} - N_j^{(II)} \right] \cdot \left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_j t}}\right) \right] \right\} \right\rangle, \tag{33}$$

zavedením substitucí:

$$\gamma_C^{(I)} = \exp\left(\varepsilon_C^j N_j^{(I)}\right) a \ \gamma_C^{(II)} = \exp\left(\varepsilon_C^j N_j^{(II)}\right),\tag{34}$$

lze rovnici (33) přepsat na jednodušší tvar:

$$\gamma_{C}^{(x,t)} = \gamma_{C}^{(II)} \left\{ \frac{\gamma_{C}^{(I)}}{\gamma_{C}^{(II)}} \right\}^{\frac{1}{2} \left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{jt}}}\right) \right]}.$$
(35)

Z takto získaného rozložení γ_C můžeme vypočítat zkoumané rozložení koncentrace uhlíku. Kombinací a úpravou rovnic (28), (32) a (35) dostaneme distribuci uhlíku ve svarovém spoji jako funkci:

$$N_{C}^{(x,t)} = \frac{\left\{ \gamma_{C}^{(II)} N_{C}^{(II)} + \frac{1}{2} \left[\gamma_{C}^{(I)} N_{C}^{(I)} - \gamma_{C}^{(II)} N_{C}^{(II)} \right] \cdot \left[1 - erf\left(\frac{x}{2\gamma_{C}^{(x,t)} \sqrt{D_{C}^{a}t}} \right) \right] \right\}}{\gamma_{C}^{(x,t)}}.$$
 (36)

Vztahy (18), (32) a (36) nám poskytují základní odhad rozložení koncentrace prvku *j*, aktivity uhlíku a koncentrace uhlíku, založený na známém chemickém složení oceli, termodynamických a difúzních parametrech v libovolném čase t > 0 [8].

3.2.5 Využití modelu kvazistacionární difúze uhlíku

Zavedením substituce:

$$k_{Cj} = \frac{D_C^a}{D_j},\tag{37}$$

lze ve vztazích (18) a (35) nahradit difúzní koeficient D_j . Rozložení přísadového prvku j pak můžeme přepsat do tvaru:

$$\frac{N_{j}^{(x,t)} - N_{j}^{(II)}}{N_{j}^{(I)} - N_{j}^{(II)}} = \frac{1}{2} \left[1 - erf\left(\frac{\sqrt{k_{Cj}}}{2\sqrt{D_{c}^{a}t}}\right) \right]$$
(38)

a stejným způsobem lze upravit rozložení aktivitního koeficientu do tvaru:

$$\gamma_{C}^{(x,t)} = \gamma_{C}^{(II)} \left\{ \frac{\gamma_{C}^{(I)}}{\gamma_{C}^{(II)}} \right\}^{\frac{1}{2} \left[1 - erf\left(\frac{\sqrt{k_{G}}}{2\sqrt{D_{C}^{a}t}}\right) \right]}.$$
(39)

Hodnotu konstanty $\sqrt{k_{Cj}}$ můžeme určit buď přímo z difúzních koeficientů anebo lze pracovat s přibližnou střední hodnotou, která má velikost přibližně 10³ při teplotě 700 °C pro fázi α a hodnotu 3·10² pro fázi γ při teplotě 1000 °C. Tyto hodnoty zapříčiní společně s ostrým koncentračním skokem prvku *j* a úzkým pásmem ztavení také vysoký gradient koncentrace uhlíku na rozhraní [8].

Obr. 3.10 znázorňuje rozložení koncentrace uhlíku a prvku *j* na rozhraní svarového spoje určené pomoci (36) a pro stejné počáteční koncentrace uhlíku na obou stranách spoje. Pro tyto počáteční podmínky jsou charakteristické některé hodnoty $\sqrt{k_{Cj}}$. Nejvyšší a nejnižší koncentrace uhlíku lze prohlásit za kvazirovnovážné a stanovit tak pravou i levou větev koncentrační křivky, jen tehdy, je-li průběh koncentrace prvku *j* přes svarové rozhraní diskontinuální a $\sqrt{k_{Cj}} > 100$ [8].



Obr. 3.10 - Rozložení koncentrace uhlíku a prvku j (Cr) při teplotě 900 °C [8].

Pro popis levé větve $(-x \rightarrow 0)$ za daných podmínek dostaneme ze vztahu (39):

$$\lim_{-x \to 0} \gamma_C^{(x,t)} = \gamma_C^{(I)}.$$
(40)

Zavedením substituce $\sqrt{D_C^{(I)}} = \gamma_C^{(I)} \sqrt{D_C^a}$ do rovnice (36) dostaneme pro popis levé části koncentrační křivky uhlíku rovnici:

$$N_{C}^{(x,t)} = \left\{ \frac{\gamma_{C}^{(II)}}{\gamma_{C}^{(I)}} N_{C}^{(II)} + \frac{1}{2} \left[N_{C}^{(I)} - \frac{\gamma_{C}^{(II)}}{\gamma_{C}^{(I)}} N_{C}^{(II)} \right] \cdot \left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{C}^{(I)}t}}\right) \right] \right\}.$$
 (41)

Analogicky dostaneme pro $x \rightarrow 0$ rovnici pro pravou větev koncentrační křivky uhlíku:

$$N_{C}^{(x,t)} = \left\{ N_{C}^{(II)} + \frac{1}{2} \left[\frac{\gamma_{C}^{(I)}}{\gamma_{C}^{(II)}} N_{C}^{(I)} - N_{C}^{(II)} \right] \cdot \left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{C}^{(II)}t}} \right) \right] \right\}.$$
 (42)

K určení kvazirovnovážné koncentrace na levé straně rozhraní svarového spoje musí pro rovnici (41) platit $-x \rightarrow 0$, poté dostaneme:

$$\lim_{-x \to 0} N_C^{(x,t)} = N_C^{(Iq)} = \frac{1}{2} \left[N_C^{(I)} - N_C^{(II)} \frac{\gamma_C^{(II)}}{\gamma_C^{(I)}} \right]$$
(43)

a při $x \rightarrow 0$ z rovnice (42) dostaneme vztah pro kvazirovnovážnou koncentraci uhlíku na pravé straně rozhraní ve tvaru:

$$\lim_{x \to 0} N_C^{(x,t)} = N_C^{(IIq)} = \frac{1}{2} \left[N_C^{(I)} \frac{\gamma_C^{(I)}}{\gamma_C^{(II)}} - N_C^{(II)} \right].$$
(44)

Rovnice (43) a (44) lze využít i k určení koncentračního skoku u vícesložkových systémů na základě aditivních účinků jednotlivých prvků a příměsí v oceli. Pro tyto případy lze použít rovnici:

$$\gamma_C^{(n)} = \exp\left\{\Sigma \varepsilon_C^j N_j^{(n)}\right\},\tag{45}$$

ve které n = (I, II) a zahrnuje veškeré přítomné prvky v oceli. Dále jsou rovnice (43) a (44) mezními vztahy modelu kvazistacionární difúze, poté tento model přechází na stacionární model. Stacionární model nepředpokládá časovou změnu koncentrace substitučního prvku *j* [8].

Popisem pravé a levé strany koncentrační křivky uhlíku, lze stanovit množství redistribuovaného uhlíku mezi jednotlivými ocelemi svarového spoje. Pro množství uhlíku přerozdělené na levé straně spoje dostaneme:

$$M_{C}^{(I)} = 2 \left[N_{C}^{(I)} - N_{C}^{(Iq)} \right] \sqrt{\frac{D_{C}^{(I)}t}{\pi}}$$
(46)

a pro druhou stranu dostaneme:

$$M_{C}^{(II)} = 2 \left[N_{C}^{(IIq)} - N_{C}^{(II)} \right] \sqrt{\frac{D_{C}^{(II)}t}{\pi}}, \qquad (47)$$

dále platí zákon o zachování hmoty, proto pro množství přerozděleného uhlíku platí $M_C^{(I)} = M_C^{(III)} = M_C^{(I,II)}$. Při dosazení (43) do (46) a obdobně (44) do (47) dostaneme množství redistribuovaného uhlíku popsáno rovnicí:

$$M_{C}^{(I,II)} = \frac{N_{C}^{(I)} \gamma_{C}^{(I)} - N_{C}^{(II)} \gamma_{C}^{(II)}}{\gamma_{C}^{(I)}} \sqrt{\frac{D_{C}^{(I)} t}{\pi}} = \frac{N_{C}^{(I)} \gamma_{C}^{(I)} - N_{C}^{(II)} \gamma_{C}^{(II)}}{\gamma_{C}^{(II)}} \sqrt{\frac{D_{C}^{(II)} t}{\pi}}.$$
(48)

Z tohoto zápisu zároveň vyplývá, že platí poměr:

$$\frac{\gamma_C^{(I)}}{\gamma_C^{(II)}} = \frac{\sqrt{D_C^{(I)}}}{\sqrt{D_C^{(II)}}} \,. \tag{49}$$

Platnost této relace je závislá na splnění podmínky (27) pro $a_C^{(q)}$ na rozhraní spoje. Z průběhu křivky popisující aktivitu uhlíku lze říci, že aktivita na levé straně spoje se rovná aktivitě stejného prvku na pravé straně a je charakterizována rovnicí:

$$\lim_{-x \to 0} a_C^{(x,t)} = \lim_{x \to 0} a_C^{(x,t)} = a_C^{(q)}.$$
(50)

Dosazením limity aktivitních koeficientů (40) pro jednotlivé strany svarového spoje a koncentrace uhlíku z rovnic (43) a (44) do vztahu (50) dostaneme další relaci:

$$\frac{\gamma_C^{(I)}}{\gamma_C^{(II)}} = \frac{N_C^{(IIq)}}{N_C^{(Iq)}}.$$
(51)

která nám umožňuje popis poměru aktivitních koeficientů pomoci kvazirovnovážných koncentrací uhlíku v jednotlivých ocelích na rozhraní svarového spoje [8].

Vztahy (48), (49) až (50) jsou rozhodující při posouzení strukturní stálosti a heterogenity svarových spojů ocelí na základě difúzních a termodynamických dat vícesložkových systémů. Tímto postupem dostaneme stejně jako u řešení pro klasickou termodynamiku, u rozhraní s rozdílnou koncentrací uhlíku pět charakteristických tvarů difúzních křivek (obr. 3.10). Při stejně hodnotě ε_C^j jsou tvary těchto křivek závislé na koncentraci přísadového prvku *j* na obou stranách rozhraní. Dokonale strukturně stálé spoje jsou v případech, ve kterých je při rozdílné koncentraci nulový difúzní tok uhlíku [8].

Komplikace nastávají ve chvíli, kdy neplatí podmínka (27). Řešení tohoto problému může vycházet z rovnic (46) a (47), avšak bylo ukázáno obecnější řešení na základě termodynamiky nevratných procesů. Výsledný vztah je stejný pro všechny případy a je charakterizován rovnicí:

$$a_{C}^{(q)} = \frac{N_{C}^{(I)}\sqrt{D_{C}^{(I)}} + N_{C}^{(II)}\sqrt{D_{C}^{(II)}}}{\frac{\sqrt{D_{C}^{(I)}}}{\gamma_{C}^{(I)}} + \frac{\sqrt{D_{C}^{(II)}}}{\gamma_{C}^{(II)}}}.$$
(52)

Zjednodušení tohoto vztahu se dosáhne zavedením substituce:

$$K_{C}^{(I,II)} = \frac{\gamma_{C}^{(I)}}{\gamma_{C}^{(II)}} \sqrt{\frac{D_{C}^{(II)}}{D_{C}^{(I)}}}.$$
(53)

Takže můžeme vztah (52) přepsat do tvaru:

$$a_C^{(q)} = \frac{a_C^{(I)} + K_C^{(I,II)} a_C^{(II)}}{1 + K_C^{(I,II)}} \,.$$
(54)

Ve kterém lze na základě znalosti termodynamických a difúzních dat předem určit hodnotu konstanty $K_C^{(I,II)}$. Bude-li hodnota $K_C^{(I,II)} = 1$ bude platit rovnice (49) a zároveň bude splněna podmínka (27). Proto u spojů typu α/γ při teplotách do 700 °C, lze v prvním přiblížení použít řešení vyjádřené rovnicí (27), neboť se v těchto případech hodnota $K_C^{(I,II)}$ příliš neliší od jedné. Při stejných podmínkách zároveň platí

$$\frac{\sqrt{D_C^{(I)}}}{\gamma_C^{(I)}} = \frac{\sqrt{D_C^{(II)}}}{\gamma_C^{(II)}} = D_C^a.$$
(55)

Na základě těchto úvah lze prohlásit, že pro strukturně stálé spoje musí platit $a_C^{(I)} \rightarrow a_C^{(II)}$ nebo opačný vztah. Naopak při $a_C^{(I)} / a_C^{(II)} \ge 10^2$ je strukturní stabilita svarového spoje minimální a s dalším poklesem aktivity uhlíku $a_C^{(II)}$ se již výrazně nemění [8].

