



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

NOVÉ KOMPOZICE POKROČILÝCH OXIDICKY ZPEVNĚNÝCH OCELÍ NA BÁZI PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMIN

NEW COMPOSITIONS OF ADVANCED OXIDE DISPERSION STEELS BASED ON RARE EARTH ELEMENTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Filip Pech

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Hynek Hadraba, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

| | |
|-------------------|---------------------------------------|
| Ústav: | Ústav materiálových věd a inženýrství |
| Student: | Bc. Filip Pech |
| Studijní program: | Aplikované vědy v inženýrství |
| Studijní obor: | Materiálové inženýrství |
| Vedoucí práce: | Ing. Hynek Hadraba, Ph.D. |
| Akademický rok: | 2016/17 |

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

Nové kompozice pokročilých oxidicky zpevněných ocelí na bázi prvků vzácných zemin

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Oceli zpevněné disperzí oxidických částic (tzv. ODS oceli) obsahují malé množství (typicky 0,25 obj. %) teplotně stabilních částic, nejčastěji oxidu Y_2O_3 . ODS oceli se vyrábějí vysokoenergetickým mletím z atomárních, nebo legovaných prášků. V průběhu mletí projdou částice sérií procesů mechanického svařování a následného rozrušení takto vzniklých spojů, čímž dojde k jejich mechanickému legování. Vzniklý kompozitní prášek je poté zhutněn, nejčastěji protlačováním za tepla. Takto připravený materiál je charakteristický vysokou pevností za pokojové i zvýšené teploty způsobenou vysokou hustotou dislokací, jejichž pohyb je omezen. Oxidické částice se vyskytují ve struktuře ODS oceli buď ve formě nestechiometrických nanoklastrů atomů $Y-Ti-O$, nebo ve formě stechiometrických $Y_2Ti_2O_7$ částic.

Cíle diplomové práce:

Navrhovaná práce bude zaměřena na přípravu nových typů ODS ocelí založených na zpevnění vysokoteplotně stabilními oxidy ostatních prvků vzácných zemin (vedle konvenčně používaného yttria). Oceli budou připraveny metodou mechanického legování v tuhém stavu. Připravená prášková slitina bude zhutněna vysokoteplotním lisováním a válcováním. Budou studovány základní mechanické vlastnosti a lomové chování připravených ODS ocelí.

Seznam doporučené literatury:

FISHER, J. J.: Dispersion strengthened ferritic alloy for use in liquid-metal fast breeder reactors (LMFBRs). US Patent 4,075,010 (1978).

SAKASEGAWA, H., L. CHAFFRON, F. LEGENDRE, L. BOULANGER, T. COZZIKA, M. BROCCQ, Y. DE CARLAN: Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy. Journal of Nuclear Materials 384 (2009) 115.

HADRABA, H., B. KAZIMIERZAK, L. STRATIL, I. DLOUHÝ: Microstructure and impact properties of ferritic ODS ODM401 (14%Cr-ODS of MA957 type). Journal of Nuclear Materials 417 (2011) 241-244.

HADRABA, H., B. FOURNIER, L. STRATIL, J. MALAPLATE, A. L. ROUFFIÉ, P. WIDENT, L. ZIOLEK, J. L. BÉCHADE: Influence of microstructure on impact properties of 9–18%Cr ODS steels for fusion/fission applications. Journal of Nuclear Materials 411 (2011) 112-118.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

ABSTRAKT

Hlavním cílem této práce je příprava tří tříd ocelí lišících se obsahem chromu: 9Cr, 14Cr a 17Cr a jejich varianty zpevněné oxidickou disperzí. Oceli byly připraveny z atomárních a předlegovaných prášků metodou mechanického legování a zhutněny technikou spark plasma sintering. Jako zpevňující prvky bylo použito yttrium, které je v případě ODS ocelí nejobvyklejší a hliník. Tvorba oxidické disperze byla provedena dvěma způsoby: přímým přidáním oxidů Y_2O_3 a Al_2O_3 a vnitřní oxidací yttria a hliníku. Provedeným experimentem bylo zjištěno, že lze vytvořit ODS oceli oběma způsoby tvorby oxidické disperze. U ocelí zpevněných hliníkem však lze dosáhnout dostatečně jemné disperze oxidů pouze při použití vnitřní oxidace.

ABSTRACT

The main objective of present diploma thesis is to prepare three different classes of steels, differing by their content of chromium: 9Cr, 14Cr, 17Cr steels and their oxide dispersion strengthened variants. Steels were prepared from atomic and pre-alloyed powders by the mechanical alloying and compacted by the spark plasma sintering method. Used strengthening elements were yttrium, which is most commonly used, and aluminium. Preparation of oxide dispersion was done in two ways: direct adding of yttria and alumina and inner oxidation of aluminium and yttrium. In the experimental part has been found, that it is possible to make oxide dispersion by both ways, but aluminium strengthened steel has to be prepared by inner oxidation to ensure fine oxide dispersion.

KLÍČOVÁ SLOVA

ODS oceli, mechanické legování, SPS, 9Cr, 14Cr, 17Cr.

KEY WORDS

ODS steels, mechanical alloying, SPS, 9Cr, 14Cr, 17Cr.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE:

PECH, F. *Nové kompozice pokročilých oxidicky zpevněných ocelí na bázi prvků vzácných zemin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. XY s. Vedoucí diplomové práce Ing. Hynek Hadraba, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma: „Nové kompozice pokročilých oxidicky zpevněných ocelí na bázi prvků vzácných zemin“ vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a zdrojů uvedených v seznamu na konci této práce.

V Brně dne 26.5.2017

.....
Bc. Filip Pech

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat panu Ing. Hynku Hadrabovi, Ph.D. za vedení, cenné rady a připomínky při vypracování této diplomové práce. Také bych chtěl poděkovat celému kolektivu skupiny křehkého lomu Ústavu fyziky materiálu AV ČR za jejich pomoc a rady.

Obsah

| | |
|--|----|
| 1. ÚVOD | 1 |
| 2. CÍLE PRÁCE..... | 2 |
| 3. ODS OCELI..... | 3 |
| 3.1 Vývoj ODS ocelí..... | 4 |
| 3.2 Složení a mikrostruktura ODS ocelí | 4 |
| 3.2.1 Chemické složení | 4 |
| 3.2.2 Mikrostruktura | 5 |
| 3.2.3 Řízení oxidické disperze..... | 6 |
| 3.2.4 Mechanismus zpevnění oxidickou disperzí | 9 |
| 3.3 Vlastnosti ODS ocelí..... | 10 |
| 3.3.1 Vliv zvýšené teploty na ODS oceli..... | 11 |
| 3.3.2 Vliv radiace na ODS oceli | 15 |
| 3.3.3 Koroze ODS ocelí v taveninách olova | 17 |
| 4. MECHANICKÉ LEGOVÁNÍ | 20 |
| 4.1 Historický vývoj mechanického legování..... | 20 |
| 4.2 Proces mechanického legování | 22 |
| 4.2.1 Výchozí materiály | 23 |
| 4.2.2 Typy HEBM | 24 |
| 4.2.3 Proměnné procesu MA..... | 28 |
| 4.3 Mechanismus MA..... | 31 |
| 4.3.1 Počáteční stádium | 32 |
| 4.3.2 Pokročilé stádium | 33 |
| 4.3.3 Konečné stádium | 33 |
| 4.3.4 Vývoj velikosti částic prášku při procesu MA | 33 |
| 4.3.5 Další systémy používaných prášků | 34 |
| 4.4 Metody zhutňování prášků | 35 |
| 4.4.1 Lisování za tepla | 35 |
| 4.4.2 Izostatické lisování za tepla (HIP) | 36 |
| 4.4.3 Válcování | 37 |
| 4.4.4 Protlačování..... | 37 |
| 4.4.5 Spark plasma sintering (SPS) | 38 |
| 5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 42 |
| 5.1 Experimentální materiál | 42 |
| 5.1.1 Třída ocelí 9Cr..... | 42 |
| 5.1.2 Třída ocelí 14Cr..... | 43 |

| | |
|--|----|
| 5.1.3 Třída ocelí 17Cr..... | 44 |
| 5.2 Mechanické legování experimentálních ODS ocelí | 45 |
| 5.3 Analýzy mikrostruktury a vlastností práškové směsi | 47 |
| 5.3.1 Příprava výbrusů z prášků | 47 |
| 5.3.2 Měření mikrotvrdosti práškových částic | 48 |
| 5.3.3 Obrazová analýza SEM | 48 |
| 5.4 Zhutnění a konsolidace práškové směsi | 49 |
| 5.5 Tepelné zpracování zhutněných vzorků | 49 |
| 5.6 Analýza mikrostruktury a vlastností zhutněných vzorků..... | 49 |
| 5.6.1 Měření hustoty | 49 |
| 5.6.2 EDS analýza..... | 49 |
| 5.6.3 Obrazová analýza SEM, STEM | 49 |
| 5.6.4 Tahové zkoušky | 50 |
| 5.6.5 Měření tvrdosti..... | 51 |
| 6. VÝSLEDKY | 52 |
| 6.1 Proces mechanického legování | 52 |
| 6.2 Oceli nezpevněné oxidickou disperzí | 55 |
| 6.2.1 Měření hustoty | 55 |
| 6.2.2 Mechanické vlastnosti | 55 |
| 6.2.3 Mikrostruktura | 58 |
| 6.3 Oceli zpevněné na bázi yttria | 61 |
| 6.3.1 Měření hustoty | 61 |
| 6.3.2 Mechanické vlastnosti | 62 |
| 6.3.3 Mikrostruktura | 65 |
| 6.4 Oceli zpevněné na bázi hliníku | 71 |
| 6.4.1 Měření hustoty | 71 |
| 6.4.2 Mechanické vlastnosti | 71 |
| 6.4.3 Mikrostruktura | 75 |
| 7. ZÁVĚRY | 82 |
| Seznam použité literatury | 83 |
| SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK | 87 |
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ | 88 |
| SEZNAM TABULEK | 89 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ | 91 |

1. ÚVOD

S rozvojem dnešní civilizace jsou kladeny stále větší nároky na výrobu a distribuci energie. Jako jeden z hlavních zdrojů je stále uvažováno využití jaderné energetiky a z toho vyplývá i konstrukce a vývoj nových reaktorů IV. generace. Do budoucna se uvažuje i o využití fúzních reaktorů. Aby bylo možné tyto pokročilé reaktory uvést do provozu, je zapotřebí zabezpečit bezpečnost jejich provozu, a proto je třeba vyvíjet nové materiály, které by dokázaly plnit zvýšené požadavky spojené s tímto vývojem. Největším problémem spojeným s novou generací jaderných zdrojů energie, je tok rychlých neutronů, který způsobuje výrazné radiační poškození použitých konstrukčních materiálů.

Jako jedny z kandidátních materiálů jsou uvažovány ODS oceli (oxide dispersion strengthened), které díky své mikrostruktuře, která obsahuje velmi jemně dispergované oxidy a díky tomu dokáže poměrně dobře odolávat radiačnímu poškození. Navíc tyto oxidy blokují pohyb dislokací a poskytují tak zpevnění až do teplot, které jsou uvažovány jako pracovní pro nové generace reaktorů.

První pokusy o tvorbu ODS ocelí byly v 70. letech 20. století, kdy se jimi zabývala společnost INCO. V dnešní době lze rozdělit ODS oceli na dva základní nejpoužívanější druhy a to oceli s feriticko-martenzitickou maticí a oceli s maticí feritickou. Obě tyto oceli vychází svým složením z oceli HT 91 a vznikaly úpravou chemického složení, pro získání odlišné struktury a snížení obsahů prvků, které mohou způsobovat radiační zkrěhnutí.

Největším problémem těchto ocelí je však jejich výroba, kdy je těžké získat v matici dostatečně jemnou disperzi zpevňující oxidické fáze. Klasické pochody práškové metalurgie jsou v tomto případě nedostačující a je nutné využít jiných metod, které dovolují získat požadovanou oxidickou disperzi. Nejčastěji užívanou metodou je mechanické legování, kdy dochází ke smíšení a následnému mletí atomárních či předlegovaných prášků ve vysoce energetických kulových mlýnech a dochází k vytvoření částic tvořených homogenním tuhým roztokem, ve kterém následně může v průběhu vysokoteplotního zhutňování precipitovat oxidická disperze. Samotné mechanické legování je proces, který byl vyvinut společností INCO taktéž v 70. letech 20. století.

Cílem této práce bylo ověřit alternativní možnost tvorby oxidické disperze in-situ oxidací prvků tvořících teplotně stabilní oxidy. V případě tvorby disperze oxidů, jejichž tvrdost převyšuje tvrdost matrice, dosavadní postup přípravy ODS ocelí selhává.

2. CÍLE PRÁCE

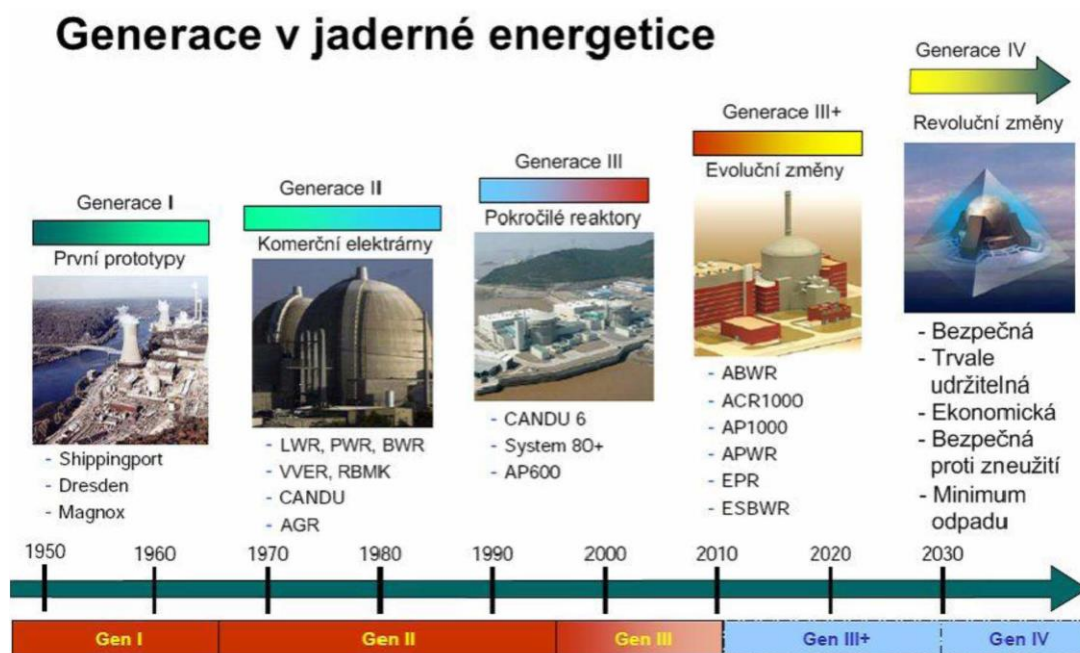
Cílem této diplomové práce bylo ověřit možnost přípravy 9Cr, 14Cr a 17Cr ocelí metodou mechanického legování a následného zhutnění takto získaného prášku. Byly připraveny tři druhy ocelí:

- oceli bez zpevnění oxidickou disperzí,
- oceli zpevněné přímým přidáním oxidů Y_2O_3 nebo Al_2O_3 ,
- oceli zpevněné vnitřní oxidací přidáním Y nebo Al a kyslíku.

3. ODS OCELI

Se vzrůstajícími požadavky na dodávku elektrické energie roste i nutnost vývoje nových energetických zdrojů. Dle britské společnosti BP [1] vzroste do roku 2035 v důsledku nárůstu populace a silnému rozvoji dnes ne příliš rozvinutých ekonomik, spotřeba elektrické energie až o třetinu. Ačkoliv je kladen stále větší důraz na využívání obnovitelných zdrojů energie, lze očekávat, že poměrně velký podíl bude stále náležet jaderné energetice.

S tím je spojen i vývoj pokročilých metod v získávání jaderné energie, ať už se jedná o štěpné reaktory IV. generace, případně termojadernou fúzi. Očekává se, že reaktory IV. generace by mohly být uvedeny do provozu mezi roky 2020-2030. Tyto reaktory se vyznačují mnohem vyšší účinností, kdy se ze stejného množství paliva získá až 300x více energie než u nyní běžných reaktorů II. generace [2]. Možností použití současného radioaktivního odpadu jako paliva, zároveň odpad z těchto reaktorů zůstává radioaktivní v řádu staletí, oproti tisíciletím u II. generace [3]. V neposlední řadě se tyto reaktory konstruují tak, aby bylo docíleno pokud možno co největší bezpečnosti, a počítá se s odstraněním problematických prvků předchozích generací a přidáním nových bezpečnostních pojistek. Časový vývoj jednotlivých generací je zobrazen na Obr. 3.1.



Obr. 3.1 Časová osa vývoje jednotlivých generací reaktorů [4].

Takovéto vlastnosti a parametry jsou samozřejmě vykoupeny jinými nedostatky a nároky na použitý materiál, mezi jejich největší patří použité chladicí médium, kdy se využívá např. roztavených solí, tekutého olova, sodíku případně hélia. Použitý materiál musí prokazovat dostatečnou odolnost vůči korozi vlivem těchto látek. Mechanické vlastnosti látek musí být zachovány po celou dobu provozu reaktoru, nesmí docházet ke stárnutí apod. Dalším problémem je zpravidla velká intenzita probíhající reakce, materiál tak musí být odolný i proti radiačnímu poškození a swellingu (růst objemu materiálu vlivem radiačního poškození). Logicky je problémem i zvýšená teplota a její dlouhodobý účinek. V současnosti používané materiály již na provozní podmínky pokročilých reaktorů nestačí [5].

Je vytipováno několik skupin materiálu, které by v budoucnu mohly být použity. První skupinou jsou feriticko-martenzitické oceli. Tyto oceli byly vyvinuty původně pro konvenční jaderné reaktory, postupným vývojem se ale ukázaly i jako alternativa pro reaktory IV. generace. Jejich nevýhodou je však nízká dlouhodobá creepová pevnost a radiační zkrěhnutí při teplotách okolo 400°C. Další možností je využití austenitických ocelí, které sice mají dobré korozní a creepové vlastnosti, ale jejich hlavním problémem je swelling. Vzhledem k jejich vysokoteplotním vlastnostem byly zkoumány i slitiny niklu, které ale nereagují příznivě na záření, kdy dochází ke swellingu, zkrěhnutí, případně fázové nestabilitě. Proto se uvažují pouze pro použití v místech, kde by nebyly vystaveny záření. Uvažovány jsou i žárovečné slitiny na bázi Nb, Mo, Ta atd. jejich hlavními problémy jsou ale nízká korozní odolnost, radiační zkrěhnutí za nižších teplot a problematická výroba. Jako jeden z hlavních kandidátů se tak ukazují zejména oceli zpevněné oxidickou disperzí (ODS oceli), které kombinací svých vlastností poměrně dobře splňují nároky na materiály pro reaktory IV. generace. Kromě již vyvinutých materiálů se provádí výzkum nových, za pomoci urychlených zkoušek, extrapolace na provozní podmínky a časy a využívá se i počítačových simulací [6].

3.1 Vývoj ODS ocelí

V současnosti je možné nejčastěji používané ODS oceli rozdělit do dvou skupin. První skupinou je ocel s feriticko-martenzitickou maticí (F-M), která je dnes zastoupena zejména ocelmi o nominálním složení 9Cr-2Mo(1W)-0,5Ti-0,25Y₂O₃. Tyto oceli původně vychází z feritické oceli HT91 (12Cr-Mo), která byla používána jako konstrukční ocel pro klasické štěpné reaktory. Z této oceli vycházela martenzitická ocel MANET o nominálním složení 10,5Cr-0,5Mo-0,85Ni. Tato ocel měla upravené chemické složení pro získání martenzitické matrice a lepší vysokoteplotní stability spojené s creepovou pevností. Dalším vývojem došlo ke snížení obsahu chromu a úpravě chemického složení. Reprezentantem tohoto vývoje je např. ocel OPTIFER 9,5Cr-1W, u které bylo sníženo trasmutační poškození vlivem rychlých neutronů při zachování feriticko-martenzitické matrice. Na základě evropských požadavků byla na jejím základě vyvinuta nízkoaktivační ocel Eurofer'97 s nominálním složením 9Cr-1W, kde byly pro rychlé štěpení nevhodné prvky jako Mo, Nb, Al nahrazeny nízkoaktivačními prvky W/V případně Ta. Obdobou je její ODS varianta ODS Eurofer 9Cr-1W-Y₂O₃.

Druhou skupinou jsou oceli s feritickou maticí (F). Nejčastěji zastoupena ocelí MA957 14Cr-1W-0,25Y₂O₃. Tato skupina ocelí vychází přímo z oceli HT91. Rozdíl oproti výchozí HT91 leží v úpravě chemického složení (zvýšení obsahu Cr a nahrazení molybdenem wolframem) a jiným způsobem výroby, kdy se využívá postupu mechanického legování.

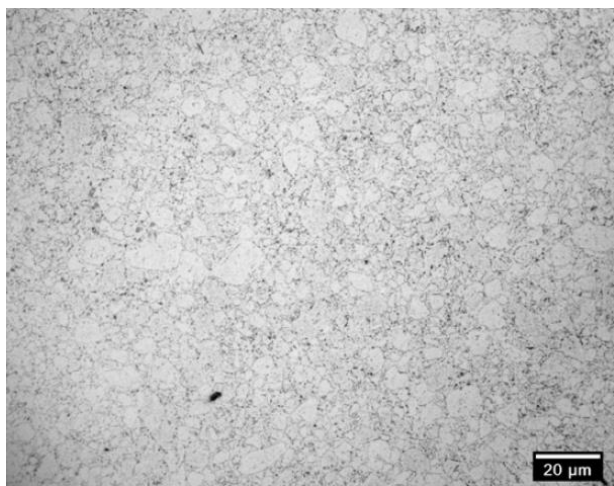
3.2 Složení a mikrostruktura ODS ocelí

Jak bylo uvedeno výše, je možné rozlišit dvě významné skupiny ODS ocelí, které se liší svým chemickým složením a výslednou mikrostrukturou. Chemické složení z kvalitativního hlediska je ale v podstatě totožné.

3.2.1 Chemické složení

Obecně řečeno chrom dodává oceli pevnost a odolnost vůči oxidaci, navíc se jedná o feritotvorný prvek. Titan a molybden jsou přidávány kvůli zvýšení pevnosti, houževnatosti, neboť tvoří precipitáty TiC a TiN, které zpevňují tuhý roztok a zabraňují tvorbě karbidů a nitridů chromu. Zároveň zvyšují odolnosti vůči oxidaci. Wolfram zlepšuje vlastnosti oceli za vyšších teplot a taktéž zpevňuje tuhý roztok [7].

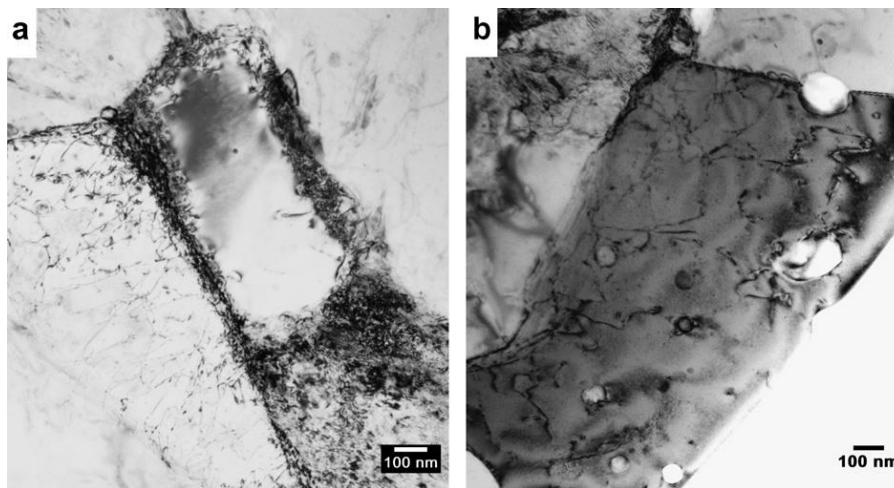
Jak vyplývá z názvu, ocel je zpevněna homogenní disperzí částic oxidů. Této disperze se docílí přidáním oxidů do vsázky před provedením mechanického legování. Přidávanými oxidy jsou nejčastěji Y_2O_3 a TiO_2 . Dispergované částice poté zlepšují pevnost za vysokých teplot, neboť blokují pohyb dislokací. Zároveň zabraňují swellingu, protože působí jako záchytná místa pro bodové defekty vznikající při působení záření. Obecně mají oceli zpevněné oxidy yttria lepší vlastnosti než ty zpevněné titanem [8]. Na Obr. 3.2 je zobrazena mikrostruktura oceli o složení $14Cr-2W-0,3Ti-0,3Y_2O_3$. Tato ocel byla zhutněna metodou izostatického lisování za tepla (HIP) za podmínek $1100\text{ }^\circ\text{C}$, tlaku 200 MPa a času 4 hodiny. Výsledná mikrostruktura je tvořena feritickou maticí s jemnými, rovnoměrnými zrny, malým množstvím izolovaných pórů a nanometrickými oxidy yttria [9].



Obr. 3.2 Mikrostruktura oceli 14Cr-2W [9].

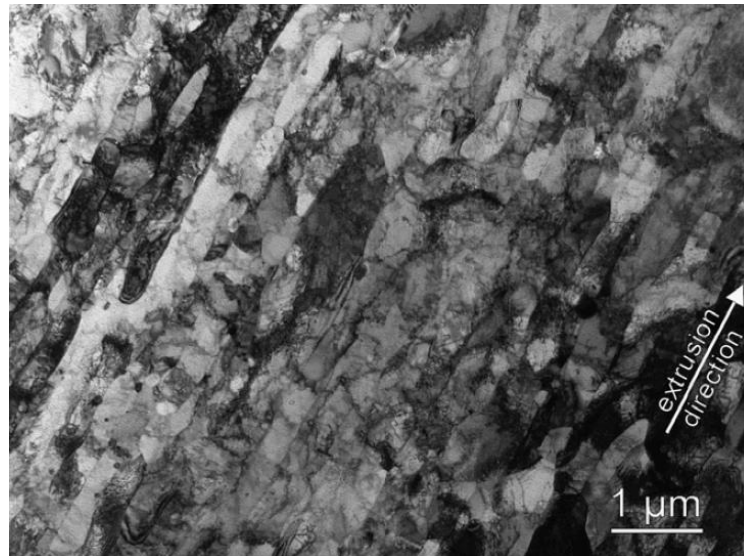
3.2.2 Mikrostruktura

V mikrostruktuře feritických ODS ocelí je možné sledovat dva typy zrn. Malá zrna střední velikosti přibližně 500 nm , a velká zrna o rozměru v řádu mikrometrů, které obsahují částice oxidů a karbidických nečistot. Jak je možné vidět na Obr. 3.3 níže, na hranicích malých zrn je soustředěno velké množství dislokací. V mikrostruktuře se také nachází precipitáty, kdy jde zejména o částice oxidů s velikostí přibližně 100 nm , karbidy chromu o průměrné velikosti přibližně 50 nm a s vysokou hustotou vyskytující se klastry Y-Ti-O o průměrné velikosti $2-5\text{ nm}$.

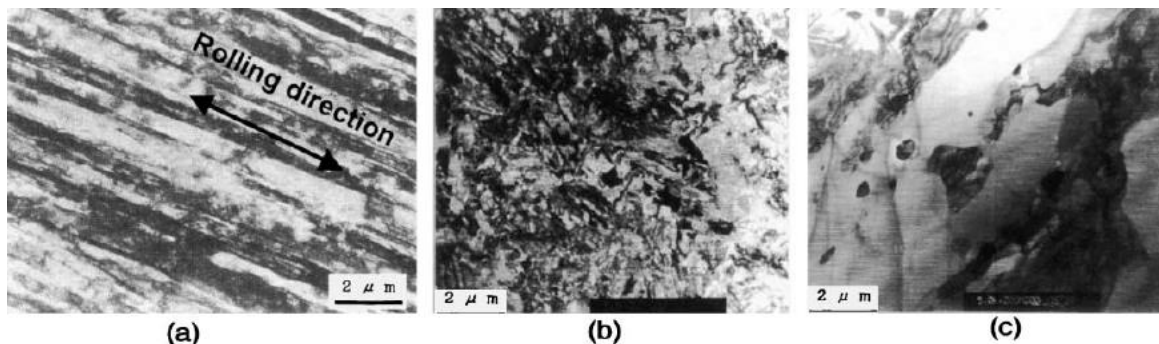


Obr. 3.3 a) Dva druhy zrn v ODS oceli b) precipitáty v ODS oceli [9].

Vzhledem ke způsobu výroby je u ODS ocelí obvyklá anizotropie struktury a z toho vyplývající anizotropie vlastností, která je zobrazena na Obr. 3.4. Poměr velikosti částic v příčném a podélném směru může být 1:5 až 1:10 [10]. Tato anizotropie způsobuje lepší creepovou pevnost ve směru protlačování, nicméně při využití takového materiálu např. jako opláštění by byla tato anizotropie nevyhovující. Je proto klíčové získat rovnoměrnou strukturu. V případě feriticko-martenzitických ocelí lze využít transformace z feriticko-martenzitické struktury na austenitickou, poté při zakalení je získána jemnozrnná rovnoměrná feriticko-martenzitická struktura. Jemné zrna je podpořeno zpomalením růstu zrn vlivem dispergovaných oxidů. U feritických ocelí se využívá rekrytalizační žíhání. Struktury ocelí podrobených postupům popsaným výše jsou na Obr. 3.5 [11].



Obr. 3.4 TEM fotografie mikrostruktury protlačované ODS oceli ODM401 [10].

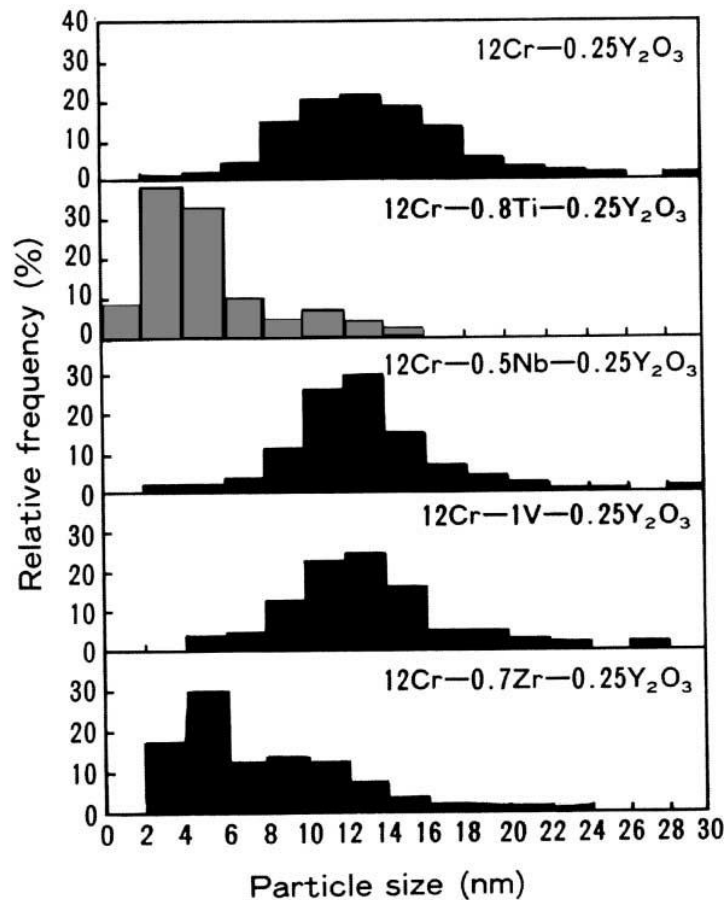


Obr. 3.5 Potlačení anizotropie ODS oceli: a) Mikrostruktura po válcování 9Cr ODS oceli b) Jemnozrnná martenzitická mikrostruktura 9Cr ODS oceli c) Rekrytalizovaná struktura 12Cr ODS oceli [11].

3.2.3 Řízení oxidické disperze

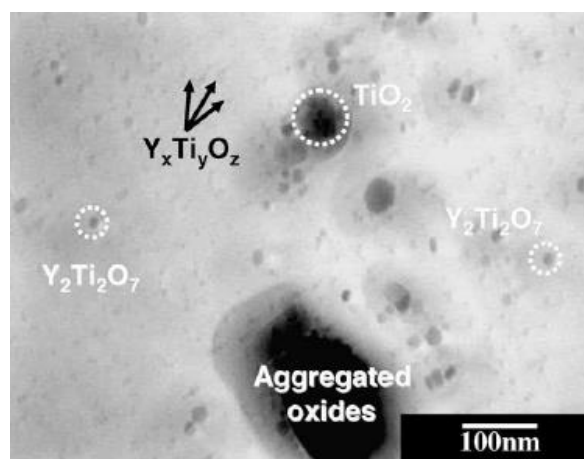
Na výslednou pevnost ODS ocelí za vyšších teplot a snížení jejich radiačního poškození mají výrazný vliv oxidy dispergované v matici. Dosažení menších oxidických částic a lepší homogenity vede ke zlepšení vlastností ODS ocelí. Byl zkoumán vliv Ti, Nb, V a Zr na velikost částic oxidů v 12Cr-ODS oceli. Na Obr. 3.6 je možné vypočítat vliv jednotlivých prvků na velikost vzniklých částic oxidů. Bez přídavku jakéhokoliv prvku byla většina oxidických částic o velikosti přesahující 10 nm, přičemž původní částice Y_2O_3 měly průměrnou velikost 20 nm, nedošlo tak k příliš velkému zjemnění. Největší podíl jemných částic byl získán při přidání Ti.

Zr také přispěl ke zlepšení, ale ne tak výrazně. V a Nb v podstatě neovlivnily konečnou velikost částic [11].



Obr. 3.6 Vliv Ti, Nb, V a Zr na distribuce velikosti oxidických částic v 12Cr ODS ocelích [11].

Vliv titanu a kyslíku na výslednou disperzi oxidických částic zkoumal Sakasegawa [12]. Ve své práci použil ocel MA957 o nominální složení 14Cr-0,3Mo-1Ti-0,25Y₂O₃. Na Obr 3.7 je fotografie z TEM, přičemž vzorky byly získány metodou extrakční repliky [12].

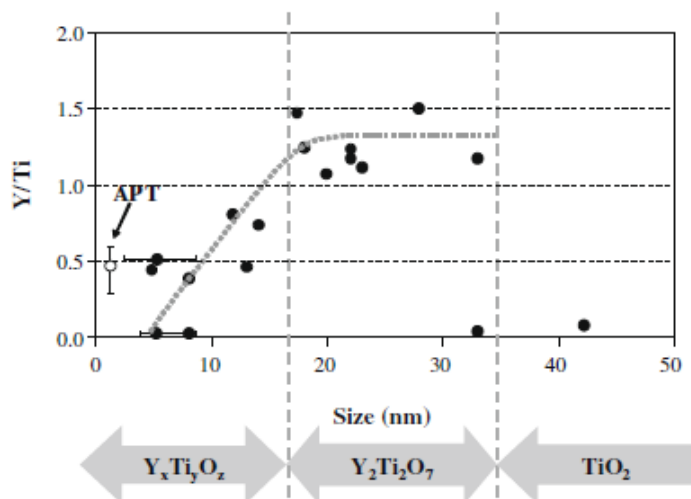


Obr. 3.7 TEM fotografie precipitátů ve 14Cr oceli [12].

Za pomoci EDS analýzy repliky byly zjištěny čtyři druhy precipitátů, které je také možné vidět na Obr. 3.7.

- 1) Nestechiometrické velmi malé částice oxidů o velikosti menší než 10 nm, které obsahují yttrium a titan, přičemž poměr $Y/Ti < 1$.
- 2) Stechiometrické $Y_2Ti_2O_7$ částice o velikosti přibližně 15 nm, kdy poměr $Y/Ti \approx 1$.
- 3) TiO_2 částice s velmi malým obsahem yttria.
- 4) Agregované částice oxidů o velikostech přibližně, které jsou na bázi Y-Ti-O oxidů, případně Al-O oxidů.

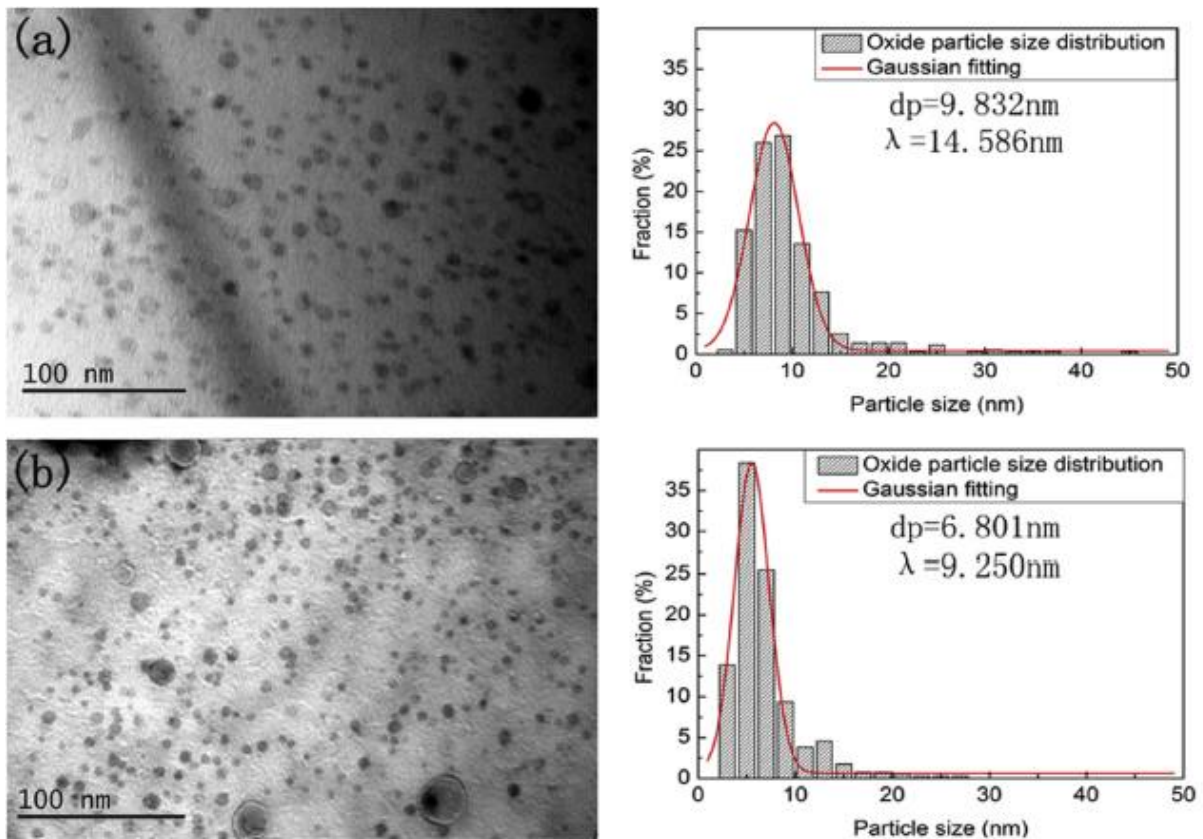
Srovnáním výsledků z pozorování TEM a chemické analýzy byla získána závislost velikosti oxidických částic na jejich chemickém složení uvedena na Obr. 3.8. Zde plná značka značí výsledek z bodové analýzy a plná značka s chybovou čarou značí výsledky z plošné analýzy. Z této závislosti je jasně patrné, že pro částice menší než 35 nm platí, že s klesajícím poměrem Y/Ti klesá také jejich velikost. Pro většinu velmi malých částic platí, že poměr $Y/Ti \approx 0,5$. Správnou volbou většího obsahu titanu vůči obsahu yttria lze poměrně efektivně kontrolovat velikost vzniklých částic a získat dostatečně jemnou a homogenní strukturu oxidické disperze [12].



Obr. 3.8 Závislost velikosti oxidů ve 14Cr ODS oceli na jejich chemickém složení [12].

Kromě titanu má na výslednou velikost oxidických částic velký vliv kyslík. S nárůstem přebytečného kyslíku, který je definován jako celkový obsah kyslíku bez kyslíku obsaženého v Y_2O_3 , dochází k hrubnutí oxidických částic a snížení pevnosti oceli za vysokých teplot. Proto je nutné, aby byla v průběhu výroby kontrolována atmosféra, pokud chceme získat dostatečně jemnou mikrostrukturu. Podíl přebytečného kyslíku a titanu by měl být přibližně 1 [13].

Kvůli zlepšení odolnosti vůči oxidaci se do ODS ocelí může přidávat určitý podíl Al. Kimura et al. [14] ve své práci zjistili, že přidáním 4 hm. % Al do oceli s vysokým obsahem Cr se korozní odolnost zvýší až 3,5x. Problémem je snížení zpevnění za vyšších teplot, protože se více tvoří hrubé oxidy na bázi Al-O a Y-Al-O. Bylo zjištěno, že přidáním Zr, případně Hf dochází k tvorbě stabilnějších Y-Zr(Hf)-O a nedochází tak k tvorbě příliš hrubých částic. Na Obr. 3.9 je uvedena distribuce velikosti částic pro ODS ocel bez a s přidavkem 0,5 hm. % Hf. S přidavkem Hf se získává větší počet jemnějších částic a jemnější zrno [15].



