



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

**STRUKTURA A VLASTNOSTI MARTENZITICKÝCH
KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ**

STRUCTURE AND PROPERTIES OF MARTENSITIC STAINLESS STEELS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Marcel Rimko

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav strojírenské technologie
Student:	Bc. Marcel Rimko
Studijní program:	Strojní inženýrství
Studijní obor:	Slévárenská technologie
Vedoucí práce:	doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.
Akademický rok:	2019/20

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:

Struktura a vlastnosti martenzitických korozivzdorných ocelí

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Martenzitické korozivzdorné oceli jsou používány pro výrobu odlitků lopatek vodních turbín, oběžná kola čerpadel nebo tlakové nádoby. Pro tyto účely jsou používány zejména martenzitické oceli s nízkým obsahem uhlíku. Mechanické, technologické a korozní vlastnosti těchto korozivzdorných ocelí jsou silně ovlivňovány chemickým složením a strukturou materiálu před a zejména po tepelném zpracování. Struktura těchto ocelí je po kalení tvořena martenzitem a zbytkovým austenitem. Při popouštění oceli dochází ke snižování obsahu uhlíku v martenzitu a ke vzniku jemně vyloučených karbidů.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce je provést posouzení vlivu tepelného zpracování na vlastnosti a strukturu vybrané martenzitické korozivzdorné oceli. Posoudit vliv teploty popouštění na strukturu vybrané oceli a hodnoty nárazové práce. A dále posoudit vliv chemického složení, resp. obsahu niklu na změnu struktury a nárazovou práci při daném tepelném zpracování.

Seznam doporučené literatury:

ŠENBERGER, J., Z. BŮŽEK, A. ZÁDĚRA, K. STRÁNSKÝ, V. KAFKA. Metalurgie oceli na odlitky. Brno: Vysoké učení technické v Brně - Nakladatelství VUTIUM, 2008, 311 s. ISBN 978-80-214-3-32-9.

TSUCHIYAMA, T., J. TOBATA, T. TAO, N. NAKADA, S. TAKAKI. Quenching and partitioning treatment of a low-carbon martensitic stainless steel. Materials Science and Engineering A. 532, pp. 585 - 592. 2012. DOI: 10.1016/j.msea.2011.10.125.

ISFAHANY, A.N., H. SAGHAFIAN, G. BORHANI. The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behaviour of AISi 420 martensitic stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds*. 509, pp. 3931 - 3936. 2011. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.12.174.

SONG, Y.Y., D.H. PING, F.X. YIN, X.Y. LI, Y.Y. LI. Microstructural evolution and low temperature impact toughness of a Fe–13%Cr–4%Ni–Mo martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. 527, pp. 614 - 618. 2010. DOI: 10.1016/j.msea.2009.08.022.

WANG. P., S.P. LU, N.M. XIAO, D.Z. LI, Y.Y. LI. Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr-4Ni martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. 527, pp. 3210 - 3216. 2010. DOI: 10.1016/j.msea.2010.01.085.

GERVASI, C.A., C.M. MENDÉZ, P.D. BILMES, C.L. LORENTE. Analysis of the impact of alloy microstructural properties on passive films formed on low-C 13CrNiMo martensitic stainless steels. *Material Chemistry and Physic*. 126, pp. 178 - 182. 2011. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.11.043.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Petr Blecha, Ph.D.
ředitel ústavu

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

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá martenzitickými korózií vzdornými ocelami a ich mechanickými vlastnosťami. Teoretická časť spočíva v oboznámení s koróziou, chemickým zložením, tepelným spracovaním a mechanickými vlastnosťami týchto ocelí. Praktická časť sa zaoberá vplyvom rýchlosti ochladzovania pri tepelnom spracovaní a obsahu niklu na mechanické vlastnosti a mikroštruktúru ocele GX4CrNi13-4.