3.2.6 Efektivní koeficient difúze uhlíku

Při znalosti termodynamických a difúzních dat můžeme využitím modelu kvazistacionární difúze spolehlivě řešit problémy týkající se strukturní stálosti a přerozdělování uhlíku ve svarových spojích s fází γ . Avšak i tento model má v konkrétních případech určitá omezení a tím je znalost rozložení uhlíku a substitučních prvků na rozhraní spoje. Což je u svarů v energetických spojích často náročné nebo nemožné. Proto byl zaveden efektivní koeficient difúze uhlíku D_{Cef} umožňující hodnocení strukturní stálosti svarového spoje jednodušším způsobem [8].

Odvození efektivního koeficientu difúze vychází z druhého Fickova zákona a při dosazení nové proměnné λ_c vyjadřující:

$$\lambda_C = \frac{x}{\sqrt{t}} \,. \tag{56}$$

Pomocí (56) lze převést parciální diferenciální rovnici II. Fickova zákonu na obyčejnou diferenciální rovnici. Pro podmínky t = 0 je koncentrace uhlíku v oceli s vyšší aktivitou rovna $c_C^{(I)\alpha}$ a v těsné blízkosti rozhraní pro čas t > 0 je koncentrace uhlíku $c_C^{(Iq)\alpha}$. Za těchto podmínek dostaneme řešení diferenciální rovnice ve tvaru:

$$D_C = -\frac{1}{2} \frac{d\lambda_C}{dc_C} \int_{c_C^{(l_q)\alpha}}^{c_C^{(l)\alpha}} \lambda_C dc_C .$$
(57)

Po dosazení pomocné proměnné (56) do rovnice (57) dostaneme vyjádření skutečného gradientu koncentrace uhlíku pomoci efektivního gradientu koncentrace:

$$\frac{dc_C}{dx} = \frac{c_C^{(I)\alpha} - c_C^{(Iq)\alpha}}{x},$$
(58)

ze kterého dostaneme rovnici pro efektivní koeficient difúze uhlíku:

$$D_{Cef} = -\frac{1}{2t} \frac{x}{c_C^{(I)\alpha} - c_C^{(Iq)\alpha}} \int_{c_C^{(Iq)\alpha}}^{c_C^{(I)\alpha}} x dc_C , \qquad (59)$$

ve kterém je integrálem vyjádřeno množství oddifundovaného uhlíku z tuhého roztoku oceli s vyšším a_C za čas t a při šířce pásma oduhličení x. Určením hodnoty integrálu a šířky oduhličeného pásma je pro danou teplotu možné určit velikost efektivního koeficientu difúze uhlíku $D_{Cef}[8]$.

Lze použit rozšíření efektivního koeficientu difúze i na svary, ve kterých není známá koncentrace uhlíku v tuhém roztoku α -Fe, ale pouze celková koncentrace uhlíku zahrnující uhlík v tuhém roztoku a uhlík vázaný v karbidech. Pro určení strukturní stálosti svarových spojů během PWHT za teplot vyšších jak A_{C3} musí být definice D_{Cef} rozšířena i na situace, kdy je struktura svařovaných ocelí austenitická. Za těchto podmínek lze D_{Cef} charakterizovat jednoduchým vztahem:

$$\xi = 2\sqrt{D_{Cef}t} , \qquad (60)$$

ve kterém ξ udává šířku CDZ a *t* je čas. Tento případ je znázorněn na obr. 3.11 [8].

Ze vztahu (60) lze vyčíst, že při dostatečně nízké hodnotě efektivního koeficientu difúze uhlíku bude mít svarový spoj vyhovující strukturní stálost. Za dostatečně strukturně stabilní svarový spoj při dané teplotě lze považovat takový, který má hodnotu $D_{Cef} \leq 10^{-10}$ [8].


Obr. 3.11 – Určení D_{Cef} pomoci ξ při tepelném zpracování svarových spojů [8].

3.2.7 Metody pro určení množství redistribuovaného uhlíku

Pro určení množství přerozděleného uhlíku lze použít dvě základní metody kvantitativního odhadu redistribuce tohoto intersticiálního prvku. První z nich je výpočet na základě využití termodynamických a difúzních dat. Druhá metoda je experimentální vyhodnocení na základě metalografické analýzy, hodnocení mikrotvrdosti svarového spoje nebo měřením koncentrace uhlíku přes rozhraní pomoci mikrosondy. Avšak nejúčinnější je kombinace obou uvedených postupů [8].

3.2.8 Výpočet redistribuce uhlíku v heterogenních svarových spojích

Svarové spoje typu ferit/austenit není možné jednoduše popsat jako tomu je u jiných typů svarových spojů (např. austenit/austenit). V těchto případech nemusí být vždy splněna podmínka (27) pro kvazirovnovážnou hodnotu aktivity uhlíku $a_C^{(q)}$ a musí být určena pomoci rovnice (52). Avšak na základě experimentů bylo prokázáno, že pro svarové spoje nelegovaných až středně legovaných feritických ocelí s vysokolegovanými austenitickými ocelemi lze vycházet z předpokladu (27) a množství přerozděleného uhlíku je dáno rovnicí:

$$\overline{M}_{C}^{(1,2)} = \left[c_{C}^{(ES)} \overline{\gamma}_{C}^{(I)} - c_{C}^{(II)} \gamma_{C}^{(II)} \right] \sqrt{\frac{D_{C}^{a} t}{\pi}},$$
(61)

ve které jsou neznámé pouze symboly $c_C^{(ES)} \gamma_C^{(I)}$ označující aktivitu uhlíku feritických ocelí ve stavu před zpracováním, tj. $a_C^{(I)}$. Tato aktivitu uhlíku je vztažena přes koncentraci uhlíku při rovnováze mezi nelegovaným a uhlíkem nasyceným austenitem $c_C^{(ES)}$ s nelegovaným a uhlíkem nasyceným feritem $c_C^{(PQ)}$. $c_C^{(ES)}$ udává extrapolovanou rozpustnost uhlíku v austenitu pro určitou teplotu. Pro rychlý odhad je možné průběh $c_C^{(ES)}$ určit z binárního diagramu Fe-C. Pro přesnější hodnoty rozpustnosti uhlíku v austenitu pro určitou ocel lze použít již stanovených rovnic. Např. pro ocel 12 050 se rozpustnost C v austenitu určí rovnicí:

$$c_C^{(ES)} = 495 \cdot \exp\left(\frac{-6630}{T}\right). \tag{62}$$

Obdobná závislost platí i pro rozpustnost uhlík ve feritu:

$$c_C^{(PQ)} = 2,31 \exp\left(\frac{-4140}{T}\right).$$
 (63)

Pro určení hodnoty aktivitního koeficientu uhlíku $\gamma_C^{(I)}$ pro austenit se využije rovnice:

$$\overline{\gamma}_{C}^{(I)} = \exp\left(\overline{\varpi}_{C}^{Cr} N_{Cr(Ekv)}^{(I)}\right),\tag{64}$$

ve které se využije termodynamického ekvivalentu chrómu v austenitu vyjádřeného v atomových zlomcích $N_{Cr(Ekv)}^{(I)}$ a pokusně stanovené hodnoty efektivního interakčního koeficientu závislého na teplotě $\overline{\varpi}_{C}^{Cr}$. Tato závislost je popsána vztahem:

$$\frac{-Cr}{\varpi}_{C}^{Cr} = 10,64 - \frac{31670}{T}.$$
(65)

Podmínkou platnosti uvedeného postupu stanovení množství přerozděleného uhlíku ve svarovém spoji má význam, platí-li:

$$c_C^{(ES)}\gamma_C^{(I)} \gg c_C^{(II)}\gamma_C^{(II)} \tag{66}$$

a tok uhlíku směřuje z feritické oceli do austenitické oceli [8].

Šířka CEZ austenitické oceli se určí ze vztahu:

$$\xi^{(II)} = 4\gamma_C^{(II)} \sqrt{\frac{D_C^a t}{\pi}} \,. \tag{67}$$

Problémy nastanou při určení CDZ feritické oceli, protože je výsledkem dvou elementárních procesů a to: difúze uhlíku ve feritu a rozpouštění karbidů v CDZ. Odhad šířky této oblasti se provede prostřednictvím rovnice:

$$\xi^{(I)} \approx \xi^{(II)} \frac{c_C^{(ES)} \left(\frac{\gamma_C^{(I)}}{\gamma_C^{(II)}}\right) - a_C^{(II)}}{2(c_C^{(I)} - c_C^{(Iq)})}.$$
(68)

Dojde-li, na rozhraní k rozpuštění veškerých karbidů ve feritu bude se hodnota $c_C^{(Iq)}$ rovnat nule. Zároveň je také $c_C^{(II)} \rightarrow 0$ potom přibližně platí:

$$\xi^{(I)} \approx 2 \frac{c_C^{(ES)} \gamma_C^{(I)}}{c_C^{(I)}} \sqrt{\frac{D_c^a t}{\pi}}.$$
(69)

Pro odhad efektivního koeficientu difúze uhlíku pro daný spoj se využije kombinace rovnic (59) a (68) ve tvaru:

$$D_{Cef} \approx \left(\frac{c_C^{(ES)} \overline{\gamma}_C^{(I)}}{c_C^{(I)}}\right) \frac{2D_C^a}{\pi}.$$
(70)

Kvazirovnovážné koncentrace uhlíku se určí ze vztahů:

$$c_{C}^{(IIq)} = \frac{1}{2} \left(c_{C}^{(ES)} \frac{\bar{\gamma}_{C}^{(I)}}{c_{C}^{(I)}} \right) \frac{2D_{C}^{a}}{\pi},$$
(71)

pro kvazirovnovážnou koncentraci uhlíku v austenitické nauhličované oceli. A pro kvazirovnovážnou koncentraci ve feritu:

$$c_{C}^{(Iq)\alpha} = \frac{1}{2} \left(c_{C}^{(PQ)} + c_{C}^{(II)} \frac{c_{C}^{(PQ)}}{c_{C}^{(ES)}} \cdot \frac{\gamma_{C}^{(II)}}{\gamma_{C}^{(I)}} \right).$$
(72)

Tento uvedený postup je platný pro svarové spoje nelegovaných ocelí a vysokolegovaných austenitických ocelí v intervalu teplot 500 až 700 °C. U svarových spojů nízkolegovaných až střednělegovaných ocelí s vysokolegovanými austenitickými ocelemi je odhad strukturní stability omezen na teploty 550 až 650 °C [8].

4. METODIKA EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI

4.1 EXPERIMENTÁLNÍ SVAROVÝ SPOJ

Základní materiál

Základní materiál byl tvořen uhlíkovou ocelí 22K s chemickým složením uvedeným v tab. 1. Nejbližším ekvivalentem oceli 22K je ocel 20Mn5. Jde tedy o žáropevnou uhlíkovou ocel se zvýšeným obsahem manganu se zaručenou svařitelností všemi způsoby tavného svařování.