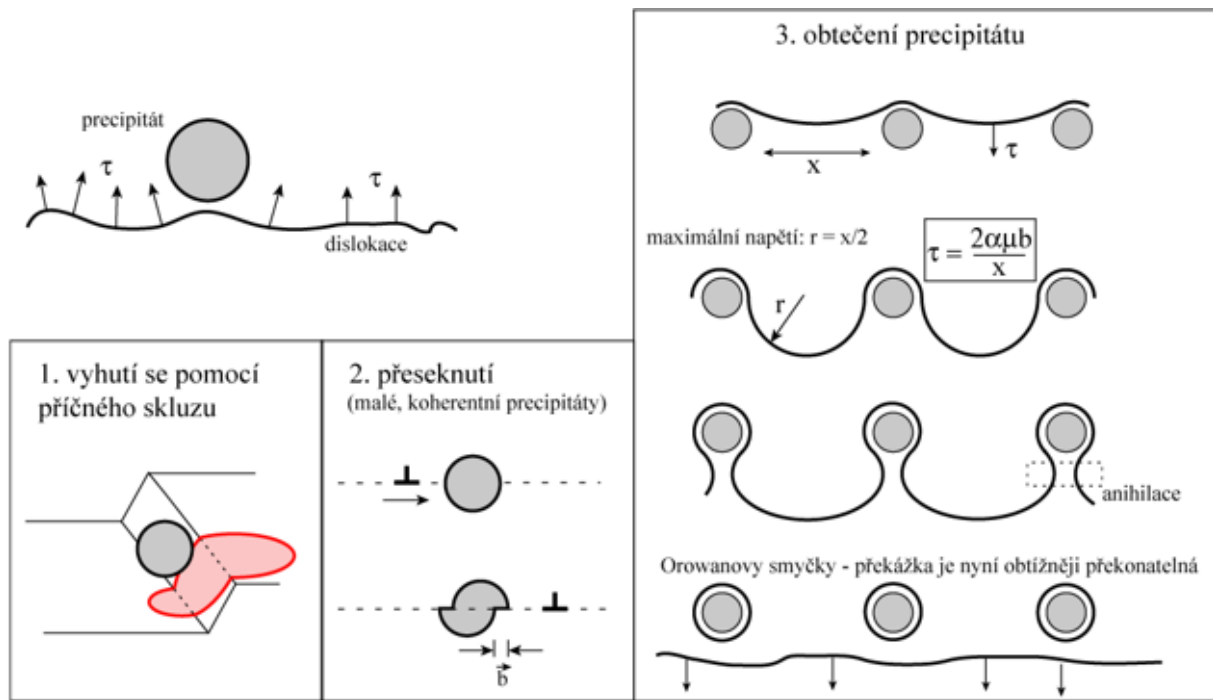
Obr. 3.9 TEM fotografie a distribuce velikosti částic a) 16Cr-ODS oceli b) 16Cr-0,5Hf ODS oceli [15].

3.2.4 Mechanismus zpevnění oxidickou disperzí

Předpokladem zpevnění je jemná homogenní disperze semikoherentních částic oxidu v materiálu, které zabraňují pohybu dislokací. V práci [16] byly zkoumány interakce mezi dislokacemi a oxidickými částicemi v 9Cr ODS oceli. Existují tři základní druhy interakcí mezi precipitátem a dislokací, které jsou zobrazeny na Obr. 3.10. Vzhledem k charakteru oxidických částic v materiálu není možné jejich přeseknutí. Lze tak rozlišit dvě možné interakce:

- a) přitažlivá – příčný skluz,
- b) odpudivá – tzv. Orowanova interakce – obtečení precipitátů, případně tzv. Hirshova interakce – mix obtečení a příčného skluzu.

Ijiri a kol. ve své práci zjistili, že za pokojové teploty výrazně převažují odpudivé interakce mezi dislokací a oxidickou částicí. Vzhledem k pozorování za pomoci TEM se pak jako pravděpodobná jeví Hirschova interakce. Nicméně za vyšších teplot již není tento způsob dominantní a dominantními se stávají přitažlivé reakce. Bylo zjištěno, že po příčném skluzu navíc může dojít k zachycení dislokace na rozhraní, což vyžaduje další energii pro jeho překonání. Výsledkem je zpevnění ODS oceli za vyšších teplot a zlepšení jejich creepových vlastností [17]. Nicméně nad určitou teplotou se dislokace mohou precipitátům vyhnout a při vysokých teplotách se tak výrazně snižují mechanické vlastnosti ODS oceli [18].



Obr. 3.10 Druhy interakcí precipitát a dislokace [19].

3.3 Vlastnosti ODS ocelí

V úvodu této kapitoly byl popsán důvod, proč se ODS oceli jeví jako jeden z hlavních kandidátů pro reaktory IV. generace. Mezi nejdůležitější požadavky patří:

- rozměrová stabilita (odolnost vůči teplotnímu a radiačnímu creepu, swellingu),
- dostatečné mechanické vlastnosti za vyšších teplot (pevnost, creepová pevnost),
- dostatečná odolnost proti radiačnímu poškození (radiační zpevnění, zkřehnutí),
- dostatečná kompatibilita s chladivem a palivem.

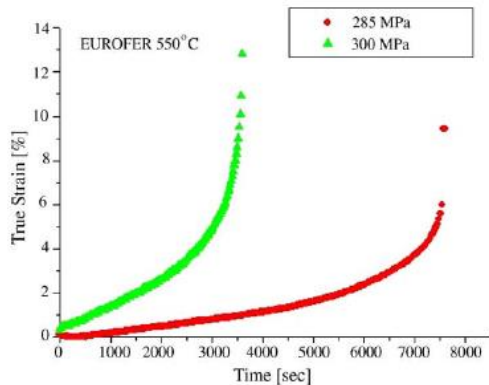
V následujících podkapitolách tak budou rozebrány vlastnosti ODS ocelí z pohledu tří základních vlivů:

- vystavení zvýšeným teplotám,
- vystavení radiačnímu záření,
- vystavení korozi vlivem chladiva.

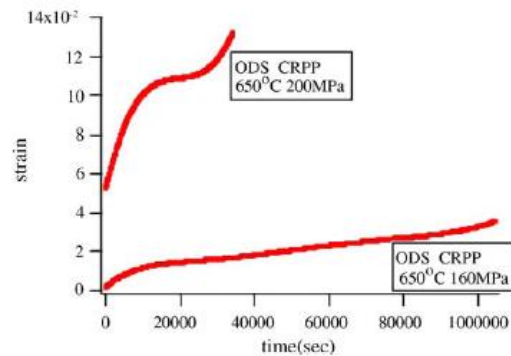
3.3.1 Vliv zvýšené teploty na ODS oceli

3.3.1.1 Creepové vlastnosti

Yu a kol. [20] zkoumali creepové vlastnosti oceli ODS Eurofer 97 a její neoxidové varianty Eurofer 97. Příklady creepových křivek jsou zobrazeny na Obr. 3.11 a Obr. 3.12.



Obr. 3.11 Creepové křivky Eurofer 97 [20].



Obr. 3.12 Creepové křivky ODS Eurofer [20].

Jak je možné vidět na Obr. 3.11 creepová křivka Eurofer 97 oceli se skládá z velmi krátkého stádia primárního creepu, který je definován snižováním creepové rychlosti, dlouhého stádia sekundárního ustáleného creepu a terciálního stádia, který je definován zvyšující se creepovou rychlostí s následným porušením. Obdobně creepová křivka ODS Eurofer 97 oceli na Obr. 3.12 má stejná tři stádia, přičemž primární stádium je zde mnohem lépe viditelné. V tabulce 3.1 jsou vybrané hodnoty z creepové zkoušky.

Tabulka 3.1 Vybrané creepové vlastnosti ocelí typu Eurofer.

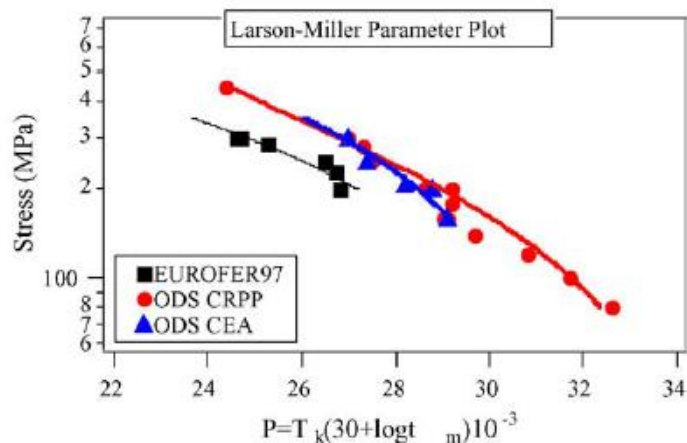
| Označení oceli | Teplota [°C] | Napětí [MPa] | Doba do lomu [h] | Rychlost ust. creepu [s ⁻¹] |
|----------------|-----------------|-----------------|---------------------|--|
| Eurofer 97 | 550 | 285 | 2 | - |
| Eurofer 97 | 550 | 300 | - | 10 ⁻⁵ |
| ODS Eurofer 97 | 650 | 160 | 29 | 6 x 10 ⁻⁷ |
| ODS Eurofer 97 | 650 | 200 | 9 | 1,45 x 10 ⁻⁶ |

Pro srovnání uvedených výsledků byl vyhodnocen Larsonův-Millerův parametr P :

$$P = T_k(30 + \log t_m) \times 10^{-3} \quad (1),$$

kde T_k je testovací teplota [K] a, t_m je doba do lomu [hod].

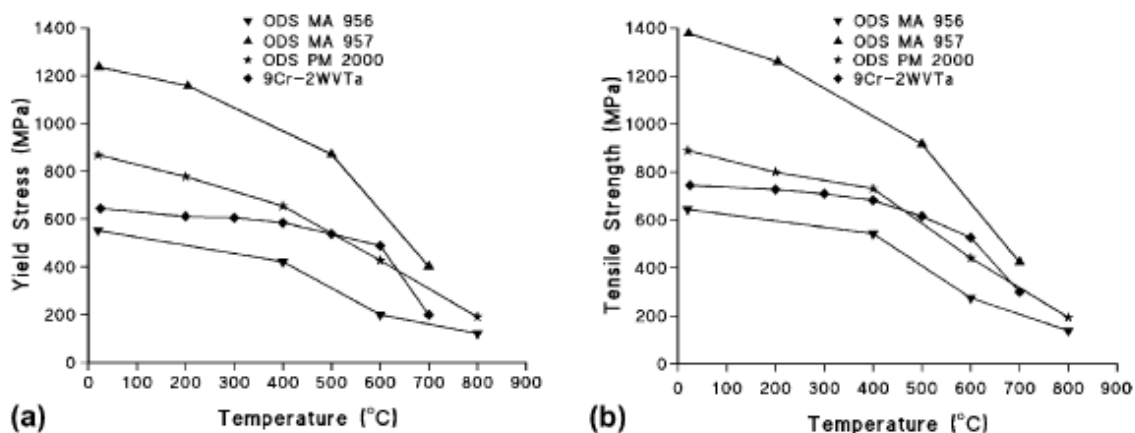
Vynesením napětí v závislosti na tomto parametru je možné porovnat jednotlivé typy materiálů z hlediska creepových vlastností. Tato závislost je zobrazena na Obr. 3.13. Vyplývá z ní, že ODS Eurofer oceli mají mnohem lepší creepové vlastnosti než klasická Eurofer 97. Larsonův-Millerův parametr je u nich přibližně o 1,5 větší, což odpovídá nárůstu teploty přibližně o 65 °C.



Obr. 3.13 Larsonovy-Millerovy parametry pro vybrané Eurofer oceli [20].

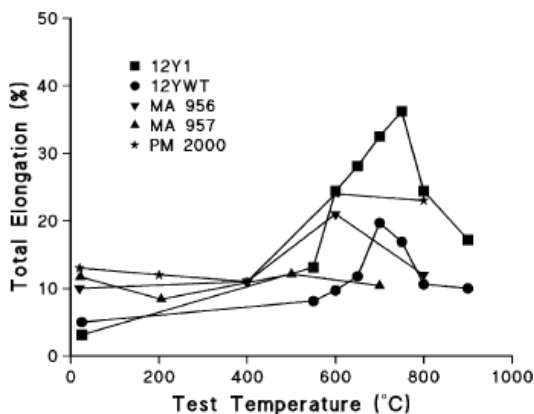
3.3.1.2 Pevnost za vyšších teplot

Na Obr. 3.14 jsou vyneseny závislosti pevnostních charakteristik v závislosti na testovací teplotě u tří komerčně vyráběných ODS ocelí a oceli 9Cr-2WVTa bez oxidické disperze. Je zde možné vidět, že ODS MA 957 má podstatně vyšší pevnostní vlastnosti i za vyšších teplot [21].



Obr. 3.14 Závislost a) meze kluzu b) meze pevnosti v závislosti na teplotě pro komerční ODS a non-ODS slitiny [21].

Z tahových zkoušek byla získána i závislost prodloužení na teplotě uvedené na Obr. 3.15.

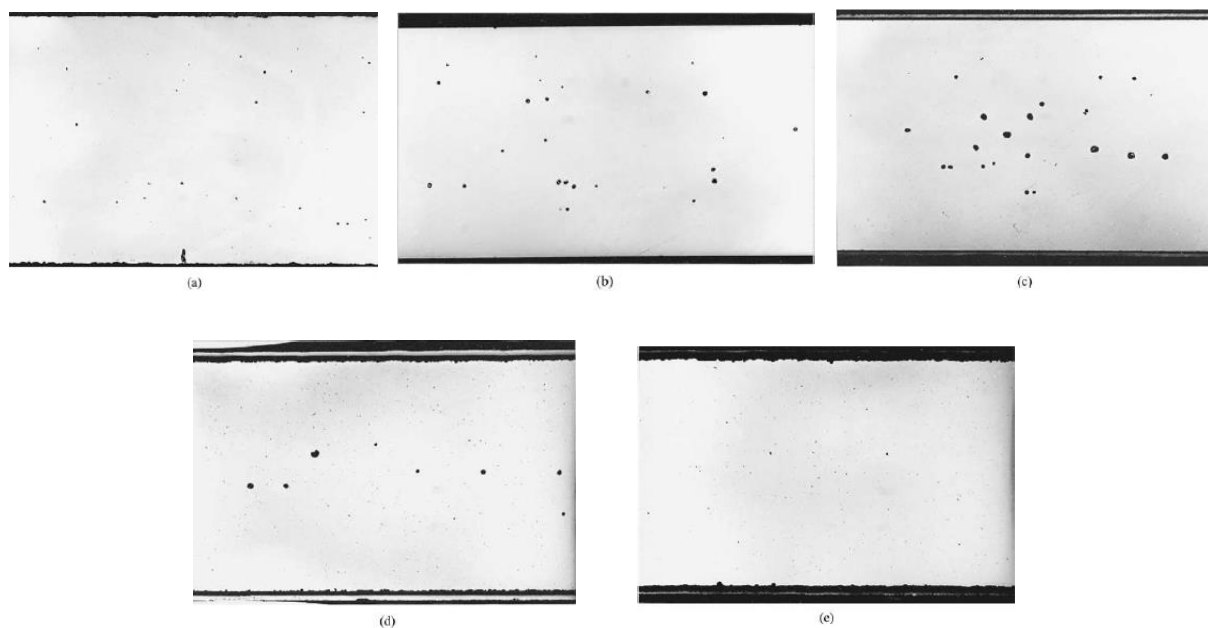


Obr. 3.15 závislost prodloužení na teplotě pro komerční a experimentální ODS slitiny [21].

3.3.1.3 Vliv dlouhodobého žíhání

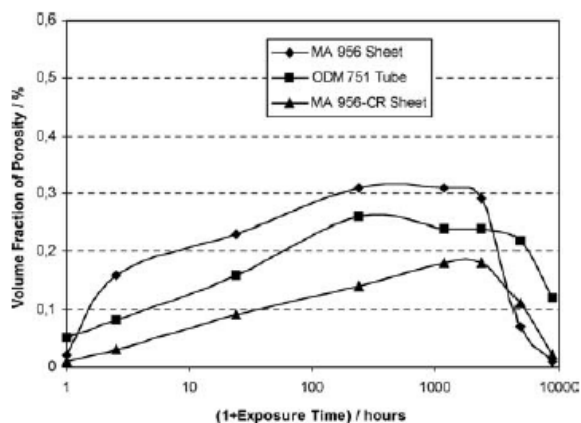
Vzhledem k provozním podmínkám je třeba provádět zkoušky dlouhodobého žíhání, kvůli pochopení chodů, které se v materiálu dějí při jeho dlouhodobému vystavení vyšším teplotám.

Turker ve své práci [22] sledoval tvorbu a průběh změny podílu porozity v některých komerčně vyráběných ODS ocelích za dlouhodobého působení zvýšené teploty. Porozita zhoršuje mechanické vlastnosti a snižuje tak životnost. Porozita způsobuje ztrátu houževnatosti a vrubové účinky pórů v materiálu způsobují vznik vysokých napětí, které mohou způsobit předčasné porušení materiálu.



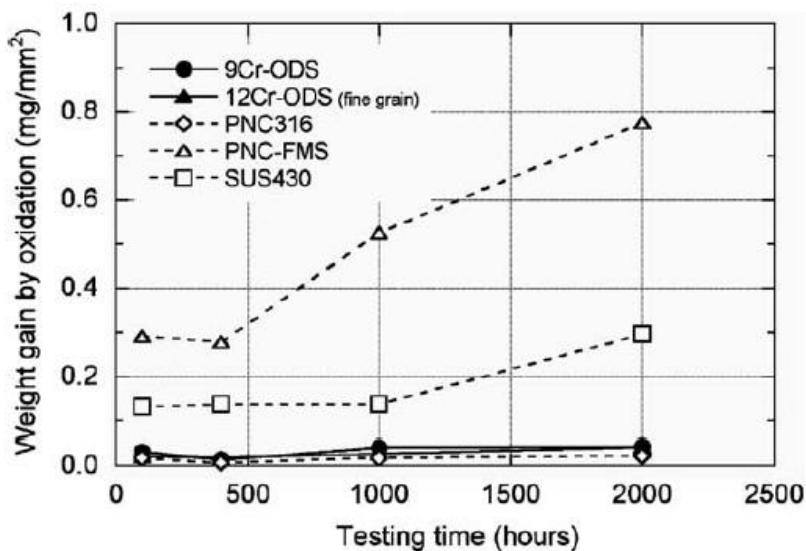
Obr. 3.16 Vývoj struktury ODS oceli ODM 751 při dlouhodobém žíhání ve vzduchu za teploty 1100 °C a) výchozí stav, b) 24 h, c) 240 h, d) 2400 h, e) 4800 h [22].

Na Obr. 3.16 je zobrazena struktura ODS oceli ODM 751 (16,5Cr-4,5Al-0,6Ti-1,5Mo-0,5Y) při dlouhodobém žíhání za teploty 1100 °C. Ve výchozím stavu obsahoval vzorek méně než 0,05 %. Po relativně krátké době (24 h) došlo k malému nárůstu porozity, zejména uprostřed vzorku. Nárůst probíhal až do času 1200 h, poté se obsah porozity začal snižovat. Závislost podílu porozity na čase je zobrazena na Obr. 3.17.



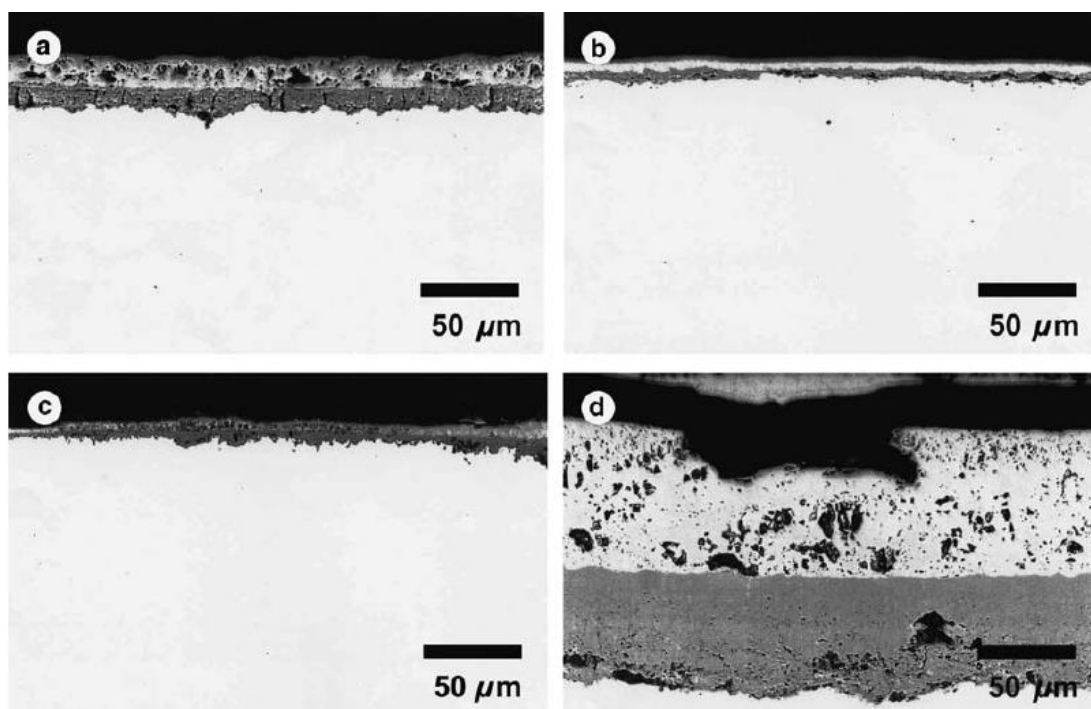
Obr. 3.17 Závislost podílu porozity v ODS slitinách na době žíhání [22].

Dalším problémem při dlouhodobém vystavení vyšší teplotě je oxidace. Kaito a spol. ve své práci [23] provedli testy oxidace u 9Cr-ODS a 12Cr-ODS ocelí. Pro srovnání navíc testovali austenitickou ocel PNC316, která obsahuje přibližně 17 hm. % Cr a 13,5 hm. % Ni, feriticko-martenzitickou PNC-FMS s přibližně 12 hm. % Cr a SUS430 ocelí obsahující přibližně 17 hm. % Cr. Na Obr. 3.18 jsou zobrazeny průběhy oxidačního přírůstku v závislosti na čase.



Obr. 3.18 Oxidační přírůstek ODS ocelí a konvenčních ocelí [23].

Z Obr. 3.18 výše je možné vypočítat, že oxidační přírůstek u obou ODS ocelí dosahuje velmi malých hodnot. Podobně jako u vysoce legované oceli PNC316. Ačkoliv je obsah u PNC-FMS a obou ODS ocelí podobný, PNC-FMS dosahuje poměrně velkých přírůstků ve srovnání s ostatními vzorky, menších i když stále větších přírůstků dosahuje SUS430.



Obr. 3.19 Fotografie vrstev vytvořených po oxidačním testu na povrchu a) 9Cr-ODS oceli, b) 12Cr-ODS oceli, c) oceli PNC316, d) oceli PNC-FMS [23].

Na Obr. 3.19 jsou fotografie povrchu u testovaných ocelí. Tloušťka vrstvy vytvořené na 9Cr-ODS oceli je přibližně 20 μm . U 12Cr-ODS a PNC316 je výsledná vrstva široká přibližně 10 μm , oproti tomu u PNC-FMS je výsledná vrstva silně porézní a tlustá přibližně 100 μm . Vzniklá oxidická vrstva je dvouvrstvá, složená z vnější bílé a vnitřní tmavé vrstvy. Za pomoci spektroskopie bylo zjištěno, že vnější vrstva se skládá z $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spinelu a vnitřní z $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ spinelu. Vnitřní vrstva navíc obsahuje další chromové oxidy $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, soustředěné na rozhraní matrice/vrstva a malý počet částic yttria. Oxidace povrchu materiálu je potlačena vznikem Cr_2O_3 ochranné vrstvy. Částice Y_2O_3 urychlují tvorbu této ochranné vrstvy a zároveň ji stabilizují, tím je u ODS ocelí dosaženo výborné odolnosti vůči oxidaci i při menším obsahu prvků podporujících odolnost vůči oxidaci [23].

3.3.2 Vliv radiace na ODS oceli

Energie záření může ovlivnit stav atomů látky, na níž záření dopadá. V našem případě předpokládaného využití ODS ocelí jde zejména o záření neutronů.

Pluhař [24] ve své práci rozlišuje dva základní druhy interakce:

- 1) Interakce záření s elektrony – u kovů nevýznamné.
- 2) Interakce záření s jádrem – dále rozlišitelné na:
 - a. energie předána iontu nestačí k opuštění uzlového bodu mřížky a zvýší se pouze energie kmitu mřížky,
 - b. energie předána iontu stačí k opuštění uzlového bodu a k umístění iontu v mezimřížkové poloze,
 - c. záchyt bombardující částice v jádru atomu, což vede k transmutaci nebo k štěpení atomu.

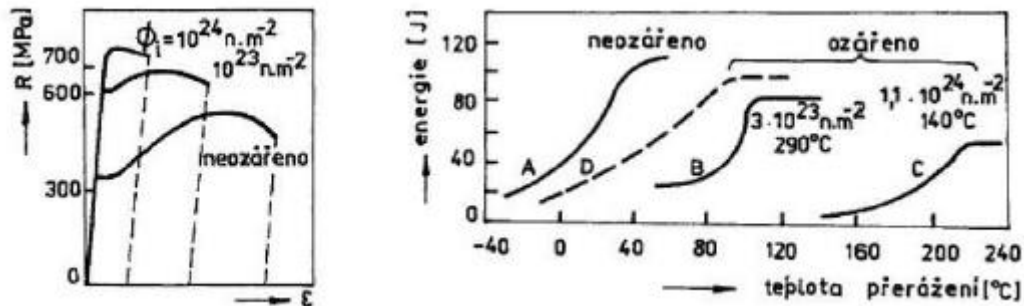
Pro vyražení je třeba určitá energie, která má pro kovy hodnotu 10 až 40 eV. Při srážce s rychlým neutronem je energie, kterou jádra získají zhruba o tři řády vyšší, dochází tak k vyražení jádra a to následně putuje mřížkou a dochází k dalším (sekundární) srážkám s dalšími jádry až do doby, než energie vyraženého iontu neklesne pod hodnotu potřebnou k vyražení jiného iontu. V tento moment tento iont uváže v mezimřížkové poloze. Zbytek kinetické energie iontu po poslední srážce se spotřebuje na zvýšení kmitů mřížky a dochází tak k lokálnímu teplotnímu ovlivnění. Mohou vznikat natavené a rychle ztuhlé mikrooblasti, které mají odlišné vlastnosti od základního materiálu [24].

Srážením a přemístováním iontů vzniká dvojice intersticiál-vakance tzv. Frenkelova porucha. Při vyšší koncentraci se vakance shlukují a dochází k tvorbě Frankovy dislokační smyčky nebo dutiny. Zvýšená koncentrace vakancí navíc urychluje difuzní pochody řízené vakančním mechanismem např. radiační creep [24].

Vznik Frenkelových poruch se projevuje jako radiační zpevnění. Se zvyšujícím se ozářením materiálů stoupá mez kluzu a pevnost, zároveň se ale snižuje tažnost a u nelegovaných a nízkolegovaných ocelí se výrazně zvyšuje přechodová teplota, dochází k tzv. radiačnímu zkřehnutí. Nadbytkem vakancí je způsobena i nukleace a růst dutin, což vede ke zvětšování objemu materiálu k tzv. swellingu. Klastry Y-Ti-O zachytávají bodové poruchy vzniklé ozářením, díky tomu mají ODS slitiny výborné vlastnosti z hlediska odolnosti vůči swellingu a radiačnímu creepu [8].

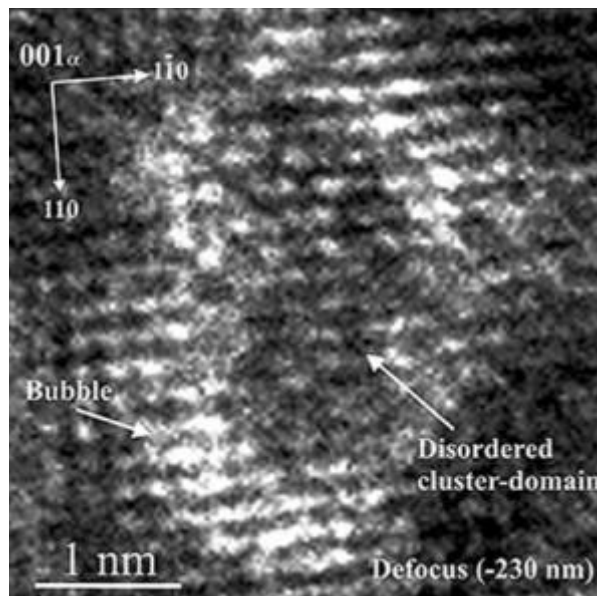
Dalším problémem spojeným s radiačním poškozením je transmutace v materiálu. Při zachycení neutronu v jádře může vznikat těžší izotop dalšího prvku, případně ion jiného prvku. Např. při reakci neutronu s atomem boru, kdy vzniká lithium a helium. Helium je v tomto případě v kovu nečistotou a segreguje na hranicích zrn, z čehož vyplývá zkřehnutí materiálu.

Na Obr. 3.20 je zobrazen vliv radiačního zpevnění a zkřehnutí na vlastnosti oceli A 302 B (0,2 % C, 1,3 % Mn, 0,5 % Mo). Dochází k podstatnému zpevnění a snížení tažnosti, zároveň nastává velký posuv v tranzitní teplotě směrem k vyšším hodnotám.



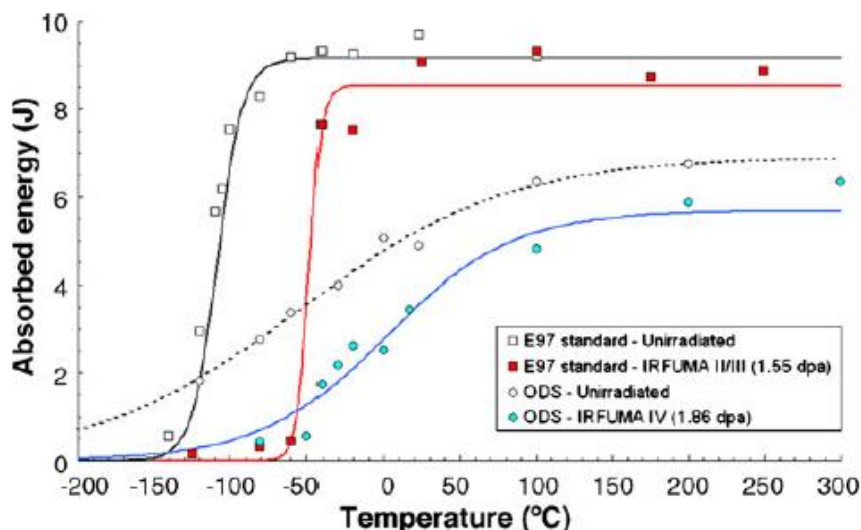
Obr. 3.20 Projevy radiačního poškození ocelí [24].

Nejproblémovější se z hlediska nových typů reaktorů ukazuje transmutace a následná tvorba bublin hélia v materiálu. Kromě toho se v některých reaktorech jako chladivo uvažuje právě helium. Klastry částic yttria Y-Ti-O v ODS ocelích slouží jako záchytné body, na kterých se kromě bodových poruch zachytávají částice hélia. Tyto částice kolem nich mohou tvořit bubliny, tímto mechanismem polapením heliové bubliny tak dochází k zamezení růstu oblastí s menší hustotou a ke zvýšení radiační odolnosti. Na Obr. 3.21 je fotografie z HRTEM, kdy byla ODS ocel vystavena ozáření těžkými ionty a heliem. Bílá oblast jsou bubliny hélia nashromážděné kolem klastru Y-Ti-O [25].

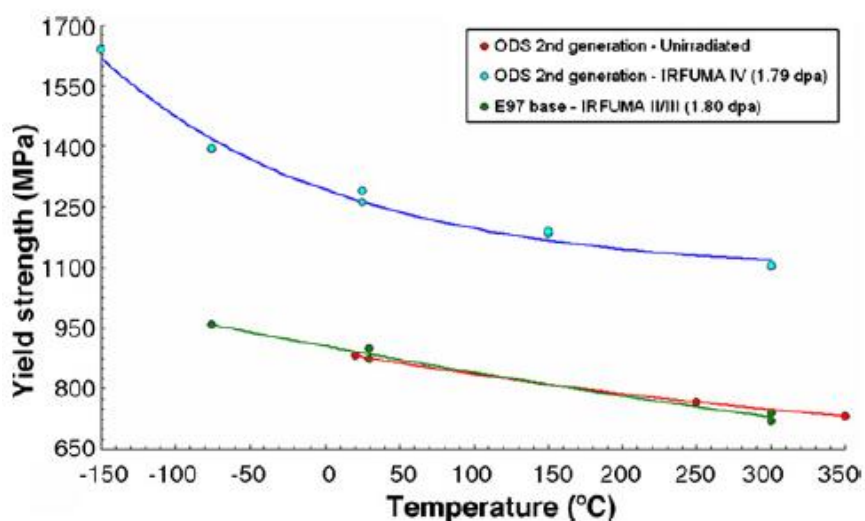


Obr. 3.21 HRTEM snímek klastru obklopeného bublinou v ODS oceli [25].

Na Obr. 3.22 a Obr. 3.23 jsou zobrazeny výsledky testů lomové houževnatosti a tahových zkoušek v závislosti na teplotě pro ocel Eurofer 97 a ODS Eurofer. Testy nejdříve proběhly v základním stavu a poté po ozáření za teploty 300 °C. Došlo k poměrně výraznému posunu tranzitní teploty, přičemž v případě Eurofer 97 o 100 °C a u ODS Eurofer o 65 °C. Došlo také k poměrně výraznému zpevnění, jak je možné vidět na Obr. 3.23 [26].



Obr. 3.22 Projevy radiačního poškození ODS ocelí – lomová houževnatost [26].



Obr. 3.23 Projevy radiačního poškození ODS ocelí – tahová zkouška [26].

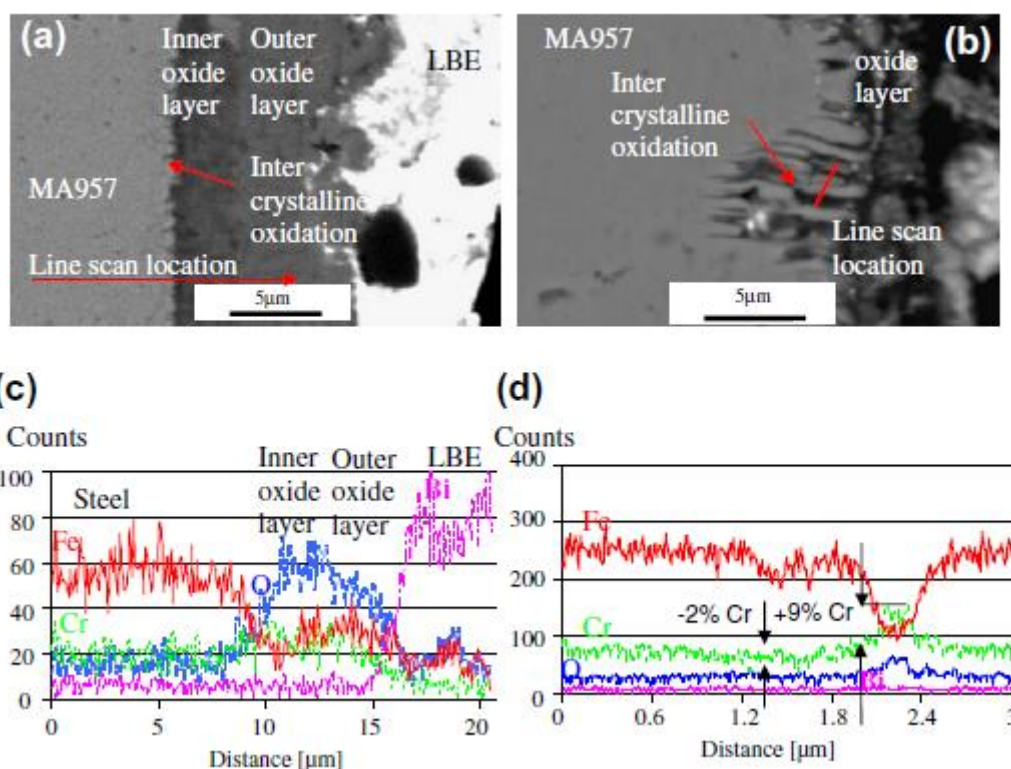
3.3.3 Koroze ODS ocelí v taveninách olova

Taveniny olova jsou uvažovány jako jedno z možných chladiv v pokročilých reaktorech. Vychází se z jejich fyzikálních vlastností jako je vysoká teplota vypařování, nízký bod tavení, dobrý přenos tepla a nízká viskozita. Jejich nevýhodou je vysoká korozní agresivita vůči ostatním materiálům, se kterými přijde do styku, zejména za vyšších teplot. Uvažuje se zejména využití tekutého Pb/ Pb-Bi/ Li-Pb. Hoseman a kol. ve své práci [27] testovali korozní odolnost řady ODS ocelí vůči působení eutektika Pb-Bi. V této práci bude rozebráno působení na komerční slitinu MA957 a MA956 jejichž chemické složení je v tabulce 3.2 za podmínek rychlosti proudění 2 m/s a teplotě 550 °C

Tabulka 3.2 Chemické složení ODS ocelí použitých pro korozní testy v Pb-Bi tavenině (v hm. %).

| Materiál | C | Cr | Al | Y ₂ O ₃ | W | Ti | Fe |
|----------|------|----|-----|-------------------------------|---|-----|--------|
| MA957 | 0,01 | 14 | - | 0,25 | - | 0,9 | zbytek |
| MA956 | 0,04 | 20 | 4,5 | 0,5 | - | 0,4 | zbytek |

Na Obr. 3.24 jsou zobrazeny snímky povrchu v různých stádiích zkoušky spolu s EDX analýzou vyznačených částí. Na povrchu je po 200 h patrná oxidická dvojvrstva. Vnitřní vrstva má tloušťku přibližně 3 μm a vnější 5-7 μm. Pod vnitřní vrstvou je patrná malá lokální interkrytalická koroze. Po 600 h zkoušky již byla patrná velmi silná lokální interkrytalická koroze. Po 200 h bylo pomocí EDX zaznamenáno zvýšené množství kyslíku a chromu ve vrstvách. Po expozici 600 h bylo zjištěno ochuzení chromu na hranicích zrn, dá se tak usoudit, že během koroze dochází k difuzi chromu.

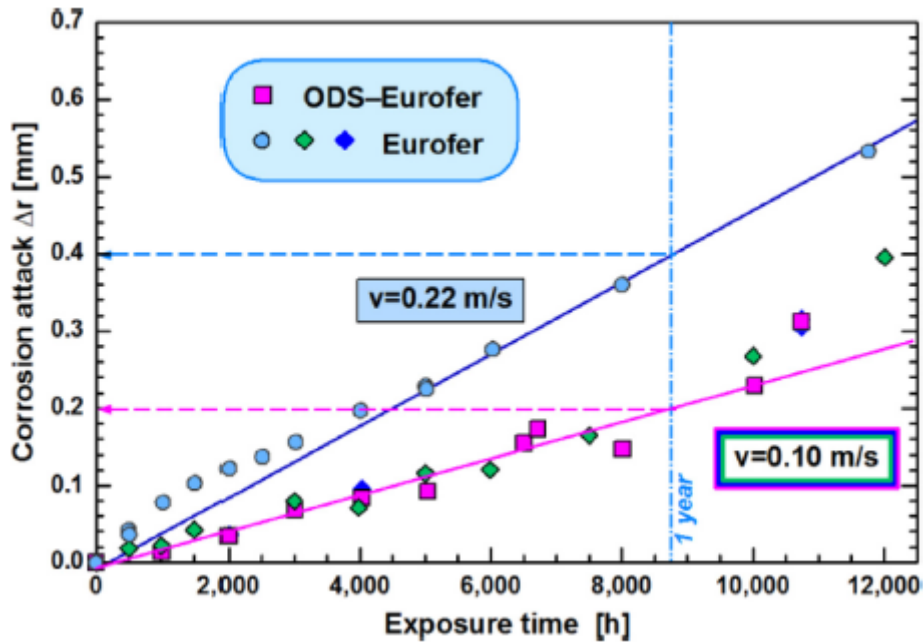


Obr. 3.24 Korozní poškození povrchu ODS oceli MA957 v Pb-Bi tavenině a) snímek povrchu po 200 h zkoušky, b) snímek povrchu po 600 h zkoušky, c) EDX analýza ve vyznačeném místě po 200 h, d) EDX analýza na vyznačeném místě po 600 h [27].

Oproti tomu ocel MA956 nevykazovala korozní napadení po 600 h zkoušky. Bylo zjištěno, že se na povrchu vytvořila tenká ochranná vrstva o tloušťce přibližně 1 μm. Vzhledem k tomu, že pro vytvoření dostatečné vrstvy je za potřeby přibližně 5 hm. % Al, nižší obsah Al v této oceli způsobil, že na některých místech došlo k malé lokální korozi. Nicméně MA956 se ukázala jako materiál lépe odolávající korozi, než MA957, která má na druhou stranu mnohem lepší mechanické vlastnosti. Dle toho je tedy nutné volit jejich použití [27].

Korozi ODS ocelí v tavenině Pb-15,7Li se věnoval Krauss a kol. [28] prováděl zkoušky při rychlosti proudění 0,1 m/s a teplotě 550 °C. Výsledky jejich experimentů jsou zobrazeny na

Obr. 3.25. Korozní úbytek při rychlosti proudění 0,1 m/s je po roce přibližně 200 μ m. Při porovnání s klasickou Eurofer ocelí se od sebe výsledky příliš neodlišují, dá se tak usoudit, že oxidická disperze nemá zásadní vliv na výslednou odolnost vůči korozi v taveninách těžkých kovů a jde spíše o celkové chemické složení a obsah prvků, které zlepšují odolnost vůči korozi. Nicméně je třeba provést další zkoušky pro potvrzení těchto výsledků [28].



Obr. 3.25 Korozní úbytek ocelí Eurofer a ODS Eurofer v tavenině Pb-15,7Li [28].

4. MECHANICKÉ LEGOVÁNÍ

Jedním z největších problémů výroby moderních pokročilých slitin je neochota různých kovů tyto slitiny vytvářet. Problém nastává, např. pokud mají výchozí vlastnosti, které brání tvorbě slitiny konvenčními metodami. Například při výrobě slitin z kovů s velmi odlišnými hodnotami teploty tavení, se při postupném ochlazování kov s menší teplotou tavení odděluje a nedochází tak k tvorbě slitiny [29]. Tvorba slitiny může být ovlivněna i příliš vysokou reaktivitou výchozích kovů, vysokou teplotou tavení, případně může docházet k již zmíněné segregaci z taveniny nebo pevného stavu [30]. Přibližně od 60. let 20. století byly vyvíjeny různé metody, které tuto limitaci překonávají, jedná se např. o metody rapid solidification processing (RSP), plasma processing, CVD, nebo PVD. V případě výroby větších objemů materiálů je v posledních desetiletích velmi často používanou metodou mechanical alloying (MA) tj. mechanické legování [31].