Kľúčové slová

Korózia, martenzitická korózií vzdorná oceľ, mechanické vlastnosti, tepelné spracovanie, obsah prvku, mikroštruktúra

ABSTRACT

The final thesis deals with martensitic stainless steel and their mechanical properties. The theoretical part consists of information about corrosion, chemical composition, heat treatment and mechanical properties of various types of steel. The practical part deals with the influence of the cooling rate during heat treatment and nickel content on the mechanical properties and microstructure of the GX4CrNi13-4 steel.

Key words

Corrosion, martensitic stainless steel steel, mechanical properties, heat treatment, element content, microstructure

Bibliografická citácia

RIMKO, Marcel. *Struktura a vlastnosti martenzitických korozivzdorných ocelí* [online]. Brno, 2020. 63 s. 8 príloh. [cit. 2020-06-23]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124251>. Diplomová práca. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Antonín Záděra.

Prehlásenie

Prehlasujem, že som diplomovú prácu na téma štruktúra a vlastnosti martenzitických korozivzdorných ocelí vypracoval samostatne s použitím odbornej literatúry a prameňov, uvedených na zozname, ktorý tvory prílohu tejto práce.

Dátum

Bc. Marcel Rimko

Pod'akovanie

Týmto ďakujem doc. Ing Antonínovi Záděrovi, Ph.D. za odborné vedenie tejto práce a cenné pripomienky a rady pri jej vypracovaní. Taktiež ďakujem celému odboru slévarenství za poskytnutú pomoc pri vypracovávaní praktickej časti.

Obsah

Abstrakt.....	4
Prehlásenie	5
PodĎakovanie	6
Úvod	9
1 Korózia.....	10
1.1 Druhy korózie	10
1.1.1 Chemická korózia.....	10
1.1.2 Elektrochemická korózia	11
1.2 Druhy korózneho napadnutia.....	12
1.2.1 Plošná	12
1.2.2 Bodová.....	12
1.2.3 Štrbinová.....	13
1.2.4 Medzi kryštálová.....	14
1.2.5 Selektívna	14
1.2.6 Korózne praskanie.....	15
1.3 Pasivita.....	15
2 Korózii vzdorná oceľ	17
2.1 Martenzitické ocele	20
2.1.1 Tepelné spracovanie	21
2.1.2 Martenzitická transformácia	22
2.1.3 Diagram anizotermického rozpadu austenitu (ARA).....	25
2.1.4 Popúšťanie	26
2.1.5 Super martenzitické ocele.....	27
2.2 Feritické ocele	29
2.3 Austenitické ocele	30
3 Praktická časť	32
3.1 Príprava vzoriek	32
3.1.1 Tavenie	33
3.1.2 Rezanie vzoriek.....	35
3.2 Tepelné spracovanie	36
3.2.1 Chladenie na vzduchu.....	38
3.2.2 Chladenie vetrom	39
3.2.3 Chladenie vodnou hmlou.....	39
3.2.4 Chladenie ponorením do vody.....	41

3.3	Popúšťanie	42
3.4	Hodnotenie mechanických vlastností a štruktúry	43
3.4.1	Ťahová skúška.....	43
3.4.2	Zostatkový austenit	46
3.4.3	Skúška rázom v ohybe.....	47
3.4.4	Hodnotenie metalo grafických výbrusov.....	49
4	Záver	55
	Zoznam použitých zdrojov	56
	Zoznam obrázkov	59
	Zoznam tabuliek.....	61
	Zoznam grafov	62

Úvod

Vzhľadom k vysokým pevnostiam pri dobrých možnostiach zvarania sa používajú martenzitické korózií vzdorné ocele pri stavbe vodných turbín, kompresorov a súčastí pracujúcich v morskej vode v potravinárskom priemysle a zdravotníctve. Ich korózna odolnosť je nižšia, ako je u feritických a austenitických ocelí, no predstavujú najlacnejšiu variantu korózií vzdorných ocelí. [1]