	С	Mn	Si	Cr	Ni	Cu
22K	0,23	0,80	0,35	0,15	0,15	0,15

Tab. 4.1 – Chemické složení základního materiálu 22K (hm. %).

Struktura základního materiálu byla hodnocena pomoci světelného mikroskopu Olympus GX-51 s digitální kamerou Nikon DS-FI1. Bylo zjištěno, že struktura je feritickoperlitická s globulární morfologií perlitického cementitu, která vznikla v důsledku tepelného zpracování svarového spoje (obr. 4.1a,b).

Při měření tvrdosti dle Vickerse byla hodnota HV10 základního materiálu oceli 22K stanovena pomoci tvrdoměru LECO LV-700. Hodnoty získané touto metodou se pohybovaly v rozsahu 150 – 170 HV10.

Návar

První vrstva přídavného materiálu byla tvořena návarem elektrodou EA 395/9 s vysokým obsahem niklu, která poskytuje kov s čistě austenitickou strukturou (obr. 4.2). Chemické složení této oceli je uvedeno v tab. 2.

Pro hodnocení struktury a tvrdosti návaru byly použity stejné metody a přístroje jako u základního materiálu. Naměřené hodnoty tvrdosti se pohybovaly v rozmezí 200 – 210 HV10. Šířka návaru 2,6 mm je v celém svarovém spoji prakticky konstantní.

	С	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Ν
EA 395/9	0,11	1,73	0,43	16,0	24,5	5,90	0,14

Tab. 4.2 – Ověřené chemické složení návaru EA 395/9 (hm. %).

Svarový kov

Vlastní svarový kov byl vytvořen pomoci elektrody Böhler FOX SAS 2. Tato elektroda rovněž poskytuje austenitickou strukturu zobrazenou na obr 4.3. Složení svarového kovu bylo ověřeno na optickém emisním spektrometru s doutnavým výbojem SPECTRUMAT GDS-700 a je uvedeno v tab. 4.3.

Tab. 4.3 – Ověřené chemické složení návaru FOX SAS 2 (hm. %).

	С	Mn	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	Co
FOX SAS 2	0,03	1,24	0,47	0,06	10,2	19,2	0,11	0,4	0,03

Postup hodnocení mikrostruktury a tvrdosti je opět shodný se základním materiálem a první vrstvou návaru. Zjištěné hodnoty tvrdosti byly 260 ± 10 HV10.



Obr. 4.1a – Mikrostruktura základního materiálu 22K.



Obr. 4.1b – Detail mikrostruktury základního materiálu 22K.



Obr. 4.2 – Mikrostruktura návaru EA 395/9.



Obr. 4.3 – Mikrostruktura svarového kovu FOX SAS 2.

4. 2 PŘÍPRAVA EXPERIMENTÁLNÍHO SVAROVÉHO SPOJE

Dvouvrstvý svarový spoj byl připraven metodou tavného svařování. Jako první byl na základní materiál 22K nanesen austenitický návar EA 395/9. Výsledný svarový spoj je typu 22K – EA 395/9 – FOX SAS 2 (obr. 4.4). Po zhotovení byl svarový spoj dále žíhán na odstranění pnutí v režimu 640°C/6-12 h, protože při nanášení housenek svarového kovu FOX SAS 2 došlo k výraznému tepelnému ovlivnění struktury celého spoje.



Obr. 4.4 – Heterogenní svarový spoj 22K – EA395/9 – FOX SAS 2 s vyznačenými oblastmi, ve kterých byla hodnocena strukturní stabilita spoje a místa odběru vzorků.

4. 3 METODICKÁ ČÁST EXPERIMENTU

Nejdříve byla provedena metalografická analýza heterogenního svarového spoje a jeho strukturní stability. Pro hodnocení byla vybrána tři místa vyznačená na obr 4.4. Vzorek 1 představuje hlavovou část svarového spoje, vzorek 2 jeho střední část a vzorek 3 byl odebrán u kořene svaru.

Pro vyříznutí vzorků z celého svarového spoje byla použita řezačka Struers Discutom-2 s intenzivním chlazením pomoci chladící emulze (voda + olej). Vyříznutý materiál byl dále zpracován podle zavedených postupů pro přípravu metalografických vzorků. Tyto postupy zahrnovaly broušení za mokra a leštění pomoci diamantových past (3 a 1 µm) na brusce Struers Abramin. K vyvolání struktury svarového spoje bylo využito dvou různých leptadel. Na uhlíkovou ocel 22K byl použit k naleptání struktury 2% Nital a pro austenitické materiály bylo použito leptadlo Marble.

Naleptaná struktura HAZ základního materiálu a naleptané struktury návaru a svarového kovu byly pozorovány a dokumentovány na světelném mikroskopu Olympus GX-51 s digitální kamerou Nikon DS-FI1 při celkovém zvětšení 100x a 500x. Na všech vzorcích byla hodnocena struktura HAZ základního materiálu a rozhraní 22K – EA 395/9. Struktura navařených materiálů byla pozorována pouze na vzorku 2, protože na rozhraní těchto kovů nedocházelo k tak výrazným mikrostrukturním změnám jako na rozhraní 22K – EA 395/9.

Na rastrovacím elektronovém mikroskopu Philips XL 30, který je vybaven energiově disperzním spektrometrem (EDS) EDAX, bylo pozorováno rozhraní feritické/austenitické oceli na vzorcích 2 a 3. Při zobrazení pomoci sekundárních (SE) a zpětně odražených elektronů (BSE) byla dokumentována navařená vrstva na vzorku 2 a také zde bylo určeno orientační chemické složení navařeného materiálu, promísených oblastí a vyprecipitovaných karbidických částic. Na vzorku 3 byla dokumentována struktura oceli 22K využitím obrazu sekundárních elektronů a dále byla provedena orientační analýza chemického složení.

Pro měření koncentračního profilu uhlíku na rozhraní svarového spoje 22K – EA 395/9 u vzorku 2 byla použita tzv. úsečková analýza na vlnově disperzním spektrometru (VDS) s analyzátorem OXFORD. Analýza byla prováděna do vzdálenosti 225 μ m od rozhraní v oceli 22K a do vzdálenosti 275 μ m od rozhraní v austenitickém návaru EA 395/9. Úsečky byly orientovány rovnoběžně s rozhraním svarového spoje v délce 175 μ m. Velikost jednoho kroku byla 5,2 μ m s dobou načítání signálu 100 sekund. Bylo použito urychlovací napětí 15 kV.

Dodané chemické složení jednotlivých materiálů umožnilo výpočet termodynamické aktivity uhlíku na rozhraní svarového spoje pomoci software Thermo-Calc. Ze stejných údajů byly programem SVARY vypočteny velikosti difúzí ovlivněných oblastí a kvazirovnovážné koncentrace uhlíku v CDZ a CEZ.

Pro vyhodnocení vlivu redistribuce uhlíku na změkčení základního materiálu a zpevnění austenitického návaru spojovaných ocelí byla provedena měření tvrdosti a mikrotvrdosti. Nejdříve se měřila tvrdost dle Vickerse HV10 v HAZ základního materiálu a austenitickém návaru u vzorků 2 a 3 na přístroji LECO LV 700. Na všech vzorcích byl přes rozhraní svarového spoje měřen průběh mikrotvrdosti dle Vickerse HV0,05 na poloautomatickém tvrdoměru LECO LM 247 AT kolmo na rozhraní svarového spoje. Rozestup mezi jednotlivými vpichy při měření mikrotvrdosti byl zvolen tak, aby nedošlo k ovlivnění výsledků vlivem deformace materiálu.

5. VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ

5.1 METALOGRAFICKÉ HODNOCENÍ SVAROVÉHO SPOJE 22K – EA395/9 – FOX SAS 2

První metalografické hodnocení vzorků 1 až 3 bylo zaměřeno na celistvost svarového spoje a přítomnost trhlin. Svarový spoj byl pozorován na světelném mikroskopu pří 50x násobném zvětšení. Zároveň byla změřena šířka HAZ v oceli 22K a návaru EA 395/9. Šířka HAZ je 2 – 3 mm a šířka navařené vrstvy s vysokým obsahem niklu je 2,5 – 3 mm. Tyto hodnoty jsou shodné u všech vzorků. V pozorovaných oblastech nebyla zjištěna přítomnost trhlin v HAZ, návaru a svarovém kovu (viz. obr. 4.5).



Obr. 4.5 – Vzorek 2.

V další částí metalografické analýzy se hodnotila struktura HAZ, ve které bylo určeno pět charakteristických oblastí. A to jsou:

- *a)* Oduhličená oblast (CDZ) oblast přiléhající k svarovému rozhraní. Typickým rysem CDZ je čistě feritická struktura.
- b) Hrubozrnná oblast hrubozrnná struktura, která byla způsobena vyhřátím vysoko nad teplotu A_{C3}. Rychlý odvod tepla z místa v okolí svaru může v této oblasti zapříčinit výskyt nežádoucí struktury (např. Widmannstättenovy struktury).
- *c) Oblast normalizace* oblast, kde teplota nepřesáhla 1100 °C, ale byla nad A_{C3} . Vzniká oblast s lokálně homogenní strukturou
- d) Vyžíhaná oblast struktura této zóny se podobá struktuře základního materiálu žíhání na odstranění pnutí. Rozdíl je pouze v tvaru a velikosti perlitických kolonií. Tvoří přechod mezi jemnozrnnou oblastí normalizace a svařováním neovlivněným materiálem s hrubšími zrny. Teploty nepřesáhly A_{C1}.

e) Zkladní materiál – struktura oceli 22K je feriticko-perlitická. Po tepelném zpracování svarového spoje 640 °C/6-12 h, během kterého jsou svarové spoje žíhány k odstranění pnutí způsobených výrobou svarového spoje má cementit globulární morfologii.

5.1.1 Metalografické hodnocení vzorku 1

Část svarového spoje - vzorek 1 byla odebrána z hlavové části spoje (obr. 4.4). HAZ a rozhraní uhlíkové/austenitické oceli byly na vzorku 1 hodnoceny pouze na světelném mikroskopu. Šířka tepelně ovlivněné oblasti na vzorku 1 se pohybovala od 2,7 do 3,15 mm.

Na rozhraní ocelí 22K – EA 395/9 byla pozorována výrazná vrstva vyprecipitovaných karbidických částic (obr. P1.1). Tato vrstva nemá na celém rozhraní vzorku 1 konstantní tloušťku, protože se v určitých oblastech prakticky nevyskytuje (obr. P1.2). Přibližně 80 µm byla největší naměřená šířka této vrstvy ve vzorku 1. Tvar tohoto rozhraní není v mikrometrickém měřítku jednotný. Jeho charakter se mění od rovinného rozhraní (obr. P1.1) přes vlnité rozhraní (obr. P1.2), až po místa s výrazným promísením obou materiálů (obr. P1.4), u kterých mohlo dojít k vyloučení karbidů dále od svarového rozhraní v austenitickém návaru (obr. P1.3).

Ke svarovému rozhraní přiléhá v oceli 22K oduhličená oblast (CDZ). Tato oblast je tvořena převážně feritickou strukturou, až ve větší vzdálenosti od rozhraní se začínají vyskytovat malé kolonie perlitu (obr. P1.5). Šířka CDZ byla určena jako aritmetický průměr 10 měření, tento průměr činí $103 \pm 12.8 \,\mu\text{m}$.

Mezi jednotlivými oblastmi HAZ nebyl pozorován výrazný přechod. Proto CDZ plynule přechází v normalizovanou (obr. P1.5) nebo hrubozrnnou oblast (obr. P1.6). Nebyla pozorována souvislost mezi šířkou pásma, které je tvořeno vyprecipitovanými karbidy v austenitickém návaru a charakterem HAZ přiléhajícím k CDZ v oceli 22K. V případech, kdy struktura z CDZ přecházela přímo v hrubozrnnou oblast chybí normalizovaná struktura.