4.1 Historický vývoj mechanického legování

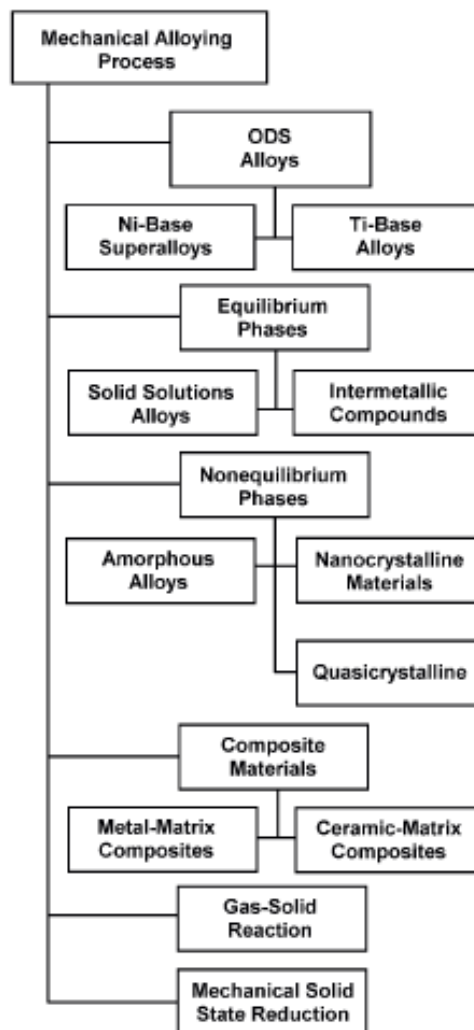
Přibližně kolem roku 1966 John S. Benjamin a jeho kolegové z International Nickel Company (INCO) vyvinuli technologii MA. Prvotní výzkum byl zaměřen na výrobu pokročilých niklových superslitin, využívaných v turbínách leteckých motorů. Tyto superslitiny měly kombinovat zpevnění za středních teplot koherentní fází γ' spolu se zpevněním za vyšších teplot disperzí částic oxidů. Pro výrobu takovýchto materiálů bylo možné využít klasických metod práškové metalurgie, kdy byla směs prášků slinována do konečné slitiny. Pouze tímto procesem ale nebylo dosahováno dostatečných výsledků z hlediska homogenity. Pokud prášek nebyl dostatečně jemný, nedocházelo k dostatečné difuzi prvků a jejich spojení do homogenní disperzní slitiny. Potlačení tohoto problému je možné použitím velmi jemných prášků [29,30].

Základní a nejpoužívanější metodou výroby velmi jemných prášků je mletí výchozích prášků v kulových mlýnech. Výsledná jemnost prášku je ale limitována tím, že při pokračujícím mletí dochází ke spojování již mletých částic a tedy hrubnutí prášku. Pro získání jemnějších prášků je možné použití lubrikantů, jako je petrolej, případně mastné kyseliny. Jejich použitím ale dochází ke kontaminaci prášku a degradaci výsledné slitiny [29].

Společnost INCO se proto snažila tento proces nahradit jiným, který by vedl k lepším výsledkům. Prvními pokusy bylo probublávání taveniny argonem, který obsahoval částice niklem potažených oxidů. Samotné oxidy byly vytvářeny za pomoci kulových mlýnů, tento pokus ale nepřinesl kýžené výsledky a pozornost se obrátila na možnost využití kulových mlýnů přímo na výrobu slitin [32]. Bylo zjištěno, že určité druhy materiálů při společném mletí bez použití lubrikantů tvoří kompozitní fáze. Jedná se např. o karbid wolframu s kobaltem. Výsledkem je kobaltová matrice, ve které jsou dispergovány částice karbidu wolframu. Při použití klasických mlýnů však proces trvá velmi dlouhou dobu.

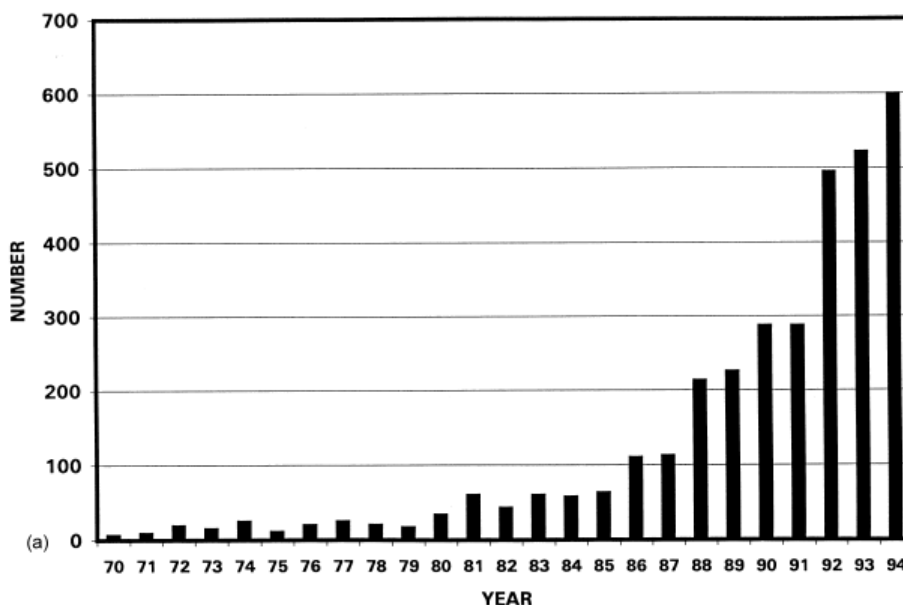
J. S. Benjamin a jeho tým se proto rozhodli používat vysoce energetické kulové mlýny (high energy ball mill - HEBM), které dovolaly využití vyšších rychlostí. Jejich použití urychlilo tvorbu kompozitu, potlačilo vliv výchozího prášku na výslednou homogenitu a smazalo problémy spojené s použitím velmi jemných prášků [29].

Za pomoci HEBM vytvořili niklovou slitinu s dispergovanými částicemi thoria. Ukázalo se, že její vlastnosti byly srovnatelné se stejnou slitinou vytvořenou doposud užívaným procesem. Následně byla vytvořena i slitina Cr-Al-Ti opět s disperzí thoria. Tyto úspěšné pokusy jsou považovány za zrod technologie MA. Ačkoliv byla tato metoda vyvíjena pro výrobu niklových superslitin, v současnosti je využívána na výrobu velkého spektra materiálů, jak je možné vidět na Obr. 4.1 [32].



Obr. 4.1 Rozdělení materiálu vyráběných mechanickým legováním [33].

Ačkoliv MA bylo vyvinuto v 60. letech a od 70. let bylo průmyslově využíváno, samotný proces a mechanismus byl podroben většímu zkoumání až na přelomu 80. – 90. let 20. století [34], jak je možné vidět na Obr. 4.2.

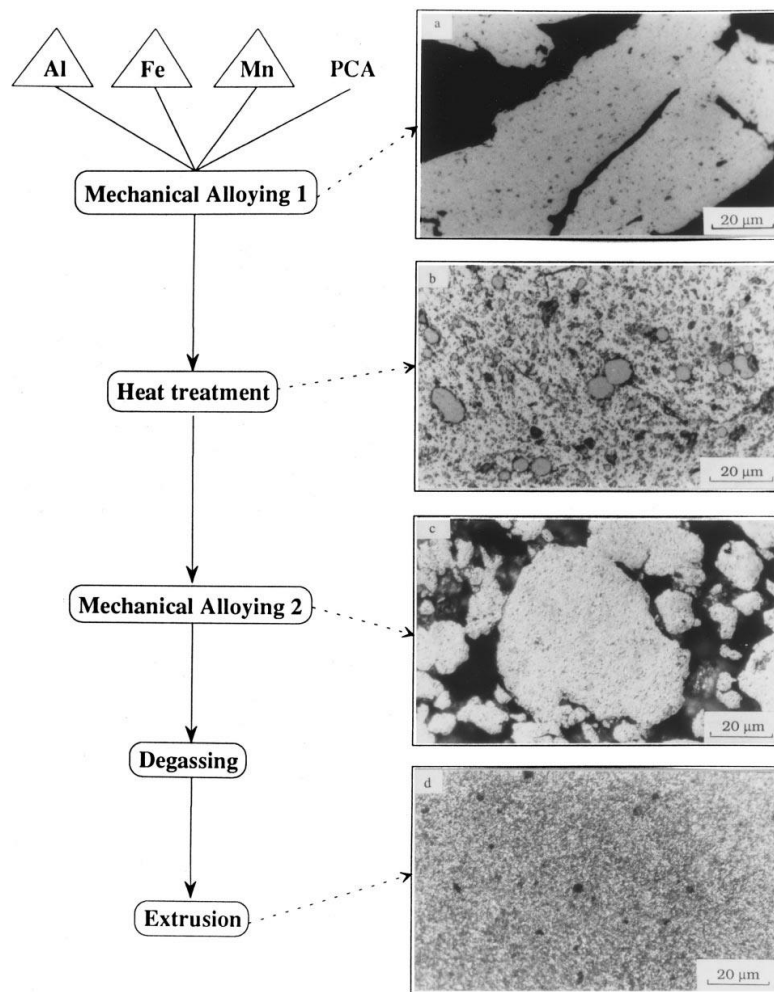


Obr. 4.2 Nárůst počtu publikací na téma MA [34].

4.2 Proces mechanického legování

Procesem MA se často rozumí postup přípravy kovových prášků v HEBM. Je třeba ale rozlišit případ, kdy je směs různých čistých kovů případně sloučenin či slitin společně mletá a dochází k tvorbě tuhého roztoku, intermetalika, či amorfní fáze. Důležitým jevem je zde transport mletých materiálů a z něj vyplývající homogenita finální slitiny. Takovýto proces označujeme jako MA. Dále ještě rozlišujeme pojmy *mechanical milling* (MM), kdy dochází pouze ke snižování velikosti částic prášků a *mechanical disordering* (MD), kdy dochází k rozrušení uspořádání na dlouho vzdálenost. Někdy jsou tyto pojmy zaměňovány a do MA se zahrnuje i MM/MD, v případě této práce je ale toto rozdělení zachováno.

Samotný proces MA začíná smícháním prášků v požadovaných poměrech a jeho vsazení do mlecího zařízení spolu s mlecím médiem (ve většině případů ocelové koule). Mohou být přidány i látky kontrolující mechanismus, pro zajištění dostatečně homogenní struktury. Tyto látky ovlivňují rovnováhu mezi praskáním a spojováním jednotlivých částic během mletí. Jedná se například o metanol nebo benzen [35]. Následně dochází k mletí této směsi po dostatečně dlouhou dobu, kdy se dosáhne ustáleného stavu. Ustálený stav je definován tak, že každá částice výsledného prášku má stejné složení jako počáteční vsázka. Následně je výsledný prášek zhutněn a výsledné pevné těleso je tepelně zpracováno pro získání požadovaných vlastností a mikrostruktury. Samotný proces výroby slitiny za pomoci MA je zobrazený pomocí diagramu na Obr. 4.3. Během výroby má na výsledný produkt vliv velké množství faktorů, které budou rozebrány v dalším textu.



Obr. 4.3 Procesní diagram dvojitého mechanického legování s vyobrazením mikrostruktury prášku a hutného tělesa v jednotlivých krocích výrobního procesu [32].

4.2.1 Výchozí materiály

Jako výchozí materiály pro MA je možné použít širokou škálu běžně dostupných komerčních prášků. Počáteční velikost není pro výsledek příliš důležitá, neboť velikost částic prášku se s mlecím časem zmenšuje exponenciálně a velikosti v řádu mikrometrů se dosahuje již po krátkém čase, typicky v řádu minut. Jediným omezením je, že by velikost částic měla být menší než velikost mlecího média. Výrobce prášku kromě velikosti částic udává i jeho další parametry, mezi nejdůležitější patří čistota. Pokud je cílem studium fázových transformací, je třeba zvolit prášek s velmi vysokou čistotou. Nečistoty mají zásadní vliv na to, jaký typ fáze se vytvoří, ovlivňují chemické složení a ovlivňují kinetiku transformace.

Pokud je cílem vytvoření disperzně zpevněné slitiny, přidává se do vsázky i podíl zpevňujících částic. Nejčastěji se jedná o oxidy, ale používají se i karbidy a nitridy. V počátcích MA (v 70. letech) se do vsázky přidávalo nejméně patnáct objemových procent tvárného prášku, který sloužil jako pojivo. Nicméně v posledních letech byly úspěšně vytvořeny i slitiny, které tvárné částice neobsahují. Z toho vyplývá, že je možné vytvořit slitiny ze směsi prášků, kde se mísí tvárný-tvárný, křehký-tvárný ale i křehký-křehký materiál.

4.2.2 Typy HEBM

Existuje několik základních typů HEBM, odlišují se způsobem mletí, kapacitou, efektivností mletí a mohou obsahovat i další přídatná zařízení. Pro všechny je společné, že mletí je způsobeno střetem mlecích těles a vyvozením síly mezi nimi.

4.2.2.1 Mlýny typu SPEX

Tyto mlýny se využívají zejména pro laboratorní účely. Hmotnost mletého prášku je v rozmezí 10-20 g. Nejběžnější varianta mlýnu obsahuje jednu nádobu, ve které jsou vsázka prášku a mlecí tělesa. Nádoba je upnuta a koná horizontální kmitavý pohyb s frekvencí v řádech tisíců kmitů za minutu. Zároveň se pohybují i konce nádoby, takže prakticky opisuje tvar čísla 8. S každým kmitem dochází k nárazu mlecích těles do čela nádoby a prášek zde zachycený je míchán a rozemílán. Díky amplitudě, která je v řádech centimetrů a rychlosti, která je přibližně 1200 ot./min je výsledná rychlost koulí přibližně 5 m/s a z toho vyplývající síla nárazu je velmi vysoká. Mlecí nádoby mohou být vyrobené ze široké škály materiálů jako je kalená ocel, Al_2O_3 , karbid wolframu, ZrO_2 , korozivzdorná ocel atd.

SPEX mlýny mají i nevýhody, během mletí nemusí docházet k nárazům koulí do čela nádoby, ale k pouhému odvalování, což snižuje intenzitu mletí. Také vzhledem k pohybu, který kopíruje číslo 8, může dojít k nezpracování prášku, který se nachází ve slepých místech. Další nevýhoda je spojena s tvarem nádoby, kulatá nádoba je poměrně těžká, při použití ploché, která je až o 30 % lehčí ale dochází k zachytávání prášku u hran a ten poté zůstane nezpracovaný. Klasický mlýn typu SPEX je zobrazen na Obr. 4.4

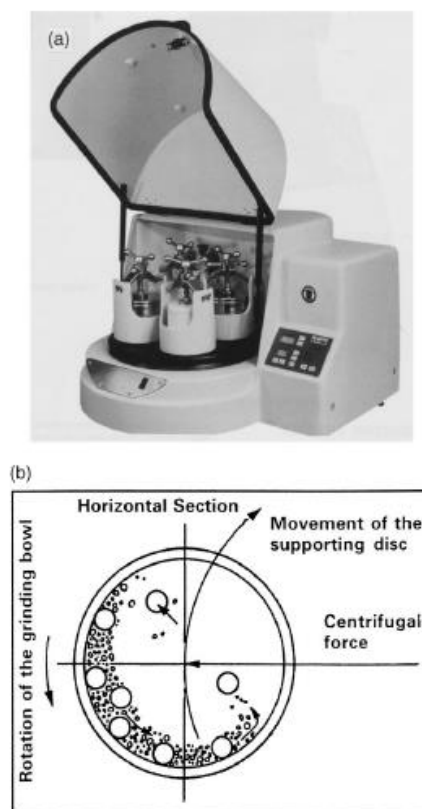


Obr. 4.4 Mlýn SPEX 8000 [32].

4.2.2.2 Planetové kulové mlýny

Jedním z nejoblíbenějších typem mlýnů jsou tzv. planetové mlýny. Hmotnost vsázky se může pohybovat v řádu stovek gramů. Jak vyplývá z názvu, při mletí dochází k planetovému pohybu nádoby. Ta je připevněna na rotující podpůrný disk a speciální mechanismus ji dovoluje i rotaci kolem vlastní osy. Pohybem disku a samotné nádoby dochází k vyvození odstředivé síly, která působí na obsah nádoby. Díky tomu, že podpůrný disk a nádoba rotují v opačném směru, střídá se směr, ve kterém výsledná síla působí. Důsledkem jsou dva mechanismy mletí materiálu. Prvním mechanismem je tření, kdy jsou prášek i koule přitlačeny odstředivou silou na stěnu. Skluzem dochází ke tření a rozemílání prášku. Druhý mechanismus nastává, když se změni orientace výsledné síly a obsah nádoby je vymrštěn napříč nádobou a dopadá na protější stranu, čímž opět dochází k mletí. Nárazy koulí mezi sebou jen napomáhají efektivnosti procesu.

Výsledná energie planetového mlýnu je mnohem větší než při využití klasických gravitačních případně odstředivých mlýnů a je závislá na rychlosti, která může být v moderních mlýnech dobře kontrolována a regulována. Ačkoliv je rychlost větší než u mlýnů typu SPEX, nedochází k tak častým srážkám a není tak efektivní. Nádoby a koule je opět možné vyrábět z několika druhů materiálů, nejčastěji se jedná o chromové, chrom-niklové oceli, slinutý korund, ZrO_2 , karbid wolframu atd. Klasický planetový mlýn spolu se schématem mechanismu mletí je zobrazen na Obr. 4.5



Obr. 4.5 a) Planetový mlýn Fritsch Pulverisette 5 a b) schéma mechanismu rozemílání v planetovém mlýnu [32].

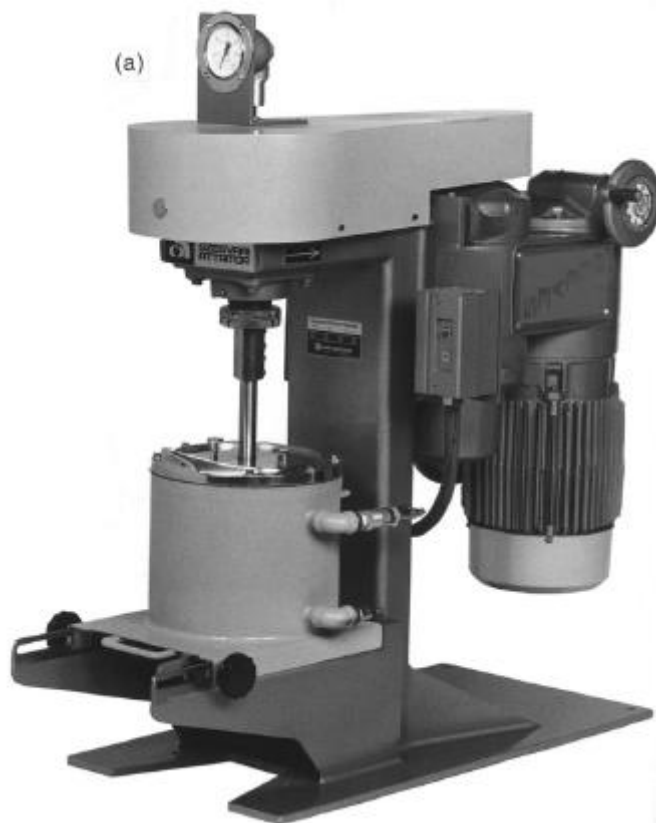
4.2.2.3 Atritor

Klasický kulový mlýn se skládá z horizontálního rotujícího bubnu, který je z poloviny naplněný malými ocelovými koulemi. Rotací bubnu je vyvozený pohyb obsahu nádoby a dopadem kovových koulí je prášek rozemílán. Rychlost mletí se zvyšuje s rychlostí rotace. Pokud je ale dosaženo příliš vysoké rychlosti, koule zůstávají na stěnách a k mletí již nedochází.

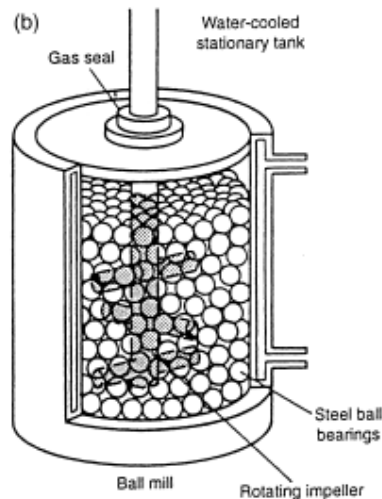
Oproti tomu atritor se skládá z vertikálního bubnu, ve kterém je vložena hřídel s rameny. Tato hřídel je poháněna motorem a ramena předávají energii koulím. Samotné rozemílání pak probíhá mezi koulemi, mezi koulemi a stěnou atritoru, mezi koulemi a otáčejícími se rameny a mezi koulemi a hřídelí.

V atritorech může být zpracováváno velké množství prášků, současně může být mleto až 50 kg prášku. Rychlost mlecího média je mnohem nižší než u mlýnů SPEX, přibližně 0,5 m/s.

Nádoby jsou vyráběné z korozi-vzdorné oceli, která může být navíc povlakována keramikou, případně polymery. Koule jsou vyráběny ze širokého spektra různých materiálů. Na Obr. 4.6 a 4.7 je zobrazený atritor a schéma bubnu.



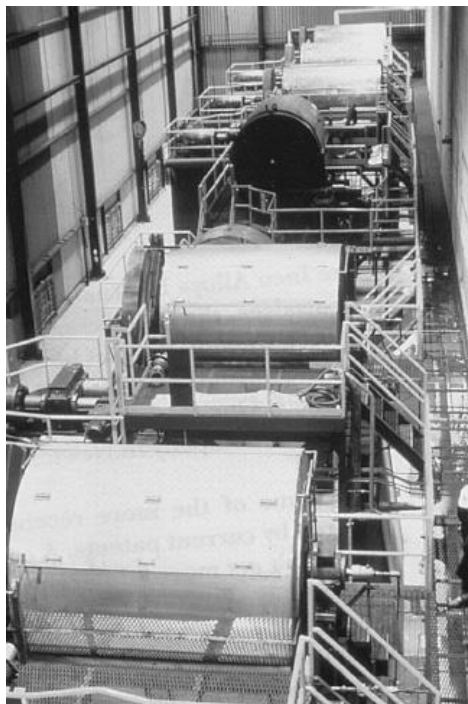
Obr. 4.6 Szigvariho Atritor Model 1-S [32].



Obr. 4.7 Schéma vnitřního uspořádání bubnu atritoru [32].

4.2.2.4 Komerční mlýny

Komerční mlýny jsou mnohem větší než typy rozebrané výše. Současně je možné v nich rozemílat prášek v řádu stovek kilogramů, některé dosahují kapacity až 1250 Kg. Nevýhodou jsou mlecí časy způsobené menší energií dopadu. Yamada a Koch [36] ve své práci zjistili, že ekvivalentem 20 minut mletí v mlýnu SPEX je 20 h mletí v komerčním mlýnu Invicta BX 920/2. Tato závislost ovšem neplatí vždy, na výsledný čas má velký vliv mnoho proměnných, avšak lze říci, že komerční mlýny mají přibližně o řád delší mlecí časy než atritory. Na Obr. 4.8 níže je zobrazen komerční mlýn společnosti INCO.



Obr. 4.8 Komerční kulový mlýn společnosti INCO [32].

4.2.3 Proměnné procesu MA

MA je komplexní proces, při kterém je potřeba optimalizovat velké množství proměnných, které jsou na sobě většinou závislé, aby bylo dosaženo požadovaného výsledku. V této kapitole budou postupně nejdůležitější z nich více rozebrány.

4.2.3.1 Typ mlýnu

V minulé kapitole byly rozebrány jednotlivé druhy mlýnů. Můžeme je dělit dle jejich kapacity, rychlosti, možnosti kontrolování ostatních proměnných a rozsahu kontaminace mletých prášků.

Mlýn, který bude použit, by se měl vybírat dle typu prášku, množství a finálního složení. Obecně lze říci, že mlýny typu SPEX jsou používány pro výzkumné účely. Planetové mlýny a atritory jsou používány na přípravu větších množství slitin. Pro specifické účely se používají speciální návrhy mlýnů.

Typ mlýnu ovlivňuje i stupeň kontaminace, množství vzniklé amorfní fáze, krystalizační teplotu a aktivační energii potřebnou pro krystalizaci. Například bylo zjištěno [37], že při použití mlýnu typu SPEX byla naměřena výrazně větší hodnota kyslíku než při použití mlýnu Zoz Simoloyer, což je horizontální kulový mlýn. Vlivem většího obsahu kyslíku se u mlýnů typu SPEX s nárůstem mlecího času snižovala krystalizační teplota a aktivační energie pro krystalizaci byla nižší než u mlýnu Zoz Simoloyer.

4.2.3.2 Mlecí nádoba

Materiál použitý na výrobu mlecí nádoby má vliv na výsledné chemické složení prášku. Vlivem nárazu mlecího média na stěny nádoby se materiál z nádoby uvolňuje do mletého prášku. Pokud je nádoba z jiného materiálu, než je mletý materiál, dochází ke kontaminaci. Pokud je ze stejného materiálu, jako je některý z prášků ve vsázce, zvyšuje se jeho obsah v konečné slitině.

Nejčastějšími materiály, z kterých se vyrábí mlecí nádoby, jsou ocel, chromová ocel, korozivzdorná ocel, WC-Co, ložisková ocel. Pro speciální aplikace lze použít i nádoby z jiných materiálů, jako jsou jiné kovy či keramiky.

Problém tvaru mlecí nádoby byl rozebrán v minulé kapitole v podkapitole 4.2.2.1 o mlýnech typu SPEX.

4.2.3.3 Mlecí rychlost/energie

Kinetická energie je dána známým vztahem

$$E = \frac{1}{2}mv^2, \quad (2)$$

kde E je kinetická energie [J], m je hmotnost [kg] a v je rychlost [m/s].

Se zvyšující se rychlostí by tak mělo docházet k nárůstu energie mlecího média a mělo by docházet k intenzivnějšímu mletí. Maximální rychlost je ale limitována typem použitého mlýnu.

Další limitací je zvyšující se teplota za vyšších rychlostí. V některých případech se může jednat o výhodu, kdy vyšší teplota napomáhá difuzi. Vyšší teplota je nevýhodná kvůli urychlení transformačního procesu, kdy může dojít k rozpadu přesycených roztoků nebo jiných metastabilních fází. Navíc může vyšší teplota kontaminovat prášek.

Nevýhodou vyšších rychlostí je i větší opotřebení mlecí nádoby a mlecího média, což může taktéž vést k většímu stupni kontaminace.

4.2.2.4 Mlecí čas

Jedním z nejdůležitějších parametrů je mlecí čas. Obecně je mlecí čas volen tak, aby bylo dosaženo rovnováhy mezi vznikem studených svarů a praskáním částic prášku. Ten se liší dle typu mlýnu, parametrů, intenzity, teplotě mletí a poměru hmotnosti koulí k prášku. Potřebné časy je třeba volit dle zvolených parametrů výše. Při příliš dlouhé době mletí dochází k větší kontaminaci prášku a mohou vznikat nežádoucí fáze.

4.2.2.5 Mlecí médium

Nejčastějšími materiály pro výrobu mlecích koulí jsou kalená ocel, nástrojová ocel, kalená chromová ocel, korozivzdorná ocel případně WC-Co a ložisková ocel. Měrná hmotnost mlecího média by měla být dostatečně vysoká, aby při nárazu koule dokázaly vyvinout tak velkou sílu, aby došlo k procesu legování. Tak jako u mlecích nádob i zde je možné použít speciální materiály pro specifické použití. Většinou se volí materiál mlecího média stejný jako materiál nádoby, aby nedocházelo k další kontaminaci.

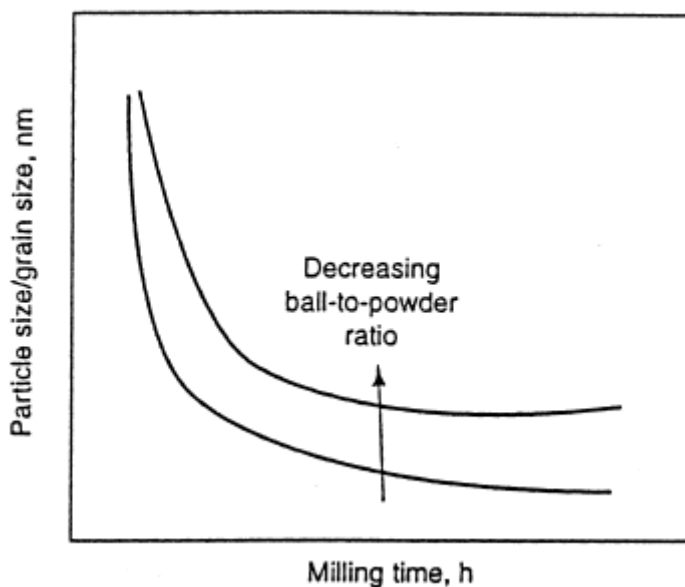
Vliv na průběh MA má i velikost koulí. Obecně řečeno, velké těžší koule dodávají větší nárazovou energii a urychlují proces MA. Velikost koulí má vliv i na výslednou strukturu prášku. Například dle [38] se při mletí slitiny Ti-Al a použití koulí o průměru 15 mm vytvořil tuhý roztok hliníku v titanu. Na druhou stranu, při použití koulí o průměru 20 a 25 mm došlo pouze k vytvoření směsi fází hliníku a titanu, přičemž ke vzniku tuhého roztoku nedošlo ani po dlouhém mlecím čase. Koule mají většinou stejnou velikost, ale v některých pracích byly použity kombinace různých průměrů, což zabraňuje zachytávání prášku na povrch koulí a rozrušuje obvyklé trajektorie jejich pohybu, což má pozitivní vliv na intenzitu mletí.

4.2.2.6 Poměr Ball-to-powder (BPR)

Jak už název napovídá, jedná se o poměr hmotnosti koulí k hmotnosti prášku. Jde o velmi důležitou proměnnou a tento poměr se může pohybovat od hodnot 1:1 až 1000:1, velmi vysoké hodnoty BPR jsou ale poměrně neobvyklé. BPR se volí dle typu mlýnu. U mlýnů typu SPEX je nejčastěji používaná hodnota 10:1. U mlýnů s větší kapacitou se volí větší hodnoty, například

pro atritory je typická hodnota 50:1 ale i 100:1. Hodnoty BPR se ale pohybují hlavně v rozmezí 4:1 až 30:1. Hodnota BPR se může regulovat změnou počtu koulí, případně změnou váhy prášku. Při zachování stejného počtu koulí je možné měnit BPR i použitím koulí o větším průměru, případně použitím koulí s větší hustotou, např. koule z karbidu wolframu místo ocelových.

BPR má zásadní vliv na čas potřebný k dosažení určité fáze během mletí prášku. Je prokázáno, že s narůstajícím BPR se zkracuje potřebný čas mletí. Při větším BPR se zvyšuje počet srážek a mletí je tak intenzivnější. Je také možné, že při větším poměru v důsledku větších energií dochází k zahřívání a vyšší teplota znamená rychlejší kinetiku legování. Větší BPR také znamená rychlejší zjemnění struktury, jak je možné vidět na Obr. 4.9. Nevýhodou ovšem je, že množství mletého prášku je pro vyšší hodnoty BPR nižší. Využití menšího poměru BPR sice dovoluje zpracování většího množství prášku, ale problémem je delší čas mletí pro získání stejně jemné struktury. Optimalizace BPR je jednou z nejdůležitějších oblastí pro efektivní výrobu materiálů pomocí MA.



Obr. 4.9 Vliv poměru hmotnosti koulí k hmotnosti prášku (BPR) na rychlosti zjemnění prášku [39].

4.2.2.7 Zaplnění mlecí nádoby

Vzhledem k mechanismu MA, kdy jde zejména o nárazové síly mezi mlecím médiem a práškem, je třeba se ujistit, aby bylo v mlecí nádobě dostatek místa, aby se mohly volně pohybovat a narážet do sebe. Pokud je počet koulí a objem vsázky malý, rychlost procesu je velmi malá. Na druhou stranu, pokud je v nádobě příliš mnoho koulí a prášku, není zde dostatek místa na jejich pohyb a snižuje se energie získána nárazem. Tím pádem nemusí vůbec docházet k legování, případně může být velmi zpomalen. Obecně se dá říct, že by nádoba měla být zaplněna přibližně z 50 %.

4.2.2.8 Mlecí atmosféra

MA obvykle probíhá za podmínek technického vakua, případně inertní atmosféry, za účelem minimalizace oxidace případně kontaminace mletého prášku. Inertní atmosféra bývá nejčastěji tvořena argonem, případně héliem. Při použití dusíku se ve výsledné slitině mohou

vyskytovat nitridy, což může být i žádoucí. Mohou se použít i jiné plyny než inertní. Pro vytvoření nitridů je možné využití amoniaku. Vodíková atmosféra způsobí tvorbu hydridů, přítomnost vzduchu způsobí tvorbu oxidů a nitridů.

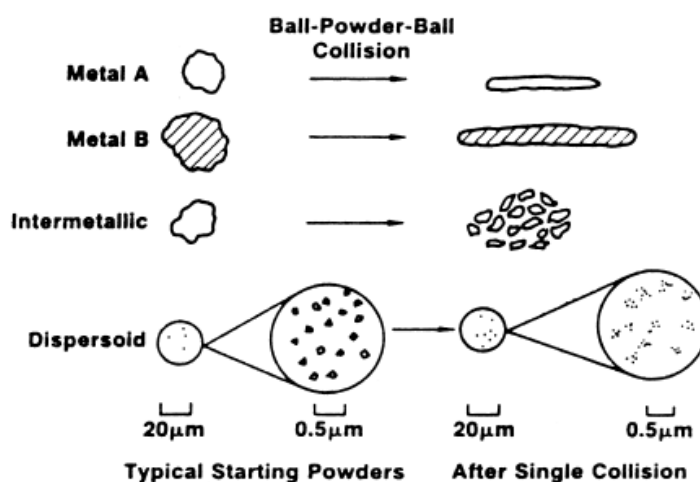
Existují dva základní přístupy pro udržování mlecí atmosféry. Může se využít boxů s rukavicemi, ve kterých je udržována mlecí atmosféra vakua, případně inertního plynu. Pomocí rukavic dochází k manipulaci s objekty uvnitř. Druhou možností je vložení vsázky do nádoby, ve které se následně upraví mlecí atmosféra. Tato možnost ovšem u všech typů mlýnů neexistuje a je komplikovanější než již zmíněné boxy.

Kromě vzniku jiných fází má mlecí atmosféra vliv i na další parametry. S větším obsahem kyslíku klesá krystalizační teplota. U různých slitin bylo prokázáno, že při stejných podmínkách se za použití inertních plynů vytvořila amorfní fáze. Při použití vzduchu došlo k tvorbě intermetalik s oxidy bez amorfizace.

Noh et al. [40] ve své práci zkoumali vliv mlecí atmosféry na mikrostrukturu prášku, slitiny a výsledné vlastnosti, při použití stejného materiálu a technologického postupu. Při použití atmosféry Ar byly získány jemné práškové částice s nepravidelným tvarem. Oproti tomu při použití He, či směsi Ar-H₂ byl získaný prášek hrubší se sférickou morfologií. Výsledkem byla menší homogenita disperze u těchto slitin a větší výskyt hrubých a aglomerovaných částic.

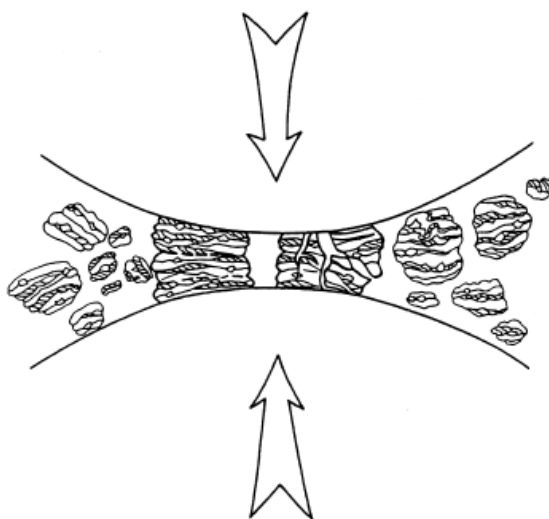
4.3 Mechanismus MA

Jak MA, tak i MM je založené na vložení vsázky požadovaného prášku spolu s mlecím médiem do nádoby, kde jsou tyto práškové částice následně vystaveny velkým plastickým deformacím. Během těchto procesů dochází k pravidelnému zplošťování, spojování a praskání a opětovnému svařování čistých povrchů částic jednotlivých prášků. Vliv deformace po jedné srážce na různé druhy prášků je možné vidět na Obr. 4.10. Je zde možné si povšimnout, že poměrně houževnaté částice kovů jsou zplošťovány a dochází k jejich zpevnění. Oproti tomu křehká intermetalika a částice následně dispergovaných částic praskají a dělí se na menší částice.



Obr. 4.10 Schéma typického projevu plastické deformace prášku po jedné srážce v kulovém mlýnu [32].

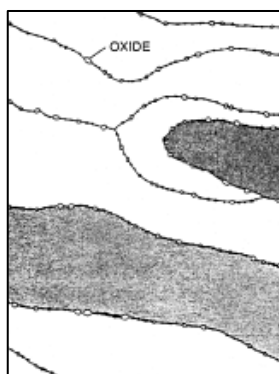
Při každé srážce dvou koulí mezi nimi dojde k zachycení malého množství prášku. Obvykle jde o přibližně 1000 částic s celkovou hmotností přibližně 0,2 mg. Jak bylo zmíněno výše, měkké částice se zplošťují, dále dochází k jejich překryvu a k tvorbě studených svarů. To vede ke vzniku vrstvené struktury, což je možné vidět na Obr. 4.11. Tvrdší a křehčí částice jsou zachyceny mezi měkčími složkami a dochází tak k tvorbě kompozitu. Následuje praskání takto vytvořených a zpevněných částic, tento proces se stále opakuje do konečného výsledku, kdy je získána zjemněná a homogenní struktura. V dalším textu budou probrány jednotlivé stádia procesu MA z hlediska jeho mechanismu.



Obr. 4.11 Zachycení částic mezi mlecími médii [32].

4.3.1 Počáteční stádium

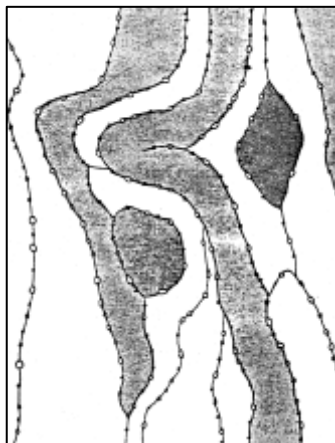
V počátečním stádiu jsou měkké částice zplošťovány. Dochází k tvorbě vrstvené kompozitní struktury. Velikost těchto kompozitních částic je v řádech jednotek až stovek mikrometrů. Tj. větší než u výchozího prášku. Jde pouze o začátek procesu, proto ne všechny částice jsou zploštěny a spojeny do kompozitu, ve výsledném prášku se tak stále nacházejí částice čistého prášku. Schematicky znázorněno na Obr. 4.12. Zpevňující dispergované částice jsou těsně zachyceny mezi jednotlivými vrstvami kompozitu. Z toho vyplývá, že chemické složení jednotlivých částic prášků se může velmi lišit mezi jednotlivými částicemi, ale i v částici samotné.



Obr. 4.12 Mikrostruktura prášku po počátečním stádiu mletí typická pro ODS slitiny [39].

4.3.2 Pokročilé stádium

S pokračujícím mletím, dochází k dalšímu praskání a svařování částic prášku. V tomto stádiu se prášek skládá ze stočených lamel. Vzhledem k velkému počtu studených svarů a následných praskání, obsahuje materiál velké množství defektů, dislokací, vakancí, hranic zrn atd. Tyto defekty dále spolu s narůstající teplotou podporují difuzi, vlivem plastické deformace a difuze tak dochází k tvorbě slitiny. Dochází k dalšímu zjemňování a homogenizaci dispergovaných částic. Schéma částice v tomto stádiu je zobrazeno na Obr. 4.13.



Obr. 4.13 Mikrostruktura prášku po pokročilém stádiu mletí typická pro ODS slitiny [39].

4.3.3 Konečné stádium

V tomto stádiu dochází k dalšímu zjemnění lamel a ty se ještě více stáčí. Kompozice jednotlivých částic se blíží celkovému složení počáteční vsázky. Lamelární vzdálenost a vzdálenost dispergovaných částic je menší než 1 mikrometr. Na konci tohoto stádia nejsou již lamely rozlišitelné za použití optického mikroskopu a prášek je v ustáleném stavu. Dalším mletím se již disperze a homogenita prášku nemění. Tento stav je zobrazen na Obr. 4.14.



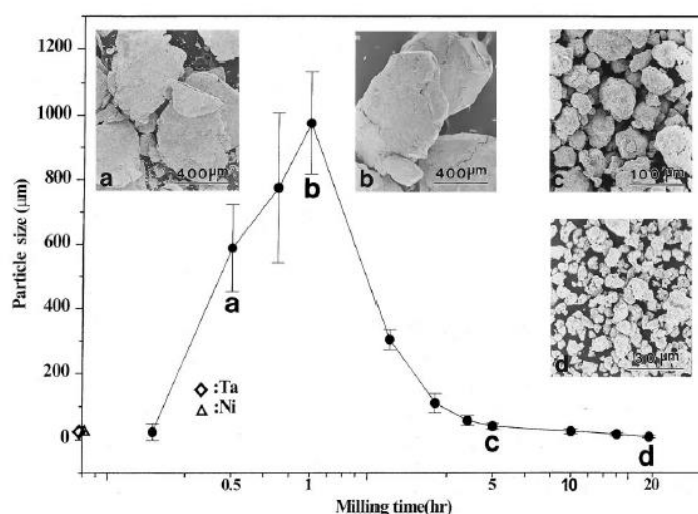
Obr. 4.14 Mikrostruktura prášku po konečném stádiu mletí typická pro ODS slitiny [39].