Vlastnosti týchto martenzitických korózií vzdorných ocelí sú výrazne ovplyvňované chemickým zložením s štruktúrou materiálu po tepelnom spracovaní. Štruktúra týchto ocelí je po kalení tvorená martenzitom a zostatkovým austenitom. Pri popúšťaní dochádza k znižovaniu obsahu uhlíka v martenzite a k vzniku jemne vylúčených karbidov. Spôsob tepelného spracovania má zásadný vplyv na štruktúru martenzitických ocelí s nízkym obsahom uhlíka a tým i na ich pevnosť, tvrdosť a ťažnosť. [2]

Teoretická časť práce sa zaoberá mechanizmami vzniku korózie, jej druhmi napadnutia kovových materiálov a možnosťou ochrany. Nasledujúca kapitola približuje korózií vzdorné ocele, so zameraním na martenzitické korózií vzdorné ocele, procesy tepelného spracovania, mechanické vlastnosti a transformačné charakteristiky. V praktickej časti bude prevádzané zisťovanie vplyvu obsahu niklu a rýchlosti ochladzovania na mechanické vlastnosti pri skúške statickej jednoosovým ťahom a dynamickej rázom v ohybe. Taktiež ich vplyv na zostatkový austenit a mikroštruktúrne vlastnosti.

1 Korózia

Korózia kovov bola už od prvého použitia kovových materiálov veľkým problémom. S postupným vývojom nových technológií, v ktorých majú kovové materiály svoje významné zastúpenie, sú kladené omnoho vyššie požiadavky práve na odolnosti kovu voči korózii v najrôznejších agresívnych prostrediach. [3]

Najrozšírenejším prostredím v ktorom prebieha korózia, je zemská atmosféra, ktorej agresivita je miestami veľmi premenlivá. Ďalšími koróznymi prostrediami sú pôdy a prírodné vody (vrátane morskej vody), do ktorých sú konštrukcie ukladané. V odbore výrobných technológií sú medzi týmito prostrediami napr. kyseliny, zásady, organické chemikálie, plyn a prostredia pôsobiace za zvýšených teplôt a tlakov. [4]

Rôzne prostredia sa svojimi koróznymi účinkami na materiáli líšia a to nielen mechanizmom korózie, ale aj intenzitou degradačných účinkov. Medzi najbežnejšie následky spôsobené koróziou patria:

- Úbytok materiálu (vznikom korózných splodín na povrchu súčasti – oxidov a sulfidov) rovnomerná korózia.
- Prederavenie materiálu (keď sa korózia lokalizuje na malú plochu), jamková, bodová, štrbinová korózia.
- Vznik štruktúrnej korózie, medzikryštálová, sekundárna korózia. [4]

1.1 Druhy korózie

Koróziou kovu, všeobecne z fyzikálne-chemického hľadiska, rozumieme ako reakciu, ktorá vo svojej podstate predstavuje chemický, alebo elektrochemický dej uskutočňujúci sa medzi kovovým materiálom a okolitým prostredím. [5]

Na základe týchto reakcií dochádza postupne ku zhoršeniu pôvodných vlastností kovu, až dôjde k úplnému znehodnoteniu kovu. Táto zmena pôvodných vlastností môže spôsobiť stratu funkčnosti kovu, okolitého prostredia či celého systému. [5]

Tieto korózne napadnutia môžeme rozdeliť podľa mechanizmov korózných dejov na chemickú a elektrochemickú koróziu. [5]

1.1.1 Chemická korózia

Pre chemickú koróziu, pri ktorej dochádza iba k chemickým reakciám, sú charakteristické elektricky nevodivé kvapalné prostredia, napr. ropa a plynné prostredia za normálnych teplôt napr. atmosférické podmienky, tak i za vyšších teplôt, napr. oxidácie kovu v prostredí prehriatej pary. [5]

Výsledkom chemickej korózie býva vytvorenie korózneho produktu, tenkej vrstvy tvorenej najčastejšie oxidmi kovov, ale taktiež aj inými zlúčeninami napr. uhličitaný, sírany alebo chloridy, ktoré vznikajú priamo v mieste reakcie. [5]