Oblast normalizace je charakterizována strukturou s nejmenší velikostí zrn v HAZ. Velikost zrn je všech místech srovnatelná viz obr. P1.7 a obr. P1.8, na kterých jsou zachycena dvě odlišná místa. Tato místa nejsou společně propojena a netvoří souvislou oblast v HAZ. Cementit je vyloučen stejně, jako v neovlivněné částí základního materiálu, ve formě zrnitého perlitického cementitu. Perlitické kolonie mají srovnatelnou velikost jako feritická zrna struktury normalizované oblasti.

Hrubozrnná oblast je tvořena strukturou s největší velikostí zrn v celé HAZ svarového spoje. Prakticky v celé této oblasti se vyskytuje proeutektoidní fáze Widmannstättenova feritu (obr. P1.9), která je zapříčiněna hrubým austenitickým zrnem a rychlým odvodem tepla z této části HAZ při ochlazování svarového spoje. Velikost zrn není stejná v celé oblasti. Část struktury, která je blíže k základnímu materiálu, je tvořena zrny o menší velikosti (obr. P1.10). To je způsobeno nižší teplotou vyhřátí, při výrobě heterogenního svaru.

Hrubozrnná oblast přechází plynule do oblasti se strukturou odpovídající struktuře oceli po žíhání na měkko (obr. P1.11). Průběh velikost zrn v této oblasti je opačný než v předchozí oblasti. Ve směru od svarového spoje směrem k základnímu materiálu roste velikost zrn (obr. P1.12), až po velikost srovnatelnou se základním materiálem (obr. P1.13).

Pozorovaná struktura základního materiálu oceli 22K na vzorku 1 je feritickoperlitická. S relativně hrubými zrny v porovnání s celou strukturou HAZ. Morfologie vyloučeného cementitu byla určena jako zrnitý perlit (obr. P1.14).

5.1.2 Metalografické hodnocení vzorku 2

Materiál pro vzorek 2 byl odebrán ze střední části svarového spoje (obr. 4.4). Na tomto vzorku byla hodnocena struktura svarového kovu, návaru a HAZ základního materiálu. K hodnocení byl použit světelný a rastrovací elektronový mikroskop. Šířka HAZ byla na vzorku 2 naměřena v rozsahu 2,7 až 3,18 mm.

Struktura svarového kovu je austenitická s početnými a hrubými karbidickými částicemi, ve kterých se vyskytovaly malé ostrůvky δ -feritu. (obr. P2.1a,b). Při menším zvětšení lze jasně rozlišit jednotlivé svarové housenky svarového kovu Böhler FOX SAS 2.

Rozhraní svarového kovu a návaru EA 395/9 je pomoci metalografického hodnocení jasně rozlišitelné, jak je vidět na obr. 4.3. Struktura navařeného materiálu byla tvořena hrubými protáhlými austenitickými zrny, jejichž nevětší rozměr byl ve směru kolmém na rozhraní základního materiálu 22K a návaru EA 395/9 (obr. 4.2), protože primární směr růstu zrna je shodný se směrem největšího odvodu tepla. Zdokumentovaná struktura svarového kovu a návaru je na všech vzorcích shodná.

Struktura rozhraní materiálu návaru a základního kovu je totožná se vzorkem 1. Velikost karbidických částic, které vyprecipitovaly na straně rozhraní s navařeným matriálem EA 395/9, není konstantní a pohybuje se od nulových hodnot až po 75 µm (obr. P2.2). Zároveň lze na obr. P2.2 pozorovat výrazné promísení obou materiálů na rozhraní svarového spoje feritické/austenitické oceli. Ve shodě se vzorkem 1 byl také výskyt vyprecipitovaných karbidických částic v navařeném materiálu. Navíc vlivem promísení se tato vrstva vyskytuje i v oceli 22K (obr. P2.3).

Na rozhraní základního materiálu a návaru navazuje oduhličená oblast, pro kterou je typická čistě feritická struktura v oblastech přiléhajících těsně k rozhraní. Dále od rozhraní se začíná vyskytovat uhlík vyloučený ve formě cementitu (obr. P2.4). Na základě měření byla určena průměrná hodnota šířky CDZ 111 \pm 22,5 µm.

Při porovnání HAZ jednotlivých vzorků byla na rozdíl od vzorku 1, pozorována po CDZ oblast normalizace v celé HAZ vzorku 2. Velikost struktury v této oblasti je srovnatelná se vzorkem 1 (obr. P2.5), ale dochází k pozorovatelné změně hustoty perlitických kolonií vyloučených ve struktuře. Část normalizované oblasti s nižší hustotou perlitu přechází v hrubozrnnou oblast HAZ (obr. P2.6). V této oblasti (obr. P2.7) nedochází k výrazným změnám při porovnání se strukturou HAZ v hlavové části svarového spoje.

Poslední oblasti HAZ vzorku 2, ve které ještě došlo k pozorovatelné změně morfologie struktury základního materiálu je také oblast vyžíhaná na měkko (obr. P2.8). Přechod mezi oblastí vyžíhanou na měkko a hrubozrnnou oblastí je tvořen plynulou změnou velikosti původních austenitických zrn a vyloučením globulárního perlitu a feritických zrn. Velikost perlitických kolonií v této oblasti na obr. P2.9 má stejnou velikost jako perlitické kolonie v základním materiálu (obr. P2.10).

Hodnocení vzorku 2 pomoci rastrovacího elektronového mikroskopu bylo zaměřeno na tvar vyprecipitovaných karbidických částic v austenitickém návaru EA 395/9 a současně bylo určeno orientační chemické složení karbidů pomoci mikrosondy. Karbidické precipitáty měly jehlicovitý tvar (obr. P2.11) a stejný tvar byl pozorován i v částicích vyloučených v návaru (P2.12).

5.1.3 Metalografické hodnocení vzorku 3

Poslední vzorek byl připraven z kořene svarového spoje (obr. 4.4). Stejně jako u vzorku 2 byl použit světelný a rastrovací elektronový mikroskop, na kterých byla hodnocena

pouze HAZ základního materiálu 22K. Šířka tepelně ovlivněné oblasti v oceli 22K byla naměřena v rozsahu 2,3 až 3,2 mm.

Struktura rozhraní svarového spoje oceli 22K a návaru EA 395/9 má stejné oblasti s promísením obou materiálů (obr. P3.1), místa s proměnnou šířkou CEZ v navařené austenitické oceli (obr. P3.2 a P3.3) a místa, ve kterých dochází ke skokové změně tloušťky vrstvy karbidických precipitátů (obr. P3.4) jako u vzorků 1 a 2. Byla zde naměřena nejširší CEZ v celém heterogenním svarovém spoji o šířce ~120 μ m.

Oduhličená oblast základního materiálu v kořenové části svarového spoje má průměrnou šířku 78 \pm 31,7 μ m. V čistě feritické struktuře CDZ se ve větší vzdálenosti od rozhraní začíná vyskytovat uhlík ve formě perlitického cementitu. Tato oblast většinou plynule přechází v normalizovanou oblast svarového spoje (obr. P3.5), ale byly pozorovány lokality, ve kterých CDZ přechází přímo v hrubozrnnou strukturu (obr. P3.6).

Pozorovaná oblast normalizace (obr. P3.7) byla shodná s oblastmi normalizace, které byly ve vzorcích 1 a 2. Přechod k hrubozrnné struktuře byl charakterizován postupným hrubnutím původních austenitických zrn ve směru poklesu teploty, která vyhřála svar v dané oblasti. Nebyly pozorovány výrazné změny ve velikosti původních austenitických zrn a ve struktuře hrubozrnné oblasti HAZ vzorku 3 (obr. P3.8). Struktura této oblasti byla feriticko-perlitická s nežádoucí Widmannstättenovou strukturou.

Následným zjemňováním velikosti původních austenitických zrn a změnou tvaru vyloučených feritických zrn a perlitických kolonií přechází hrubozrnná oblast v tu část HAZ svarového spoje, která byla vyžíhána na měkko. V této části byla pozorována relativně rovnoměrná struktura (obr. P3.9) v oblasti s vyšší teplotou vyhřátí. V místech, která jsou blíže k základnímu materiálu, dochází k hrubnutí perlitických kolonií (obr. P3.10), které jsou díky tomu srovnatelně velké jako v ZM (obr. P3.11).

Hodnocení vzorku 3 na rastrovacím elektronovém mikroskopu bylo zaměřeno na oduhličenou oblast HAZ základního materiálu 22K. Na obr. P3.12 je zachycena CDZ a jsou zde vyznačeny místa, ze kterých byly odebrány detailní snímky pro porovnání CDZ a redistribucí neovlivněné části HAZ svarového spoje. Na obr. P3.13 lze pozorovat přechod od CDZ k normalizované oblasti HAZ, tento přechod je charakterizován rostoucím množstvím perlitického cementitu. Detailní snímky CDZ (obr. P3.14) a normalizované oblasti (obr. P3.15) jasně ukazují rozdílné množství cementitu v dokumentovaných oblastech HAZ.

5.2 MĚŘENÍ TVRDOSTI A MIKROTVRDOSTI SVAROVÉHO SPOJE 22K – EA395/9 – FOX SAS 2

Hodnocení tvrdosti a mikrotvrdosti na rozhraní svarového spoje je také důležitou součástí při hodnocení strukturní stability heterogenního svarového spoje. Jako první bylo provedeno měření tvrdosti dle Vickerse HV10 pro určení tvrdosti jednotlivých oblastí svarového spoje na vzorku 2 a 3. Vzorek 1 nebyl hodnocen, protože zde nebyla dostatečně velká plocha návaru a svarového kovu pro hodnocení tvrdosti HV10. Měření probíhalo ve směru kolmém na svarové rozhraní uhlíkové/austenitické oceli a ve vzdálenosti ~5 mm od tohoto rozhraní do jednotlivých materiálů svarového spoje 22K – EA395/9 – FOX SAS 2.

Na obr. 4.6, 4.7 a 4.8 je průběh měření tvrdosti dle HV10 po dobu 10 sekund. Měření za takovýchto podmínek není vhodnou metodou pro hodnocení strukturní stability, ale využije se při hodnocení změn struktury ve svarovém spoji. Tvrdost HV10 svarového spoje byla na vzorku 2 měřena dvakrát – řada I a II (viz. obr. 4.5). Ve svarovém kovu se naměřené hodnoty tvrdosti pohybovali od 218 HV10 do 237 HV10. V navařené vrstvě EA 395/9 je pozorována sestupná tendence průběhu tvrdosti od svarového kov (243 HV10) směrem k ZM (207 HV10). V těsné blízkosti rozhraní EA 395/9 – 22K je v obou případech pozorován vzestup tvrdosti nad hodnotu 210 HV10. Tento vzestup je způsoben precipitací karbidických částic na rozhraní v návaru EA 395/9.

V HAZ základního materiálu vzorku 2 dochází k předpokládanému poklesu tvrdosti s rostoucí vzdáleností od rozhraní 22K – EA 395/9. V řadě I (obr. 4.6) a v řadě II (obr. 4.7) bylo pozorovno lokální maximum HAZ, které bylo způsobeno hrubozrnnou strukturou vyskytující se ve struktuře základního materiálu svarového spoje. Tvrdost měřená přímo na rozhraní měla průměrnou hodnotu 203 HV10. U řady I poklesla tvrdost v HAZ ze 194 HV10 na 172 HV10. U řady II byl pokles tvrdosti z 211 HV10 na 177 HV10, ale byl zde výraznější skok způsobený hrubozrnnou strukturou s maximální hodnotou 216 HV10. Tvrdost základního materiálu se pohybovala v rozmezí 156 HV10 až 166 HV10.