4.3.4 Vývoj velikosti částic prášku při procesu MA

Velikost částic prášků je spolu s tvrdostí nejsledovanější veličinou při procesu MA. Jak bylo zmíněno výše, při začátku procesu dochází ke zplošťování a spojování měkkých částic. Tyto částice následně vlivem srážky mezi mlecími koulemi opět praskají a nově vytvořené čisté povrchy mají opět tendenci ke spojování. Při uvažování nejobvyklejších systémů (tvárný-tvárný, tvárný-křehký) tak v prvním stádiu převažuje zejména spojování a tvorba větších kompozitních částic. S pokračující deformací jednotlivých částic se částice zpevňují a dochází

k jejich praskání vlivem únavy, případně oddělováním křehkých vloček. V této fázi převládá praskání částic. Další plastickou deformací nedochází k dalšímu snižování velikosti částic, ale pouze k jejich zjemňování. Zmenšuje se lamelární vzdálenost a vzrůstá počet vrstev v jednotlivých částicích. Závislost velikosti částic na mlecím čas je zobrazena na Obr. 4.15. Po určitém čase dochází k ustanovení rovnováhy mezi tvorbou studených svarů a praskáním částic. Částice menší než průměrně mají tendenci se spojovat do větších a naopak částice větší mají tendenci se rozpadat. Tak je získána velice úzká distribuce velikosti částic.

Čas potřebný k získání požadované struktury v jakémkoliv systému je funkcí počáteční velikosti částic, mechanických vlastností jednotlivých komponent, použitého vybavení a nastavení jednotlivých parametrů.



Obr. 4.15 Závislost velikosti částic na na době mletí v průběhu mechanického legování [39].

4.3.5 Další systémy používaných prášků

V textu výše se uvažuje systém tvárný-křehký, typický pro ODS slitiny, které jsou náplní této diplomové práce. Mohou ale nastat i další možnosti:

- tvárný-tvárný,
- tvárný-křehký.

V následujících podkapitolách budou krátce popsány mechanismy těchto systémů.

4.3.5.1 Systém tvárný-tvárný

Tento systém je ideální z hlediska mechanismu MA. Jak již bylo zmíněno, v počátcích bylo považováno za nutnost, aby mechanicky legované slitiny obsahovaly alespoň 15% tvárné fáze.

Benjamin a Volin [30] ve své práci popsali mechanismus MA při použití dvou tvárných komponent železo-chrom. V první fázi, trvající přibližně dvanáct minut, docházelo ke zplošťování jednotlivých částic. Určitý podíl prášku se přitom zachytával na koule, což mělo za následek menší opotřebení mlecího média. Příliš velká vrstva ale způsobuje výslednou nehomogenitu vzniklé slitiny. V následující fázi trvající přibližně od 12 do 30 minut docházelo

ke spojování jednotlivých částic a tvorbě lamelární struktury. V této fázi docházelo k velkému nárůstu velikosti jednotlivých částic. Během následujících 30 minut docházelo ke zpevnění jednotlivých částic, čímž se zároveň zvedla jejich křehkost, z čehož vyplývá jejich následné praskání. Následně docházelo k dalším srážkám, spojování atd. lamely se postupně stáčely a již neměly lineární tvar, tento proces byl dominantní od 60 do 100 minuty. Vlivem kratších difuzních vzdáleností a nárůstem defektů vlivem srážek v následující fázi začalo docházet k samotnému procesu legování. Po dosažení ustáleného stavu již nebylo možné rozeznat jednotlivé složky slitiny při použití světelného, případně rastrovacího elektronového mikroskopu.

4.3.5.2 Systém křehký-křehký

I přes počáteční předpoklady nutnosti určitého podílu tvárné fáze bylo zjištěno, že MA probíhá i v systémech obsahujících pouze křehké komponenty. Jedná se zejména o systémy Si-Ge a Mn-Bi. Mletím pouze křehkých fází je možné získat i amorfní strukturu.

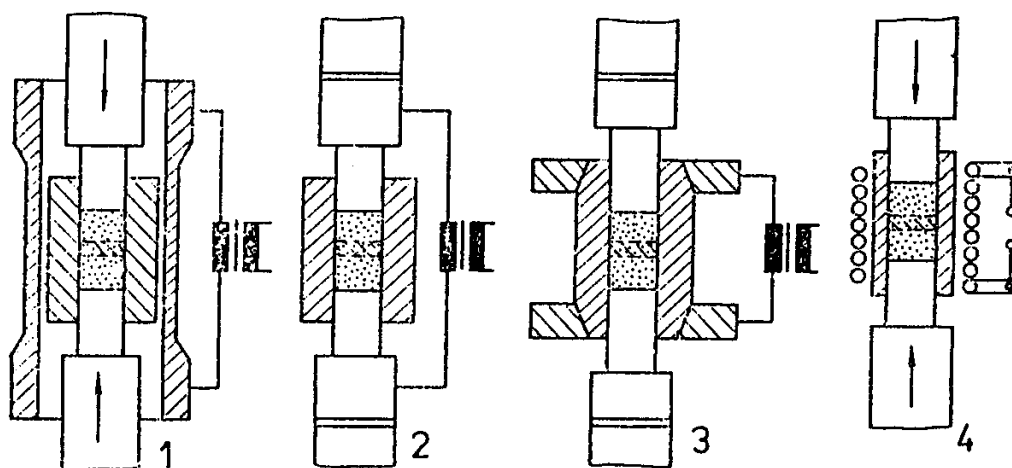
Křehké fáze se během MA chovají dle předpokladu, dochází k jejich praskání a ke zmenšování průměrné velikosti částic. Nicméně při dosažení velmi malých velikostí částic se křehké částice začínají chovat jako tvárné a díky tomu tak nedochází k jejich dalšímu zmenšování. Křehčí částice je pak obklopena maticí tvárnější fáze. Například velmi tvrdé částice Si jsou obklopeny maticí z Ge. Po dostatečném promíchání jednotlivých komponent dochází ke spuštění difuze a zahájení samotného procesu legování. Vzhledem k delším difuzním cestám nedochází k MA za nízkých teplot.

4.4 Metody zhutňování prášků

Výroba samotného prášku je pouze první částí práškové metalurgie. Druhou a neméně důležitou je konsolidace a zhutnění prášku do výsledného pevného tělesa. Vývoj směřuje směrem k dosažení větší homogenity zhutnění materiálu, potlačení pórovitosti a zvýšení hmotnosti zhotovovaných výrobků. Proces probíhá za působení různých parametrů a jejich kombinací, nejčastěji jde o tlak, zvýšenou teplotu či elektrochemické zpracování. V následujících podkapitolách budou rozebrány nejčastější způsoby zhutňování se zvláštním zaměřením na metodu spark plasma sintering (SPS), která byla využívána pro zhutňování materiálů v této práci. Pro MA se obecně využívají metody, při kterých je využito zároveň tlaku a zvýšené teploty.

4.4.1 Lisování za tepla

Při lisování je zápusťka vyplněna výchozím materiálem a ten je následně vystaven tlaku. Při použití klasického lisování bez využití teploty je však kontakt mezi jednotlivými částicemi nedokonalý a výsledný materiál je velmi porézní. Tímto způsobem prakticky nelze vytvořit homogenní a vysoce zhutněný materiál i při využití vysokých tlaků. Pro získání vysoce zhutněných a homogenních materiálů se využívá lisování za tepla, kdy nejsou tak důležité tvar, velikost a distribuce velikosti částic. Současně zde probíhá lisování do výsledného tvaru a slinování jednotlivých částic vsázky. Využití je zejména u prášků s nízkou lisovatelností nebo slinovatelností. Výsledné vlastnosti se odvíjí od tlaku, teploty, času a atmosféry. Nevýhodami tohoto procesu je nízká výrobnost a vysoké opotřebení. Na Obr. 4.16 jsou zobrazeny nejčastější způsoby ohřevu při lisování za tepla [41].

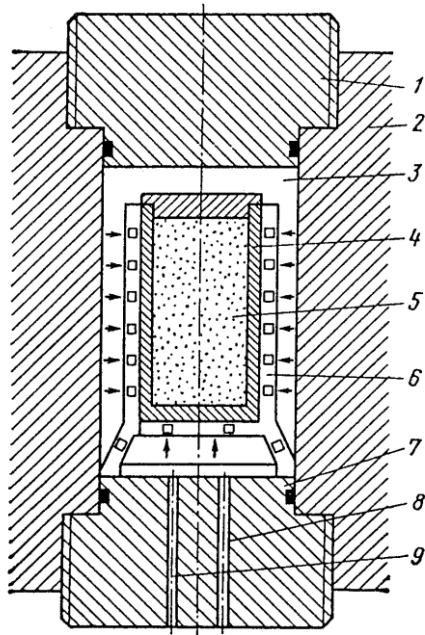


Obr. 4.16 Způsoby ohřevu při lisování za tepla 1) nepřímý odporový ohřev, 2) přímý odporový ohřev, 3) přímý odporový ohřev matrice, 4) indukční ohřev [41].

4.4.2 Izostatické lisování za tepla (HIP)

Jak vyplývá již z názvu, dochází k aplikaci izostatického tlaku na práškový materiál. Schéma HIP je zobrazeno na Obr. 4.17. Potřebný lisovací tlak je získáván pomocí kapaliny případně plynu prostřednictvím elastického pouzdra. Za vysokých tlaků se toto pouzdro musí chovat jako kapalina, aby byl tlak na práškový kov přenesen izostaticky. Za normálních tlaků se naopak musí chovat jako pevná látka, aby si udrželo svůj tvar shodný s tvarem výrobku. Nesmí dojít k interakci mezi pouzdem a slinovaným materiálem. Tlak se přenáší za pomoci inertního plynu nebo pomocného media. Problémem je volba materiálu pouzdra. Za nižších teplot se nejčastěji využívá kaučuk, při využití HIP se nejčastěji používají svařovaná kovová pouzdra z tenkých plechů, které mají dobré plastické vlastnosti. Možné je využití i keramických pouzder, které se vyrábí na principu přesného lití za použití vytavitelného voskové modelu. Hlavními problémy je inertnost a plasticita, společně s vyrobiteľností pouzdra [41].

Získaný pevný materiál má lepší pevnostní i plastické vlastnosti než ty získané za pomoci klasických způsobů lisování. Za pomoci HIP je možné slinovat široké spektrum práškových materiálů s velmi hrubými i velmi jemnými částicemi. Získaný materiál má v podstatě téměř teoretickou hustotu [41].



Obr. 4.17 Schéma izostatického lisování [41].

- 1) Horní uzávěr.
- 2) Vysokotlaká komora.
- 3) Tlaková kapalina.
- 4) Plastická forma.
- 5) Práškový materiál.
- 6) Perforovaná forma.
- 7) Spodní uzávěr.
- 8) Přívod tlakové kapaliny.
- 9) Odvod kapaliny.

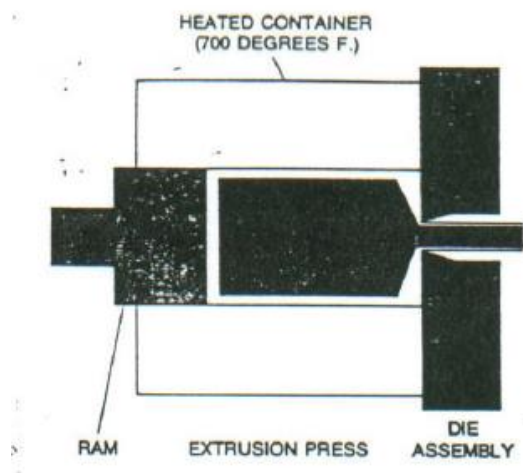
4.4.3 Válcování

Tento způsob se využívá pro výrobu pásů a plechů ze slinutého materiálu. Výchozí materiál je přiveden přímo mezi rotující válce. Po válcování následuje slinování v průběžné peci. V praxi se navíc využívá i následné válcování za studena a mezižihání, čímž se získá téměř bezporézní pásek.

Výhodou této metody je nižší počet průchodů při získávání pásků z výsledného materiálu, nevýhodou jsou vysoká cena vstupných prášků a především malá rychlost.

4.4.4 Protlačování

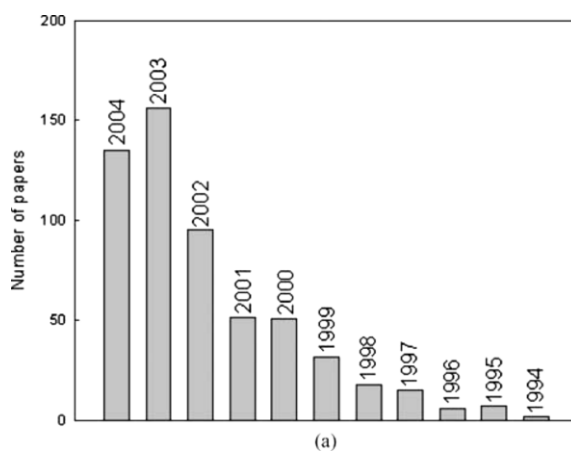
Další možností zhutňování prášků je protlačování. Tímto způsobem se získávají zejména profilové polotovary tj. tyče, trubky případně součásti s velkou délkou. Tyto případy nejsou vhodné pro výrobu za použití lisování. V případě ODS slitin se využívá způsobu, kdy je kovový prášek umístěn do kovové kapsle a tato kapsle je následně protlačena. Kvůli potlačení vzniku nežádoucích fází a sloučenin a snížení výsledné pórovitosti je třeba v kapsli vytvořit vakuum. Následným obrobením kapsle se získá výsledný zhutněný kov. Schéma protlačování je zobrazeno na Obr. 4.18.



Obr. 4.18 Schéma protlačování [29].

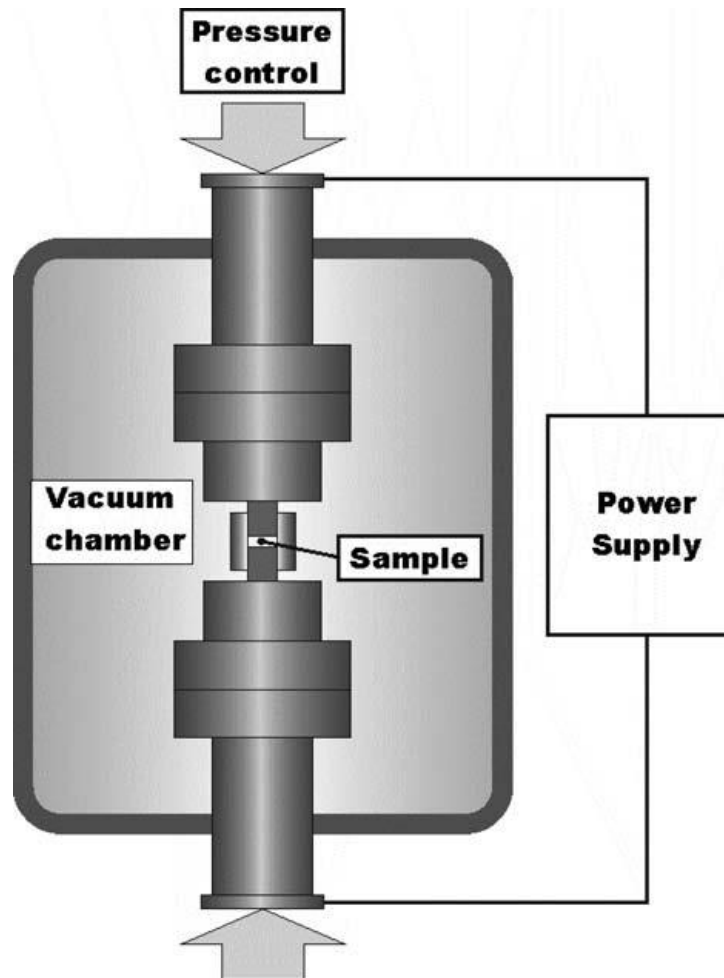
4.4.5 Spark plasma sintering (SPS)

Oproti předchozím případům při využití SPS nedochází k aktivaci procesu slinování za použití zvýšené teploty vyzářené radiací, ale elektrickým proudem. Tato metoda v posledních letech nabývá na významu, ačkoliv byla popsána již ve 30. letech dvacátého století, největší rozmach nastal v období přelomu tisíciletí. Jak je možné posoudit z počtu publikací v jednotlivých letech v tomto období na Obr. 4.19.



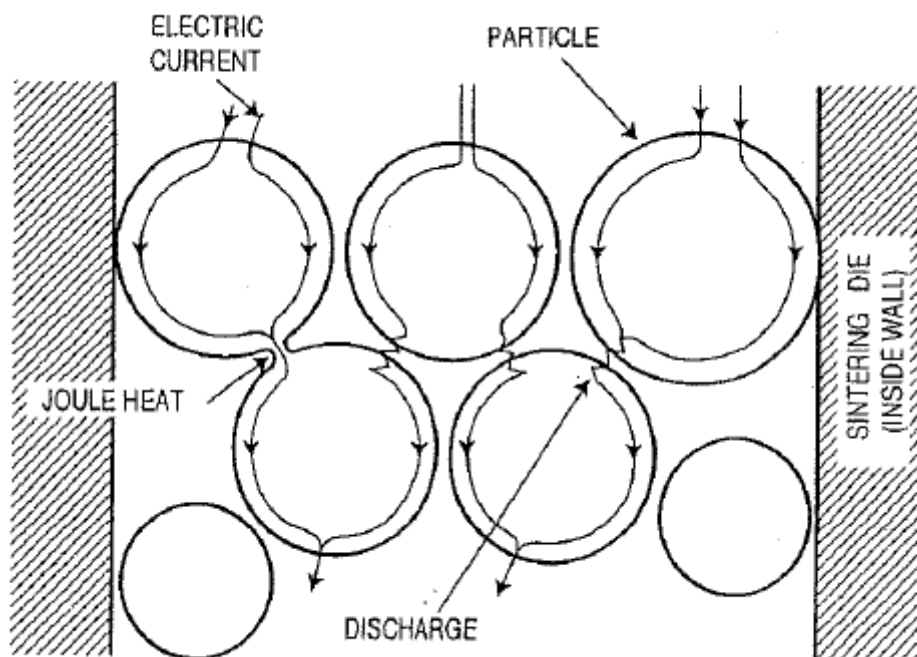
Obr. 4.19 Počet publikací na téma SPS [42].

Na Obr. 4.20 je zobrazeno schéma zařízení pro SPS. Zjednodušeně řečeno dochází ke konsolidaci prášku jednoosým tlakem a k současnému slinování za pomoci pulzujícího vysokého stejnosměrného proudu. Přičemž materiál je obvykle obklopen grafitem. Za pomoci této metody je možné ztuhnout široké spektrum vodivých i nevodivých materiálů, kdy výsledný materiál má mnohdy lepší vlastnosti než při použití klasických metod. Tento efekt je způsoben pravděpodobně lepším ztuhnutím a menší velikostí zrn než u ostatních metod [42].



Obr. 4.20 Schéma zařízení pro SPS [42].

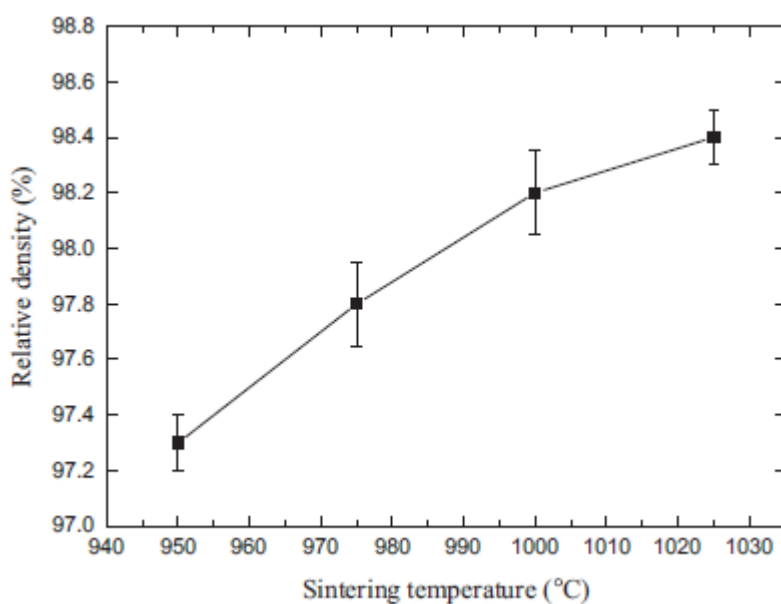
Největším rozdílem v procesu slinování oproti ostatním klasickým metodám lisování za tepla je rychlost ohřevu slinovaného materiálu, kdy rychlost může dosahovat až 1000°C/min. U klasických metod dochází k přenosu tepla nejčastěji pomocí radiace. U metody SPS je nejčastěji přijímaným mechanismem ohřev za pomoci Joulova tepla, které se tvoří procházejícím proudem mezi jednotlivými částicemi, které jsou odděleny mezerami, jak je zobrazeno na Obr. 4.21. Převažujícím názorem je, že procházejícím proudem se tvoří i plasma, která vytváří čisté povrchy prášků a dále napomáhá slinování [42]. Výskyt plasmy však nebyl plně dokázán, tato teorie je pouze podporována některými znaky typickými pro tvorbu plasmy [43].



Obr. 4.21 Přenos proudu práškovým materiálem v průběhu procesu SPS [44].

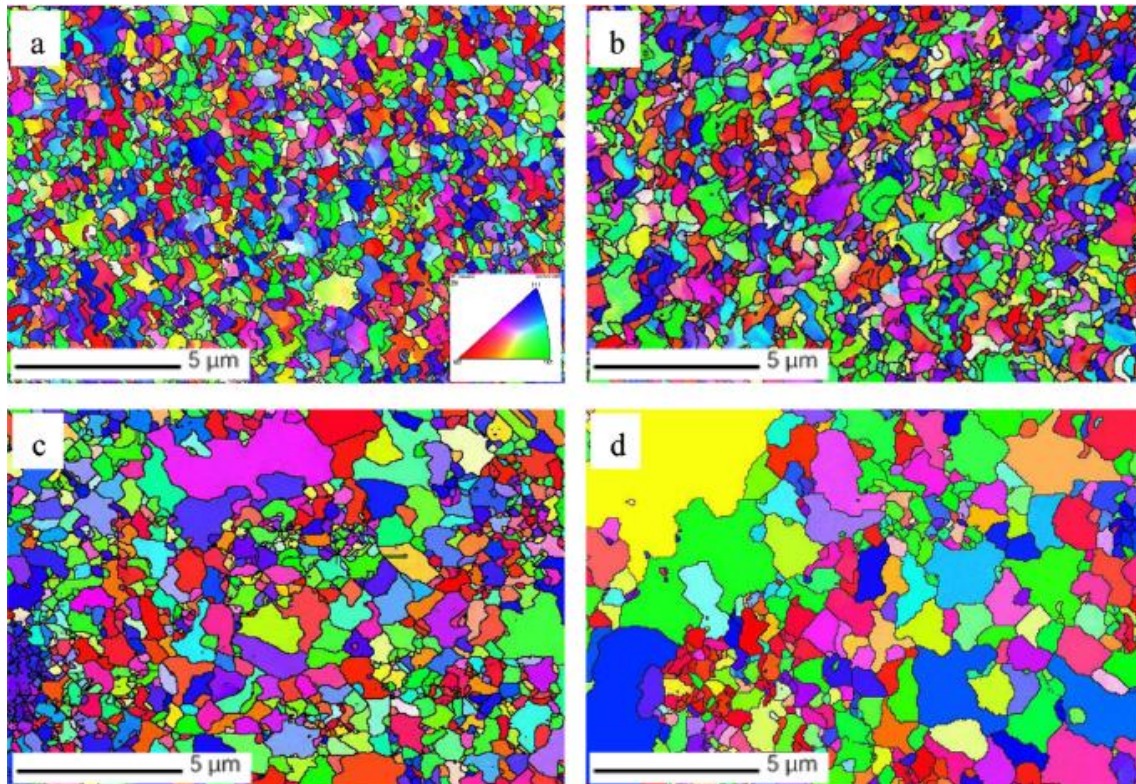
Jako samotný mechanismus slinování se uvažuje, že při vytvoření výboje mezi jednotlivými částicemi dojde k vytvoření vysokého gradientu teploty. To způsobí odpaření a natažení povrchů jednotlivých částic a jejich spojení pomocí krčku. Přidaný tlak navíc napomáhá zhutnění a snížení pórovitosti výsledného materiálu [44].

Na výslednou strukturu a vlastnosti má vliv slinovací teplota. Li et al. ve své práci [45] tento vliv zkoumali. Bylo zjištěno, že se zvyšující se teplotou slinování se zvyšuje i relativní hustota vylisku. Tato závislost je zobrazena na Obr. 4.22.



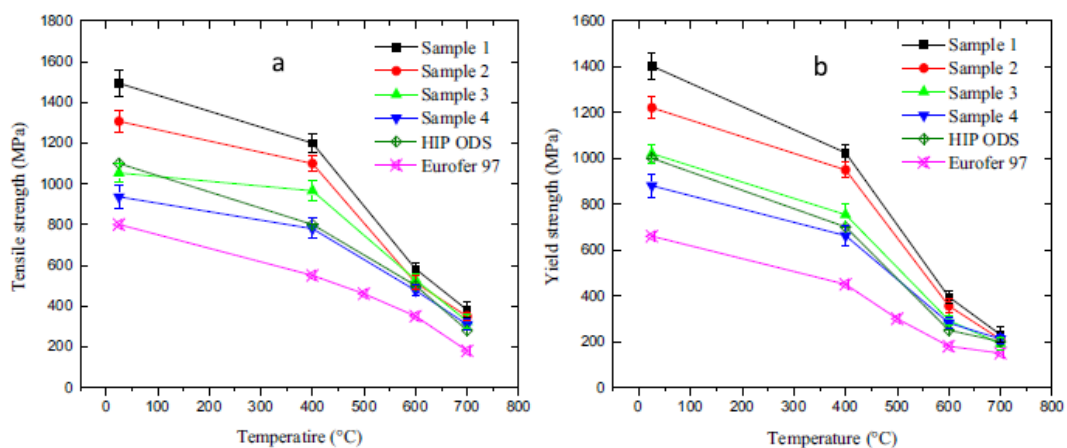
Obr. 4.22 Vliv slinovací teploty SPS na relativní hustotu vylisku [45].

Nárůstem slinovací teploty došlo i ke změně mikrostruktury, jak je možné vidět na Obr. 4.23 z EBSD analýzy, s nárůstem slinovací teploty dochází k zhrubnutí zrn a z původní jemnozrné struktury vzniká struktura, kde se nachází jak velmi jemná, tak velmi hrubá zrna [45].



Obr. 4.23 EBSD analýza ODS ocelí zhotovených za pomoci SPS za různých teplot: a) 950 °C, b) 975 °C, c) 1000 °C, d) 1025 °C [45].

Takovéto zhrubnutí má samozřejmě vliv i na výsledné vlastnosti, se zvyšující se teplotou slinování se snižuje jak mez pevnosti, tak mez kluzu při tahovém zatěžování (Obr. 4.24) [45].



Obr. 4.24 Závislost a) meze pevnosti b) meze kluzu na teplotě. Slinovací teploty: Sample 1 – 950 °C; Sample 2 – 975 °C; Sample 3 – 1000 °C; Sample 4 – 1025 °C [45].

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Při zpracovávání této diplomové práce byly za pomoci mechanického legování připraveny vysoce chromové oceli tří tříd: Fe-9Cr-1W-0,5Mn-0,2V-0,1Ta, Fe-14Cr-2W a Fe-16,8Cr-1Mo. Pro každou tuto třídu bylo připraveno celkem pět typů ocelí, rozdílných v přidávaných zpevňujících prvcích a způsobu tvorby oxidické disperze. Byly připraveny oceli bez oxidické disperze (označené jako 9Cr, 14Cr a 17Cr), s oxidickou disperzí připravenou přidáním oxidů Y_2O_3 (označené jako 9Cr Y_2O_3 , 14Cr Y_2O_3 , 17Cr Y_2O_3) a Al_2O_3 (označené jako 9Cr Al_2O_3 , 14Cr Al_2O_3 a 17Cr Al_2O_3) a oceli připravené procesem vnitřní oxidace Y (označené jako 9Cr Y-O, 14Cr Y-O a 17Cr Y-O) a Al (označené jako 9Cr Al-O, 14Cr Al-O a 17Cr Al-O).

5.1 Experimentální materiál

5.1.1 Třída ocelí 9Cr

Ocel 9Cr byla připravena pomocí mechanického legování smícháním atomárních prášků v daném poměru o celkové hmotnosti vsázky 100g. Složení a vlastnosti použitých prášků je v tabulce 5.1.

Tabulka 5.1 Vstupní prášky použité pro výrobu 9Cr oceli.

| Prvek | Výrobce | Číslo šarže | Čistota (%) | Velikost částic (μm) | hm. % |
|-------|---------------|-------------|-------------|-----------------------------------|-------|
| Fe | Sigma Aldrich | 12310 | >99 | - | 89,2 |
| Cr | Sigma Aldrich | 266299 | >99 | 45 | 9 |
| W | Sigma Aldrich | 267511 | 99,90 | 12 | 1 |
| Mn | Sigma Aldrich | 266132 | >99 | 45 | 0,5 |
| V | Sigma Aldrich | 262935 | 99,50 | 45 | 0,2 |
| Ta | Sigma Aldrich | 262846 | 99,90 | 45 | 0,1 |

Následně byla připravena další 9Cr ocel, kde tentokrát bylo přidáno Y_2O_3 pro získání oxidické disperze a Ti pro stabilizaci oxidické disperze. Celková hmotnost vsázky byla opět 100 g. Složení a vlastnosti použitých prášků jsou v tabulce 5.2.

Tabulka 5.2 Vstupní prášky použité pro výrobu 9Cr Y_2O_3 oceli.

| Prvek | Výrobce | Číslo šarže | Čistota (%) | Velikost částic (μm) | hm. % |
|----------|---------------|-------------|-------------|-----------------------------------|-------|
| Fe | Höganäs | - | 99,8 | <200 | 88,6 |
| Cr | Sigma Aldrich | 266299 | >99 | 45 | 9 |
| W | Sigma Aldrich | 267511 | 99,90 | 12 | 1 |
| Mn | Sigma Aldrich | 266132 | >99 | 45 | 0,5 |
| V | Sigma Aldrich | 262935 | 99,50 | 45 | 0,2 |
| Ta | Sigma Aldrich | 262846 | 99,90 | 45 | 0,1 |
| Ti | HC Starck | - | >99 | 63 | 0,3 |
| Y_2O_3 | Sigma Aldrich | 205168 | 99,99 | <10 | 0,3 |

Pro ověření mechanismu vnitřní oxidace byla vytvořena 9Cr Y-O ocel, kdy bylo použito yttrium, a do vsázky byl při mechanickém legování přidán kyslík. Kyslík byl přidán ve formě předlegovaného Fe prášku, který nahradil část Fe tak, aby vzniklo předpokládané množství oxidických částic. Složení a vlastnosti použitých prášků jsou v tabulce 5.3.

Tabulka 5.3 Vstupní prášky použité pro výrobu 9Cr Y-O oceli.

| Prvek | Výrobce | Číslo šarže | Čistota (%) | Velikost částic (μm) | hm. % |
|-------|---------------|-------------|-------------|----------------------|-------|
| Fe | Sigma Aldrich | 12310 | >99 | - | 85,5 |
| Cr | Sigma Aldrich | 266299 | >99 | 45 | 9 |
| W | Sigma Aldrich | 267511 | 99,90 | 12 | 1 |
| Mn | Sigma Aldrich | 266132 | >99 | 45 | 0,5 |
| V | Sigma Aldrich | 262935 | 99,50 | 45 | 0,2 |
| Ta | Sigma Aldrich | 262846 | 99,90 | 45 | 0,1 |
| Ti | Sigma Aldrich | 268496 | 99,7 | - | 0,3 |
| Fe+2O | Höganäs | - | - | - | 3,2 |
| Y | Sigma Aldrich | - | 99,9 | 386 | 0,24 |

Obdobně byly připraveny 9Cr oceli zpevněné pomocí Al a Al₂O₃, s tím rozdílem, že Al a O nutný pro vznik oxidické disperze byly přidány ve formě předlegovaného prášku obsahujícího přesný poměr Al a O. Složení a vlastnosti vstupních prášků jsou uvedeny v tabulkách 5.4 a 5.5.

Tabulka 5.4 Vstupní prášky použité pro výrobu 9Cr Al₂O₃ oceli.

| Prvek | Výrobce | Číslo šarže | Čistota (%) | Velikost částic (μm) | hm. % |
|--------------------------------|---------------|-------------|-------------|----------------------|-------|
| Fe | Höganäs | | 99,8 | <200 | 88,6 |
| Cr | Sigma Aldrich | 266299 | >99 | 45 | 9 |
| W | Sigma Aldrich | 267511 | 99,90 | 12 | 1 |
| Mn | Sigma Aldrich | 266132 | >99 | 45 | 0,5 |
| V | Sigma Aldrich | 262935 | 99,50 | 45 | 0,2 |
| Ta | Sigma Aldrich | 262846 | 99,90 | 45 | 0,1 |
| Ti | HC Starck | - | >99 | 63 | 0,3 |
| Al ₂ O ₃ | Baikowski | - | 99,99 | <1 | 0,3 |

Tabulka 5.5 Vstupní prášky použité pro výrobu 9Cr Al-O oceli.

| Prvek | Výrobce | Číslo šarže | Čistota (%) | Velikost částic (μm) | hm. % |
|------------|---------------------|-------------|-------------|----------------------|-------|
| Fe | Sigma Aldrich | 12310 | 99,8 | - | 81,9 |
| Cr | Sigma Aldrich | 266299 | >99 | 45 | 9 |
| W | Sigma Aldrich | 267511 | 99,90 | 12 | 1 |
| Mn | Sigma Aldrich | 266132 | >99 | 45 | 0,5 |
| V | Sigma Aldrich | 262935 | 99,50 | 45 | 0,2 |
| Ta | Sigma Aldrich | 262846 | 99,90 | 45 | 0,1 |
| Ti | Sigma Aldrich | 268496 | 99,7 | - | 0,3 |
| Fe+2O+12Al | Höganäs + PK Chemie | - | - | - | 7 |

5.1.2 Třída ocelí 14Cr

Obdobně stejná série byla vytvořena i pro třídu 14Cr ocelí. V tabulkách 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 a 5.10 jsou složení a vlastnosti vstupních prášků pro jednotlivé typy.

Tabulka 5.6 Vstupní prášky použité pro výrobu 14Cr oceli.

| Prvek | Výrobce | Číslo šarže | Čistota (%) | Velikost částic (μm) | hm. % |
|-------|---------------|-------------|-------------|----------------------|-------|
| Fe | Sigma Aldrich | 12310 | >99 | - | 84 |
| Cr | Sigma Aldrich | 266299 | >99 | 45 | 14 |
| W | Sigma Aldrich | 267511 | 99,90 | 12 | 2 |

Tabulka 5.7 Vstupní prášky použité pro výrobu 14Cr Y₂O₃ oceli.

| Prvek | Výrobce | Číslo šarže | Čistota (%) | Velikost částic (μm) | hm. % |
|-------------------------------|---------------|-------------|-------------|----------------------|-------|
| Fe | Höganäs | - | 99,8 | <200 | 83,4 |
| Cr | Sigma Aldrich | 266299 | >99 | 45 | 14 |
| W | Sigma Aldrich | 267511 | 99,90 | 12 | 2 |
| Ti | HC Starck | - | >99 | 63 | 0,3 |
| Y ₂ O ₃ | Sigma Aldrich | 205168 | 99,99 | <10 | 0,3 |

Tabulka 5.8 Vstupní prášky použité pro výrobu 14Cr Y-O oceli.

| Prvek | Výrobce | Číslo šarže | Čistota (%) | Velikost částic (μm) | hm. % |
|-------|---------------|-------------|-------------|----------------------|-------|
| Fe | Höganäs | - | 99,8 | <200 | 80,43 |
| Cr | Sigma Aldrich | 266299 | >99 | 45 | 14 |
| W | Sigma Aldrich | 267511 | 99,90 | 12 | 2 |
| Ti | HC Starck | - | >99 | 63 | 0,3 |
| Y | Sigma Aldrich | - | 99,90 | 386 | 0,24 |
| Fe+2O | Höganäs | - | - | - | 3,2 |

Tabulka 5.9 Vstupní prášky použité pro výrobu 14Cr Al₂O₃ oceli.

| Prvek | Výrobce | Číslo šarže | Čistota (%) | Velikost částic (μm) | hm. % |
|--------------------------------|---------------|-------------|-------------|----------------------|-------|
| Fe | Höganäs | - | 99,8 | <200 | 83,4 |
| Cr | Sigma Aldrich | 266299 | >99 | 45 | 14 |
| W | Sigma Aldrich | 267511 | 99,90 | 12 | 2 |
| Ti | HC Starck | - | >99 | 63 | 0,3 |
| Al ₂ O ₃ | Baikowski | - | 99,99 | <1 | 0,3 |

Tabulka 5.10 Vstupní prášky použité pro výrobu 14Cr Al-O oceli.

| Prvek | Výrobce | Číslo šarže | Čistota (%) | Velikost částic (μm) | hm. % |
|-----------|---------------------|-------------|-------------|----------------------|-------|
| Fe | Sigma Aldrich | 12310 | >99 | - | 76,7 |
| Cr | Sigma Aldrich | 266299 | >99 | 45 | 14 |
| W | Sigma Aldrich | 267511 | 99,90 | 12 | 2 |
| Ti | Sigma Aldrich | 268496 | 99,7 | - | 0,3 |
| Fe+2O+2Al | Höganäs + PK Chemie | - | - | - | 7 |

5.1.3 Třída ocelí 17Cr

Třída ocelí 17%Cr byla připravena přidáním zpevňujících prvků do předlegované komerční oceli 434L firmy Höganäs, chemické složení této oceli je v tabulce 5.11

Tabulka 5.11 Složení oceli Höganas 434L.

| Materiál | Fe | Cr | Mo | Velikost částic (μm) |
|----------|------|------|----|----------------------|
| 434L | 82,2 | 16,8 | 1 | <250 |

Obdobně jako u předchozích tříd byly vytvořeny oceli zpevněny Al, Y a jejich oxidy, jejich chemické složení a vlastnosti prášků jsou v tabulkách 5.12, 5.13, 5.14 a 5.15.

Tabulka 5.12 Vstupní prášky použité pro výrobu 17Cr Y₂O₃ oceli.

| Prvek | Výrobce | Číslo šarže | Čistota (%) | Velikost částic (μm) | hm. % |
|-------------------------------|---------------|-------------|-------------|----------------------|-------|
| 434L | Höganäs | - | - | <250 | 99,4 |
| Ti | HC Starck | - | >99 | 63 | 0,3 |
| Y ₂ O ₃ | Sigma Aldrich | - | 99,99 | <10 | 0,3 |

Tabulka 5.13 Vstupní prášky použité pro výrobu 17Cr Y-O oceli.

| Prvek | Výrobce | Číslo šarže | Čistota (%) | Velikost částic (μm) | hm. % |
|-------|---------------|-------------|-------------|----------------------|-------|
| 434L | Höganäs | - | >99 | <250 | 96,2 |
| Ti | HC Starck | - | >99 | 63 | 0,3 |
| Y | Sigma Aldrich | - | 99,90 | 386 | 0,3 |
| Fe+2O | Höganäs | - | - | - | 3,2 |

Tabulka 5.14 Vstupní prášky použité pro výrobu 17Cr Al₂O₃ oceli.

| Prvek | Výrobce | Číslo šarže | Čistota (%) | Velikost částic (μm) | hm. % |
|--------------------------------|-----------|-------------|-------------|----------------------|-------|
| 434L | Höganäs | - | >99 | <250 | 99,6 |
| Ti | HC Starck | - | >99 | 63 | 0,3 |
| Al ₂ O ₃ | Baikowski | - | 99,99 | <1 | 0,3 |

Tabulka 5.15 Vstupní prášky použité pro výrobu 17Cr Al-O oceli.

| Prvek | Výrobce | Číslo šarže | Čistota (%) | Velikost částic (μm) | hm. % |
|------------|-----------|-------------|-------------|----------------------|-------|
| 434L | Höganäs | - | >99 | <250 | 92,7 |
| Ti | HC Starck | - | >99 | 63 | 0,3 |
| Fe-2O-12Al | PK Chemie | 267511 | >99 | 65 | 7 |

5.2 Mechanické legování experimentálních ODS ocelí

Všechny výše popsané typy ODS ocelí byly vyráběny stejným způsobem a za stejných podmínek. Bylo využito procesu mechanického legování a následné konsolidace a zhutnění metodou Spark Plasma Sintering (SPS). Ještě před zahájením samotného mechanického legování bylo potřeba navázat samotnou vsázkou. K tomu byla využita váha SI-234 (Denver Instrument, USA). Váha je zobrazena na Obr. 5.1.



Obr. 5.1 Váha SI-234.

Samotné mechanické legování probíhalo v planetovém mlýnu Pulverisette P-6 (Fritsch, SRN) viz Obr. 5.2. Prášková vsázka byla vložena do mlecí nádoby (viz Obr. 5.3), ve které bylo po dobu mletí udržováno technické vakuum, které bylo získáno za pomoci rotační vývěvy VE215N (Value, Čína) viz Obr. 5.4. Mlecí nádoba byla vyrobena ze zakalené nástrojové oceli 19 452. Jako mlecí médium byly použity ocelové koule vyrobeny z oceli 14 109. Průměr těchto koulí byl 25,4 mm a jejich počet 21. Samotný proces mechanického legování byl nastaven na 24 h. Přičemž první tři hodiny probíhali při otáčkách 250 ot./min, a zbylých 21 hodin při otáčkách 350 ot./min. Během mletí byly nastaveny hodinové cykly, kdy hodinu probíhalo mletí a hodinu bylo mletí vypnuté, aby nedocházelo k přílišnému zahřívání mlecí nádoby. Poměr ball-to-powder byl udržován 15:1.