Ak oxidačná vrstva pokrýva celý povrch, tak môže naň pôsobiť ako ochranná vrstva. Možnosť tvorby vrstiev s týmito vlastnosťami je daná Pilling-Bedworthovým pravidlom rovnice (1). Vyjadruje pomer molárneho objemu oxidačnej vrstvy V_{MeA} a atómového objemu kovu V_{Me} . Ak táto vrstva má pomer menší než jedna, tak nemá ochranné vlastnosti. Vrstva nedokáže povrch kovu dokonale pokryť a reagujúca zložka má trvalý prístup k neskorodovanému povrchu. Ak je pomer väčší ako jedna, vrstva môže mať ochranný charakter a v prípade, ak číslo dosahuje vysokých hodnôt, potom je kompaktnosť vrstvy narušená pnutím a vznikajúce defekty znižujú ochrannú účinnosť. [5]

Pilling-Bedworthovo číslo [5]

$$PBR = \frac{V_{MeA}}{V_{Me}} = \frac{M_{MeA} \cdot \rho_{Me}}{M_{Me} \cdot \rho_{MeA}} \quad (1)$$

M_{MeA} - molárna hmotnosť oxidačnej vrstvy [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]

ρ_{MeA} - hustota oxidačnej vrstvy [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

M_{Me} - molárna hmotnosť kovu [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]

ρ_{Me} - hustota kovu [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]



Obr. 1.1 Oxidačná vrstva [6]

1.1.2 Elektrochemická korózia

Pod pojmom elektrochemická korózia sa rozumie znehodnocujúci proces materiálu, pri ktorom vzniká elektrický prúd. Tento dej prebieha pri normálnej teplote, avšak súčasne musí byť vo vodivom prostredí elektrolytu. [3]

Podmienkou pre to, aby prebehla elektrochemická korózia je vytvorenie galvanického článku. Tento typ korózie vždy obsahuje dve na sebe závislé reakcie (obe ako dej v galvanickom článku) katodickú a anodickú. Tieto reakcie sú na seba viazané, nemôžu prebiehať samostatne, ak kovom, ktorý koroduje, neprechádza vonkajší elektrický prúd. [3]

Anódová reakcia je oxidačná, vtedy je zdrojom elektrónov a odpovedá vlastnej korózii. Katódové reakcie, taktiež nazývané depolarizačné (pod pojmom depolarizácia sa rozumie vybitie, alebo iné odstránenie elektrónov, ktoré vznikli pri anódovej reakcii), spotrebováva rovnaký počet elektrónov, aký vznikol pri anodickej reakcii. Podľa toho, ktorá zložka roztoku sa redukuje, hovoríme buď o vodíkovej depolarizácii (vybíjanie iónov vodíku), alebo o kyslíkovej depolarizácii (redukcia kyslíku rozpusteného v elektrolyte). [3]

Rýchlosť korózie môže byť riadená katódovou reakciou, anódovou, alebo oboma súčasne. Dohromady katódové a anódové reakcie predstavujú korózný dej a môžu prebiehať na rovnakom mieste povrchu kovu (ak je kov homogénny a zloženie roztoku je po celej ploche dotyku s kovom rovnaké), alebo aj miestne oddelene. [3]

1.2 Druhy korózneho napadnutia

1.2.1 Plošná

Pri plošnej korózii sa celý povrch rozpúšťa rovnomerne a teda dochádza k rovnomernému úbytku kovu. Rýchlosť tejto korózie sa dá vyčísliť niekoľkými spôsobmi, z nich najpoužívanejšími sú:

Strata hmotnosti: $g * m^{-2} * deň^{-1}$

Úbytok hrúbky: $mm * rok^{-1}$

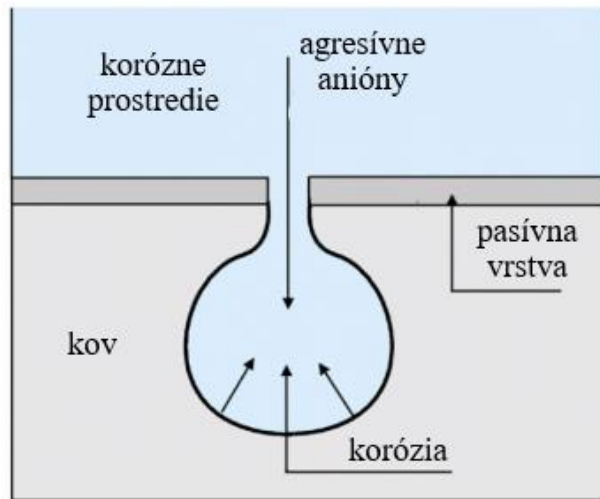
Tento druh korózie nám teda poskytuje možnosť vypočítať pravdepodobnú životnosť použitého materiálu a rozhodnúť, či je jeho použitie výhodné. Z hľadiska spoľahlivosti ide o najpriaznivejší typ korózie. [7]

Najviac používanou ochranou materiálu proti korózii je vytváranie proti koróznym povlakom na nechránených plochách. Najčastejšie to sú nástreky, galvanické a katalytické povlaky, no taktiež postupy ako CVD a PVD (chemická a fyzická depozícia z plynnej fázy). No najjednoduchšia prevencia proti korózii je nanosenie vrstvy farby. [4]

1.2.2 Bodová

Bodová korózia je typická pre ľahko pasivovateľné kovy – Cr, Al, Ni, korózii vzdorné ocele. Vzniká pri poškodení pasívnej vrstvy v určitom mieste. [4]

Nebezpečná je obzvlášť u materiálov odolných proti celkovej korózii. Bodová korózia sa vyskytuje predovšetkým v roztokoch obsahujúcich Cl a F. Ich soli, predovšetkým halogény ťažkých kovov, alebo chlornany. Ióny týchto halogénov napadajú ochrannú vrstvu oxidu na povrchu kovu a na týchto miestach porušeného filmu začne rýchla korózia, ktorá postupom času preniká do hĺbky materiálu, až môže spôsobiť jeho úplné prederavenie. [7]



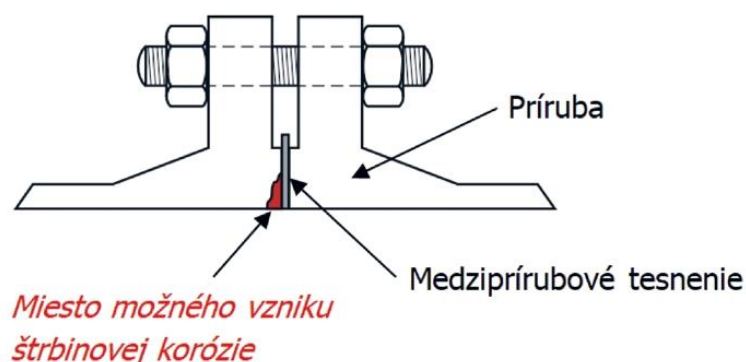
Obr. 1.2 Mechanizmus bodovej korózie [8]

Ochrana pred bodovou koróziou spočíva najmä vo výbere odolného materiálu, zvýšenie odolnosti proti korózii vzdorných oceli sa dosahuje legovaním Cr, Mo a N. Ďalšou možnosťou je úprava prostredia odstránením agresívnych iónov, alebo pridávaním inhibítorov ako napríklad NO_3^- , MoO_4^{2-} . [8]

1.2.3 Štrbinová

Štrbinová korózia prebieha v jemných kapilárach, alebo štrbinách so zhoršeným obehom korózneho prostredia. V týchto medzerách sa hromadí vlhkosť. Tak vzniknú koncentračné články, ktoré koróziu urýchľujú. [3]