Tvrdost HV10 na vzorku 3 byla měřena pouze jednou (obr. 4.8). Průměrná hodnota tvrdosti byla 217 HV10. Průběh tvrdosti navařeného materiálu EA 395/9 nebyl shodný se vzorkem 2. Výrazný vzestup tvrdosti na hodnotu 221 HV10 nebyl těsně před rozhraním, ale ve vzdálenosti 1,1 mm od rozhraní. Tato náhlá změna tvrdosti HV10 nebyla způsobena difúzí uhlíku na rozhraní svarového spoje. Hodnota tvrdosti na rozhraní austenitické/uhlíkové oceli je srovnatelná se vzorkem 2. Pokles tvrdosti v HAZ je bez výrazného skoku, který byl pozorován na vzorku 2. Tvrdost struktury základního materiálu byla určena 170 HV10.



Obr. 4.6 – Průběh tvrdosti HV10 svarového spoje na vzorku 2 řada I.



Obr. 4.7 – Průběh tvrdosti HV10 svarového spoje na vzorku 2 řada II.



Obr. 4.8 – Průběh tvrdosti HV10 svarového spoje na vzorku 3.

Velikost vpichů po zatížení asi 100N (10kp) je mnohem větší, než 150 µm, takže nebylo možné spolehlivě určit šířku všech oblastí svarového spoje. K odstranění tohoto nedostatku bylo provedeno měření mikrotvrdosti při zatížení 0,5 N a době zatěžování 10 s. Při takovýchto podmínkách se šířka vpichu indentoru na rozhraní pohybovala okolo 75 µm.

Na vzorku 1 byla délka úsečky, podél které byla měřena mikrotvrdosti na rozhraní oceli 22K a návaru EA 395/9, 3 mm. Na rozhraní lze jasně pozorovat oblast nauhličení s hodnotou mikrotvrdosti 329 HV0,05. V těsně přiléhající oblasti ke svarovému rozhraní je patrný pokles mikrotvrdosti (190 HV0,05) způsobený oduhličenou, čistě feritickou strukturou. Velikost původních austenitických zrn hrubozrnné struktury bez Widmannstättenova feritu v oceli 22K dále od rozhraní způsobí stejný pokles mikrotvrdosti jako v CDZ.



Obr. 4.9 – Průběh mikrotvrdosti na rozhraní svarového spoje 22K – EA 395/9 na vzorku 1.

Mikrotvrdost na vzorku 2 měřena ve 3 místech – řada I (obr. P2.13), řada II (obr. P2.14) a řada III (obr. P2.15). Na všech řadách vzorku 2 je vidět skokovou změnu mikrotvrdosti na rozhraní austenitické/uhlíkové oceli, která je způsobena přerozdělením uhlíku během svařování. Největší rozdíl byl naměřen na řadě II. Zde byl pokles tvrdosti ze 428 HV0,05 v CEZ na 180 HV0,05 v CDZ.

Na vzorku 3 byly také měřeny 3 řady (obr. P3.16, obr. P3.17 a obr. P3.18), které byly kolmé na svarové rozhraní. Na všech zjištěných průbězích mikrotvrdosti vzorku 3 byly pozorovány výrazné změny hodnot mikrotvrdosti HV0,05 na rozhraní ocelí 22K a EA 395/9, které dokazují, že došlo k pozorovatelným změnám mikrostruktury daného vzorku. Největší rozdíl byl pozorován v řadě III, kdy byl rozdíl mezi jednotlivými oblastmi 321 HV0,05 (tzn., že v CDZ byla mikrotvrdost 166 HV0,05 a v CEZ byla 487 HV0,05).

5.3 EDS ANALÝZA SVAROVÉHO SPOJE 22K – EA 395/9 – FOX SAS 2

Analýzou EDS na rastrovacím elektronovém mikroskopu byl určen obsah substitučních prvků v předem určených místech rozhraní heterogenního svarového spoje. Při analýze EDS byl použit vzorek 2. Byla vybraná tři typická místa, která se vyskytovala na všech vzorcích. Místo A – precipitáty na rozhraní základního materiálu a návaru. Místo B – návar a místo C – výběžky, ve kterých došlo k promísení ZM a návaru.

Naměřené hodnoty koncentrací substitučních prvků z míst A jsou označena na snímcích P2.11, P2.12 a P2.16. Výsledky jednotlivých měření a průměrné hodnoty se směrodatnou odchylkou jsou uvedeny v tab. 4.4. Z výsledků je patrné, že k výrazné změně došlo v koncentraci Cr a Ni, z toho lze usoudit, že karbidické precipitáty jsou na bázi Cr. Koncentrace dalších substitučních prvků naměřených v precipitátech se pohybovali v rozmezí, které bylo určeno obsahem jednotlivých prvků v ZM 22K a návaru EA 395/9.

	Si	Mn	Cr	Ni	Мо	Fe
	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]
P2.11 – A1	0,69	1,48	6,67	8,13	3,12	79,90
P2.11 – A2	0,55	1,62	6,01	8,47	2,91	80,43
P2.12 – A1	0,66	1,26	5,45	7,80	2,32	82,51
P2.12 – A2	0,61	1,62	5,29	8,21	3,30	80,96
P2.16 - A	0,44	1,00	4,48	6,68	1,26	86,13
\overline{X}	0,59	1,40	5,58	7,86	2,58	81,99
_	± 0,09	± 0,24	$\pm 0,73$	± 0,60	± 0,75	± 2,08

Tab. 4.4 – Výsledky EDS analýzy precipitátů (místo A) na rozhraní svarového spoje.

Písmeno B označuje místa vybraná pro analýzu chemického složení navařeného austenitického materiálu EA 395/9 v blízkosti rozhraní spoje austenitické/uhlíkové oceli. Oblasti, které byly hodnoceny, jsou na obr. P2.11, P2.12, P2.16 a jedno měření ve vzdálenosti 500 μ m od rozhraní 22K – EA 395/9. Změřené hodnoty substitučních prvků obsažených v navařeném materiálu EA 395/9 jsou uvedeny v tab. 4.5. Ze snímků a naměřených dat lze pozorovat, že došlo k výraznému poklesu obsahu substitučních prvků v okolí svarového rozhraní v materiálu EA 395/9.

Tab. 4.5 – Výsledky EDS analýzy návaru (místo B) v blízkosti rozhraní svarového spoje.

	Si	Mn	Cr	Ni	Мо	Fe
	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]
P2.11 – B1	0,46	1,43	5,74	9,14	2,73	80,50
P2.11 – B2	0,61	1,48	6,46	10,18	2,98	78,28
P2.12 – B1	0,57	1,43	10,99	17,05	4,62	65,34
P2.12 – B2	0,64	1,37	9,20	15,14	3,44	70,21
P2.16 – B1	0,64	1,38	7,32	11,82	3,08	75,76
P2.16 – B2	0,60	1,35	7,75	12,57	3,09	74,65
В	0,24	1,88	9,39	15,60	3,00	69,90
\overline{X}	0,54	1,47	8,12	13,07	3,28	73,52
	$\pm 0,13$	$\pm 0,20$	± 1,71	$\pm 2,74$	± 0,57	± 4,91

V tabulce 4.6 jsou uvedeny získané hodnoty obsahu substitučních prvků v místech promísení základního materiálu 22K a návaru EA 395/9. Oblasti, kde byla provedena analýza chemického složení, jsou na obr. P2.16 a obr. P2.17. Místa s promísením návaru a ZM měla

rozdílné chemické složení v porovnání s místy A, B, ocelí 22K a návarem EA 395/9. V promísené oblasti, která zasahovala do ZM, nebyl přítomen molybden. Při dalším porovnání obsahu substitučních prvků je v místě B vyšší obsah karbidotvorných prvků, které snižují aktivitu uhlíku a podporují precipitaci karbidů v návaru EA 395/9 a tím i oduhličení ZM.

	5 5	55				1 5
	Si	Mn	Cr	Ni	Мо	Fe
	[hm. %]					
P2.16 - C	0,72	1,22	2,79	3,68	1,88	89,71
P2.17 - C1	0,42	0,92	2,49	3,06	1,07	92,04
P2.17 – C2	0,62	0,94	0,99	1,01	-	96,43
\overline{X}	0,59	1,03	2,09	2,58	1,48	92,73
	± 0.13	± 0.14	± 0.79	± 1.14	± 0.41	± 2.79

Tab. 4.6 – Výsledky EDS analýzy návaru (místo C) v blízkosti rozhraní svarového spoje.

5.4 HODNOCENÍ REDISTRIBUCE UHLÍKU NA ROZHRANÍ SVAROVÉHO SPOJE 22K – EA 395/9 – FOX SAS 2

Koncentrace uhlíku na rozhraní svarového spoje byla určena úsečkovou metodou pomoci VDS analyzátoru. Úsečky, na kterých byl měřen obsah uhlíku, byly rovnoběžné s rozhraním svarového spoje a jejich délka byla 175 µm. Krok mezi úsečkami v blízkosti rozhraní spoje byl 5 µm, dále pak 10 a 20 µm.

Z naměřených údajů na obr. 4.10 lze pozorovat pokles koncentrace uhlíku v základním materiálu 22K z hodnoty uhlíku 0,22 hm. % až na nejnižší změřenou hodnotu 80 ppm a v jednom případě byl obsah uhlíku pod detekčním limitem VDS analyzátoru. Pozorovatelná šířka CDZ se pohybuje v rozsahu 200 µm.

Na druhé straně svarového spoje byl naopak pozorován výrazný nárůst koncentrace uhlíku z původní hodnoty C 0,11 hm. % v austenitickém návaru na 0,752 hm. % C ve vzdálenosti 15 μ m od rozhraní. Výrazná změna v obsahu uhlíku je pozorovatelná do vzdálenosti ~100 μ m od rozhraní. Změny obsahu koncentrace uhlíku přes svarové rozhraní odpovídají pozorovanému průběhu mikrostruktury svarového spoje uhlíkové/austenitické oceli.



Obr. 4.10 – Redistribuce uhlíku ve spoji 22K-EA 395/9 určená VDS analýzou.

Pro porovnání naměřených experimentálních hodnot obsahu uhlíku na svarovém spoji s výpočtem bylo využito programu SVARY. Tento program za daných žíhacích podmínek (640 °C/6-12 h) a při známém obsahu uhlík (22K – 0,22 hm. %; EA 395/9 – 0,11 hm. %) vypočítal rovnovážnou koncentraci uhlíku na rozhraní dvou rozdílných materiálů a také velikost CDZ a CEZ tohoto rozhraní. Obsah uhlíku v CDZ byl stanoven 0,013 hm. % a vypočítaná šířka tohoto pásma byla 200 μ m. Šířka CEZ v návaru EA 395/9 byla 50 μ m s koncentrací C 1,036 hm. %.

5.5 HODNOCENÍ FÁZOVÉHO SLOŽENÍ A TERMODYNAMICKÝCH AKTIVIT UHLÍKU V HETEROGENNÍM SVAROVÉM SPOJI 22K – EA 395/9 – FOX SAS 2.

Pro určení rovnovážného fázového složení základního materiálu 22K, návaru EA 395/9 a svarového kovu Böhler FOX SAS 2 byl použit software Thermo-Calc a databáze STEELFIN. Pomoci stejného softwaru byly určeny a predikovány průběhy termodynamických aktivit uhlíku v jednotlivých materiálech.

Vypočítané rovnovážné fázové složení oceli 22K je na obr. 4.11, tento základní materiál má feriticko-cementitickou strukturu. Při tepelném zpracování 640 °C/6-12 h dochází ke sferoidizaci a hrubnutí perlitického cementitu. Cementit je také podle vypočtené fázové rovnováhy jedinou sekundární fází vyskytující se v ZM při takovýchto teplotách.



Obr. 4.11 – Rovnovážné fázové složení základního materiálu 22K.

Na obr. 4.12 je uvedeno rovnovážné fázové složení návaru EA 395/9. Při teplotě použité pro teplené zpracování po svařování se v návaru vyskytoval austenit, Lavesova fáze karbidy $M_{23}C_6$ a karbonitridy M_2X . S poklesem teploty, se podíly sekundárních fází v návaru nemění. Za teplot nižších jak 400 °C by mělo docházet k výskytu σ -fáze, avšak kinetické podmínky snižují pravděpodobnost vzniku této fáze. S dalším poklesem teploty dojde k malému zvýšení obsahu vyprecipitovaných karbidů $M_{23}C_6$. Může docházet k dodatečné precipitaci karbidu $M_{23}C_6$.