Obr. 5.2 Planetový mlýn Pulverisette P-6.



Obr. 5.3 Mlecí nádoba použitá k přípravě práškových materiálů.



Obr. 5.4 Rotační vývěva VE215N.

5.3 Analýzy mikrostruktury a vlastností práškové směsi

Během mechanického legování byly u vybraných ocelí odebrány vzorky po určitých dobách mletí (1 h, 3 h, 5 h, 12 h, 24 h). Kvůli zjištění souvislostí mezi dobou mletí a homogenizací výsledné práškové směsi byly provedeny následné analýzy:

- 1) měření mikrotvrdosti práškových částic,
- 2) XRD fázová analýza,
- 3) obrazová analýza SEM a TEM.

5.3.1 Příprava výbrusů z prášků

Z odebraných vzorků byly připraveny metalografické výbrusy. Lisování probíhalo za tepla za pomoci lisu OPAL 410 (ATM, SRN) viz Obr. 5.5. Jako lisovací směs byla zvolena vodivá pryskyřice s podílem uhlíku Polyfast (Struers, SRN). Samotné broušení resp. leštění probíhalo na klasických bruskách Saphir 320 resp. Saphir 330 (ATM, SRN). Pro leštění byla použita diamantová pasta o zrnitosti 1 μm .



Obr. 5.5 Lis OPAL 410.

5.3.2 Měření mikrotvrdomosti práškových částic

Kvůli získání závislosti tvrdosti na době mletí částic, což je důležité pro optimalizaci procesu mechanického legování a indikaci dostatečné homogenizace bylo zařazeno měření mikrotvrdomosti na výbrusech práškových částic. Měření tvrdosti bylo provedeno pomocí instrumentovaného tvrdoměru ZWICK Z2.5 (Zwick Roell, SRN) viz Obr. 5.6 s tvrdoměrnou hlavou ZHU 0.2 (Zwick Roell, SRN). Mikrotvrdomost byla měřena dle Vickerse HV 0,1.



Obr. 5.6 Instrumentovaný tvrdoměr Zwick Z2.5.

5.3.3 Obrazová analýza SEM

Mikrostruktura prášků byla pozorována rastrovacím elektronovým mikroskopem Lyra 3 XMU FEG (Tescan, ČR) s EDS detektorem X-Max80 (Oxford instruments).

5.4 Zhutnění a konsolidace práškové směsi

Zhutnění a konsolidace probíhaly za pomoci metody SPS za působení teploty 1150°C a tlaku 50 MPa, použitím stejnosměrného proudu s pulsy 25 ms/2 ms. SPS probíhalo na zařízení HP D10-SD (FCT Systeme GmbH, SRN) na Ústavu materiálového výzkumu SAV Košice. Výsledkem byly válcové vzorky o rozměrech 30x6 mm (průměr x výška).

5.5 Tepelné zpracování zhotučených vzorků

Tepelné zpracování bylo pro všechny vzorky stejné. Bylo využito dvou žhání. Nejprve byly vzorky žhány na teplotu 1100 °C po dobu 30 min (ochlazení na vzduchu) a následně na teplotě 750 °C po dobu dvou hodin (ochlazení na vzduchu).

5.6 Analýza mikrostruktury a vlastností zhotučených vzorků

Výsledná zhotučená a tepelně zpracovaná slitina je vystavena následujícím analýzám:

- 1) hustota,
- 2) EDS analýza,
- 3) obrazová analýza SEM a STEM,
- 4) tahové zkoušky,
- 5) měření tvrdosti.

5.6.1 Měření hustoty

Hustota byla měřena za pomoci váhy SI-234 (Denver Instrument, USA) viz Obr. 5.1, kdy bylo využito přídatné zařízení na měření hustoty. Použita byla Archimédova metoda v deionizované vodě dle normy EN 623-2.

5.6.2 EDS analýza

Obsah prvků tvořících oxidickou disperzi (Al, Y, Ti a O) byla měřena za pomoci EDS rentgenové analýzy za pomoci analyzátoru X-Max80 (Oxford instruments, UK) viz Obr. 5.7, na površích očištěných FIB z elektronového mikroskopu Lyra 3 XMU FEG (Tescan, ČR).



Obr. 5.7 EDS analyzátor X-Max80.

5.6.3 Obrazová analýza SEM, STEM

Mikrostruktura oceli byla pozorována rastrovacím elektronovým mikroskopem Lyra 3 XMU FEG (Tescan, ČR) viz Obr. 5.8 a detaily mikrostruktury a detailní chemické složení bylo získáno za pomoci STEM LIBRA 200FE (Carl Zeiss, SRN) vybaveným EDS spektrometrem XFlash 6T/30 (Bruker, USA), STEM JEM-2100F (Jeol, Japonsko) a TEM Titan Themis 60-300 (FEI, USA) vybaveným Super-X EDX SSD detektorem.



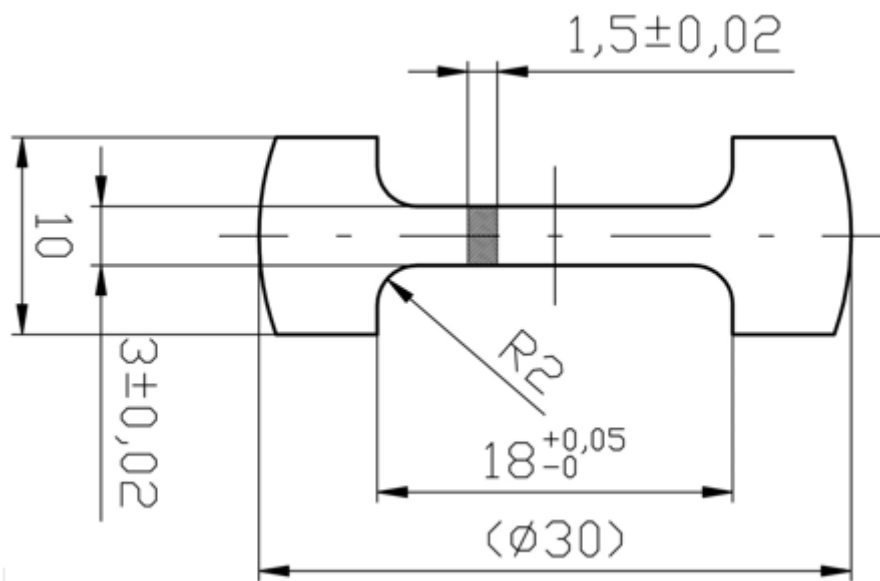
Obr. 5.8 SEM mikroskop Lyra 3 XMU FEG.

5.6.4 Tahové zkoušky

Z válcových těles byly pomocí elektrojiskrového obrábění vyřezány plochá zkušební tělesa (viz Obr. 5.10). Tahové zkoušky probíhaly za pokojové teploty (22 °C dle normy ISO 6892-1-2016) při rychlosti 0,1 mm/s na univerzální zkušební stroji Zwick Z50 (Zwick Roell, SRN) viz Obr. 5.9



Obr. 5.9 Univerzální zkušební stroj Zwick Z50.



Obr. 5.10 Geometrie tahových zkušebních těles.

5.6.5 Měření tvrdosti

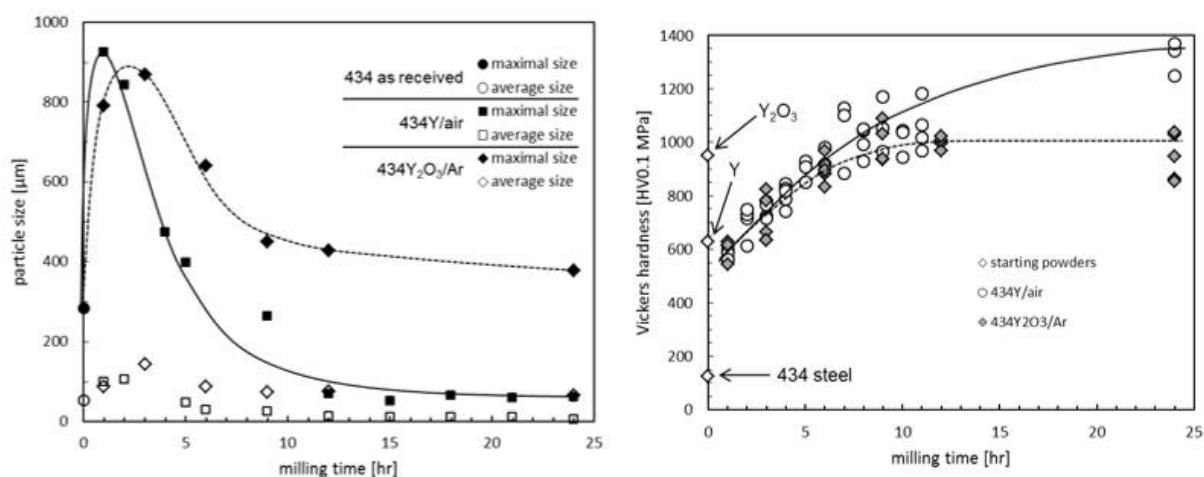
Měření tvrdosti na objemovém tělese probíhalo dle normy EN ISO 6507 na instrumentovaném tvrdoměru Zwick Z2.5 (Zwick Roell, SRN) viz Obr. 5.6, s tvrdoměrnou hlavou ZHU 0.2 (Zwick Roell, SRN) při zatížení 5 kg.

6. VÝSLEDKY

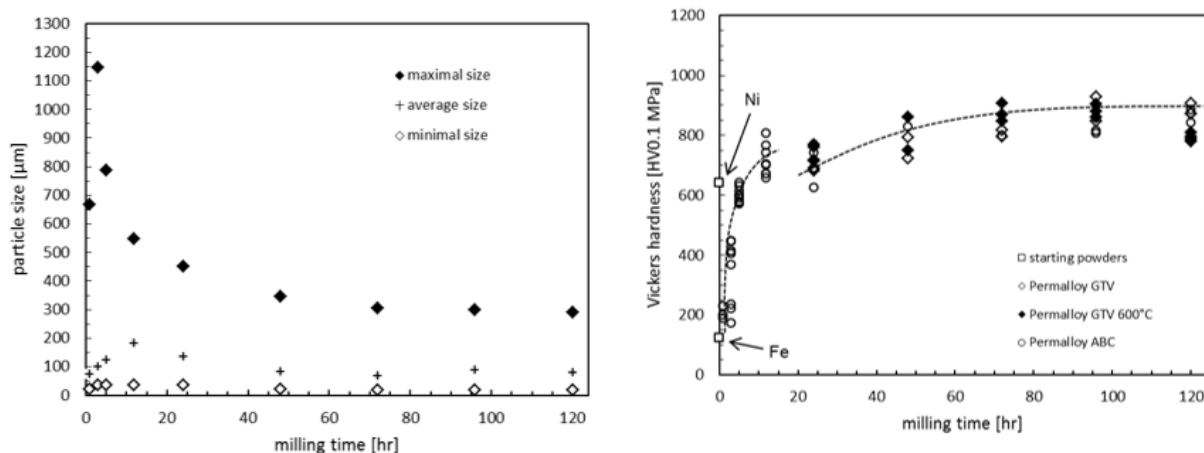
V této kapitole jsou prezentovány výsledky měření a analýz prováděných na práškových částicích v průběhu mechanického legování a objemových těles z těchto prášků připravených. První kapitole shrnuje průběh procesu mechanického legování legovaných prášků. Na tuto kapitolu navazují tři kapitoly shrnující výsledky analýz hutných ocelí, a to ocelí bez oxidické disperze, dále ocelí, u kterých byla oxidická disperze vytvořena přímým přidáním oxidu yttritího a oxidu hlinitého a ocelí, u kterých byla oxidická disperze vytvořena procesem vnitřní oxidace.

6.1 Proces mechanického legování

Jak bylo uvedeno v kapitole zabývající se teorií mechanického legování (viz. kapitola 4 této práce), dochází v průběhu mechanického legování k opakovanému spojování a následnému praskání mletých částic. V počátku mechanického legování převažuje děj spojování částic a velikost mletých částic roste. Po určité době dojde k vyčerpání plasticity částic a naopak převažuje děj jejich praskání. V důsledku toho velikost částic klesá, až dojde k ustálení rovnováhy mezi spojováním částic a jejich praskáním. Tato fáze mechanického legování je charakteristická ustálenou velikostí mletých částic. V této fázi je děj mechanického legování ukončen a mikrostruktura prášku je tvořena homogenní směsí vstupních prášků. V průběhu mechanického legování je obtížné sledovat distribuci velikostí mletých částic a posoudit tak děje probíhající v mleté směsi. Na ÚFM AVČR není k dispozici analyzátor velikosti částic prášku a proto byly realizovány studie, které se snažily popsat průběh mechanického legování jiným parametrem. Na Obr. 6.1 je uvedena závislost velikosti částic a Vickersovy tvrdosti částic na době mletí pro předlegovanou práškovou slitinu AISI 434 (Höganäs), která byla použita i pro přípravu 17Cr ocelí v této práci [46]. Obdobná studie byla provedena pro slitinu typu 80-Ni-14,7Fe-4,4Mo-0,5Mn-0,3Si typu Permalloy, která byla připravena z atomárních prášků, viz Obr. 6.2 [47].

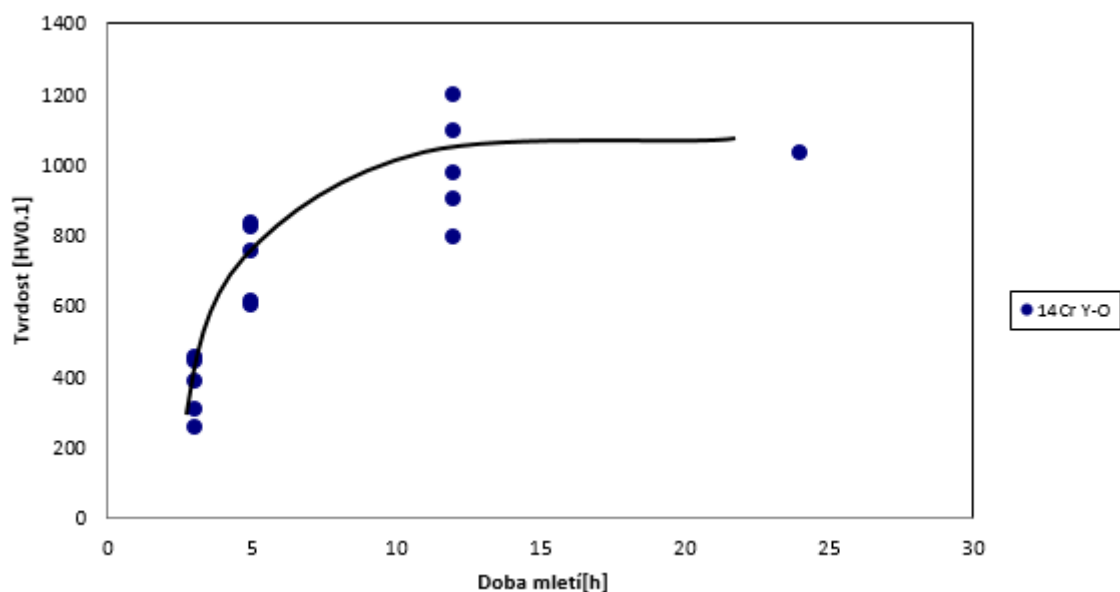


Obr. 6.1 Závislost velikosti částic na době mletí 434 ocelí (vlevo) a závislost tvrdosti na době mletí 434 ocelí (vpravo) [46].



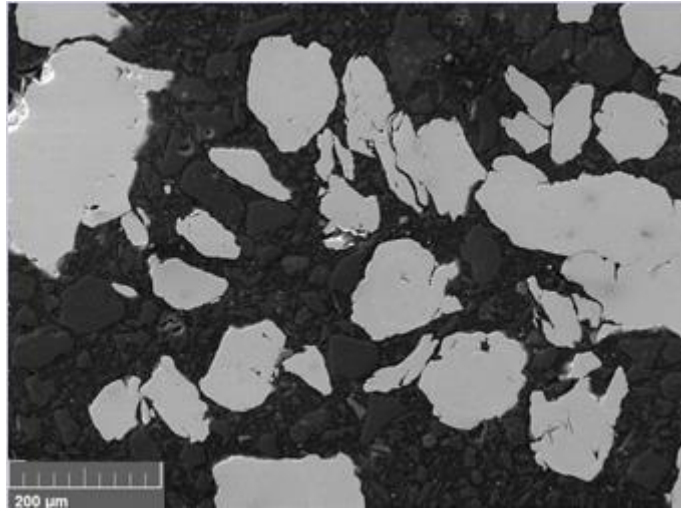
Obr. 6.2 Závislost velikosti částic na době mletí Permalloy slitiny (vlevo) a závislost tvrdosti na době mletí Permalloy slitiny (vpravo) [47].

Provedené studie prokázaly, že homogenitu mleté směsi lze posoudit z měření změny tvrdosti částic. Měření tvrdosti je snadno realizovatelné za použití přístrojového vybavení dostupného na ÚFM AVČR. V této práci byla provedena studie vývoje homogenity mletého prášku v závislosti na době mletí pro ocel 14Cr Y-O. Na Obr. 6.3 je závislost tvrdosti na době mletí pro 14Cr Y-O, je na ní možné vyzorovat, že po dosažení času 12 hodin již tvrdost nenarůstá a dosahuje saturevaného stavu.

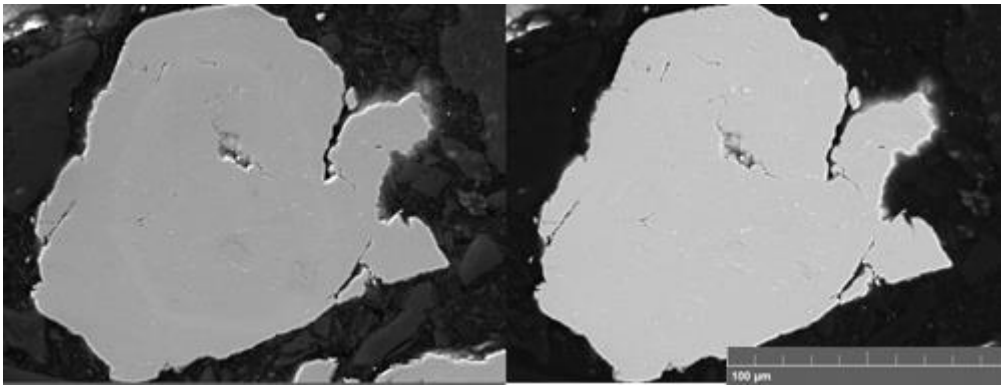


Obr. 6.3 Závislost tvrdosti na době mletí 14Cr Y-O oceli.

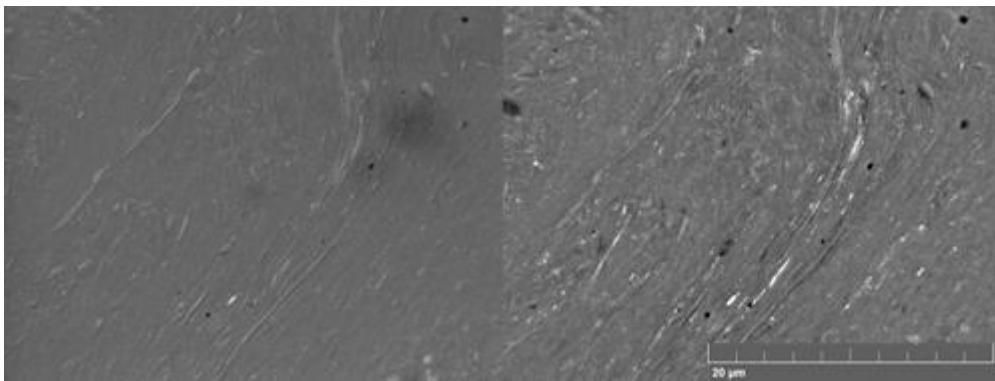
Na Obr. 6.4, Obr. 6.5 a Obr. 6.6 jsou SEM fotografie řezů částic po 12 h mletí při různých zvětšeních. Z fotografií mikrostruktury lze usoudit, že po 12 h mletí jsou částice dostatečně homogenní. Při vyšším zvětšení lze pozorovat lamelární strukturu částic, což odpovídá předpokladům z kapitoly 4.



Obr. 6.4 SEM fotografie řezu částic 14Cr Y-O oceli, zvětšeno 200x.

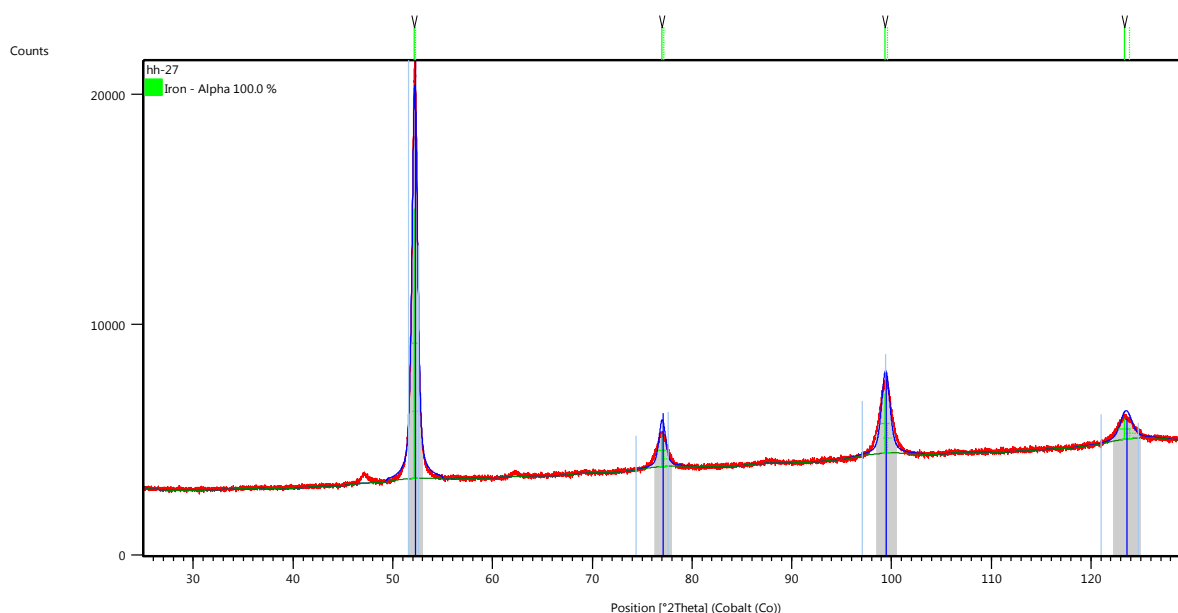


Obr. 6.5 SEM fotografie řezu částic 14Cr Y-O oceli, zvětšeno 1000x.



Obr. 6.6 SEM fotografie řezu částic 14Cr Y-O oceli, zvětšeno 10 000x.

Po 12 h mletí byla provedena XRD analýza práškové částice, byla zjištěna přítomnost železa s hustotou $7,8234 \text{ g/cm}^3$ viz Obr. 6.7.



Obr. 6.7 XRD analýza práškové částice po 12 h mletí.

6.2 Oceli nezpevněné oxidickou disperzí

Pomocí metody spark plasma sintering byly z připravených legovaných prášků vyrobena hutná tělesa ocelí tří tříd: ocel 9Cr, ocel 14Cr a ocel 17Cr. Byly provedeny zkoušky mechanických vlastností (tahová zkouška, měření tvrdosti) a byly pozorovány mikrostruktury za pomoci TEM a SEM.

6.2.1 Měření hustoty

V tabulce 6.1 jsou uvedeny hodnoty získané měřením hustoty. Vyplývá z nich, že v případě 17Cr ocelí dochází k poměrně velkému nárůstu porozity. Porozita je ovlivněna masivní plastickou deformací během mechanického legování, kdy nashromážděná deformační energie v podobě dislokací společně se zpevněním vlivem chromu brání lepšímu zhutnění.

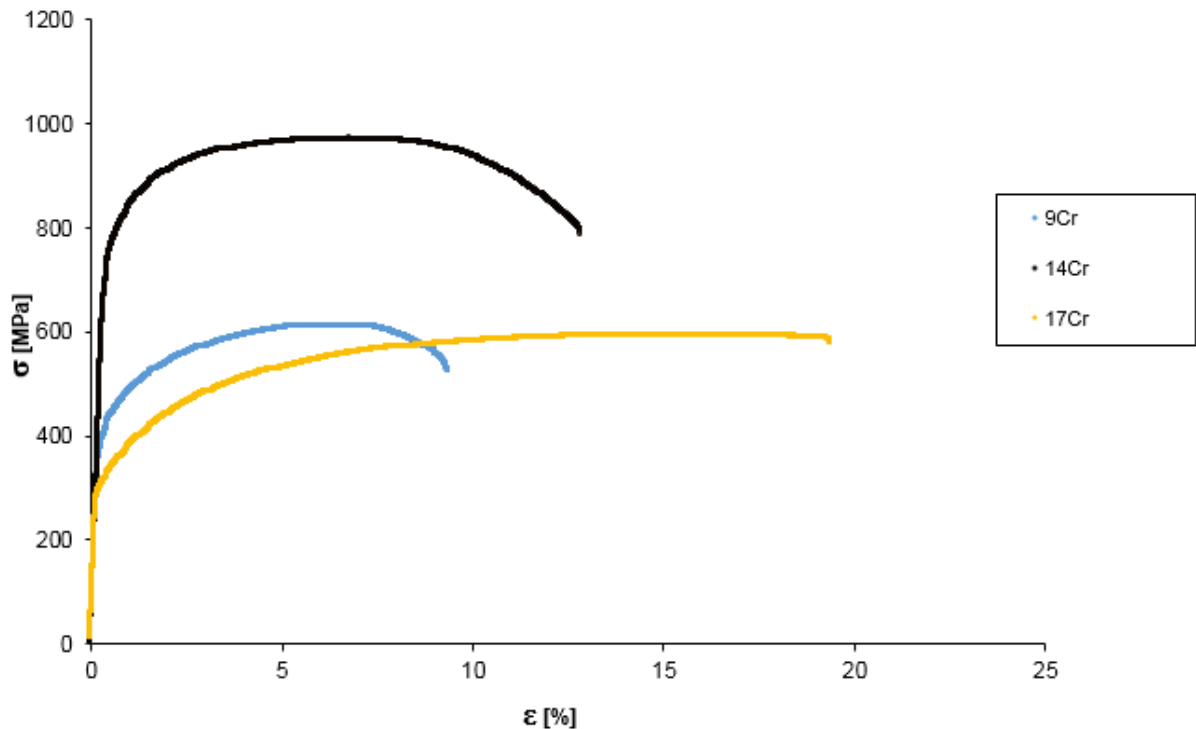
Tabulka 6.1 Hodnoty hustot ocelí nezpevněných oxidickou disperzí.

| Vzorek | Teoretická hustota [g.cm ⁻³] | Naměřená hustota [g.cm ⁻³] | Relativní hustota [-] | Procento porozity [%] |
|--------|---|---|--------------------------|--------------------------|
| 9Cr | 7,85 | 7,72 | 98,30 | 1,70 |
| 14Cr | 7,86 | 7,74 | 98,39 | 1,61 |
| 17Cr | 7,77 | 7,40 | 95,31 | 4,69 |

6.2.2 Mechanické vlastnosti

Zkouška tahem

Tahové křivky získané pro oceli všech tří tříd jsou zobrazeny na Obr. 6.8. Vybrané napěťové a deformační charakteristiky jsou v tabulce 6.2



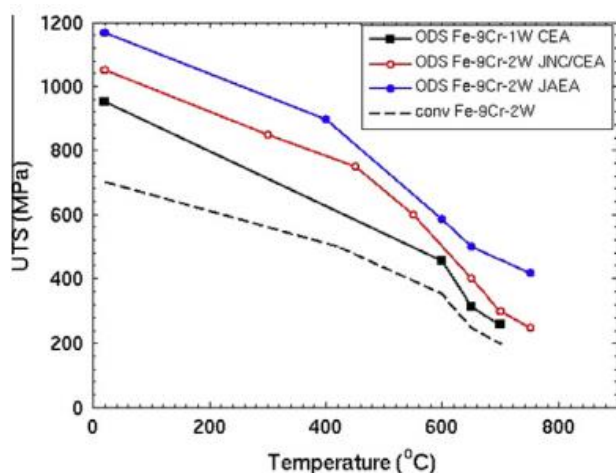
Obr. 6.8 Tahové křivky ocelí nezpevněných oxidickou disperzí.

Tabulka 6.2 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky ocelí nezpevněných oxidickou disperzí.

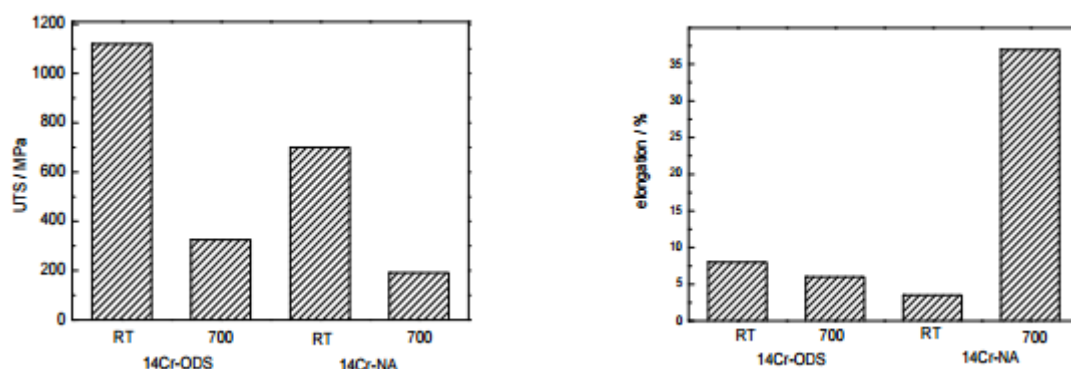
| Vzorek | $R_{p0,2}$ [MPa] | R_m [MPa] | A [%] |
|--------|------------------|-------------|---------|
| 9Cr | 415 | 613 | 9,1 |
| 14Cr | 770 | 970 | 12,5 |
| 17Cr | 315 | 593 | 16,6 |

Kde $R_{p0,2}$ je mez kluzu [MPa], R_m je mez pevnosti [MPa] a A je tažnost [%].

Z výsledků výše je možné vyčíst, že ve stavu bez oxidů vykazuje největší hodnoty meze kluzu a pevnosti 14Cr ocel, při zachování poměrně dobré tažnosti. Nevyšší hodnotu tažnosti vykazuje 17Cr ocel, která má ale nejnižší hodnoty meze kluzu a pevnosti. Nejnižší hodnotu tažnosti má 9Cr ocel, která má zároveň vyšší napěťové charakteristiky než 17Cr, ale výrazně horší než 14Cr. Toulbi a kol. ve své práci [48] prováděli tahové zkoušky 9Cr ocelí bez oxidické disperze. Po porovnání je možné říci, že výsledné mechanické vlastnosti jsou obdobné (viz Obr. 6.9). V práci [49] byly zkoumány mechanické vlastnosti obdobných 14Cr ocelí, napěťové charakteristiky jsou v podstatě stejné, odchylka nastává v případě tažnosti, kdy je hodnota z literatury přibližně o 5 % menší (viz Obr. 6.10). Rozdíl je pravděpodobně způsoben jiným způsobem výroby. Ocel 17Cr byla srovnána s materiálovými listem této komerčně vyráběné oceli [50] a výsledné mechanické vlastnosti jsou obdobné se vzorkem připraveným pro tuto práci. Kdy udávaná hodnota meze kluzu je 390 MPa a mez pevnosti 550 MPa.



Obr. 6.9 Závislost meze pevnosti na teplotě pro 9Cr oceli [48].



Obr. 6.10 Hodnoty meze pevnosti (vlevo) a tažnosti (vpravo) pro oceli 14Cr-ODS a 14Cr-NA (nezpevněná oxidy) [49].

Zkoušky tvrdosti

Na zhuťných tělesech byla provedeno měření tvrdosti, výsledky těchto měření jsou v tabulce 6.3

Tabulka 6.3 Hodnoty tvrdosti ocelí nezpevněných oxidickou disperzí.

| Vzorek | HV5 [-] |
|--------|---------|
| 9Cr | 201 |
| 14Cr | 297 |
| 17Cr | 203 |

Kde *HV5* je hodnota tvrdosti dle Vickerse při zatížení 5 kg [-]

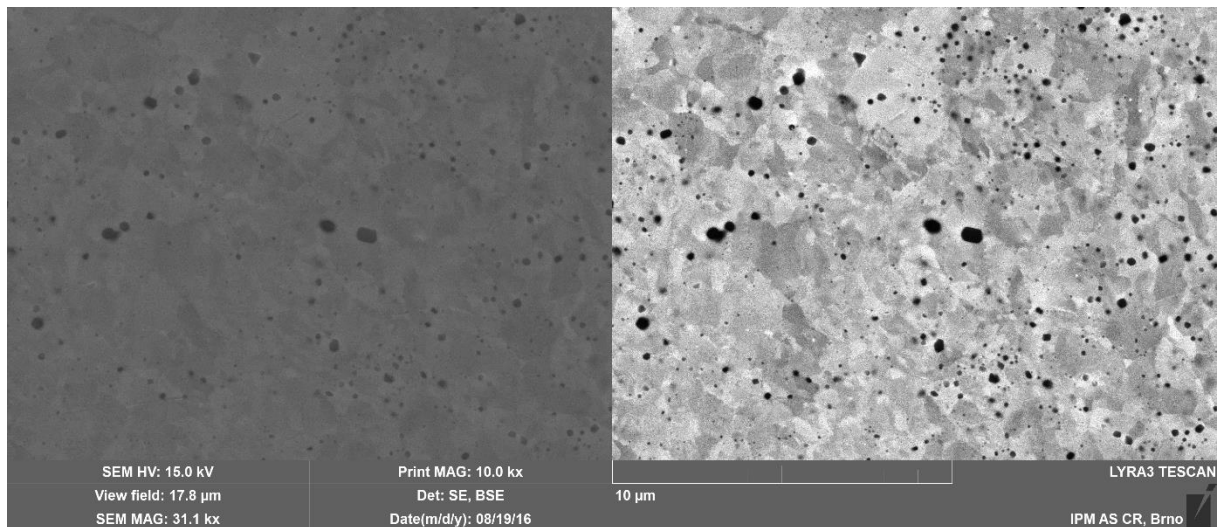
Nejvyšší hodnoty tvrdosti vykazuje ocel 14Cr, hodnoty tvrdostí o ocelí 9Cr a 17Cr jsou v podstatě srovnatelné. Tyto hodnoty byly srovnány opět s literaturou [48, 49, 50] a hodnoty jsou obdobné, jak je vidět v tabulce 6.4.

Tabulka 6.4 Hodnoty tvrdosti ocelí nezpevněných oxidickou disperzí z literatury [48,49,50].

| Vzorek | HV5 [-] |
|--------|---------|
| 9Cr | 250 |
| 14Cr | 259,8 |
| 17Cr | 180 |

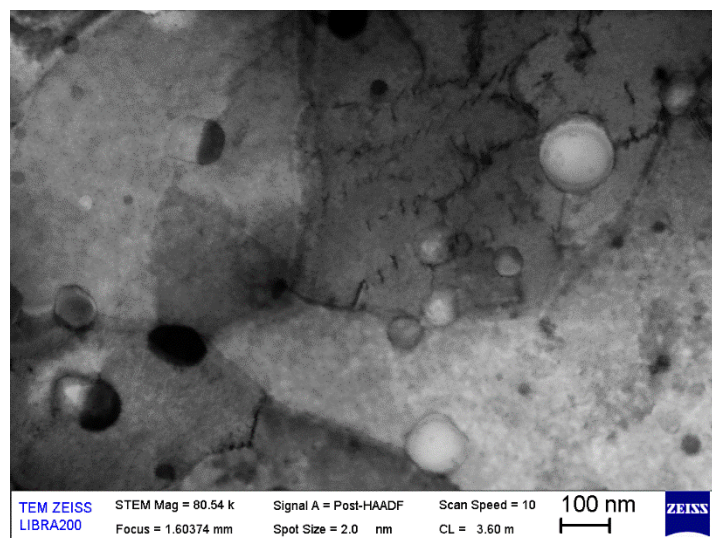
6.2.3 Mikrostruktura

Mikrostruktura byla pozorována na SEM pro všechny třídy ocelí, 9Cr byla navíc pozorována za pomoci TEM, výsledné mikrostruktury jsou zobrazené v této kapitole. Na Obr. 6.11 je snímek mikrostruktury 9Cr oceli. Patrná je feriticko-martenzitická struktura.



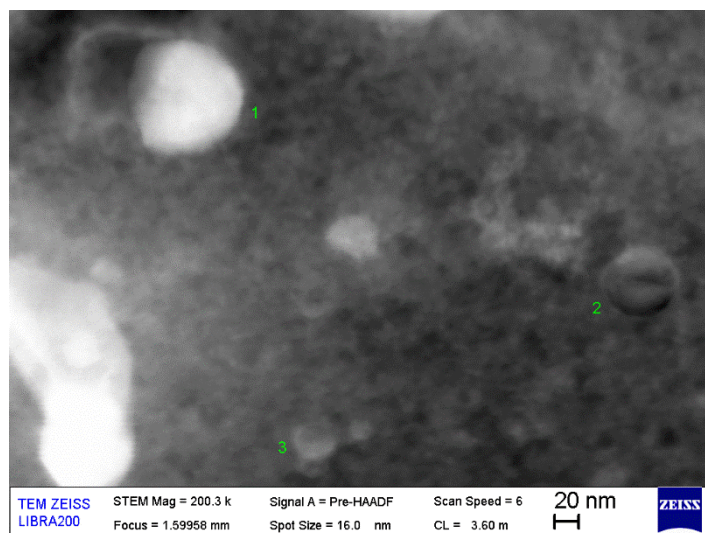
Obr. 6.11 SEM fotografie mikrostruktury 9Cr oceli, zvětšení 10 000x.

Na Obr. 6.12 je fotografie z STEM mikrostruktury 9Cr oceli. Je zde patrné velké množství částic, které mají jiné složení než matrice, pro některé z nich bylo provedeno měření pomocí EDX.

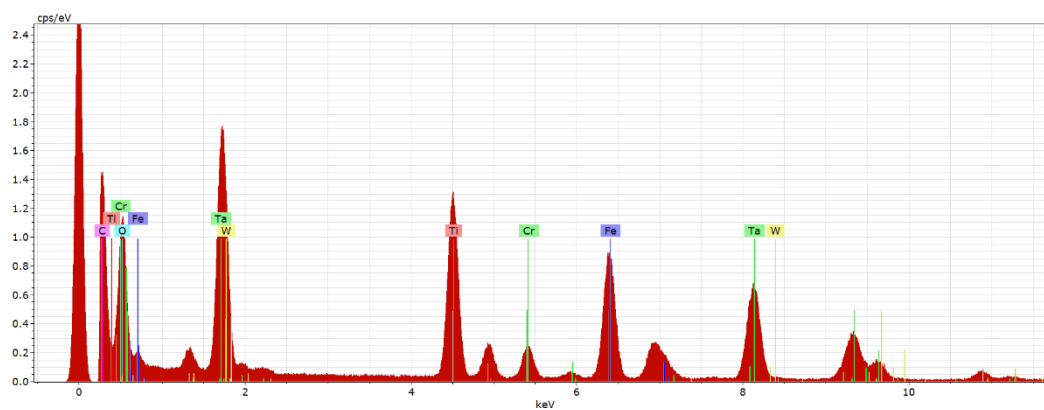


Obr. 6.12 STEM fotografie mikrostruktury 9Cr oceli, zvětšení 80 540x.

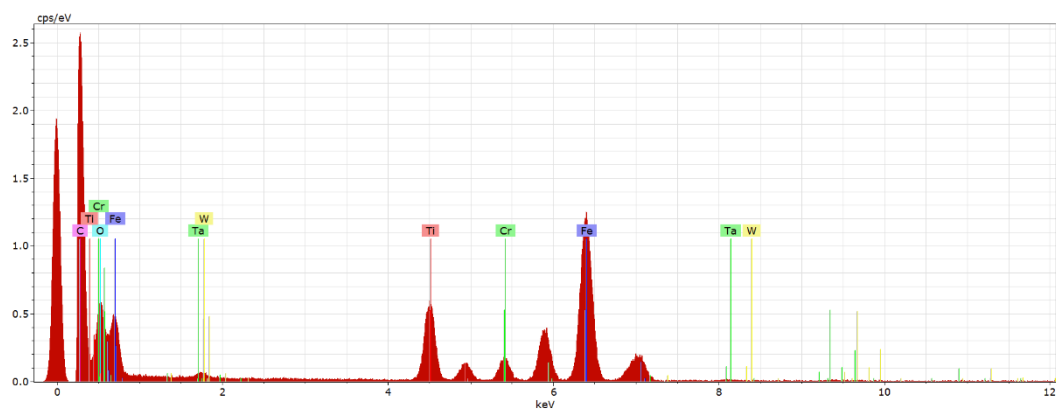
Na Obr. 6.13 je STEM fotografie částic, které byly podrobeny EDX analýze, jednotlivá spektra pro tyto částice jsou na Obr. 6.14, 6.15 a 6.16.



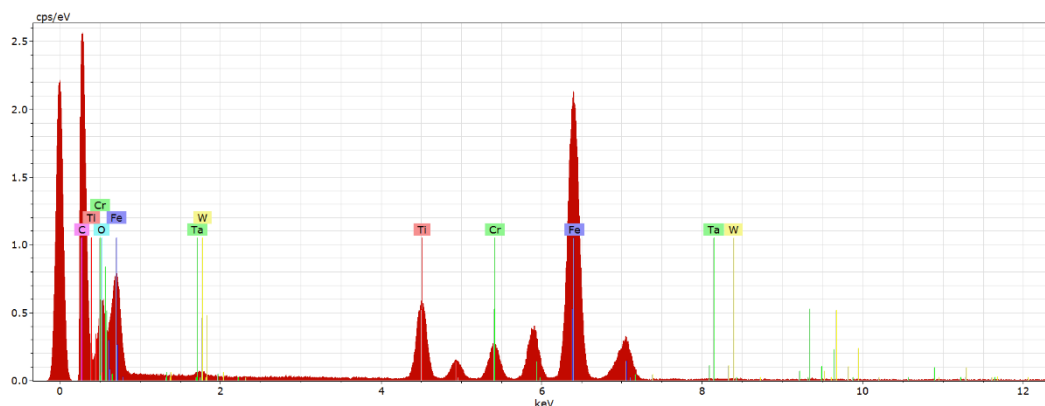
Obr. 6.13 STEM fotografie částic, zvětšení 200 000x.