Pre kovy a zliatiny schopné pasivácie je charakteristické, že rozdiely obsahu kyslíku na povrchu kovu môžu vyvolať koncentračný článok, v ktorom vonkajšia časť s prístupom ku kyslíku tvorí katódu a anódová oblasť je vnútri štrbiny. [7]

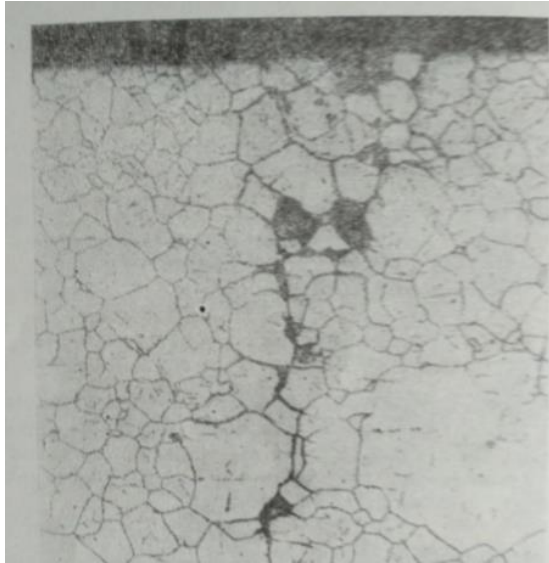


Obr. 1.3 Prírubový spoj a miesto možného vzniku štrbinovej korózie [9]

Jedným z najčastejších miest vzniku štrbinovej korózie je prírubový spoj. Každý takýto spoj sa skladá z dvoch tesne spojených prírub, oddelených medzi prírubovým tesnením, kde za určitých fyzikálno-chemických predpokladov, môžu vzniknúť podmienky pre rozvoj štrbinovej korózie. [9]

1.2.4 Medzikryštalová

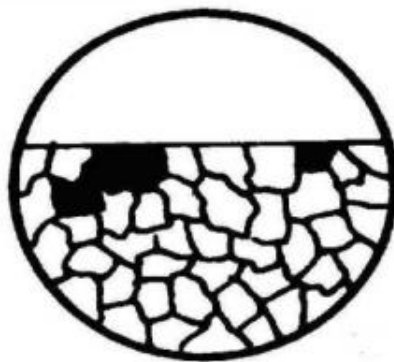
K medzi kryštálovej korózii dochádza za určitých podmienok medzi kryštálmi pozdĺž ich rozhrania. Týmto druhom korózie sú napadnuté zliatiny, u ktorých behom starnutia, ohrevu, pri spracovaní, alebo pri tepelnom ovplyvnení dochádza k zmenám štruktúry zrn. Naopak správne tepelne spracované oceli vo väčšine prostredí tomuto koróznemu napadnutiu nepodliehajú. Medzikryštalovej korózii sa dá taktiež vyvarovať správnym zložením zliatin, znížením obsahu uhlíku, alebo dvojfázovou štruktúrou u korózii vzdorných oceliach. [3]



Obr. 1.4 Medzikryštalová korózia [7]

1.2.5 Selektívna

Selektívna korózia je druh korózie, pri ktorej sú postihnuté len niektoré z fáz, alebo zložky zliatiny. Príkladom môže byť korózia dvojfázovej austeniticko-feritickej korózii vzdornej oceli, pri ktorej koroduje feritická fáza. [5]



Obr. 1.5 Selektívna korózia [10]

Selektívna korózia sa v materiáli prejavuje koróznym napadnutím určitej fázy, jednotlivých zŕn (napr. deformovaných zŕn), alebo pásma v mieste vylúčených vtrúsenín. Taktiež sa prejavuje koróznym napadnutím, pri ktorom vzniká nová fáza alebo sa mení jej chemické zloženie. [10]