Grafické znázornění rovnovážného složení svarového kovu Böhler FOX SAS 2 je na obr. 4.13. Je vidět, že nejvíce zastoupenou fází ve svarovém kovu byl austenit. Při teplotách okolo 300 °C by v materiálu FOX SAS 2 měla být vyloučena σ -fáze. S rostoucí teplotou, klesá množství σ -fáze, avšak i zde je výskyt σ -fáze z kinetických důvodů nepravděpodobný. Dalšími fázemi vyloučenými v austenitickém svarovém kovu jsou Lavesova fáze, karbidy M₂₃C₆, M₆C a karbonitridy MX.



Obr. 4.12 – Rovnovážné fázové složení návaru EA 395/9.



Obr. 4.13 – Rovnovážné fázové složení svarového kovu FOX SAS 2.

Vypočítaný průběh termodynamických aktivit ZM a návaru (obr. 4.14) nám poskytuje představu o směru difúze uhlíku na rozhraní spoje 22K – EA 395/9. V celém intervalu teplot 300 až 900 °C je aktivita uhlíku v oceli 22K vyšší než aktivita uhlíku v návaru. Z těchto důvodu lze očekávat, že při teplotách žíhání 640 °C bude docházet k difúzi uhlíku ze základního materiálu 22K do vysokolegovaného návaru EA 395/9.

Porovnáním obr. 4.14 a obr. 4.15 lze označit rozhraní návaru a svarového kovu za stabilní, ve kterém nebude docházet k výrazné redistribuci uhlíku přes toto rozhraní. To je způsobeno podobným chemickým složením a podobným průběhem termodynamické aktivity uhlíku mezi těmito materiály.



Obr. 4.14 – Průběh termodynamických aktivit uhlíku základního materiálu 22K a návaru EA 395/9.



Obr. 4.15 – Průběh termodynamické aktivity uhlíku ve svarovém kovu FOX SAS 2.

6. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Již samotné hodnocení metalografické analýzy dává představu o strukturní stabilitě heterogenního svarového spoje 22K – EA 395/9 – FOX SAS 2. Technologie, výroba a tepelné zpracování přímo ovlivňují strukturu a vlastnosti celého spoje uhlíkové/austenitické oceli. Vlivem toho je z každé metody, která byla použita k hodnocení stability, patrný vliv výrobních podmínek na strukturní stálost svarového spoje.

Při hodnocení celistvosti svarového spoje nebyla zjištěna přítomnost trhlin v kritických oblastech, přestože oba materiály mají rozdílnou tepelnou roztažnost. Na celistvost svarového spoje má zásadní vliv volba vhodného PWHT, protože snižuje napětí vznikající během svařování mezi dvěma různorodými ocelemi s rozdílnou tepelnou roztažností. Ve shodě s literaturou [7, 11] lze říct, že z pohledu hodnocení celistvosti svarového spoje byla použitá vhodná kombinace svařovaných materiálů a vhodné podmínky PWHT, které zabránili vzniku svařovacích a žíhacích trhlin popsaných v literatuře [1].

Hodnocení struktury celého svarového spoje se skládalo ze tří částí: analýza svarového kovu, návaru a základního materiálu. Svarový kov byl vytvořen elektrodou Böhler FOX SAS 2, která poskytuje austenitickou strukturu svaru s malým množstvím δ -feritu. Na naleptané struktuře lze pozorovat jednotlivé svarové housenky, jejichž výroba způsobila další tepelné ovlivnění ZM a rozhraní 22K – EA 395/9.

Na rozhraní svarového kovu a návaru nebyly pozorovány výrazné změny mikrostruktury. Toho bylo dosaženo vhodnou volbou použitých materiálů, jejichž chemické složení není tak rozdílné jako na rozhraní 22K – EA 395/9. Tato kombinace materiálů funguje ve shodě s literaturou [15] jako difúzní bariéra zabraňující pohybu uhlíku z materiálu s nejvyšší koncentrací tohoto prvku. Tzn., že na rozhraní základního materiálu a návaru bude docházet k přerozdělování C, ale díky návaru s vysokým obsahem niklu nedojde k jeho další migraci směrem do svarového kovu.

Struktura navařeného materiálu EA 395/9 byla tvořena austenitickými zrny, která jsou zaručena zvýšeným obsahem niklu v tuhém roztoku návaru. Zrna návaru jsou v celé struktuře rovnoměrná, ale blíže k rozhraní se základním materiálem došlo k výraznému usměrnění zrn austenitu ve směru kolmém na rozhraní, to je způsobeno rychlejším odvodem tepla do základního materiálu.

Rozhraní chemicky rozdílných ocelí 22K a EA 395/9 je lemováno nerovnoměrnou vlnitou vrstvou vyprecipitovaných karbidů s četnými místy, ve kterých došlo k promísení. Stechiometrický poměr precipitátů $M_{23}C_6$ byl určen pomoci softwaru Thermo-Calc. EDS analýzou bylo prokázáno, že karbidy obsahují velké množství Cr. Šířka vrstvy precipitátů se pohybuje od několika µm až po maximální hodnotu 120 µm určenou pomoci světelného mikroskopu. Typ i složení precipitátů se shoduje s výsledky práce [15].

Ve struktuře základního materiálu byla pozorována v celém svarovém spoji HAZ o šířce 2 až 3 mm. Oblast přiléhající těsně k rozhraní svarového spoje je charakterizována čistě feritickou strukturou ZM s rostoucím množstvím perlitického cementitu ve větší vzdálenosti od rozhraní uhlíkové/austenitické oceli. Jak je uvedeno v práci [7] výrazný vliv na šířku CDZ mají podmínky PWHT. Při podmínkách tepelného zpracování 640 °C/6-12 h byla pomoci metalografické analýzy určena šířka CDZ v oceli 22K. Šířka této oblasti není podél celého rozhraní konstantní a pohybuje se od 80 do 150 µm.

Tato měření jsou ve shodě s literaturou [7], analýzou VDS během které bylo určena koncentrace uhlíku na tomto rozhraní a výpočtem pomoci programu SVARY. Podle práce [7] by se šířka CDZ měla pohybovat okolo 200 μm. Šířku CDZ 200 μm potvrdil i výpočet

v programu SVARY a určil šířku CEZ 50 µm. Při porovnání s experimentálními daty získanými z metalografické analýzy na světelném a rastrovacím elektronovém mikroskopu (CDZ 80 až 150 µm a CEZ max. 120 µm) a daty z VDS analýzy (CDZ - 200 µm a CEZ – 120 µm) na rozhraní ZM/návar lze tvrdit, že se získaná data shodují. Drobné rozdíly v hodnotách ovlivněných oblastí jsou způsobeny nepřesností při použití jednotlivých metod. Počítačem určenou velikost CEZ lze zahrnout jako správnou z důvodu rozdílné šířky vrstvy karbidických precipitátů. Naopak rozdíly v hodnotách šířek určených při metalografické analýze na světelném mikroskopu a rastrovacím elektronovém mikroskopu jsou způsobeny plynulým přechodem CDZ do dalších částí HAZ oceli 22K, který znemožňuje přesné stanovení velikosti CDZ při vizuálním hodnocení.

Jak bylo uvedeno výše, struktura HAZ přechází od rozhraní, na kterém došlo k promísení oceli 22K a návaru EA 395/9 (popsáno v prácích [7, 11]) do neovlivněného ZM přes několik částí HAZ mezi kterými není výrazná hranice oddělující jednotlivé oblasti. Každá z oblastí má svoji charakteristickou strukturu. Po CDZ se vyskytuje pásmo normalizace, které přechází do hrubozrnné struktury s Widmanstättenovým feritem. S klesající teplotou, která působila v ZM při nanášení návaru a svarového kovu, docházelo ke změně morfologie vyloučeného feritu a perlitického cementitu. Z těchto důvodů dochází ke vzniku struktury odpovídající tepelnému zpracování po žíhání na měkko. S dalším poklesem teploty působící v ZM dochází k hrubnutí perlitických kolonií a k následnému přechodu k neovlivněné struktuře základního materiálu.

Hodnocení mikrotvrdosti svarového spoje 22K – EA 395/9 – FOX SAS 2 se skládalo ze dvou částí, a to měření tvrdosti dle Vickerse (HV10) a měření mikrotvrdosti (HV0,05) přes rozhraní spoje uhlíkové/austenitické oceli. Měření při menším zatížení bylo provedeno z důvodů velké šířky otisku vpichu indentoru.

Z hodnocení tvrdosti byl viditelný průběh změn mikrostruktury ve svarovém spoji 22K – EA 395/9 – FOX SAS 2. Nejvyšší hodnoty tvrdosti byly naměřeny ve svarovém kovu a návaru. Na rozhraní těchto dvou materiálů nebyly pozorovány výraznější změny hodnot HV10. Naopak u rozhraní ZM/návar již bylo pozorováno mírné zvýšení tvrdosti před touto oblastí, které bylo způsobeno precipitací karbidických částic. Přes rozhraní 22K – EA 395/9 dochází k viditelnému poklesu hodnoty HV10, což bylo způsobeno feritickou strukturou u rozhraní v oceli 22K. V další části struktury HAZ bylo pozorováno pokračování poklesu tvrdosti, až na hodnoty odpovídající tepelně neovlivněné oblasti základního materiálu. Výjimku tvořili oblasti s hrubozrnnou strukturou HAZ, které tvořili lokální maxima v této oblasti svarového spoje. Na základě hodnocení tvrdosti HV10 a metalografické analýzy lze vyloučit přítomnost nežádoucích zákalných struktur (např. martenzitu), neboť nebyla zjištěna přítomnost takovýchto struktur a také naměřené hodnoty nepřesáhli maximální hodnotu 350 HV10.

Hodnocení mikrotvrdosti HV0,05 bylo provedeno na rozhraní základního materiálu a návaru. Tato oblast byla vybrána na základě metalografické analýzy, při které byly zjištěny největší změny v mikrostruktuře svarového spoje způsobené redistribucí uhlíku. Vlivem vzniku CDZ v ZM byla v této oblasti naměřena nejnižší hodnota mikrotvrdosti v rozmezí 166 až 218 HV0,05. Na druhé straně rozhraní byly naměřeny nejvyšší hodnoty mikrotvrdosti (303 – 487 HV0,05) způsobené precipitací karbidů v navařené vrstvě EA 395/9. Tento rozdíl v maximální a minimální hodnotě mikrotvrdosti na rozhraní signalizuje, že v těchto místech bude nežádoucí strukturní vrub s rozdílnými vlastnostmi. Rozdíly v mechanických vlastnostech jednotlivých oblastí mohou mít negativní dopad na životnost svarového spoje během jeho provozu.

Analýzou EDS se také prokázalo výrazné promísení ZM a návaru. Bylo tak potvrzeno v souladu s prací [21] že charakter rozhraní není rovinný, ale vlnitý. Bylo také zjištěno, že

dochází k změnám lokálního chemického složení na rozhraní a v blízkosti rozhraní ZM/návar. To bylo způsobeno natavením a promísením obou materiálů při nanášení návaru EA 395/9 na základní materiál 22K. Analýzou EDS byl zjištěn obsah substitučních prvků, při určování obsahu uhlíku na rozhraní svarového spoje byly zjištěny maximální a minimální hodnoty koncentrace C. Nejvyšší naměřená koncentrace uhlíku měla v CEZ hodnotu 0,752 hm. % a nejnižší koncentrace v CDZ 0,110 hm. %. Rozdíl 0,642 hm. % je důkazem že došlo k přerozdělení uhlíku vlivem difúze při výrobě a tepelném zpracování svarového spoje. Při porovnání experimentálních údajů s vypočítanými hodnotami koncentrace C v programu SVARY (CDZ – 0,013 a CEZ – 1,036) je vidět rozdíl v hodnotách C. Příčinou této neshody je omezení počítačového modelu, který počítá s ideálními podmínkami během svařování a následného PWHT.