Obr. 6.14 EDX spektrum částice č. 1.



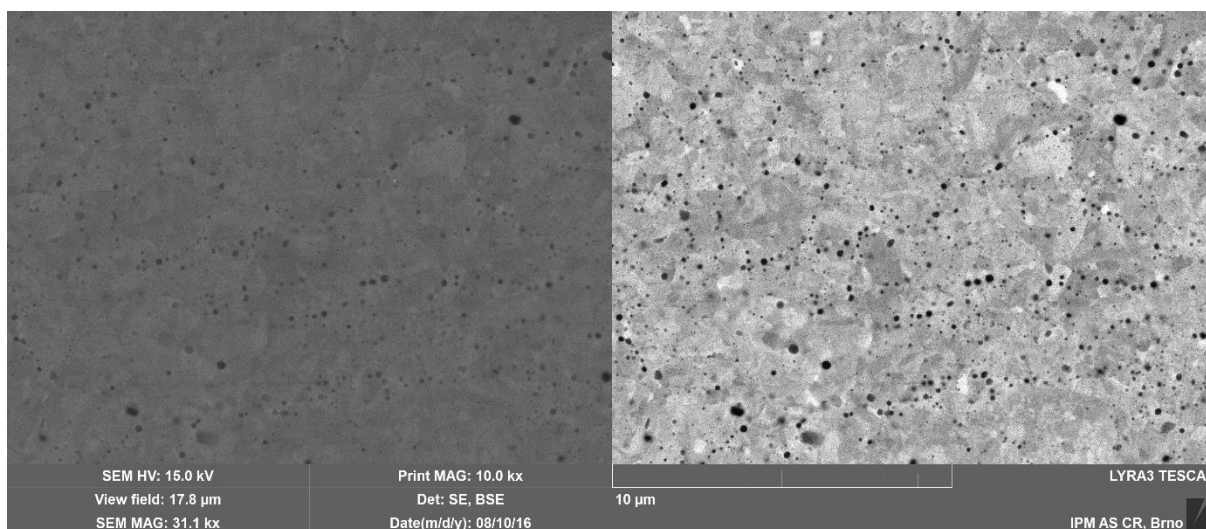
Obr. 6.15 EDX spektrum částice č. 2.



Obr. 6.16 EDX spektrum částice č. 3.

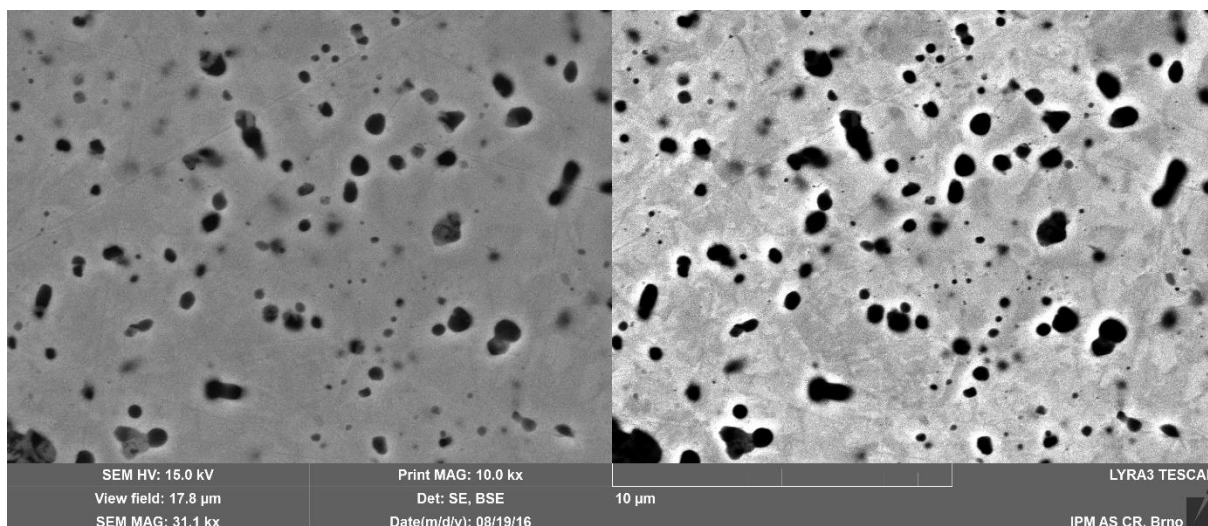
Z těchto spekter je možné usoudit, že se jedná o komplexní částice se zvýšeným obsahem C, O a dalších prvků obsažených ve vsázce, zejména Ti, Cr, W a Ta. Zvýšený obsah uhlíku by bylo možné vysvětlit omíláním mlecí nádoby a mlecího tělesa, které jsou vyrobeny z oceli s určitým obsahem uhlíku. Zvýšený obsah kyslíku je možné vysvětlit oxidací z okolní atmosféry před vakuováním nádoby.

Na Obr. 6.17 je zobrazena mikrostruktura 14Cr oceli. Mikrostruktura této oceli je citlivá na rychlost a způsob ochlazování a má jemnozrnnou, převážně feritickou matici s určitým podílem martenzitu. Opět je na povrchu možné pozorovat velké množství částic.



Obr. 6.17 SEM fotografie 14Cr oceli, zvětšení 10 000x.

17Cr ocel má již výhradně poměrně hrubozrnnou feritickou strukturu, která je zobrazena na Obr. 6.18. Ve struktuře je velké množství a pórů, což koresponduje s tabulkou 5.1, kdy tato ocel vykazovala až 4,7 %. Lze usuzovat, že velké množství porozity je u této oceli spojeno s vysokým obsahem chromu.



Obr. 6.18 SEM fotografie 17Cr oceli, zvětšení 10 000x.

Mechanickým legováním je tedy možné připravit vysocechromové oceli bez přidaných oxidů. Výsledkem je homogenní struktura a dochází k dostatečnému promíšení počáteční vsázky. Dle obsahu prvků je možné řídit výslednou strukturu a tím i mechanické vlastnosti.

6.3 Oceli zpevněné na bázi yttria

Byly vyrobeny tři třídy ocelí, odstupňované dle obsahu chromu 9Cr, 14Cr a 17Cr, pro každou z těchto tříd byly připraveny dvě oceli, lišící se způsobem tvorby oxidické disperze. Prvním způsobem bylo přímé přidání Y_2O_3 , druhým způsobem byla vnitřní tvorba oxidů po přidání čistého Y a O_2 . Pro tyto oceli byly provedeny stejné zkoušky a analýzy jako v předchozí kapitole.

6.3.1 Měření hustoty

V tabulce 6.5 jsou zobrazeny hodnoty měření hustoty ocelí zpevněných yttriem. Pro srovnání jsou zde i hodnoty pro oceli bez oxidického zpevnění. Nejvyšší hodnoty porozity opět náleží 17Cr ocelím.

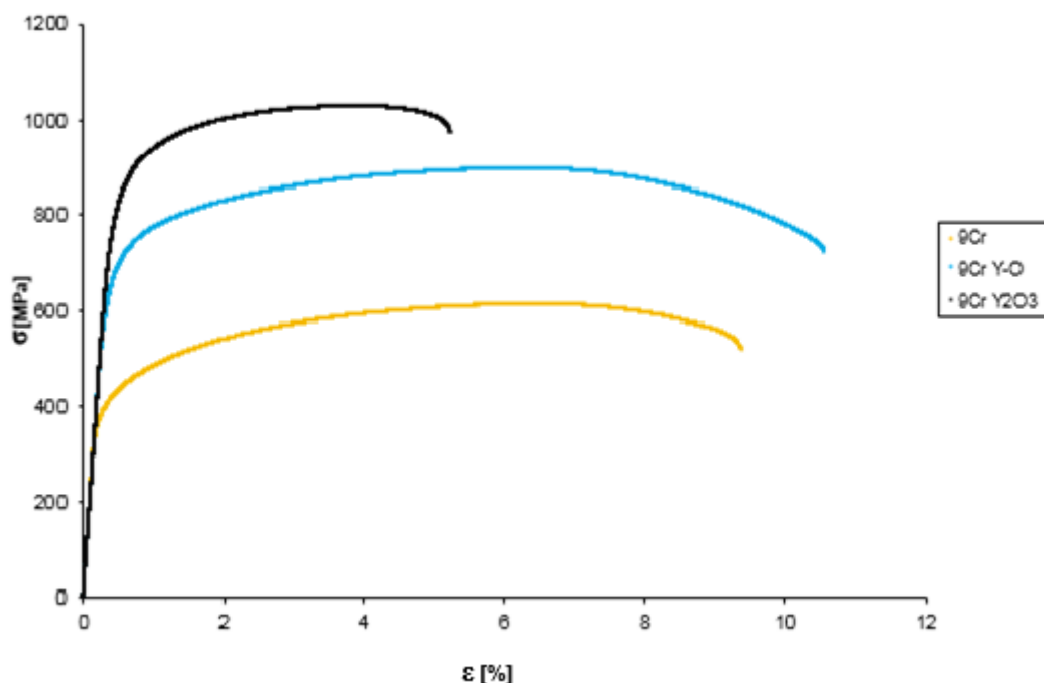
Tabulka 6.5 Hodnoty hustot ocelí zpevněných yttriem.

| Vzorek | Teoretická hustota [$g \cdot cm^{-3}$] | Naměřená hustota [$g \cdot cm^{-3}$] | Relativní hustota [-] | Procento porozity [%] |
|---------------|--|--|-----------------------|-----------------------|
| 9Cr | 7,85 | 7,72 | 98,30 | 1,70 |
| 9Cr Y_2O_3 | 7,85 | 7,68 | 97,86 | 2,14 |
| 9Cr Y-O | 7,85 | 7,75 | 98,75 | 1,25 |
| 14Cr | 7,86 | 7,74 | 98,39 | 1,61 |
| 14Cr Y_2O_3 | 7,86 | 7,6952 | 97,88 | 2,12 |
| 14Cr Y-O | 7,86 | 7,7231 | 98,23 | 1,77 |
| 17Cr | 7,77 | 7,40 | 95,31 | 4,69 |
| 17Cr Y_2O_3 | 7,77 | 7,50 | 96,54 | 3,46 |
| 17Cr Y-O | 7,77 | 7,44 | 95,76 | 4,24 |

6.3.2 Mechanické vlastnosti

Zkouška tahem

Výsledky tahových zkoušek 9Cr Y₂O₃ a Y-O ocelí jsou zobrazeny na Obr. 6.19, pro srovnání je zde i tahová křivka 9Cr oceli. V tabulce 6.6 jsou pak některé vybrané napěťové a deformační charakteristiky.



Obr. 6.19 Tahové křivky 9Cr ocelí zpevněných yttriem.

Tabulka 6.6 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky 9Cr ocelí.

| Vzorek | R _{p0,2} [MPa] | R _m [MPa] | A [%] |
|-----------------------------------|-------------------------|----------------------|-------|
| 9Cr | 415 | 613 | 9,1 |
| 9Cr Y-O | 704 | 895 | 10,2 |
| 9Cr Y ₂ O ₃ | 869 | 1029 | 4,8 |

Kde $R_{p0,2}$ je mez kluzu [MPa], R_m je mez pevnosti [MPa] a A je tažnost [%].

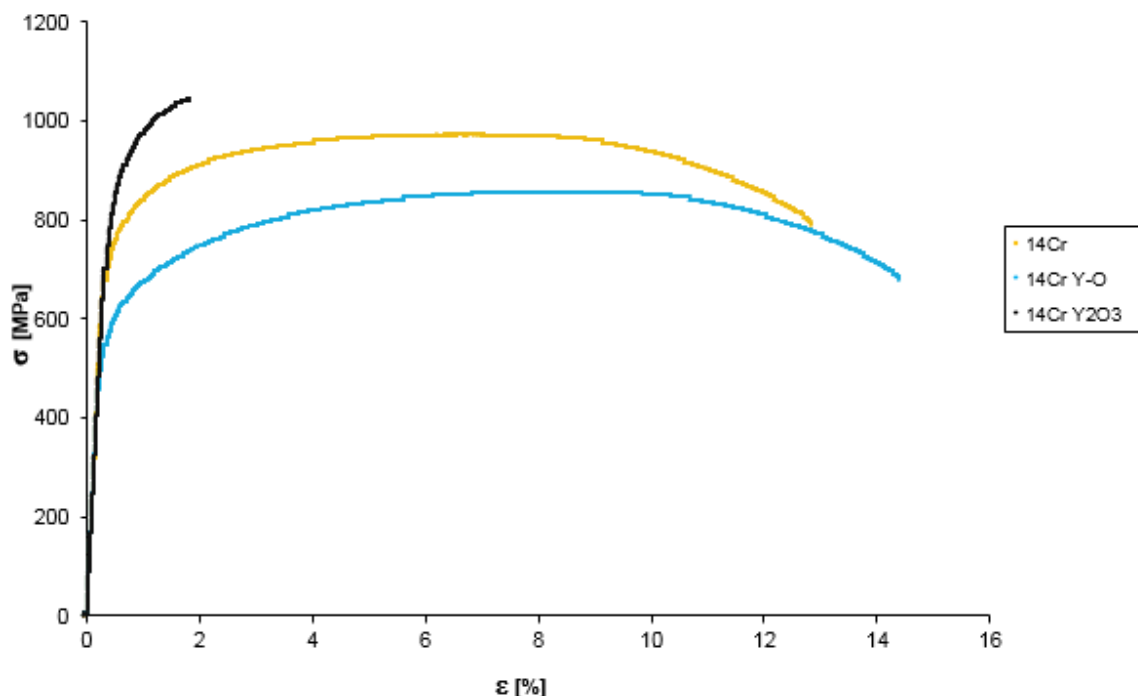
Z výsledků výše je vidět, že oxidická disperze yttria při použití obou metod její tvorby způsobuje zpevnění. Výraznější zpevnění je v případě přidání přímo oxidu Y₂O₃, nicméně poměrně výrazně se přitom snižuje tažnost. V případě vnitřní oxidace přidáním Y také dochází ke zpevnění, zároveň byla zaznamenána i vyšší hodnota tažnosti. Chauhan a kol. ve své práci [17] zkoumali vlastnosti obdobné 9Cr ODS oceli zpevněné Y₂O₃. Výsledné hodnoty meze kluzu a pevnosti jsou obdobné s těmi získanými při vypracovávání této práce. Tažnost vyšla opět nižší. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6.7.

Tabulka 6.7 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky 9Cr Y₂O₃ oceli z literatury [17].

| Vzorek | R _{p0,2} [Mpa] | R _m [Mpa] | A [%] |
|--------|-------------------------|----------------------|-------|
| 9Cr | 929 | 1052 | 7,6 |

Kde $R_{p0,2}$ je mez kluzu [Mpa], R_m je mez pevnosti [Mpa] a A je tažnost [%].

Tahové křivky 14Cr ocelí zpevněných yttriem jsou zobrazeny na Obr. 6.20. Opět je zde i křivka 14Cr oceli kvůli srovnání. V tabulce 6.8 jsou vybrané napěťové a deformační charakteristiky.



Obr. 6.20 Tahové křivky 14Cr ocelí zpevněných yttriem.

Tabulka 6.8 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky 14Cr ocelí.

| Vzorek | $R_{p0,2}$ [Mpa] | R_m [Mpa] | A [%] |
|------------------------------------|------------------|-------------|---------|
| 14Cr | 770 | 970 | 12,5 |
| 14Cr Y-O | 594 | 855 | 14,1 |
| 14Cr Y ₂ O ₃ | 890 | 1041 | 1,3 |

Kde $R_{p0,2}$ je mez kluzu [Mpa], R_m je mez pevnosti [Mpa] a A je tažnost [%].

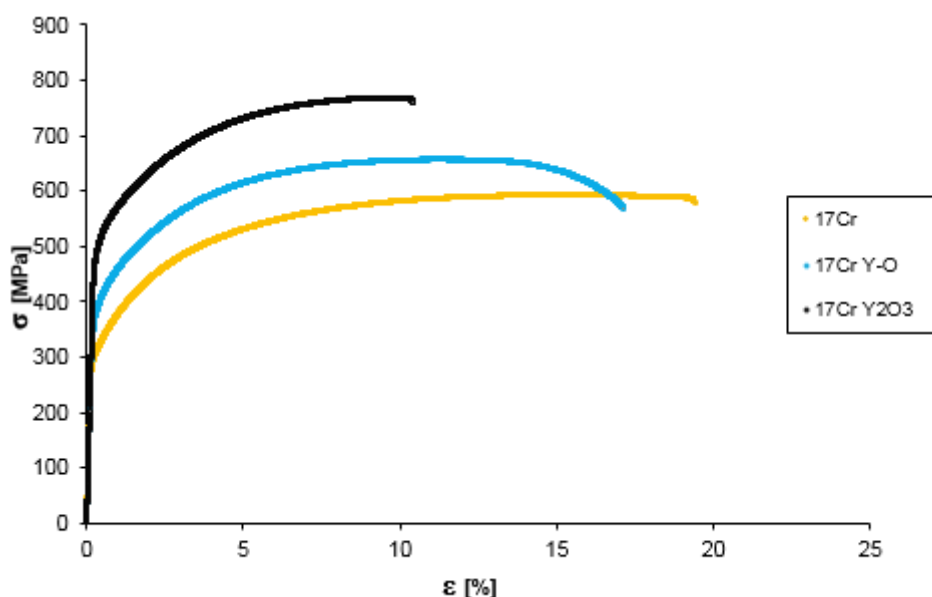
Z tahových křivek a těchto charakteristik lze vyčíst, že při přidání přímo Y₂O₃ dochází k velmi výraznému zpevnění, ale zároveň velmi výraznému snížení tažnosti. Při přidání Y-O v tomto případě nenastalo zpevnění, ale odpevnění spolu se zvýšením tažnosti. Jak již bylo zmíněno, 14Cr oceli mají strukturu výrazně ovlivněnou rychlostí a podmínkami ochlazování. Efekt zpevnění vlivem oxidické disperze tak může být potlačen nehomogenní feriticko-martenzitickou strukturou. Mechanické vlastnosti 14Cr Y₂O₃ byly srovnány s literaturou [51], hodnoty napěťových charakteristik v literatuře jsou nižší než ty získané v této práci. Velký rozdíl nastal v případě tažnosti, kdy byla v této práci získaná o 10 % nižší hodnota tažnosti. Hodnoty z literatury [51] jsou uvedeny v tabulce 6.9.

Tabulka 6.9 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky 14Cr Y₂O₃ oceli z literatury [51].

| Vzorek | $R_{p0,2}$ [Mpa] | R_m [Mpa] | A [%] |
|--------|------------------|-------------|---------|
| 14Cr | 750 | 903 | 11,4 |

Kde $R_{p0,2}$ je mez kluzu [Mpa], R_m je mez pevnosti [Mpa] a A je tažnost [%].

Na Obr. 6.21 jsou tahové křivky 17Cr ocelí. Opět je zde kvůli srovnání přítomná tahová křivka 17Cr oceli. V tabulce 6.10 jsou vybrané napěťové a deformační charakteristiky.



Obr. 6.21 Tahové křivky 17Cr ocelí zpevněných yttriem.

Tabulka 6.10 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky 17Cr ocelí zpevněných yttriem.

| Vzorek | $R_{p0,2}$ [Mpa] | R_m [Mpa] | A [%] |
|------------------------------------|------------------|-------------|---------|
| 17Cr | 315 | 593 | 16,6 |
| 17Cr Y-O | 396 | 657 | 16,8 |
| 17Cr Y ₂ O ₃ | 515 | 769 | 10,1 |

Kde $R_{p0,2}$ je mez kluzu [Mpa], R_m je mez pevnosti [Mpa] a A je tažnost [%].

Z výsledků tahových zkoušek je možné odvodit, že zpevnění za pomoci Y₂O₃ je opět výraznější než zpevnění za pomoci Y a O₂. Při zpevnění pomocí Y₂O₃ opět došlo k poměrně výraznému snížení tažnosti. Při použití Y-O dokonce v našem případě tažnost nepatrně vzrostla. Vzhledem k vyššímu obsahu chromu má 17Cr ocel vždy feritickou strukturu, není tak náchylná na rychlost ochlazování, vliv disperze na zpevnění má tak podobný charakter jako u 9Cr ocelí, které mají vždy feriticko-martenzitickou strukturu.

Měření tvrdosti

V tabulce 6.11 jsou srovnány hodnoty tvrdostí naměřených pro oceli zpevněné yttriem a pro srovnání i tvrdosti pro varianty bez zpevnění oxidickou disperzí.

Tabulka 6.11 Hodnoty tvrdosti ocelí zpevněných yttriem.

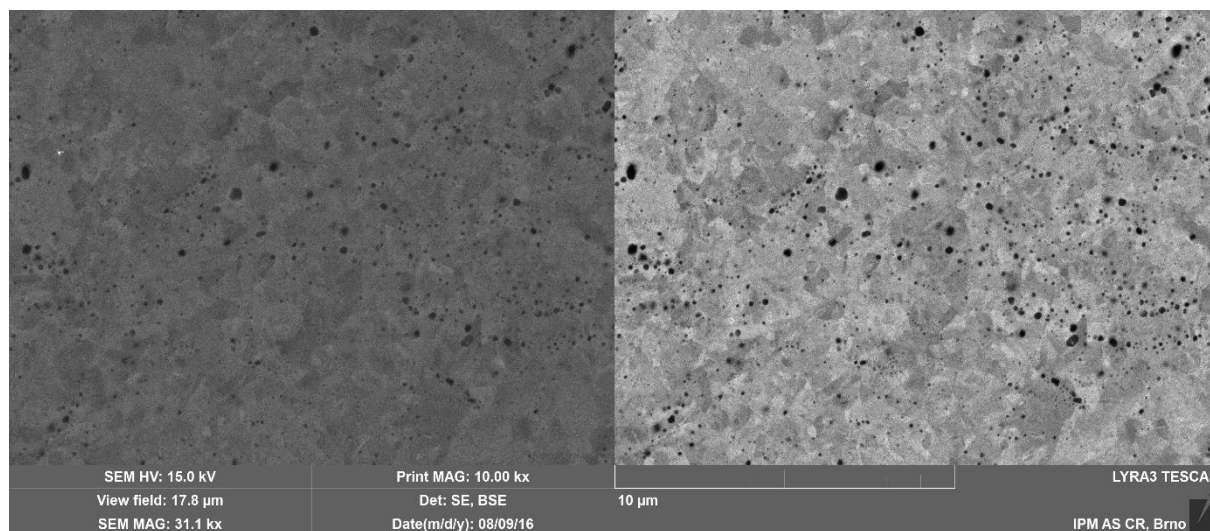
| Vzorek | HV5 [-] |
|------------------------------------|---------|
| 9Cr | 201 |
| 9Cr Y-O | 325 |
| 9Cr Y ₂ O ₃ | 343 |
| 14Cr | 297 |
| 14Cr Y ₂ O ₃ | 347 |
| 14Cr Y-O | 234 |
| 17Cr | 203 |
| 17Cr Y-O | 229 |
| 17Cr Y ₂ O ₃ | 272 |

Kde *HV5* je hodnota tvrdosti dle Vickerse při zatížení 5 kg [-]

Z těchto výsledků je patrné, že v případě 9Cr a 17Cr ocelí se s oxidickou disperzí zvyšuje tvrdost. V případě 14Cr oceli se tvrdost zvýšila u 14Cr Y₂O₃ oceli, v případě 14Cr Y-O oceli se tvrdost snížila. Což je pravděpodobně způsobeno nehomogenní feriticko-martenzitickou strukturou.

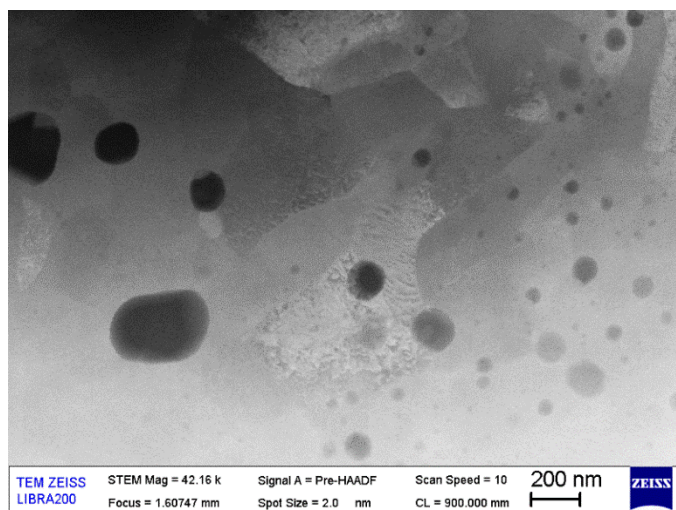
6.3.3 Mikrostruktura

Mikrostruktura byla opět pozorována pomocí SEM a 9Cr oceli byly pozorovány pomocí TEM. Na Obr. 6.22 je mikrostruktura 9Cr Y₂O₃ oceli. Patrná je opět feriticko-martenzitická struktura. Ve struktuře je opět rozmístěno velké množství částic. Detaily těchto částic v mikrostruktuře byl zobrazeny pomocí TEM, zároveň byly provedeny EDX analýzy těchto částic.



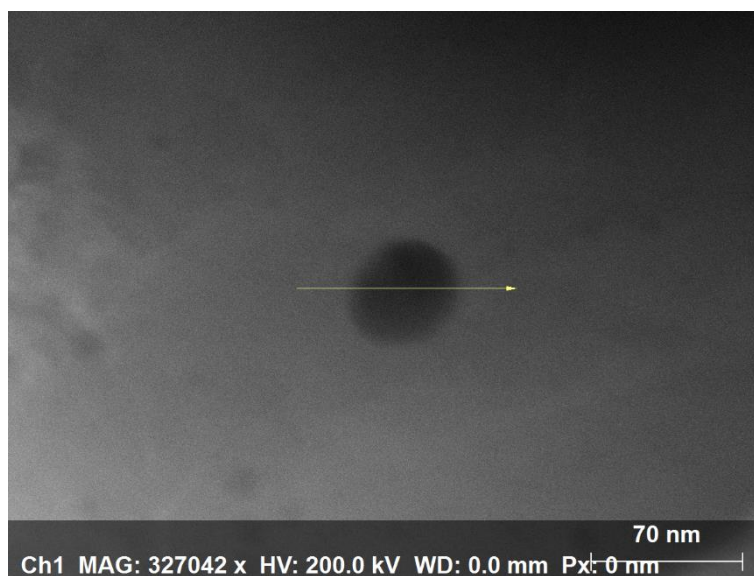
Obr. 6.22 SEM fotografie 9Cr Y₂O₃ oceli, zvětšeno 10 000x.

Na Obr. 6.23 je TEM fotografie detailu částic. Je zde vidět poměrně výrazný rozptyl ve velikostech jednotlivých částic, který je v řádu jednotek nanometrů až do řádu stovek. Největší částice se blíží velikosti částic oxidů yttria vložených přímo do vsázky.

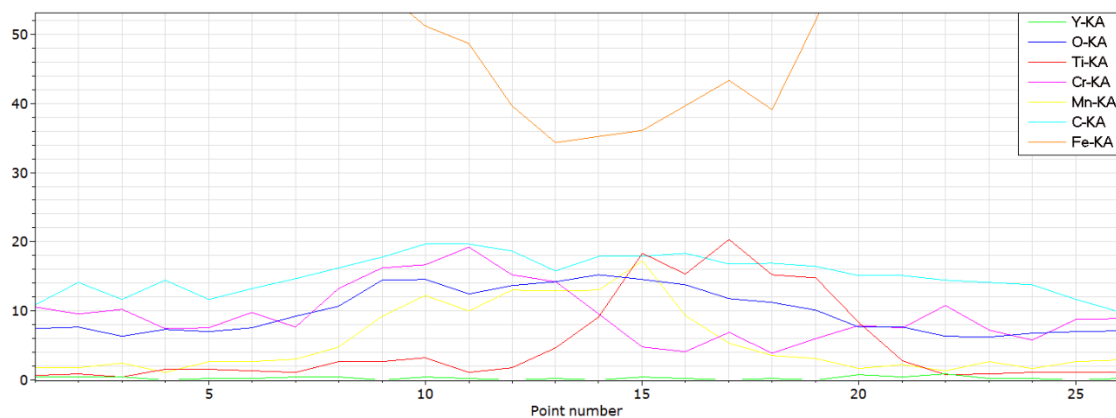


Obr. 6.23 TEM fotografie částic v 9Cr Y₂O₃ oceli, zvětšeno 42 160x.

Na Obr. 6.24 je fotografie částice, která byla následně analyzována za pomoci EDX. Na Obr. 6.25 je poté výsledek této analýzy. Dle těchto výsledků se jedná o částici oxidu yttria se zvýšeným obsahem Ti, což je v souladu s předpoklady s literaturou [12].

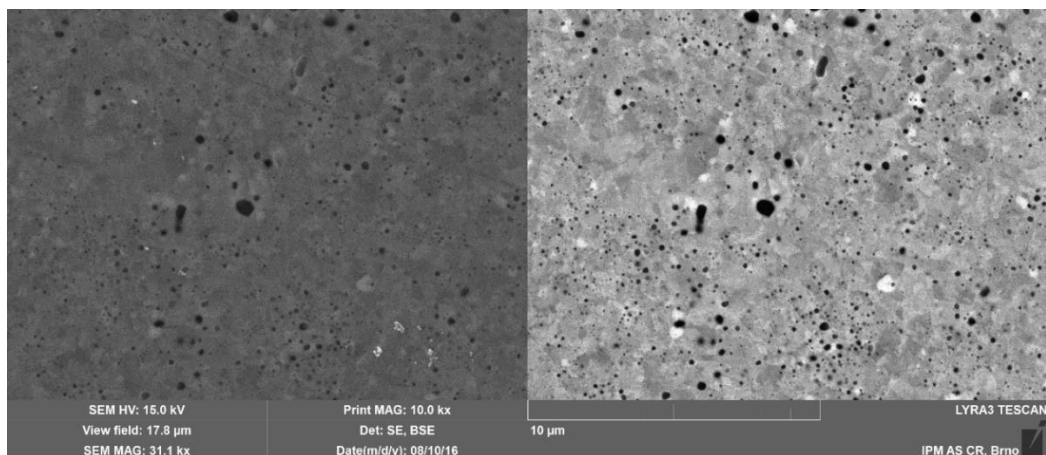


Obr. 6.24 TEM fotografie částice 9Cr Y₂O₃ oceli analyzované EDX, zvětšení 350 000x.



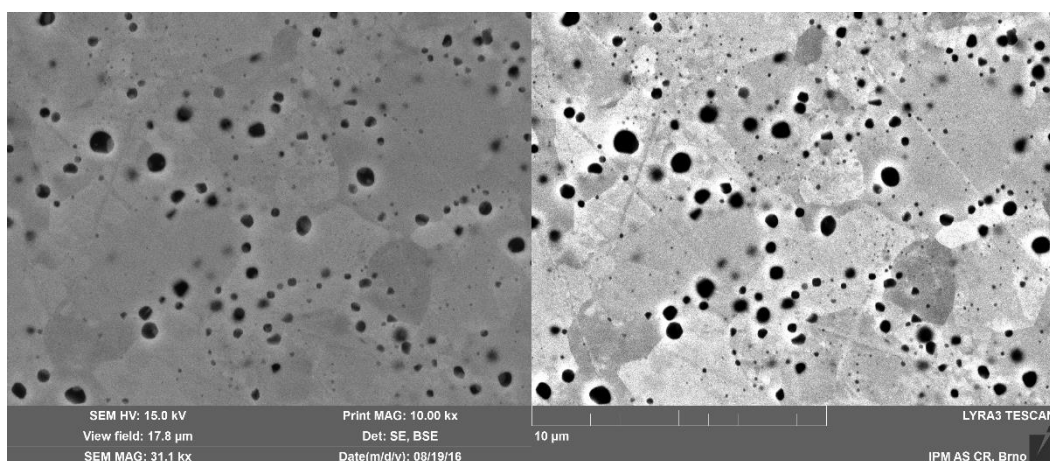
Obr. 6.25 Výsledek EDX analýzy částic 9Cr Y₂O₃ oceli.

Na Obr. 6.26 je fotografie mikrostruktury 14Cr Y₂O₃ oceli. Opět se zde nachází velké množství oxidických částic s poměrně výrazným rozptylem. Tak jako v předchozím případě se velikost největších částic blíží velikosti částic oxidu yttria vložených do vsázky.



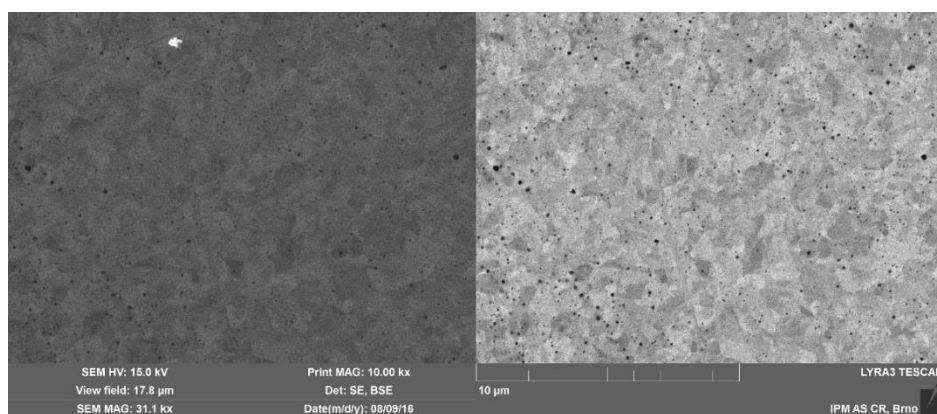
Obr. 6.26 SEM fotografie 14Cr Y₂O₃, zvětšeno 10 000x.

Na Obr. 6.27 je SEM fotografie mikrostruktury 17Cr Y₂O₃ oceli, ve feritické struktuře se opět nachází velké množství oxidických částic s velkým rozptylem.



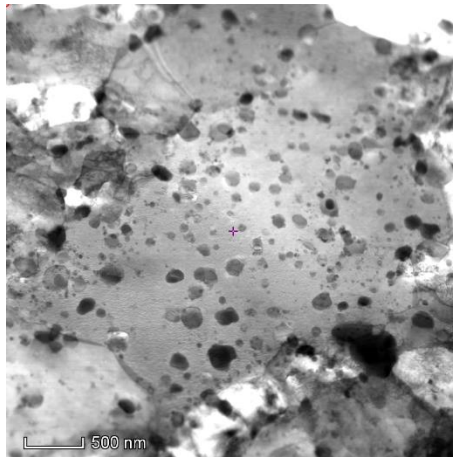
Obr. 6.27 SEM fotografie 17Cr Y₂O₃ oceli, zvětšeno 10 000x.

Obdobná série snímku byla pořízena pro oceli zpevněné přidáním Y a O₂. Na Obr. 6.28 je zobrazena mikrostruktura 9Cr Y-O oceli. Struktura matrice je feriticko-martenzitická a nachází se v ní velké množství velmi jemných částic.



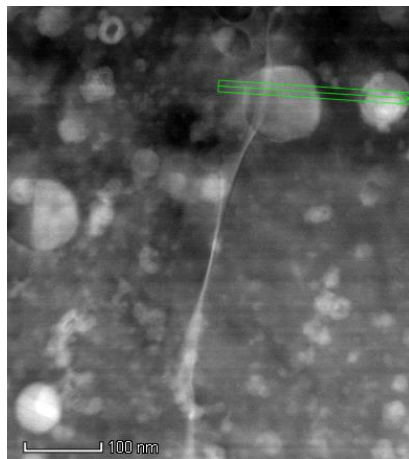
Obr. 6.28 SEM fotografie 9Cr Y-O oceli, zvětšeno 10 000x.

Detaily částic v 9Cr Y-O oceli byly zobrazeny pomocí TEM jak je vidět na Obr. 6.29.

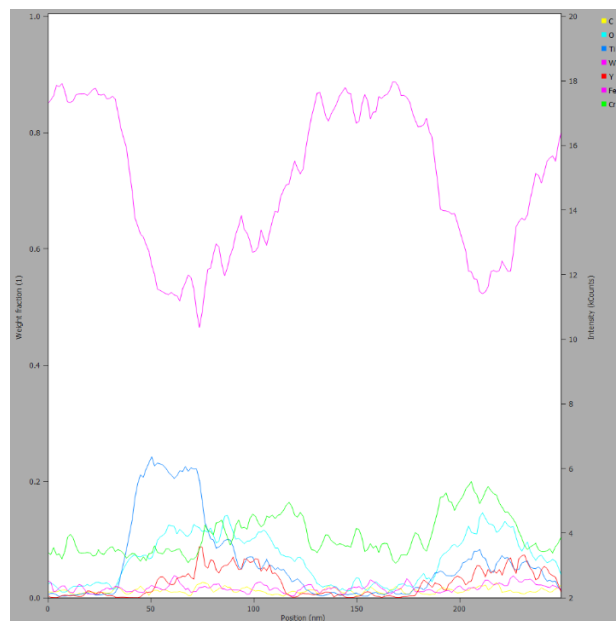


Obr. 6.29 TEM fotografie 9Cr Y-O oceli.

Na Obr. 6.30 je TEM fotografie částice, která byla následně podrobena EDX analýze, pro zjištění chemického složení. Následný výsledek analýzy je zobrazen na Obr. 6.31. Opět se jedná o oxidy yttria, se zvýšeným obsahem Ti a Cr.

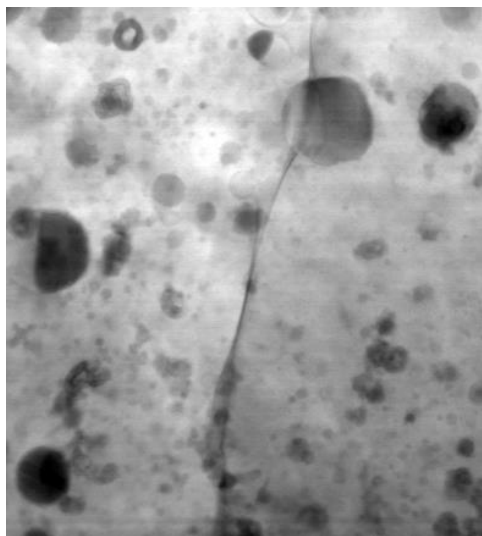


Obr. 6.30 TEM fotografie částice 9Cr Y-O analyzované pomocí EDX.

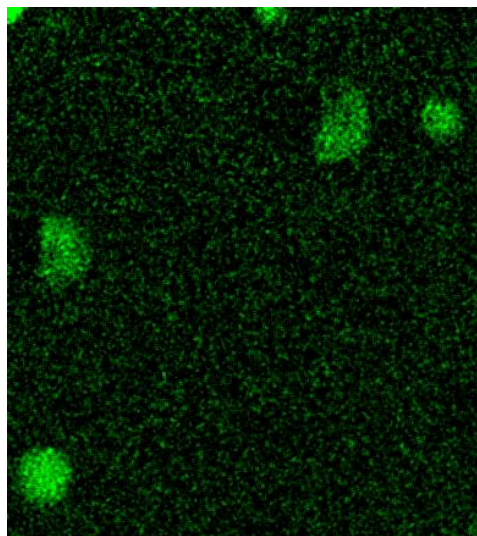


Obr. 6.31 Výsledek EDX analýzy částic 9Cr Y-O oceli.

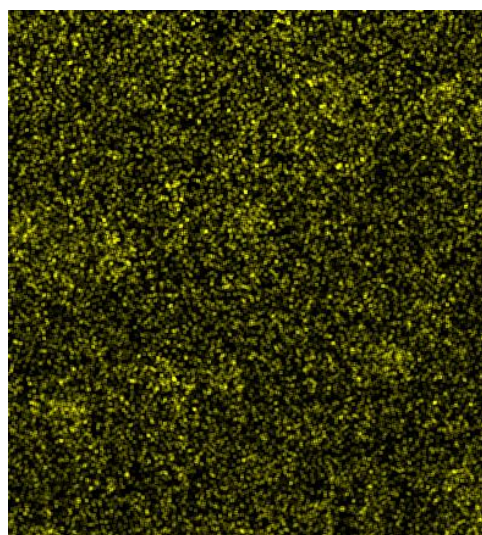
V tomto případě byly vyhodnoceny i mapy rozložení jednotlivých prvků, výsledky jsou zobrazeny na Obr. 6.32 až 6.39.



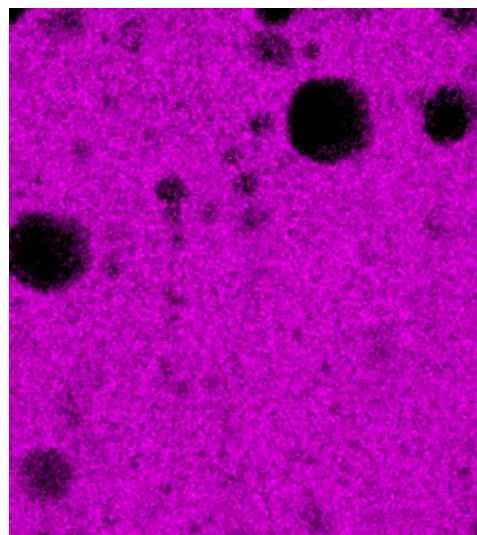
Obr. 6.32 Mapovaný povrch 9Cr Y-O oceli.