1.2.6 Korózne praskanie

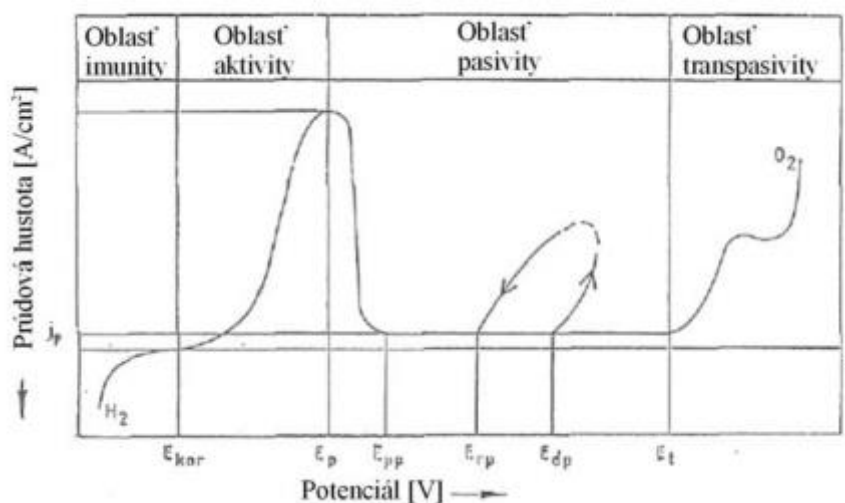
Ku koróznemu praskaniu dochádza pri spoločnom pôsobení korózie a mechanických vplyvov. To je omnoho intenzívnejšie ako pri oddelenom pôsobení oboch vplyvov. Prakticky všetky kovy a ich zliatiny podliehajú koróznemu praskaniu, avšak väčšina z nich praská len v určitých prostrediach a za určitých podmienok. [7]

1.3 Pasivita

Pasivita sa dá charakterizovať ako stav koróznej odolnosti kovov, vyvolaný značným spomalením anódového deja. Obmedzuje teda chemickú reaktivitu, čo spôsobuje redukciu korózneho deja v oxidačných prostrediach. [11]

Najrozšírenejšia pasivačná teória je teória oxidových filmov, kedy vzniká na povrchu zliatiny tenký 100 až 500 μm , transparentný povlak oxidov, vplyvom reakcie s prostredím. Táto vrstva má nízku iónovú permeabilitu, čo spôsobuje, že kinetika anodického rozpúšťania je taká nízka, že straty hmotnosti sú pre užívateľa prijateľné. [4]

V korózií vzdorných zliatinách má silnú tendenciu absorbovať elektróny chróm. Tým prispieva k ich pasivite. Môže absorbovať 5 elektrónov železa, ktoré je schopný pasivovať už pri strate jedného elektrónu na atóm. Chróm teda môže pasivovať 5 atómov železa. Pasivačnú schopnosť podporuje aj nikel a v malých obsahoch aj molybdén, vďaka čomu potom oceľ môže pasivovať i v mnohých neoxidačných kyselinách. Pre vysoko oxidačné prostredie sa pridáva aj kremík, v redukčných kyselinách potom vyniká meď. [3]



Obr. 1.6 Závislosť prúdovej hustoty na potenciáli [12]

Oblasť imunity je charakteristická termodynamickou stabilitou kovu, ktorý za daných podmienok nepodlieha koróznym zmenám. Kov považujeme v týchto podmienkach za imúnny, zvyčajne do hodnoty potenciálu E_{kor} , čo je korózný potenciál. Je to hodnota potenciálu, kedy sa kov stáva korózne aktívnym. [12]

Oblasť aktivity je v diagrame za hodnotou korózneho potenciálu. Vyznačuje sa exponenciálnym rastom prúdovej hustoty v anodickej oblasti, čo znamená, že narastá rýchlosť rozpúšťania kovu. Vzrast rýchlosti zaznamenávame do hodnoty potenciálu E_p pasivačný potenciál, za ktorým prudko klesá hodnota prúdovej hustoty, t.j. oxidácie kovu. [12]