Jak bylo uvedeno software Thermo-Calc byl využit k určení rovnovážného fázového složení jednotlivých materiálů a určení průběhu termodynamických aktivit uhlíku. Typ fází v rovnovážném stavu oceli 22K se shoduje s fázemi, které byly pozorovány v základním materiálu svarového spoje. Z rovnovážného fázového složení návaru EA 395/9 byl určen typ karbidů, které tvořili nerovnoměrnou vrstvu přiléhající k rozhraní svarového spoje 22K-EA 395/9. Přítomnost karbonitridů M₂X a Lavesovy fáze nebyla potvrzena., ale ani vyloučena, protože při hodnocení struktury navařeného materiálu byla věnována největší pozornost rozhraní uhlíkové/austenitické oceli. Fázové složení svarového kovu FOX SAS 2 je kvantitativně shodné s rovnovážným fázovým složením návaru EA 395/9.

Z namodelovaných průběhů mikrostruktury je patrné že spoj materiálů FOX SAS 2 a EA 395/9 bude strukturně stálý, protože průběh termodynamické aktivity uhlíku v daném intervalu teplot je prakticky totožný. Naopak spoj základního materiálu 22K a návaru EA 395/9 strukturně stabilní není, toto tvrzení je podpořeno vypočítanými průběhy termodynamických aktivit uhlíku v jednotlivých materiálech. Přestože při zvyšování žíhací teploty dochází ke snižování rozdílu mezi hodnotami termodynamických aktivit, stále zůstává dostatečně velký gradient mezi aktivitami uhlíku, který způsobí difúzi tohoto prvku z oceli s vyšší aktivitou C (22K) do oceli s nižší hodnotou aktivity uhlíku v tuhém roztoku (EA 395/9).

Z celkového hodnocení heterogenního svarového spoje 22K – EA 395/9 – FOX SAS 2 lze tvrdit, že svar bude strukturně nestabilní za teplot, při kterých ještě dochází k difúzi uhlíku. Těchto teplot bylo dosaženo díky PWHT, které bylo použito k odstranění vnitřních pnutí vznikajících během výroby svarového spoje. Při 640 °C/6-12h byly splněny podmínky pro difúzi uhlíku, která způsobuje strukturní nestabilitu svarového spoje uhlíkové/austenitické oceli. Dalším faktorem ovlivňujícím redistribuci uhlíku je rozdílné chemické složení, které zapříčiní rozdílnou termodynamickou aktivitu uhlíku, která je hnací silou difúze (popsáno v literatuře [8,24]). K minimalizaci redistribuce uhlíku dále od základního materiálu byl použit austenitický návar s vysokým obsahem niklu. Neobvyklý průběh HAZ byl způsoben trojitým vyhřátím struktury ZM (nanášení návaru, výroba svarových housenek a PWHT). Protože se nelze vyhnout výrobě a použití heterogenních svarových spojů uhlíkové a austenitické oceli v energetických zařízeních, je důležitá vhodná kombinace zvolených materiálů a dalšího tepelného zpracování celého svarového spoje, které zmírní vliv difúze uhlíku.

7. ZÁVĚRY

Ze svarového spoje 22K – EA 395/9 – FOX SAS 2 vyrobeného metodou tavného svařování byly vypreparovány tři vzorky k hodnocení strukturní stability svarového spoje uhlíkové/austenitické oceli. Jednotlivé materiály měly rozdílné chemické složení.

Struktura svarového kovu a návaru byla austenitická. V materiálu FOX SAS 2 byly pozorovány oblasti s δ-feritem. Návar byl čistě austenitický, pozorovatelné změny tohoto materiálu byly na rozhraní spoje se základním materiálem, kde došlo k hrubnutí austenitické struktury a precipitací karbidů vlivem difúze uhlíku přes rozhraní 22K – EA 395/9. Zkoumaná struktura HAZ neměla očekávaný průběh změn typických pro strukturu po svařování. To bylo zapříčiněno postupem výroby tohoto spoje, která se skládala ze dvou etap. V první etapě byl vyroben návar EA 395/9 na ZM, který způsobil první a v celé délce rovnoměrné ovlivnění struktury HAZ. V druhé části výroby svarového spoje byly naneseny jednotlivé housenky svarového kovu FOX SAS 2, které způsobily heterogenní průběh HAZ v oceli 22K s feritickou strukturou v základním stavu.

Analýza chemického složení potvrdila, že došlo k promísení základního materiál s materiálem návaru a také bylo potvrzeno, že došlo k redistribuci uhlíku přes rozhraní svarového spoje. Směr difúze uhlíku byl z uhlíkové nízkolegované oceli do austenitického vysokolegovaného návaru.

Hodnocení výsledků tvrdosti neprokázalo přítomnost nežádoucích struktur, protože naměřené hodnoty nepřesáhly 350 HV. Průběh tvrdosti i mikrotvrdosti ve svarovém spoji odpovídal pozorovaným strukturám.

Výpočet pomoci programu SVARY potvrdil strukturní nestabilitu svarového spoje. Získané hodnoty velikostí CDZ a CEZ se shodovaly s experimentálními daty. Výsledky koncentrace uhlíku v CDZ souhlasily s naměřenými daty, ale koncentrace uhlíku v CEZ byla o něco vyšší, to bylo způsobeno počítačovým programem, který pracuje s ideálními podmínkami.

Fázové složení, které bylo namodelováno pomoci počítačového softwaru, se shodovalo s pozorovanými fázemi v jednotlivých materiálech svarového spoje. Výjimku tvořila σ -fáze v materiálech EA 395/9 a FOX SAS 2, která zde nebyla pozorována z kinetických důvodů. Vypočítaný průběh termodynamické aktivity uhlíku v intervalu 300 - 900 °C potvrdil strukturní stálost na rozhraní návaru a svarového kovu, protože nebyl výrazný rozdíl mezi aktivitami austenitických materiálů. Zároveň byla potvrzena strukturní nestabilita heterogenního svarového spoje 22K – EA 395/9. Rozdíl v aktivitě uhlíku v základním materiálu a návaru způsobil přerozdělení uhlíku na tomto rozhraní. Rozdíl s rostoucí teplotou klesal, ale stalé dosahoval vysokých hodnot, které zapříčiňovaly redistribuci uhlíku v celém intervalu teplot.

Na základě pozorovaných a získaných dat byla potvrzena strukturní nestabilita heterogenního svarového spoje. Nestabilita byla zapříčiněna rozdílným chemickým složením základního materiálu 22K a návaru EA 395/9 a také podmínkami svařování a PWHT. Podmínky PWHT byly vzhledem k rozdílům v aktivitě uhlíku zvoleny vhodně. Použití heterogenních svarů uhlíkových a austenitických ocelí je limitováno provozními podmínkami, protože rozhraní rozdílných ocelí tvoří výrazný mikrostrukturní vrub, který může zapříčinit selhání svarového spoje. Pro určení vhodného nasazení heterogenních svarů v energetickém průmyslu je vhodné doplnit analýzu strukturní stability hodnocením mechanických a fyzikálních vlastností.

8. PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A_{Cl}	Teplota eutektoidní přeměny	[°C]
A_{C3}	Teplota transformace austenitu na ferit	[°C]
a_j	Termodynamická aktivita prvku j vztažená ke zředěnému roztok	u [-]
BSE	Zpětně odražené elektrony (Back Scatter Electrons)	
CDZ	Oblast oduhličení (Carbon Depleted Zone)	
CEZ	Oblast nauhličení (Carbon Enriched Zone)	
CGHAZ	Hrubozrnná oblast (Coarse Grained Heat Affected Zone)	
C_j	Molární koncentrace složky <i>j</i>	$[mol \cdot m^{-3}]$
Cr _{eq}	Chrómový ekvivalent	[%]
D_{jef}	Efektivní koeficient difúze prvku j	$[cm^2 \cdot m^{-1}]$
DICTRA	simulační program (DIffusion Controled TRAnsformation)	
D_{j}	Difúzní koeficient prvku j	$[cm^{2} \cdot s^{-1}]$
D_j^a	Difúzní koeficient prvku j vztažený ke zředěnému roztoku	$[cm^{2} \cdot s^{-1}]$
EDS	Energiově disperzní spektroskopie	
FGHAZ	Oblast normalizace (Fine Grained Heat Affected Zone)	
HAZ	Tepelně ovlivněná oblast (Heat Affected Zone)	
ICHAZ	Interkritická oblast (Intercritical Coarsed Heat Affected Zone)	
J_j	Difúzní tok prvku	$[mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}]$
k_{ij},k^2	Poměr difúzního koeficientu prvků <i>i</i> a <i>j</i>	[-]
M_j	Množství prvku j protékající rozhraním svarového spoje za čas t	$[mol m^{-2}]$
Ni _{eq}	Niklový ekvivalent	[%]
N_j	Molární (atomový) zlomek prvku <i>j</i>	[-]
PWHT	Tepelné zpracování po svařování (Post Weld Heat Treatment)	
R	Univerzální plynová konstanta	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
SE	Sekundární elektrony (Secondary Electrons)	
SCHAZ	Oblast vyžíhaná na měkko (Spheroidal Coarsed Heat Affected Z	one)
V	Molární (atomový) objem	$[m^3 \cdot mol^{-1}]$
VDS	Vlnově disperzní spektroskopie	
V _{ij}	Rychlost výměny atomů prvků <i>i</i> a <u>j</u> mezi rovinami	[-]
t	Čas	[s]
Т	Teplota	[°C]
WM	Svarový kov (Weld Metal)	
x	Délková souřadnice	[m]

ZM	Základní materiál	
α	Ferit	
γ	Austenit	
γj	Aktivitní koeficient složky j	[-]
ΔG_{j}^{E}	Dodatková volná entalpie prvku j	$[J \cdot mol^{-1}]$
ΔH_j	Aktivační entalpie prvku j	$[J \cdot mol^{-1}]$
ΔH_{j}^{E}	Dodatková entalpie prvku j	$[J \cdot mol^{-1}]$
ΔS_{j}^{E}	Dodatková entropie prvku j	$[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$
${\cal E}^i_j$	Interakční koeficient prvku j	[-]
${\pmb \eta}^i_{j}$	Entalpický interakční parametr prvku j	$[J \cdot mol^{-1}]$
ξ	Velikost oduhličení svarového spoje	[m]
σ^{i}_{j}	Entropický interakční parametr prvku j	$[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$
$\overline{\omega^i_j}$	Efektivní interakční koeficient závislý na T	[-]

9. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] HRIVŇÁK, I. *Zváranie a zvariteľnosť materiálov*. 1. vyd. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2009. 486 s. ISBN 978-80-227-3167-6
- FORET, R., JAN, V., ZLÁMAL, B., SOPOUŠEK, J., SVOBODA, M. Simulace strukturní stability svarových spojů žárupevných ocelí. *Metal* [online]. 2005, 8 s. [cit. 2012-05-04]. Dostupné z: http://www.metal2012.com/files/proceedings/metal_05/papers/79.pdf
- [3] ZLÁMAL, B. *Strukturní stabilita heterogenních svarových spojů žáropevných ocelí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2007. 97s. Vedoucí disertační práce: prof. Ing. Rudolf Foret, CSc.
- [4] TOUŠOVÁ, D., KUBOŇ, Z., VODÁREK, V. *Žáropevné* vlastnosti a mikrostruktura heterogenních svarových spojů P91/923. *Metal* [online]. 2005, 9 s. [cit. 2012-05-04]. Dostupné z: www.metal2012.com/files/proceedings/metal_05/papers/148.pdf
- [5] SONDEL, M., SCHWARZ, D., KOUKAL, J. Mikrostrukturní parametry kombinovaného svarového spoje po dlouhodobé vysokoteplotní expozici. *Promatten* [online]. 2011, 11 s. [cit. 2012-05-04]. Dostupné z: http://www.allforpower.cz/UserFiles/files/2011/6%20Sondel.pdf
- [6] FORET, R., ZLÁMAL, B., SOPOUŠEK, J., Structural stability of dissimilar weld between two Cr-Mo-V steels. *Welding Journal* [online]. 2006, s. 211-217 [cit. 2012-05-05]. Dostupné z: http://www.aws.org/wj/supplement/wj1006-211.pdf
- [7] LI, G.F., CHARLES, E.A., CONGLETON, J., Effect of post weld heat treatment on stress corrosion cracking of a low alloy steel to stainless steel transition weld. *Corrosion Science* [online]. 43. vyd. 2000, s. 1963-1983 [cit. 2012-05-05]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X00001827
- [8] PILOUS, V., STRÁNSKÝ, K. Strukturní stálost návarů a svarových spojů v energetickém strojírenství. 1. vyd. Prah: Academia, 1989. 208 s. ISBN 80-200-0007-0
- [9] HODIS, Z., ZLÁMAL, B., SOPOUŠEK, J. Simulace redistribuce uhlíku v heterogenním svarovém spoji P91/27NiCrMoV15-6. *Metal* [online]. 2007, 5 s. [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.metal2012.com/files/proceedings/metal_07/Lists/Papers/044.pdf
- [10] SIREESHA, M., SHAJU, K.A., SHANKAR, V., SUNDARESAN, S. A comparative evaluation of welding consumables for dissimilar welds between 316LN austenitic stainless steel and Alloy 800. *Journal of Nuclear Materials* [online]. 2000, Vol. 279, s. 65-76 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311599002755

- PAN, C., ZHANG, Z. Morphologies of the transition region in dissimilar austenitic-ferritic welds. *Materials Characterization* [online]. 1996, Vol. 36, No. 1, s. 5-10 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/1044580395002499
- [12] ŠOHAJ, P. *Strukturní stabilita žáropevných ocelí a jejich svarů*.Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009, 41 s. Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Rudolf Foret, CSc.
- [13] NĚMĚČEK, S., Zpracování materiálů laserem. MM Průmyslové Spektrum [online]. 2011, Vol. 4, s. 32 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.mmspektrum.com/clanek/zpracovani-materialu-laserem-1-dilsvarovani.html
- [14] VISHNIAKAS, I. The structure of welded austenitic and non-austenitic steel joints. *Materials Science (Medžiagotyra)* [online]. 2003, Vol. 9, No. 2, s. 174-177 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://internet.ktu.lt/lt/mokslas/zurnalai/medz/pdf/medz0_73/04%20Visniako%20str.% 20(174-177).pdf
- [15] RUŠČÁK, M., KEILOVÁ, E., KOČÍK. J., BURDA, J., CHVÁTAL, P. Structural aspects of the environmentally assisted cracking of WWER 440 dissimilar weld joints. *International Jouranl of Pressure Vessels and Piping* [online]. 1996, Vol. 68, s. 23-37 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0308016195000356
- [16] DVOŘÁČEK, O. Modelování fázového složení žárupevných ocelí a jejich spojů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 77 s. Vedoucí diplomové práce: Ing. Vít Jan, Ph.D.
- [17] HODIS, Z. Difúze uhlíku a dusíku ve svarových spojích žárupevných feritických ocelí. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 88 s. Vedoucí disertační práce: doc. RNDr. Jiří Sopoušek, CSc.
- [18] SRIVASTAVA, B.K., TEWARI, S.P., PRAKASH, J. A review on effect of preheating and/or post weld heat treatment (PWHT) on mechanical behaviour of ferrous metals. *International Journal of Engineering Science and Technology* [online]. 2010, Vol. 2, s. 625-631 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359028604000804
- [19] PILOUS, V., LÖBL, K., STRÁNSKÝ, K. *Návary a svarové spoje konstrukčních ocelí*. Plzeň: Vodní stavby Praha a.s., 1983, 541 s. ISBN
- [20] ŠOHAJ, P. Evaluation of microstructural stability of dissimila weld joints.*Materiálové Inženýrstvo* [online]. 2011, Vol. 18, s. 129-133 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.ojs.mateng.sk/index.php/Mateng/article/view/22
- [21] UL-HAMID, A., TAWANCY, H.M., ABBAS, N.M. Failure of weld joints between carbon steel pipe and 304 stainless steel elbows. *Engineering Failure Analysis* [online]. 2005, Vol. 12, No. 2, s. 181-191 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350630704000858

- [22] VODÁREK, V., STŘÍLKOVÁ, L., KUBOŇ, Z. Creep behaviour and microstructure of a heterogeneous P23/P91 weld. *Metal* [online]. 2009, 7 s. [cit. 2012-05-06]. Dostupné
 kttp://www.metal2012.com/files/proceedings/metal_09/Lists/Papers/051.pdf
- [23] ČERMÁK, J., KRÁL, L. Low-temperature diffusion of carbon in iron measured by SIMS technique. *Metal* [online]. 2010, 6 s. [cit 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.metal2012.com/files/proceedings/metal_10/lists/papers/183.pdf
- [24] STRÁNSKÝ, K. Termodynamika kvazistacionární difúze uhlíku v ocelích a její aplikace.1. vyd. Praha: Academia, 1977, 146 s.
- [25] SCHMIDOVÁ, E., BENEŠ, L., STRÁNSKÝ, K. Analýza přerozdělení uhlíku strukturně heterogenního svarového spoje po tepelené expozici. *Scientific Pápera of the University of Pardubice* [online]. 2000, s. 75-85 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://dspace.upce.cz/bitstream/10195/32096/1/CL185.pdf
- [28] KRÁL, L., MILLION, B., ČERMÁK, J. Difúze C a Mn ve svarovém spoji Fe-0,3C/Fe-0,3C-15Mn. *Metal* [online]. 2005, 7 s. [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.metal2012.com/files/proceedings/metal_05/papers/33.pdf
- [29] KRÁL, L., ZLÁMAL, B., MILLION, B. Přerozdělování uhlíku a manganu ve svarových spojích manganových ocelí. *Metal* [online]. 2007, 6 s. [cit. 2012-05-06]. Dostupné
 kttp://www.metal2012.com/files/proceedings/metal_07/Lists/Papers/126.pdf
- [30] STRÁNSKÝ, K., MILLION, B., FORET, R., MICHALIČKA, P., REK, A. Redistribuce hliníku a uhlíku ve svarech ocelí v intervalu 500 – 1100 °C. *Metal* [online]. 2002, 8 s. [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.metal2012.com/files/proceedings/metal_02/papers/38.pdf
- [31] DOBROVSKÝ, Ľ., ŘEHÁČKOVÁ, L., DOBROVSKÁ, J., STRÁNSKÝ, K., DOBROVSKÁ, V. Prediction of carbon distribution in welded joints of steels. *Acta Metallurgica Slovaca* [online]. 2005, Vol. 11, No. 3, s. 259-265 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.ams.tuke.sk/index.php?mi=06&sm=-1&nm=0&lng=sk&SRCH=1
- [32] ŘEHÁČKOVÁ, L., MILLION, B., DOBROVSKÁ, J., STRÁNSKÝ, K. Příspěvek k termodynamickým a difúzním interakčním koeficientům a jejich vzájemnému vztahu. *Metal* [online]. 2001, 5 s. [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.metal2011.com/data/metal2001/sbornik/papers/34.pdf

10. PŘÍLOHY

Vzorek 1



Obr. P1.1 - Rozhraní uhlíkové/austenitické oceli s karbidickými precipitáty.



Obr. P1.2 - Rozhraní uhlíkové/austenitické oceli s minimální vrstvou přerozděleného uhlíku.



Obr. P1.3 – Vrstva karbidů vyloučená dále od rozhraní svarového spoje 22K-EA 395/9.



Obr. P1.4 – Oblast s výrazným promísením základního materiálu a návaru.



Obr. P1.5 – oduhličená oblast v oceli 22K.



Obr. P1.6 – CDZ a hrubozrnná oblast ve struktuře oceli 22K.



Obr. P1.7 – Oblast normalizace v HAZ.



Obr. P1.8 – Oblast normalizace v HAZ.



Obr. P1.9 – Hrubozrnná oblast HAZ s Widmannstättenovým feritem.



Obr. P1.10 – Změna velikosti zrn v hrubozrnné oblasti HAZ.



Obr. P1.11 – Přechod hrubozrnné struktury HAZ v oblast se strukturou oceli odpovídající žíhání na měkko.



Obr. P1.12 – Změna velikosti zrna v oblasti vyžíhané na měkko (ve směru ZM – rozhraní).



Obr. P1.13 – Oblast vžíhaná na měkko s velikostí zrn srovnatelná se základním materiálem.



Obr. P1.14 – Struktura základního materiálu oceli 22K.




Obr. P2.1a – Struktura svarového kovu FOX SAS 2.



Obr. P2.1b – Struktura svarového kovu FOX SAS 2 (detail).



Obr. P2.2 – Rozhraní ZM a návaru s náhlou změnou velikosti vrstvy s karbidickými částicemi.



Obr. P2.3 – Promísení ZM a návaru na rozhraní svarového spoje.



Obr. P2.4 – CDZ vzorku 2.



Obr. P2.5 – Oblast normalizace v HAZ oceli 22K.



Obr. P2.6 – Přechod mezi normalizovanou a hrubozrnnou oblastí HAZ.



Obr. P2.7 – Hrubozrnná oblast HAZ.



Obr. P2.8 – Oblast vyžíhaná na měkko.



Obr. P2.10 – Základní materiál vzorku 2.



Obr. P2.11 – Morfologie karbidických částic na rozhraní ocelí 22K-EA 395/9.



Obr. P2.12 – Karbidické precipitáty v návaru EA 395/9.



Obr. P2.13 – Průběh mikrotvrdosti na rozhraní 22K-EA 395/9 vzorek 2 řada I.



Obr. P2.14 – Průběh mikrotvrdosti na rozhraní 22K-EA 395/9 vzorek 2 řada II. - 67 -



Obr. P2.15 – Průběh mikrotvrdosti na rozhraní 22K-EA 395/9 vzorek 2 řada III.



Obr. P2.16 – Svarové rozhraní ZM a návaru při EDS analýze.



Obr. P2.17 – Promísení ZM a návaru vybraný pro hodnocení chemického složení při EDS analýze.

Vzorek 3



Obr. P3.1 – Promísení ZM a návaru.



Obr. P3.2 – Minimální šířka uhlíkové vrstvy na rozhraní 22K-EA 395/9.



Obr. P3.3 – Oblast s největší šířkou CEZ.



Obr. P3.4 – Skoková změna šířky nauhličené vrstvy v návaru EA 395/9.



Obr. P3.5 – Oduhličená oblast oceli 22K přecházející v oblast normalizace struktury spoje.



Obr. P3.6 – CDZ přecházející v hrubozrnnou oblast HAZ.



Obr. P3.7 – Oblast HAZ s normalizovanou strukturou oceli 22K.



Obr. P3.8 – Hrubozrnná oblast HAZ kořenové části svarového spoje.



Obr. P3.9 – Oblast HAZ vyžíhaná na měkko.



Obr. P3.10 – Struktura vyžíhaná na měkko s velikostí původního austenitického zrna srovnatelnou se ZM.



Obr. P3.11 – Struktura základního materiálu kořenové části svarového spoje.



Obr. P3.12 – Oduhličená část základního materiálu 22K.



Obr. P3.13 – Přechod mezi CDZ a oblastí normalizace v HAZ.



Obr. P3.14 – Detail mikrostruktury CDZ. - 73 -



Obr. P3.15 - Detail mikrostruktury normalizované oblasti HAZ.



Obr. P3.16 – Průběh mikrotvrdosti na rozhraní 22K-EA 395/9 vzorek 3 řada I.



Obr. P3.17 – Průběh mikrotvrdosti na rozhraní 22K-EA 395/9 vzorek 3 řada II.



Obr. P3.18 – Průběh mikrotvrdosti na rozhraní 22K-EA 395/9 vzorek 3 řada III.