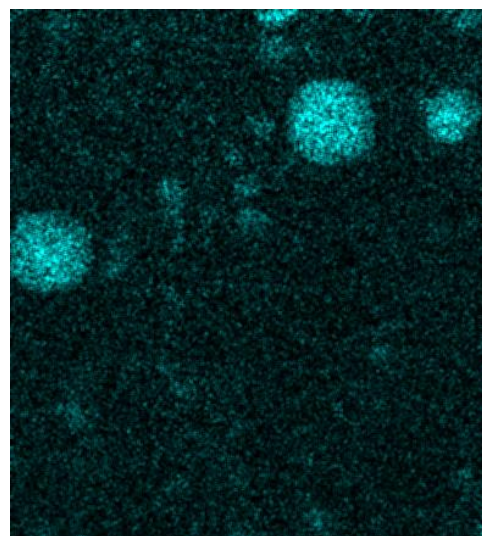
Obr. 6.33 Rozložení Cr.



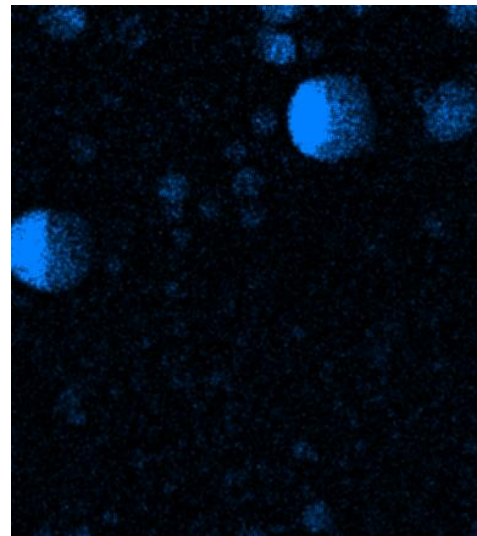
Obr. 6.34 Rozložení C.



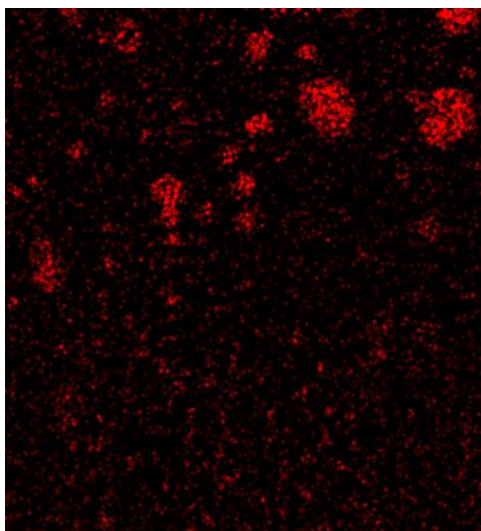
Obr. 6.35 Rozložení Fe.



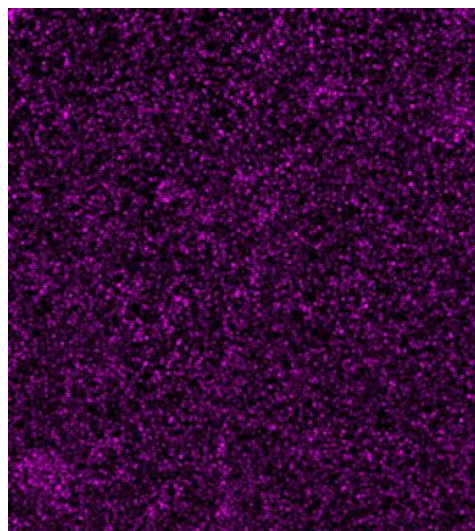
Obr. 6.36 Rozložení O.



Obr. 6.37 Rozložení Ti.

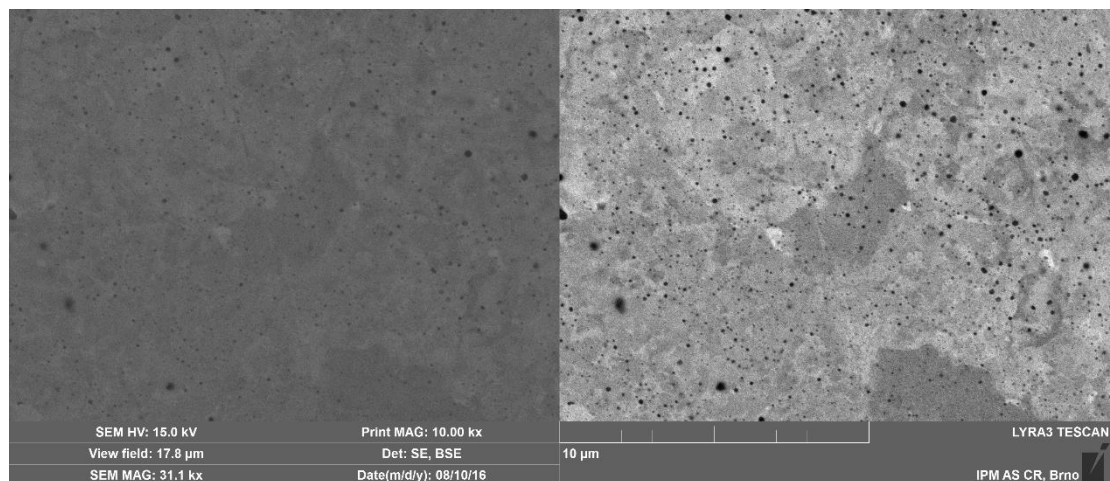


Obr. 6.38 Rozložení Y.



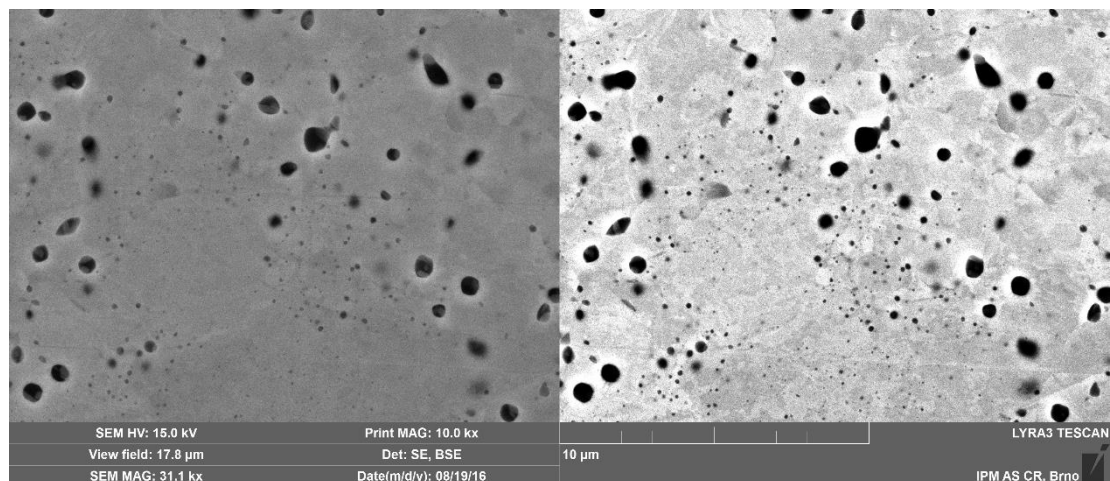
Obr. 6.39 Rozložení W.

Fotografie zbylých tříd ocelí byly získány za pomoci SEM. Na Obr. 6.40 je snímek 14Cr Y-O oceli. V matrici se opět nachází velké množství poměrně jemných oxidických částic.



Obr. 6.40 SEM fotografie 14Cr Y-O oceli, zvětšeno 10 000x.

Na Obr. 6.41 je snímek mikrostruktury 17Cr Y-O oceli. Matrice je opět feritická a nachází se zde velké množství oxidických částic. Je zde možné pozorovat poměrně velký rozptyl ve velikostech jednotlivých částic a některé dosahují velikosti až 10 μm.



Obr. 6.41 SEM fotografie 17Cr Y-O oceli, zvětšeno 10 000x.

Mechanickým legováním je tedy možné vytvořit vysocechromové oceli zpevněné částicemi yttria. Zpevnění nastává při přímém přidání Y_2O_3 i při vnitřní oxidaci Y. U 14Cr ocelí jsou výsledná struktura a vlastnosti ovlivněny rychlostí a způsobem ochlazování a vliv oxidického zpevnění může být potlačen nehomogenní feriticko-martenzitickou maticí. Při přidání Y_2O_3 se ve výsledné matici nachází oxidická disperze, některé částice pak mohou dosahovat velikosti původních Y_2O_3 oxidů. V případě vnitřní oxidace Y takovýto rozptyl velikostí nenastává. V případě 17Cr však byly nalezeny i větší částice oxidů, jejich velikost však byla mnohem menší než částice původně přidaných částic Y.

6.4 Oceli zpevněné na bázi hliníku

Obdobně jako u ocelí zpevněných yttriem byly připraveny tři třídy ocelí 9Cr, 14Cr a 17Cr, které byly zpevněné hliníkem. Oxidická disperze byla připravena stejnými dvěma způsoby: přidáním Al_2O_3 a vnitřní oxidací přidáním Al a O_2 . Bylo provedeno tahové zkoušky a měření tvrdosti. Mikrostruktury byly pozorovány za pomoci SEM a 9Cr oceli byly pozorovány pomocí TEM.

6.4.1 Měření hustoty

Tabulka 6.12 obsahuje hodnoty hustot ocelí zpevněných hliníkem. Opět jsou zde pro srovnání hodnoty ocelí nezpevněných ocelí. Tak jako v minulých případech hodnoty největší porozity vykazují 17Cr oceli. Zároveň došlo k velkému nárůstu porozity u ocelí, které byly připraveny metodou vnitřní oxidace.

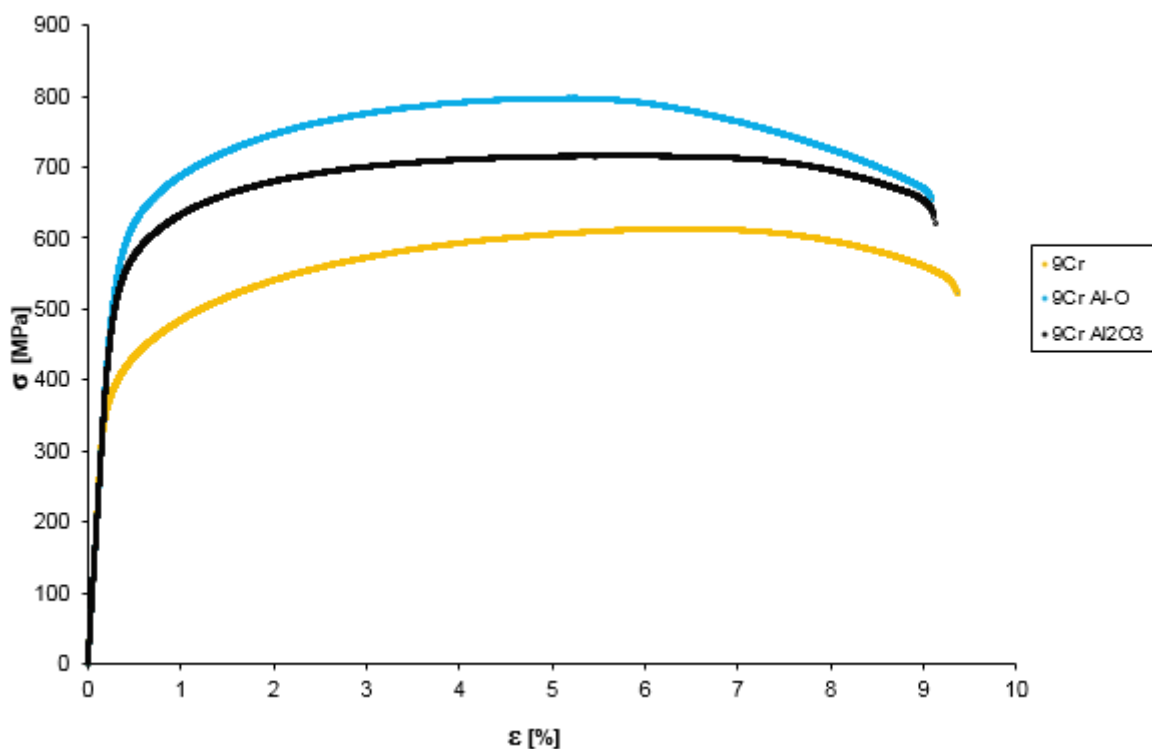
Tabulka 6.12 Hodnoty hustot ocelí zpevněných hliníkem.

| Vzorek | Teoretická hustota [$g \cdot cm^{-3}$] | Naměřená hustota [$g \cdot cm^{-3}$] | Relativní hustota [-] | Procento porozity [%] |
|----------------|--|--|-----------------------|-----------------------|
| 9Cr | 7,85 | 7,72 | 98,30 | 1,70 |
| 9Cr Al_2O_3 | 7,85 | 7,69 | 97,96 | 2,04 |
| 9Cr Al-O | 7,85 | 7,59 | 96,63 | 3,37 |
| 14Cr | 7,86 | 7,74 | 98,39 | 1,61 |
| 14Cr Al_2O_3 | 7,86 | 7,74 | 98,41 | 1,59 |
| 14Cr Al-O | 7,86 | 7,52 | 95,74 | 4,26 |
| 17Cr | 7,77 | 7,40 | 95,31 | 4,69 |
| 17Cr Al_2O_3 | 7,77 | 7,39 | 95,08 | 4,92 |
| 17Cr Al-O | 7,77 | 7,49 | 96,39 | 3,61 |

6.4.2 Mechanické vlastnosti

Zkouška tahem

Na Obr. 6.42 jsou výsledky tahových zkoušek 9Cr ocelí zpevněných hliníkem. Pro srovnání je zde i 9Cr ocel. V tabulce 6.13 jsou některé vybrané napěťové a deformační charakteristiky.



Obr. 6.42 Tahové křivky 9Cr ocelí zpevněných hliníkem.

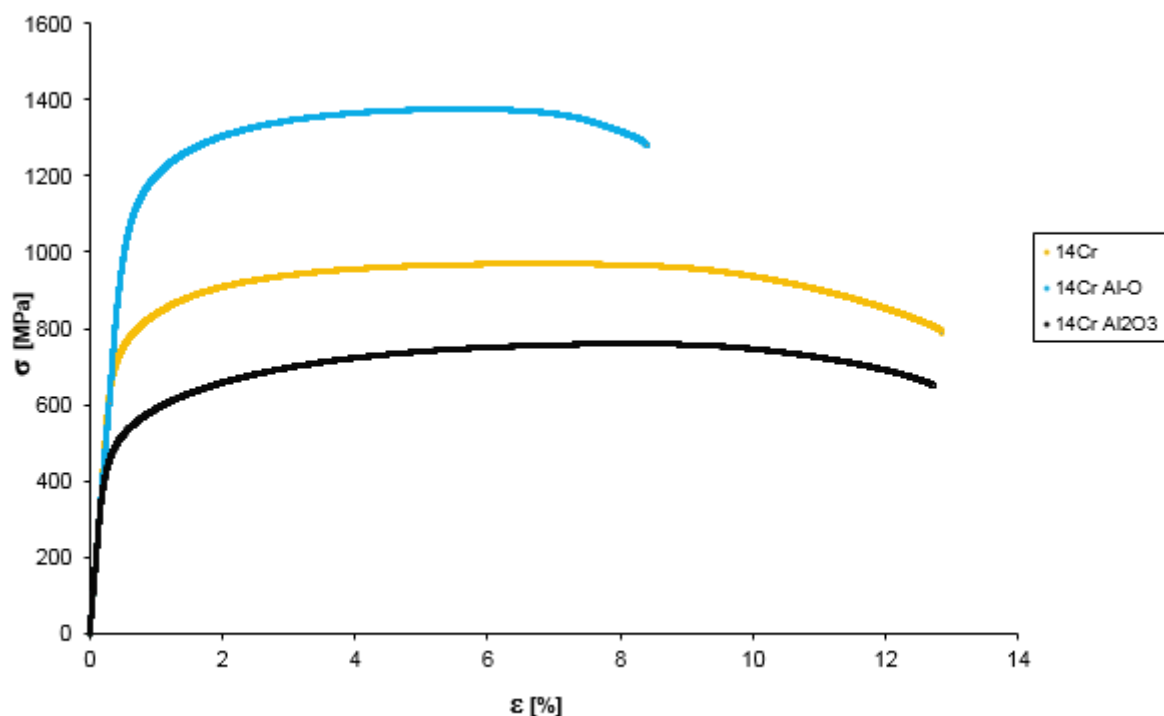
Tabulka 6.13 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky 9Cr ocelí zpevněných hliníkem.

| Vzorek | $R_{p0,2}$ [MPa] | R_m [Mpa] | A [%] |
|------------------------------------|------------------|-------------|---------|
| 9Cr | 415 | 613 | 9,1 |
| 9Cr Al-O | 620 | 797 | 8,8 |
| 9Cr Al ₂ O ₃ | 570 | 716 | 8,8 |

Kde $R_{p0,2}$ je mez kluzu [Mpa], R_m je mez pevnosti [Mpa] a A je tažnost [%].

Z výsledků výše je patrné, že v případě 9Cr Al-O i 9Cr Al₂O₃ došlo ke zpevnění oproti 9Cr, za současného mírného snížení tažnosti. Na rozdíl od zpevnění yttriem došlo k většímu zpevnění při využití vnitřní oxidace.

Tahové křivky 14Cr ocelí zpevněných hliníkem jsou zobrazeny na Obr. 6.43. V tabulce 6.14 jsou pak vybrané napěťové a deformační charakteristiky



Obr. 6.43 Tahové křivky 14Cr ocelí zpevněných hliníkem.

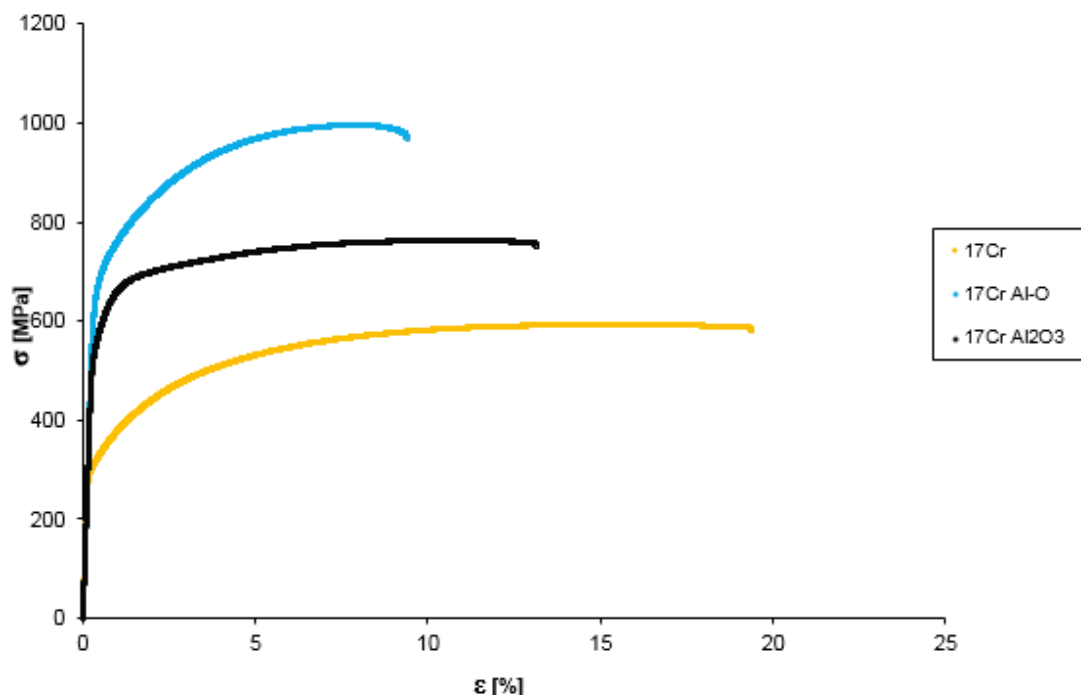
Tabulka 6.14 Vybrané napětové a deformační charakteristiky 14Cr ocelí zpevněných hliníkem.

| Vzorek | $R_{p0,2}$ [Mpa] | R_m [Mpa] | A [%] |
|-------------------------------------|------------------|-------------|---------|
| 14Cr | 770 | 970 | 12,5 |
| 14Cr Al-O | 1139 | 1376 | 7,8 |
| 14Cr Al ₂ O ₃ | 507 | 760 | 12,4 |

Kde $R_{p0,2}$ je mez kluzu [Mpa], R_m je mez pevnosti [Mpa] a A je tažnost [%].

Zpevnění nastalo pouze u 14Cr Al-O oceli. S tím je spojen pokles tažnosti. U 14Cr Al₂O₃ oceli došlo k odpevnění. Pravděpodobně byl vliv zpevňujících částic opět potlačen nehomogenní feriticko-martenzitickou maticí.

Na Obr. 6.44 jsou zobrazeny tahové křivky 17Cr ocelí zpevněných hliníkem. Opět je zde pro srovnání křivka 17Cr oceli. Vybrané napětové a deformační charakteristiky těchto ocelí jsou v tabulce 6.15.



Obr. 6.44 Tahové křivky 17Cr ocelí zpevněných hliníkem.

Tabulka 6.15 Vybrané napětíové a deformační charakteristiky 17Cr ocelí zpevněných hliníkem.

| Vzorek | $R_{p0,2}$ [Mpa] | R_m [Mpa] | A [%] |
|-------------------------------------|------------------|-------------|---------|
| 17Cr | 315 | 593 | 16,6 |
| 17Cr Al-O | 696 | 996 | 8,9 |
| 17Cr Al ₂ O ₃ | 578 | 763 | 12,8 |

Kde $R_{p0,2}$ je mez kluzu [Mpa], R_m je mez pevnosti [Mpa] a A je tažnost [%].

Z výsledků výše vyplývá, že většího zpevnění je dosaženo při vnitřní oxidaci Al jako v předchozích dvou případech. Zpevnění je doprovázeno poklesem tažnosti.

Měření tvrdosti

V tabulce 6.16 jsou hodnoty tvrdostí naměřených pro oceli zpevněné hliníkem. Pro srovnání jsou zde i hodnoty tvrdostí ocelí nezpevněných oxidickou disperzí

Tabulka 6.16 Hodnoty tvrdosti ocelí zpevněných hliníkem.

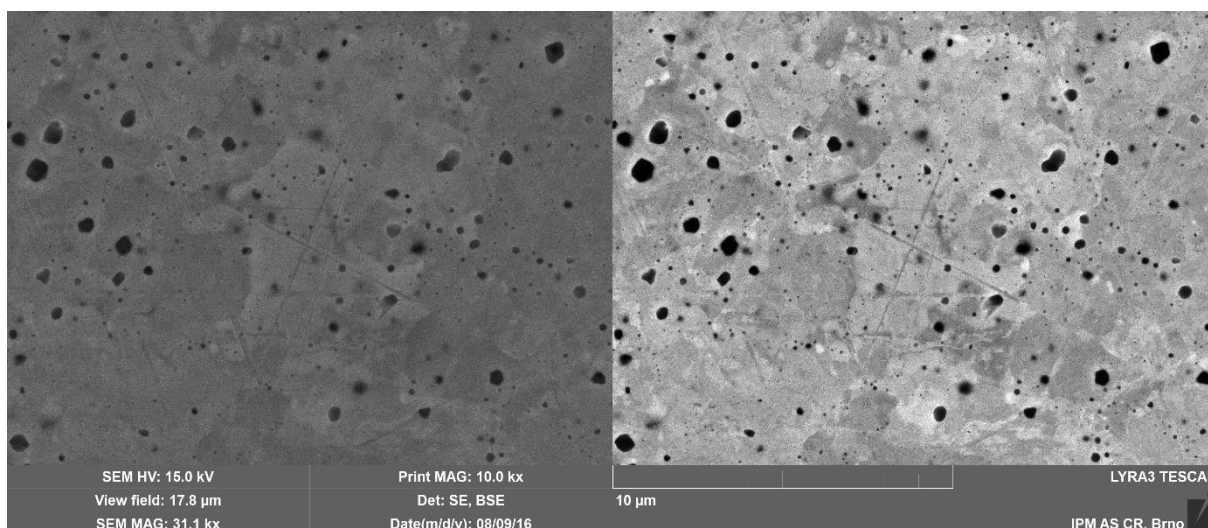
| Vzorek | HV5 [-] |
|-------------------------------------|---------|
| 9Cr | 201 |
| 9Cr Al-O | 220 |
| 9Cr Al ₂ O ₃ | 208 |
| 14Cr | 297 |
| 14Cr Al ₂ O ₃ | 200 |
| 14Cr Al-O | 375 |
| 17Cr | 203 |
| 17Cr Al-O | 319 |
| 17Cr Al ₂ O ₃ | 263 |

Kde $HV5$ je hodnota tvrdosti dle Vickerse při zatížení 5 kg [-]

Z měření tvrdosti vyplývá, že při oxidickém zpevnění dochází k nárůstu tvrdosti. V případě 9Cr oceli je tento nárůst poměrně nízký. V případě 14Cr Al_2O_3 oceli došlo ke snížení tvrdosti, opět pravděpodobně vlivem nehomogenní feriticko-martenzitické matrice.

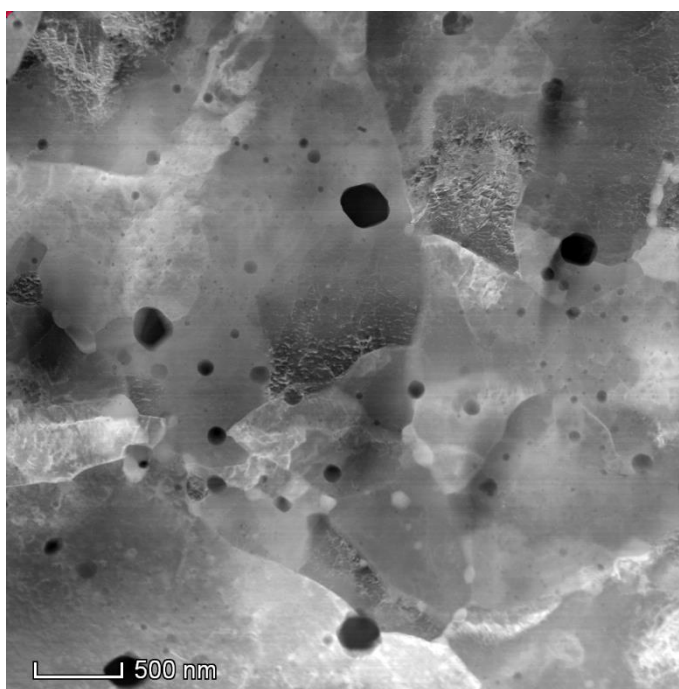
6.4.3 Mikrostruktura

Tak jako v minulých případech i zde byly pořízeny SEM snímky mikrostruktury. U 9Cr oceli byly navíc pořízeny snímky částic z TEM a EDX analýzy těchto částic. Na Obr. 6.45 je zobrazena SEM fotografie mikrostruktury 9Cr Al_2O_3 . Matrice této oceli je feriticko-martenzitická a nachází se v ní velké množství poměrně hrubých částic.



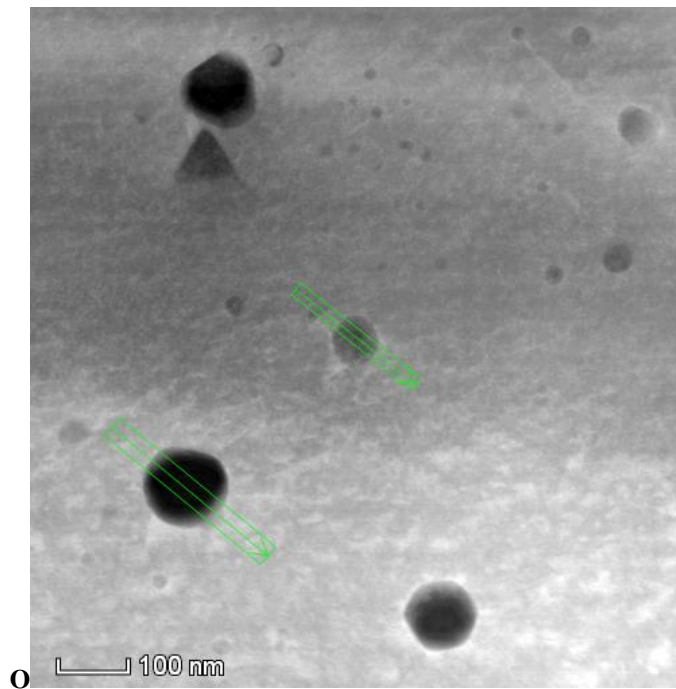
Obr. 6.45 SEM fotografie 9Cr Al_2O_3 oceli, zvětšeno 10 000x.

Na Obr. 6.46 je TEM fotografie detailu jednotlivých částic v 9Cr Al_2O_3

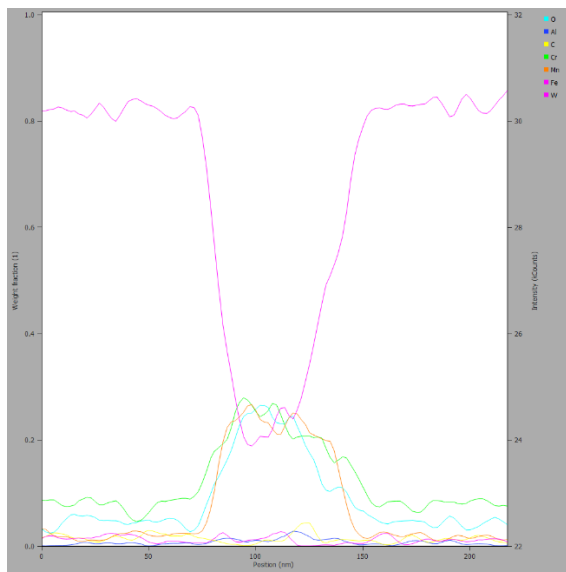


Obr. 6.46 TEM fotografie 9Cr Al_2O_3 oceli.

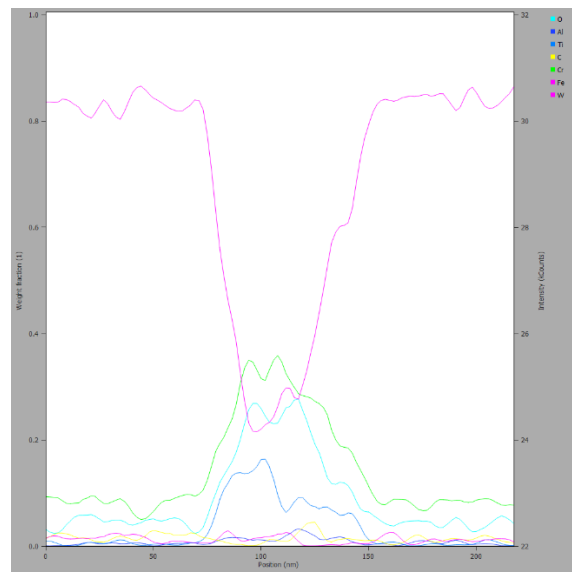
Částice na Obr. 6.47 jsou částice, které byly podrobeny EDX analýze. Výsledek EDX analýzy je zobrazen na Obr. 6.48 a 6.49. Zároveň bylo provedeno mapování rozložení jednotlivých prvků, mapy jsou zobrazeny na Obr. 6.50 až 6.57.



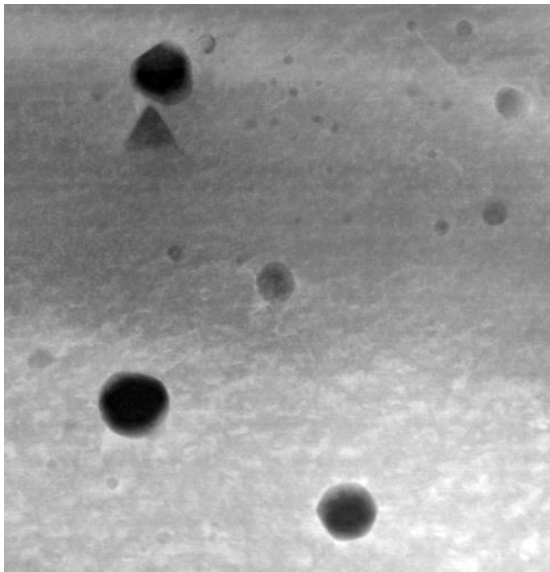
Obr. 6.47 TEM fotografie částic 9Cr Al₂O₃ analyzovaných pomocí EDX.



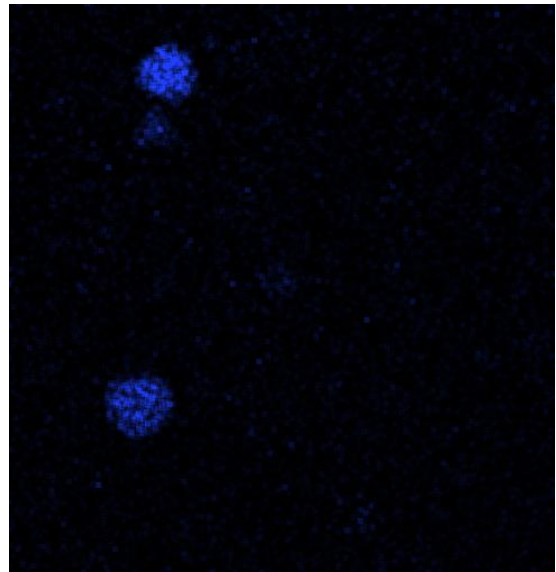
Obr. 6.48 EDX analýza částice – levá.



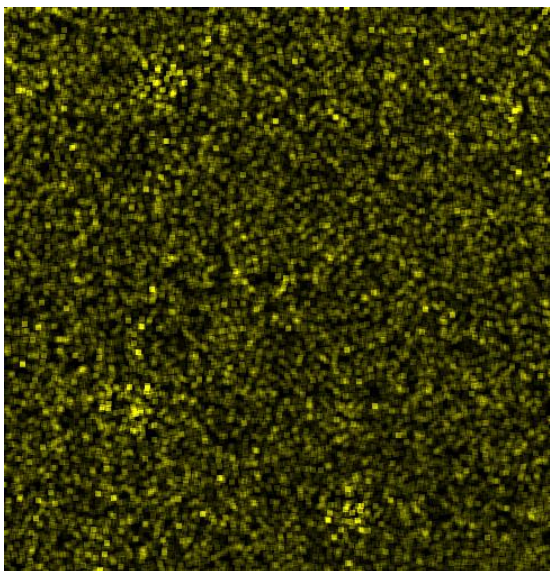
Obr. 6.49 EDX analýza částice – pravá.



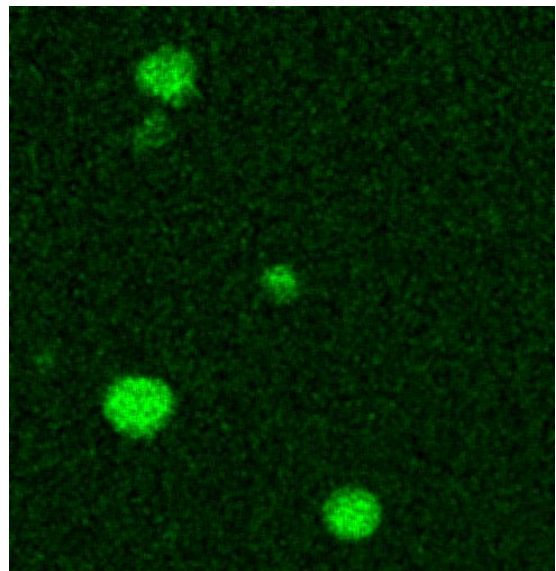
Obr. 6.50 Mapovaná oblast 9Cr Al₂O₃



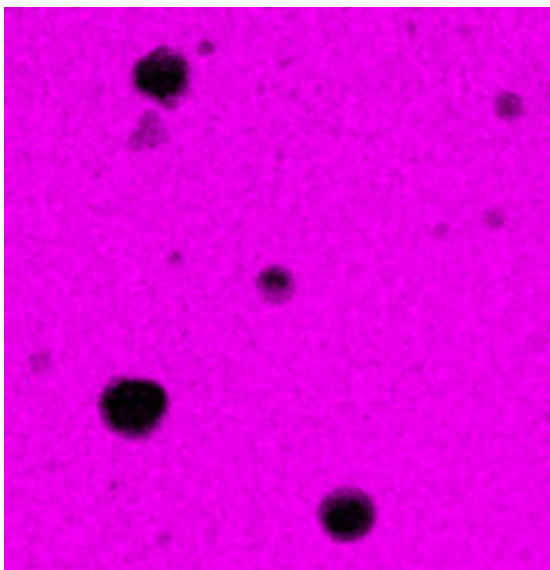
Obr. 6.51 Rozložení Al.



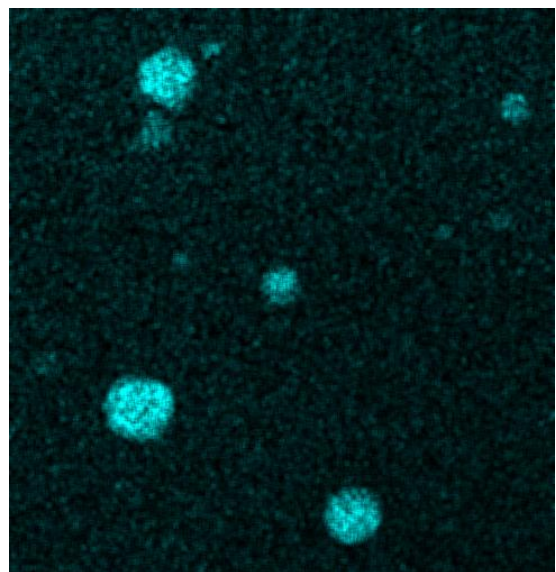
Obr. 6.52 Rozložení C.



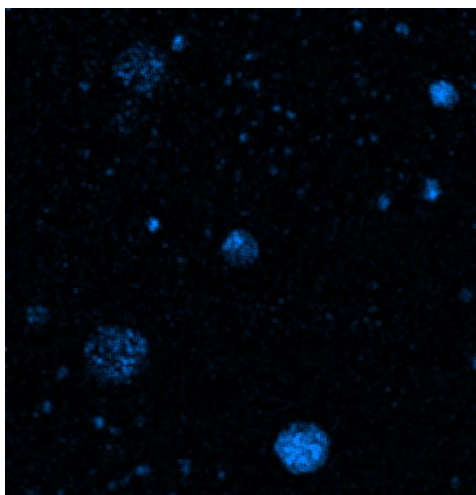
Obr. 6.53 Rozložení Cr.



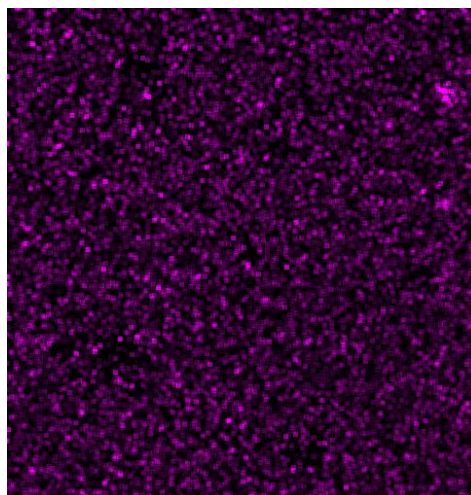
Obr. 6.54 Rozložení Fe.



Obr. 6.55 Rozložení O.



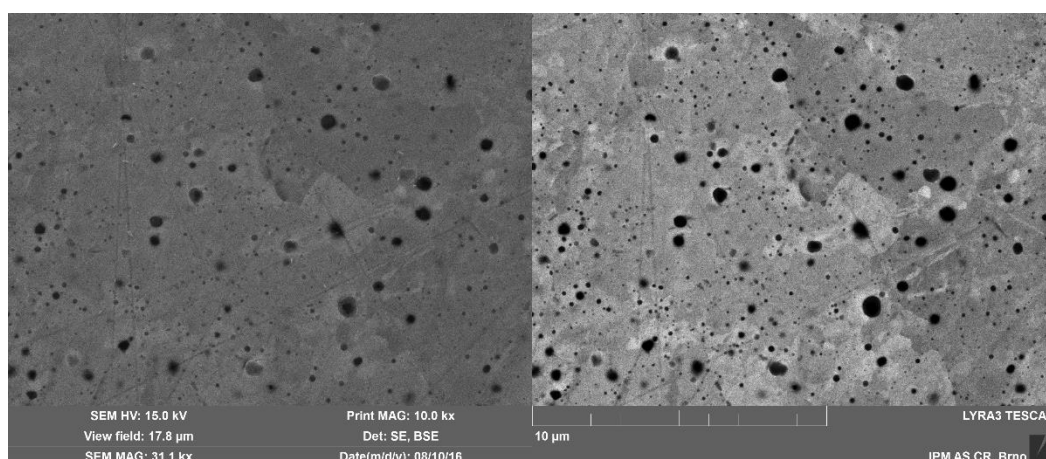
Obr. 6.56 Rozložení Ti.



Obr. 6.57 Rozložení W.

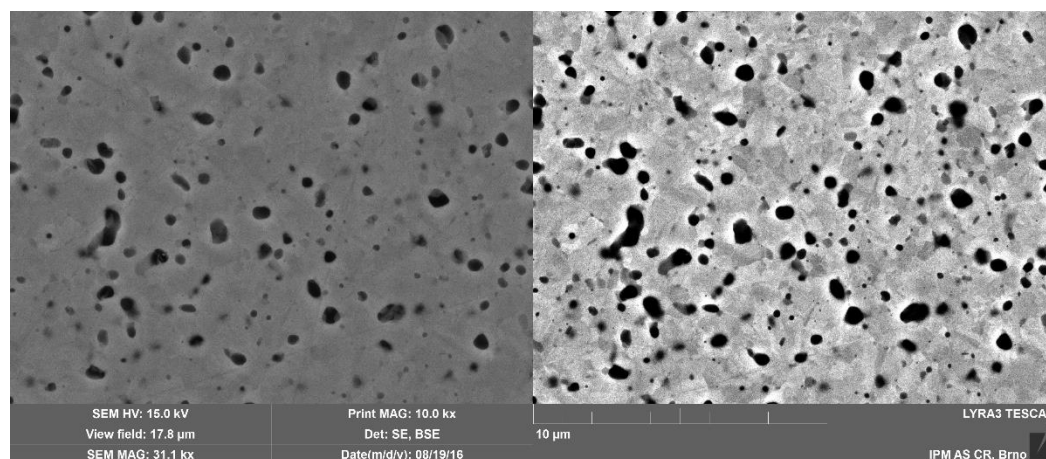
Z analýz výše lze usoudit, že částice nacházející se ve struktuře jsou oxidy na bázi hliníku se zvýšeným obsahem Cr a Ti.

Na Obr. 6.58 je SEM snímek mikrostruktury 14Cr Al₂O₃ oceli. Matrice je v tomto případě feritická a nachází se zde velké množství poměrně velkých oxidických částic.



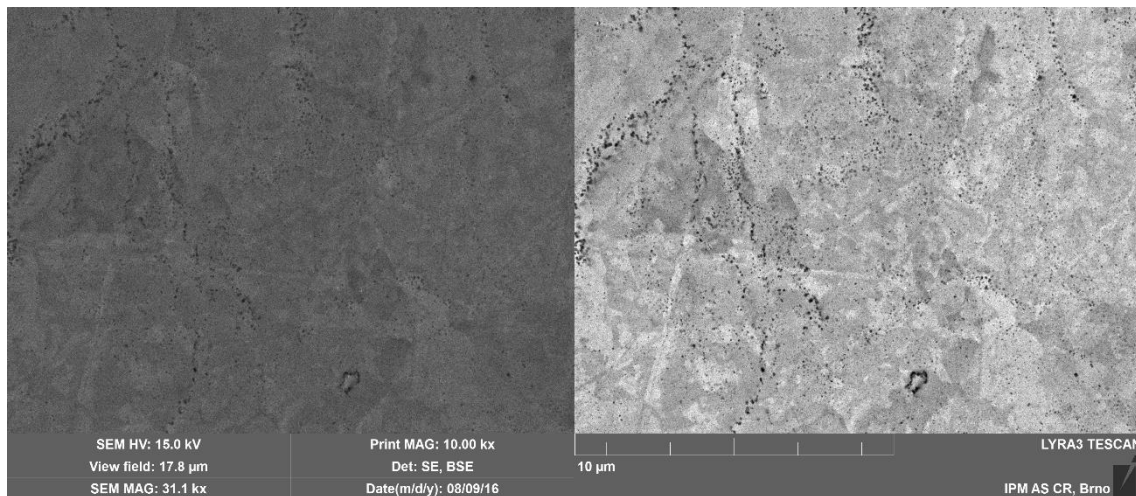
Obr. 6.58 SEM fotografie 14Cr Al₂O₃ oceli, zvětšení 10 000x.

Na Obr. 6.59 je fotografie mikrostruktury 17Cr Al₂O₃ získané za pomoci SEM. Ve feritické struktuře se zde nachází velké množství velkých oxidických částic.



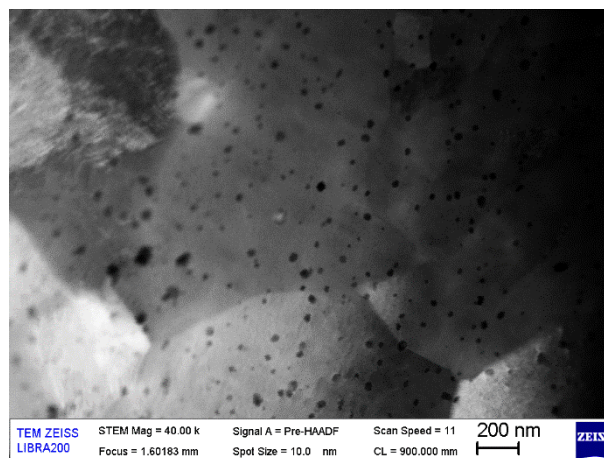
Obr. 6.59 SEM fotografie 17Cr Al₂O₃ oceli, zvětšení 10 000x.

Obdobně byly zpracovány vzorky oceli zpevněných vnitřní oxidací hliníku. Na Obr. 6.60 je SEM fotografie mikrostruktury 9Cr Al-O oceli. Ve feriticko-martenzitické struktuře se nachází velké množství velmi jemných částic.

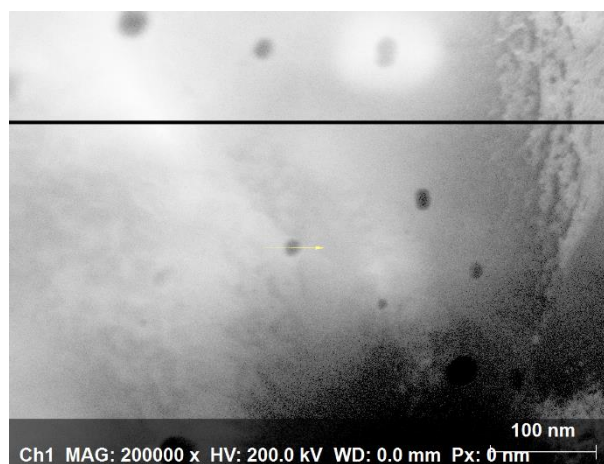


Obr. 6.60 SEM fotografie 9Cr Al-O oceli, zvětšení 10 000x.

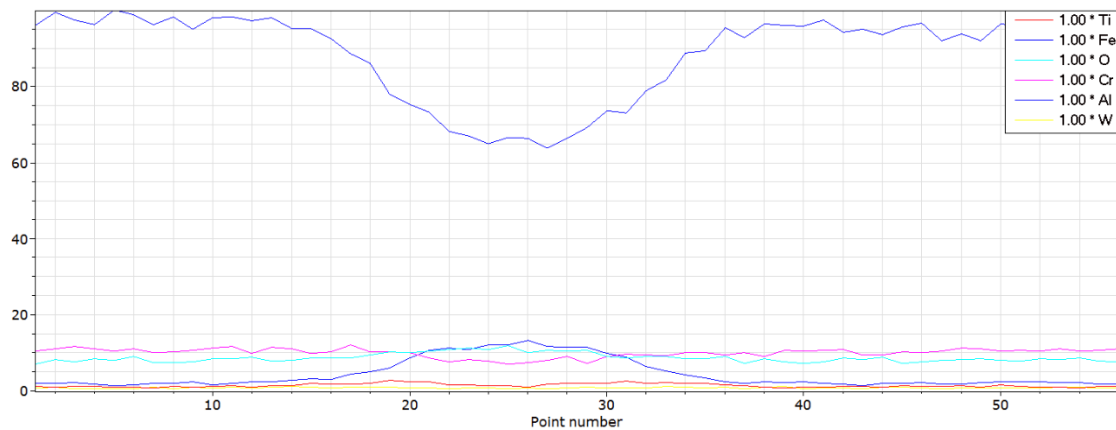
Na Obr. 6.61 je TEM snímek částic ve struktuře 9Cr Al-O oceli. Tyto částice byly následně podrobeny EDX analýze. Na Obr. 6.62 je zobrazena částice, která byla podrobena EDX analýze. Výsledek této analýzy je na Obr. 6.63. Z této analýzy vyplývá, že oxidické částice jsou na bázi Al se zvýšeným obsahem Ti a Cr.



Obr. 6.61 TEM fotografie 9Cr Al-O oceli, zvětšeno 40 000x.

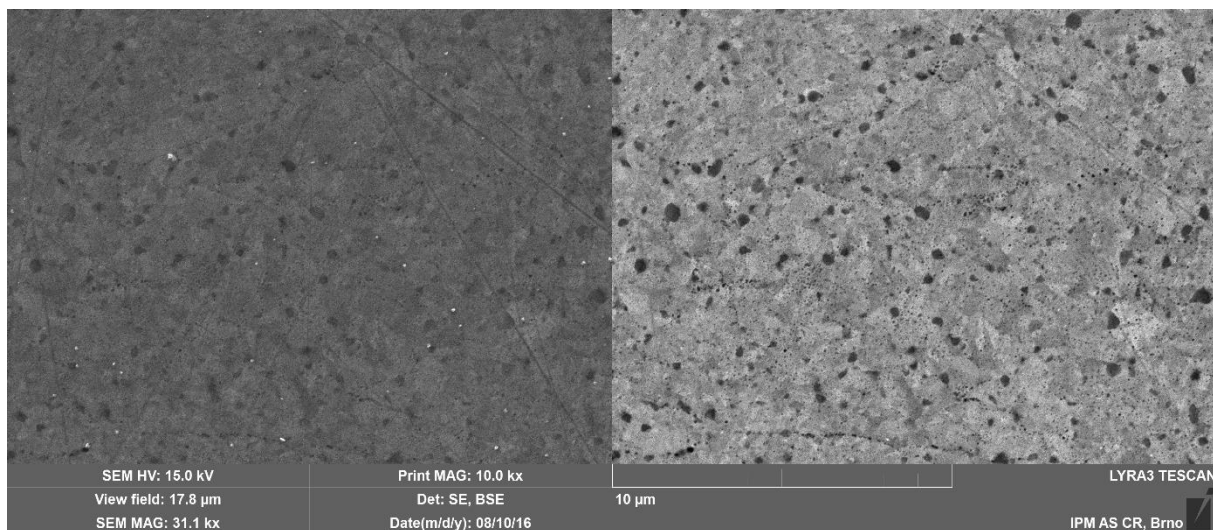


Obr. 6.62 TEM fotografie částice 9Cr Al-O analyzované EDX.



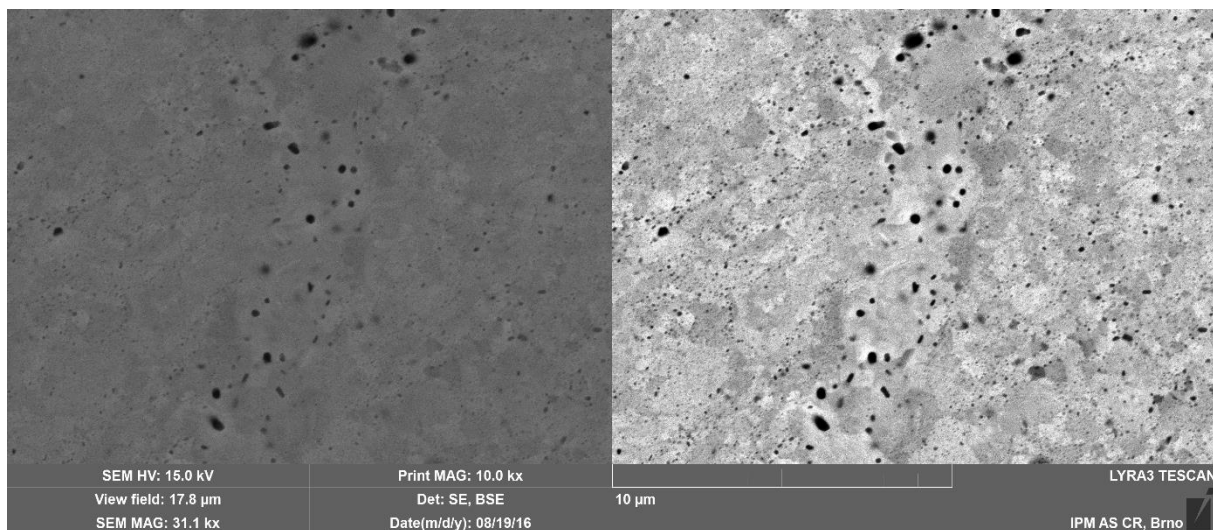
Obr. 6.63 EDX analýza částice 9Cr Al-O oceli.

Na Obr. 6.64 je zobrazen snímek ze SEM mikrostruktury 14Cr Al-O oceli. Ve struktuře je velké množství velmi jemných zpevňujících oxidických částic.



Obr. 6.64 SEM fotografie 14Cr Al-O oceli.

Na Obr. 6.65 je mikrostruktura 17Cr Al-O oceli. Ve feritické struktuře se nachází zpevňující oxidické částice, přičemž velikosti některých mohou dosahovat až 10μm.



Obr. 6.65 SEM fotografie 17 Cr Al-O oceli.

Mechanickým legováním je možné připravit oceli zpevněné hliníkem. Většího zpevnění je dosaženo při použití metody vnitřní oxidace čistého Al, kdy je vzniklá oxidická disperze dostatečně homogenní a jemná. Přímým přidáním Al_2O_3 se nedosáhne dostatečně malých částic, neboť částice Al_2O_3 jsou příliš tvrdé (až 2550 HV) a při mechanickém legování tak nemůže docházet k jejich dělení na menší částice.

7. ZÁVĚRY

Byly hodnoceny mikrostruktury a mechanické vlastnosti tří tříd vysocechromových ocelí 9Cr, 14Cr a 17Cr. Tyto oceli byly připraveny bez oxidické disperze a oxidicky zpevněné částicemi yttria a hliníku. Pro zpevnění byly použity dvě metody: přímé přidání Y_2O_3 a Al_2O_3 a vnitřní oxidace, kdy byly přidány Y příp. Al a kyslík. Příprava proběhla metodou mechanického legování a následného zhutnění pomocí SPS, byly vyvozeny následující závěry:

- Mechanickým legováním a následným zhutněním za pomoci SPS je možné připravit 9Cr, 14Cr a 17Cr oceli bez oxidické disperze. Ani v jednom případě nebylo dosaženo teoretické hustoty. Porozita byla přibližně 1,5 % u 9Cr a 14Cr ocelí. U 17Cr hodnota porozity byla přibližně 4,7 %. V mikrostruktuře těchto ocelí se nacházely komplexní částice se zvýšeným obsahem C a O a dalších prvků z vsázky. Byly vyhodnoceny tahové křivky a měření tvrdosti. Jejich vlastnosti byly srovnatelné s obdobnými oceli připravenými konvenčními hutními metodami.
- Mechanickým legováním a následným zhutněním je možné vytvořit 9Cr, 14Cr a 17Cr oceli zpevněné yttriem. Hodnoty porozit byly obdobné jako u ocelí bez oxidického zpevnění. V mikrostruktuře těchto ocelí se nacházely dispergované částice na bázi Y-Ti-O, které způsobovali zpevnění. Jemná oxidická disperze vznikla při přímém přidání oxidů i při vnitřní oxidaci. V případě oceli 14Cr Y-O došlo k odpevnění oceli, ale jedná se pravděpodobně o vliv nehomogenní feriticko-martenzitické matrice, protože 14Cr ocel je náchylná na rychlost ochlazování.
- Mechanickým legováním a následným zhutněním je možné vytvořit 9Cr, 14Cr a 17Cr oceli zpevněné hliníkem, využitím metody vnitřní oxidace. Hodnoty porozit byly obdobné jako u ocelí nezpevněných. V mikrostruktuře těchto ocelí se nacházely dispergované částice oxidů hliníku se zvýšeným obsahem Ti, Cr. Došlo ke zpevnění u všech tří ocelí.
- Mechanickým legováním není možné vytvořit 9Cr, 14Cr a 17Cr oceli zpevněné Al_2O_3 , při procesu mechanického legování nedochází k dělení původních částic oxidů a výsledná disperze není dostatečně jemná a homogenní. Oceli zpevněné přidáním přímo Al_2O_3 tak vykazují horší mechanické vlastnosti než ty zpevněné vnitřní oxidací. V případě 14Cr Al_2O_3 došlo k odpevnění vlivem nehomogenní feriticko-martenzitické matrice.
- Na možnost tvorby jemné oxidické disperze má pravděpodobně vliv tvrdost přidávaných zpevňujících prvků. Tvrdost mechanicky legovaného ocelového prášku je přibližně 1000 HV. Tvrdost oxidu yttria přibližně 816 HV a oxidu hlinitého přibližně 2550 HV. Pro dostatečnou jemnou disperzi je tedy nutné, aby přidávané částice neměly příliš velkou tvrdost a je možné je procesem mechanického legování dělit.
- Vnitřní oxidací je tedy možné připravovat oceli, které jsou zpevněné oxidy, které nelze kvůli jejich příliš vysoké tvrdosti přidávat přímo do vsázky.

Seznam použité literatury

- [1] BP P.L.C., *BP Energy Outlook* [online], Londýn, 2016 [cit. 2017-05-05]. Dostupné z: <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/energy-outlook-2016/bp-energy-outlook-2016.pdf>
- [2] HANSEN, James. 4th Generation Nuclear Power. In: *OSS Foundation: Open Source System, Science, Solutions* [online]. [cit. 2017-05-05]. Dostupné z: <http://www.ossfoundation.us/projects/energy/nuclear>
- [3] HANSEN, Jim. Strategies to Address Global Warming & Is Sundance Kid a Criminal? In: *Columbia University* [online]. New York, 2009 [cit. 2017-05-05]. Dostupné z: http://www.columbia.edu/~jeh1/mailings/2009/20090713_Strategies.pdf
- [4] HAUŠILD, Petr. Materiály pro IV. generaci jaderných reaktorů. In: *České vysoké učení technické v Praze: Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská* [online]. Praha [cit. 2017-05-05]. Dostupné z: <http://147.32.10.3/JUVEMATTER/Prezentace/Hausild.pdf>
- [5] YVON, P. a F. CARRÉ. Structural materials challenges for advanced reactor systems. *Journal of Nuclear Materials*. 2009, **385**(2), 217-222. ISSN 0022-3115.
- [6] MURTY, K.L. a I. CHARIT. Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities. *Journal of Nuclear Materials*. 2008, **383**(1-2), 189-195. ISSN 0022-3115.
- [7] HAMILTON, M.L., et al. *Fabrication technology for ODS alloy MA957*. Washington: Pacific Northwest Laboratory, 45 s.
- [8] EL-GENK, Mohamed S. a Jean-Michael TOURNIER. A review of refractory metal alloys and mechanically alloyed-oxide dispersion strengthened steels for space nuclear power systems. *Journal of Nuclear Materials*. 2005, **340**(1), 93-112. ISSN 0022-3115.
- [9] OKSIUTA, Z. a N. BALUC. Microstructure and Charpy impact properties of 12–14Cr oxide dispersion-strengthened ferritic steels. *Journal of Nuclear Materials*. 2008, **374**(1-2), 178-184. ISSN 0022-3115.
- [10] HADRABA, Hynek, Bohumil KAZIMIERZAK, Luděk STRATIL a Ivo DLOUHÝ. Microstructure and impact properties of ferritic ODS ODM401 (14%Cr-ODS of MA957 type). *Journal of Nuclear Materials*. 2011, **417**(1-3), 241-244. ISSN 0022-3115.
- [11] UKAI, Shigeharu a Masayuki FUJIWARA. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments. *Journal of Nuclear Materials*. 2002, **307-311**, 749-757. ISSN 0022-3115.
- [12] SAKASEGAWA, H., et al. Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy. *Journal of Nuclear Materials*. 2009, **384**(2), 115-118. ISSN 0022-3115.

- [13] OHTSUKA, S., et al. Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents. *Journal of Nuclear Materials*. 2004, **329-333**, 372-376. ISSN 0022-3115.
- [14] KIMURA, A., et al. Development of Al added high-Cr ODS steels for fuel cladding of next generation nuclear systems. *Journal of Nuclear Materials*. 2011, **417**(1-3), 176-179. ISSN 0022-3115.
- [15] DONG, Hongqing, et al. Effect of hafnium addition on the microstructure and tensile properties of aluminum added high-Cr ODS steels. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, **702**, 538-545. ISSN 0925-8388.
- [16] IJIRI, Yuta, et al. Oxide particle–dislocation interaction in 9Cr-ODS steel. *Nuclear Materials and Energy*. 2016, **9**, 378-382. ISSN 2352-1791.
- [17] CHAUHAN, Ankur, et al. Study of the deformation and damage mechanisms of a 9Cr-ODS steel: Microstructure evolution and fracture characteristics. *Materials Science and Engineering: A*. 2016, **658**, 123-134. ISSN 0921-5093.
- [18] ŠIŠKA, Filip, et al. High temperature deformation mechanisms in the 14% Cr ODS alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2017, **689**, 34-39. ISSN 0921-5093.
- [19] KRUML, Tomáš a Jean-Pierre MICHEL. *Mechanismy plastické deformace*. Vysoké učení technické v Brně, 2012.
- [20] YU, G., N. NITA a N. BALUC. Thermal creep behaviour of the EUROFER 97 RAFM steel and two European ODS EUROFER 97 steels. *Fusion Engineering and Design*. 2005, **75-79**, 1037-1041. ISSN 0920-3796.
- [21] KLUEH, R.L., et al. Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys. *Journal of Nuclear Materials*. 2005, **341**(2-3), 103-114. ISSN 0022-3115.
- [22] TURKER, M. Formation of porosity in ferritic ODS alloys on high temperature exposure. *Journal of Materials Science*. 2005, **40**(5), 1201-1208. ISSN 0022-2461.
- [23] KAITO, T, et al. High temperature oxidation behavior of ODS steels. *Journal of Nuclear Materials*. 2004, **329-333**, 1388-1392. ISSN 0022-3115.
- [24] PLUHAŘ, Jaroslav. *Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu*. Praha : Bratislava: SNTL ; Alfa, 1987, 418 s.
- [25] CAMS Staff. *Radiation Damage/Materials Modification: High-energy ion irradiation is an important tool for studying radiation damage effects*. In: *Center for Accelerator Mass Spectrometry* [online]. Livermore, USA: LLNL, 2014 [cit. 2017-05-05]. Dostupné z: <https://cams.llnl.gov/cams-competencies/radiation-damage-materials-modification>
- [26] LUCON, E., A. LEEANERS a W. VANDERMEULEN. Mechanical response of oxide dispersion strengthened (ODS) EUROFER97 after neutron irradiation at 300 °C. *Fusion Engineering and Design*. 2007, **82**, 2438-2443. ISSN 0920-3796.

- [27] HOSEMANN, P, et al. Corrosion of ODS steels in lead–bismuth eutectic. *Journal of Nuclear Materials*. 2007, **373**(1-3), 246-253. ISSN 0022-3115.
- [28] KRAUSS, W., S.-E. WULF a J. KONYS. Long-term corrosion behavior of ODS-Eurofer in flowing Pb-15.7Li at 550 °C. *Journal of Nuclear Materials*. 2016, **9**, 512-518. ISSN 2352-1791.
- [29] BENJAMIN, J.S. Mechanical alloying.
Dostupné z: http://www.unionprocess.com/spanish/tech_papers/Mechanical%20Alloying%20-%20Benjamin.pdf
- [30] BENJAMIN, J.S. a T.E. VOLIN. The mechanism of mechanical alloying. *Metallurgical Transactions*. 1974, **5**(8), 1929-1934.
- [31] KUMAR, A, et al. Mechanical alloying and properties of immiscible Cu-20 wt.% Mo alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, **647**, 1040-1047. ISSN 0925-8388.
- [32] SURYANARAYANA, C. *Mechanical alloying and milling*. New York: Marcel Dekker, 2004, xv, 466 s. : il. ISBN 0-8247-4103-X.
- [33] EL-ESKANDARANY, M. Sherif. *Mechanical Alloying: For Fabrication of Advanced Engineering Materials*. Elsevier Science, 2001. ISBN 081551462X.
- [34] SURYANARAYANA, C., E. IVANOV a V.V. BOLDYREV. The science and technology of mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: A*. 2001, **304-306**, 151-158. ISSN 0921-5093.
- [35] LEE, Wonsik a S.I. KWUN. The effects of process control agents on mechanical alloying mechanisms in the Ti-Al system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1996, **240**(1-2), 193-199. ISSN 0925-8388.
- [36] KOCH, C.C. The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review. *Nanostructured Materials*. 1993, **2**(2), 109-129.
- [37] MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, R, et al. Atmospheric and Milling-Device Effects on the Activation Energy for Crystallization of a Partially Amorphized Ni-Mo Alloy. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. 2002, **13**, 135-140. ISSN 2297-6620
- [38] LÜ, Li a Man On LAI. *Mechanical Alloying*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1998. ISBN 978-1-4615-5509-4.
- [39] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. 2001, **46**(1-2), 1-184. ISSN 0079-6425.
- [40] NOH, Sanghoon, et al. Influence of mechanical alloying atmospheres on the microstructures and mechanical properties of 15Cr ODS steels. *Nuclear Engineering and Technology*. 2014, **46**(6), 857-862. ISSN 0079-6425.
- [41] KRAUS, Václav. *Tepelné zpracování a slinování*. 2. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 1999, 274 s. : il., tabulky, grafy. ISBN 80-7082-582-0.

- [42] Munir, Z.A., Anselmi-Tamburini, U. & Ohyanagi, M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*. 2006, **41**(3), 763-777. ISSN 0022-2461
- [43] OMORI, Mamoru. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Materials Science and Engineering: A*. 2000, **287**(2), 183-188. ISSN 0921-5093.
- [44] TOKITA, M. *Mechanism of Spark plasma sintering*. Sumitomo Coal Mining Company, Ltd.
- [45] LI, Zhengyuan, et al. Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and mechanical properties of 14Cr-ODS ferritic steels. *Materials Science and Engineering: A*. 2016, **660**, 52-60. ISSN 0921-5093.
- [46] Hadraba, H., Husák, R., Kuběna, I., Bureš, R., Fáberová, M., Strečková, M. Preparation of ferritic 17%Cr ODS steel by mechanical alloying from prealloyed steel powder. *Powder Metallurgy Progress*. 2014, **14**, 222-227
- [47] Hadraba, H., Strečková, M., Husák, R., Roupcová, P. Mechanical alloying of 80Ni-14.7Fe-4.4Mo-0.5Mn-0.3Si soft magnetic material of Permalloy type. *Powder Metallurgy Progress*. 2014, **14**, 208-214f
- [48] TOUALBI, Louise, et al. Assessment of a new fabrication route for Fe-9Cr-1W ODS cladding tubes. *Journal of Nuclear Materials*. 2012, **428**(1-3), 47-53. ISSN 0022-3115.
- [49] HU, Helong, et al. Fabrication and mechanical properties of a 14Cr-ODS steel. *Journal of Physics: Conference Series*. **419**(1)
- [50] Core 434/4113: EN 1.4113, ASTM 434 / UNS S43400. *Outokumpu* [online]. Finsko, 2015 [cit. 2017-05-22]. Dostupné z: <http://steelfinder.outokumpu.com/Properties/GradeDetail.aspx?OKGrade=4113&Category=Core>
- [51] ZHANG, Liye. Influence of Zr addition on the microstructures and mechanical properties of 14Cr ODS steels. *Materials Science and Engineering: A*. 2017, **695**, 66-73. ISSN 0921-5093.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

| | |
|----------|--|
| ODS | Oxide Dispersion-Strengthened (zpevnění oxidickou disperzí) |
| F-M | Ferit-Martenzit |
| F | Ferit |
| HIP | Hot Isostatic Pressing (izostatické lisování za tepla) |
| TEM | Transmission Electron Microscopy (Transmisní elektronový mikroskop) |
| EDS, EDX | Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Energiově dispersní spektroskopie) |
| HRTEM | High-resolution Transmission Electron Microscopy |
| RSP | Rapid Solidification Processing |
| CVD | Chemical Vapor Deposition (Chemická depozice z plynné fáze) |
| PVD | Physical Vapour Deposition (Fyzikální depozice z plynné fáze) |
| MA | Mechanical alloying (Mechanické legování) |
| HEBM | High Energy Ball Mill (Vysoce energetický kulový mlýn) |
| MM | Mechanical Milling (Mechanické mletí) |
| MD | Mechanical Disordering |
| BPR | Ball-to-powder ratio (poměr hmotnosti koulí ku hmotnosti prášku) |
| SPS | Spark Plasma Sintering |
| EBS | Electron Backscatter Diffraction (Difrakce zpětně odražených elektronů) |
| XRD | X-ray Diffraction (Rentgenová difrakce) |
| SEM | Scanning Electron Mikroskopy (Rastrovací elektronová mikroskopie) |
| STEM | Scanning Transmission Electron Mikroskopy (Rastrovací TEM) |

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

| | | |
|------------|-------|----------------------------|
| P | [-] | Larsonův-Millerův parametr |
| T_k | [K] | Testovací teplota |
| t_m | [hod] | Doba do lomu |
| E | [J] | Kinetická energie |
| m | [Kg] | Hmotnost |
| v | [m/s] | Rychlost |
| $R_{p0,2}$ | [MPa] | Mez kluzu |
| Rm | [MPa] | Mez pevnosti |
| A | [%] | Tažnost |

SEZNAM TABULEK

Tabulka 3.1 Vybrané creepové vlastnosti ocelí typu Eurofer.

Tabulka 3.2 Chemické složení ODS ocelí použitých pro korozní testy v Pb-Bi tavenině (v hm. %).

Tabulka 5.1 Vstupní prášky použité pro výrobu 9Cr oceli.

Tabulka 5.2 Vstupní prášky použité pro výrobu 9Cr Y₂O₃ oceli.

Tabulka 5.3 Vstupní prášky použité pro výrobu 9Cr Y-O oceli.

Tabulka 5.4 Vstupní prášky použité pro výrobu 9Cr Al₂O₃ oceli.

Tabulka 5.5 Vstupní prášky použité pro výrobu 9Cr Al-O oceli.

Tabulka 5.6 Vstupní prášky použité pro výrobu 14Cr oceli.

Tabulka 5.7 Vstupní prášky použité pro výrobu 14Cr Y₂O₃ oceli.

Tabulka 5.8 Vstupní prášky použité pro výrobu 14Cr Y-O oceli.

Tabulka 5.9 Vstupní prášky použité pro výrobu 14Cr Al₂O₃ oceli.

Tabulka 5.10 Vstupní prášky použité pro výrobu 14Cr Al-O oceli.

Tabulka 5.11 Složení oceli Höganäs 434L.

Tabulka 5.12 Vstupní prášky použité pro výrobu 17Cr Y₂O₃ oceli.

Tabulka 5.13 Vstupní prášky použité pro výrobu 17Cr Y-O oceli.

Tabulka 5.14 Vstupní prášky použité pro výrobu 17Cr Al₂O₃ oceli.

Tabulka 5.15 Vstupní prášky použité pro výrobu 17Cr Al-O oceli.

Tabulka 6.1 Hodnoty hustot ocelí nezpevněných oxidickou disperzí.

Tabulka 6.2 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky ocelí nezpevněných oxidickou disperzí.

Tabulka 6.3 Hodnoty tvrdosti ocelí nezpevněných oxidickou disperzí.

Tabulka 6.4 Hodnoty tvrdosti ocelí nezpevněných oxidickou disperzí z literatury [48,49,50].

Tabulka 6.5 Hodnoty hustot ocelí zpevněných yttriem.

Tabulka 6.6 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky 9Cr ocelí.

Tabulka 6.7 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky 9Cr Y₂O₃ oceli z literatury [17].

Tabulka 6.8 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky 14Cr ocelí.

Tabulka 6.9 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky 14Cr Y₂O₃ oceli z literatury [51].

Tabulka 6.10 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky 17Cr ocelí zpevněných yttriem.

Tabulka 6.11 Hodnoty tvrdosti ocelí zpevněných yttriem.

Tabulka 6.12 Hodnoty hustot ocelí zpevněných hliníkem.

Tabulka 6.13 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky 9Cr ocelí zpevněných hliníkem.

Tabulka 6.14 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky 14Cr ocelí zpevněných hliníkem.

Tabulka 6.15 Vybrané napěťové a deformační charakteristiky 17Cr ocelí zpevněných hliníkem.

Tabulka 6.16 Hodnoty tvrdosti ocelí zpevněných hliníkem.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 3.1 Časová osa vývoje jednotlivých generací reaktorů

Obr. 3.2 Mikrostruktura oceli 14Cr-2W.

Obr. 3.3 a) Dva druhy zrn v ODS oceli b) precipitáty v ODS oceli.

Obr. 3.4 TEM fotografie mikrostruktury protlačované ODS oceli ODM401.

Obr. 3.5 Potlačení anizotropie ODS oceli: a) Mikrostruktura po válcování 9Cr ODS oceli b) Jemnozrnná martenzitická mikrostruktura 9Cr ODS oceli c) Rekrystalizovaná struktura 12Cr ODS oceli.

Obr. 3.6 Vliv Ti, Nb, V a Zr na distribuce velikosti oxidických částic v 12Cr ODS ocelích.

Obr. 3.7 TEM fotografie precipitátů ve 14Cr oceli.

Obr. 3.8 Závislost velikosti oxidů ve 14Cr ODS oceli na jejich chemickém složení.

Obr. 3.9 TEM fotografie a distribuce velikosti částic a) 16Cr-ODS oceli b) 16Cr-0,5Hf ODS oceli.

Obr. 3.10 Druhy interakcí precipitátů a dislokace.

Obr. 3.11 Creepové křivky Eurofer 97.

Obr. 3.12 Creepové křivky ODS Eurofer.

Obr. 3.13 Larsonovy-Millerovy parametry pro vybrané Eurofer oceli.

Obr. 3.14 Závislost a) meze kluzu b) meze pevnosti v závislosti na teplotě pro komerční ODS a non-ODS slitiny.

Obr. 3.15 závislost prodloužení na teplotě pro komerční a experimentální ODS slitiny.

Obr. 3.16 Vývoj struktury ODS oceli ODM 751 při dlouhodobém žíhání ve vzduchu za teploty 1100 °C.

Obr. 3.17 Závislost podílu porozity v ODS slitinách na době žíhání.

Obr. 3.18 Oxidační přírůstek ODS ocelí a konvenčních ocelí.

Obr. 3.19 Fotografie vrstev vytvořených po oxidačním testu na povrchu a) 9Cr-ODS oceli, b) 12Cr-ODS oceli, c) oceli PNC316, d) oceli PNC-FMS.

Obr. 3.20 Projevy radiačního poškození ocelí.

Obr. 3.21 HRTEM snímek klastru obklopeného bublinou v ODS oceli.

Obr. 3.22 Projevy radiačního poškození ODS ocelí – lomová houževnatost.

Obr. 3.23 Projevy radiačního poškození ODS ocelí – tahová zkouška.

Obr. 3.24 Korozní poškození povrchu ODS oceli MA957 v Pb-Bi tavenině.

Obr. 3.25 Korozní úbytek ocelí Eurofer a ODS Eurofer v tavenině Pb-15,7Li.

Obr. 4.1 Rozdělení materiálu vyráběných mechanickým legováním.

Obr. 4.2 Nárůst počtu publikací na téma MA.

Obr. 4.3 Procesní diagram dvojitého mechanického legování s vyobrazením mikrostruktury prášku a hutného tělesa v jednotlivých krocích výrobního procesu.

Obr. 4.4 Mlýn SPEX 8000.

Obr. 4.5 a) Planetový mlýn Fritsch Pulverisette 5 a b) schéma mechanismu rozemílání v planetovém mlýnu.

Obr. 4.6 Szigvariho Atritor Model 1-S.

Obr. 4.7 Schéma vnitřního uspořádání bubnu atritoru.

Obr. 4.8 Komerční kulový mlýn společnosti INCO.

Obr. 4.9 Vliv poměru hmotnosti koulí k hmotnosti prášku (BPR) na rychlosti zjemnění prášku.

Obr. 4.10 Schéma typického projevu plastické deformace prášku po jedné srážce v kulovém mlýnu.

Obr. 4.11 Zachycení částic mezi mlecími médii.

Obr. 4.12 Mikrostruktura prášku po počátečním stádiu mletí typická pro ODS slitiny.

Obr. 4.13 Mikrostruktura prášku po pokročilém stádiu mletí typická pro ODS slitiny.

Obr. 4.14 Mikrostruktura prášku po konečném stádiu mletí typická pro ODS slitiny.

Obr. 4.15 Závislost velikosti částic na na době mletí v průběhu mechanického legování.

Obr. 4.16 Způsoby ohřevu při lisování za tepla.

Obr. 4.17 Schéma izostatického lisování.

Obr. 4.18 Schéma protlačování.

Obr. 4.19 Počet publikací na téma SPS.

Obr. 4.20 Schéma zařízení pro SPS.

Obr. 4.21 Přenos proudu práškovým materiálem v průběhu procesu SPS.

Obr. 4.22 Vliv slinovací teploty SPS na relativní hustotu výlisku.

Obr. 4.23 EBSD analýza ODS ocelí zhutněných za pomoci SPS za různých teplot.

Obr. 4.24 Závislost a) meze pevnosti b) meze kluzu na teplotě.

Obr. 5.1 Váha SI-234.

Obr. 5.2 Planetový mlýn Pulverisette P-6.

Obr. 5.3 Mlecí nádoba použitá k přípravě práškových materiálů.

Obr. 5.4 Rotační vývěva VE215N.

Obr. 5.5 Lis OPAL 410.

Obr. 5.6 Instrumentovaný tvrdoměr Zwick Z2.5.

Obr. 5.7 EDS analyzátor X-Max80.

Obr. 5.8 SEM mikroskop Lyra 3 XMU FEG.

Obr. 5.9 Univerzální zkušební stroj Zwick Z50.

Obr. 5.10 Geometrie tahových zkušebních těles.

Obr. 6.1 Závislost velikosti částic na době mletí 434 ocelí (vlevo) a závislost tvrdosti na době mletí 434 ocelí (vpravo).

Obr. 6.2 Závislost velikosti částic na době mletí Permalloy slitiny (vlevo) a závislost tvrdosti na době mletí Permalloy slitiny (vpravo).

Obr. 6.3 Závislost tvrdosti na době mletí 14Cr Y-O oceli.

Obr. 6.4 SEM fotografie řezu částic 14Cr Y-O oceli, zvětšeno 200x.

Obr. 6.5 SEM fotografie řezu částic 14Cr Y-O oceli, zvětšeno 1000x.

Obr. 6.6 SEM fotografie řezu částic 14Cr Y-O oceli, zvětšeno 10 000x.

Obr. 6.7 XRD analýza práškové částice po 12 h mletí.

Obr. 6.8 Tahové křivky ocelí nezpevněných oxidickou disperzí.

Obr. 6.9 Závislost meze pevnosti na teplotě pro 9Cr oceli.

Obr. 6.10 Hodnoty meze pevnosti (vlevo) a tažnosti (vpravo) pro oceli 14Cr-ODS a 14Cr-NA (nezpevněná oxidy).

Obr. 6.11 SEM fotografie mikrostruktury 9Cr oceli, zvětšení 10 000x.

Obr. 6.12 STEM fotografie mikrostruktury 9Cr oceli, zvětšení 80 540x.

Obr. 6.13 STEM fotografie částic, zvětšení 200 000x.

Obr. 6.14 EDX spektrum částice č. 1.

Obr. 6.15 EDX spektrum částice č. 2.

Obr. 6.16 EDX spektrum částice č. 3.

Obr. 6.17 SEM fotografie 14Cr oceli, zvětšení 10 000x.

Obr. 6.18 SEM fotografie 17Cr oceli, zvětšení 10 000x.

Obr. 6.19 Tahové křivky 9Cr ocelí zpevněných yttriem.

Obr. 6.20 Tahové křivky 14Cr ocelí zpevněných yttriem.

Obr. 6.21 Tahové křivky 17Cr ocelí zpevněných yttriem.

Obr. 6.22 SEM fotografie 9Cr Y₂O₃ oceli, zvětšeno 10 000x.

Obr. 6.23 TEM fotografie částic v 9Cr Y₂O₃ oceli, zvětšeno 42 160x.

Obr. 6.24 TEM fotografie částice 9Cr Y₂O₃ oceli analyzované EDX, zvětšení 350 000x.

Obr. 6.25 Výsledek EDX analýzy částic 9Cr Y₂O₃ oceli.

Obr. 6.26 SEM fotografie 14Cr Y₂O₃, zvětšeno 10 000x.

Obr. 6.27 SEM fotografie 17Cr Y₂O₃ oceli, zvětšeno 10 000x.

Obr. 6.28 SEM fotografie 9Cr Y-O oceli, zvětšeno 10 000x.

Obr. 6.29 TEM fotografie 9Cr Y-O oceli.

Obr. 6.30 TEM fotografie částice 9Cr Y-O analyzované pomocí EDX.

Obr. 6.31 Výsledek EDX analýzy částic 9Cr Y-O oceli.

Obr. 6.32 Mapovaný povrch 9Cr Y-O oceli.

Obr. 6.33 Rozložení Cr.

Obr. 6.34 Rozložení C.

Obr. 6.35 Rozložení Fe.

Obr. 6.36 Rozložení O.

Obr. 6.37 Rozložení Ti.

Obr. 6.38 Rozložení Y.

Obr. 6.39 Rozložení W.

Obr. 6.40 SEM fotografie 14Cr Y-O oceli, zvětšeno 10 000x.

Obr. 6.41 SEM fotografie 17Cr Y-O oceli, zvětšeno 10 000x.

Obr. 6.42 Tahové křivky 9Cr ocelí zpevněných hliníkem.

Obr. 6.43 Tahové křivky 14Cr ocelí zpevněných hliníkem.

Obr. 6.44 Tahové křivky 17Cr ocelí zpevněných hliníkem.

Obr. 6.45 SEM fotografie 9Cr Al₂O₃ oceli, zvětšeno 10 000x.

Obr. 6.46 TEM fotografie 9Cr Al₂O₃ oceli.

Obr. 6.47 TEM fotografie částic 9Cr Al₂O₃ analyzovaných pomocí EDX.

Obr. 6.48 EDX analýza částice – levá.

Obr. 6.49 EDX analýza částice – pravá.

Obr. 6.50 Mapovaná oblast 9Cr Al₂O₃

Obr. 6.51 Rozložení Al.

Obr. 6.52 Rozložení C.

Obr. 6.53 Rozložení Cr.

Obr. 6.54 Rozložení Fe.

Obr. 6.55 Rozložení O.

Obr. 6.56 Roložení Ti.

Obr. 6.57 Rozložení W.

Obr. 6.58 SEM fotografie 14Cr Al₂O₃ oceli, zvětšení 10 000x.

Obr. 6.59 SEM fotografie 17Cr Al₂O₃ oceli, zvětšení 10 000x.

Obr. 6.60 SEM fotografie 9Cr Al-O oceli, zvětšení 10 000x.

Obr. 6.61 TEM fotografie 9Cr Al-O oceli, zvětšeno 40 000x.

Obr. 6.62 TEM fotografie částice 9Cr Al-O analyzované EDX.

Obr. 6.63 EDX analýza částice 9Cr Al-O oceli.

Obr. 6.64 SEM fotografie 14Cr Al-O oceli.

Obr. 6.65 SEM fotografie 17 Cr Al-O oceli.