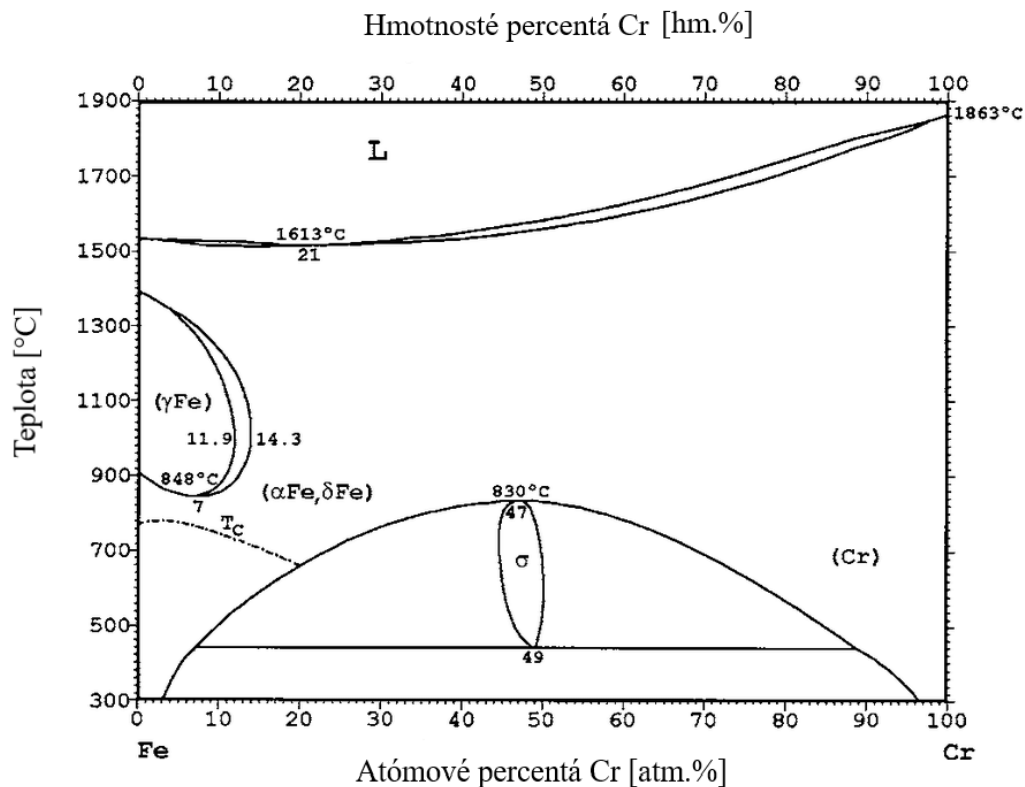
Oblasť pasivity je v rozmedzí potenciálov E_p a E_t . Pasivita je výsledkom oxidačného procesu na niektorých kovoch v určitom prostredí, pri ktorom sa vytvára tenká, neporézna ochranná vrstva. [12]

Oblasť transpasivity - začína potenciálom E_t , za ktorým výrazne narastá prúdová hustota v anódovej oblasti. Znamená to, že kov sa opäť aktívne rozpúšťa a rýchlosť rozpúšťania rastie so vzrastajúcim potenciálom. Príčinou je, že za hodnotou E_t sa mení charakter koróznych produktov, ktoré majú iné vlastnosti a už neposkytujú ochranu kovu v danom prostredí. [12]

2 Korózii vzdorná oceľ

Korózii vzdorné ocele, sú ocele schopné za prítomnosti chrómu pasivácie povrchu. Najnižšia koncentrácia v matrici, ktorá zaisťuje pasiváciu, je 11,5%. V týchto zliatinách môže byť taktiež časť chrómu viazaná na karbidy. O túto časť je nutné koncentráciu chrómu pre zachovanie rovnakej korózne odolnosti oceli zvýšiť. [1]

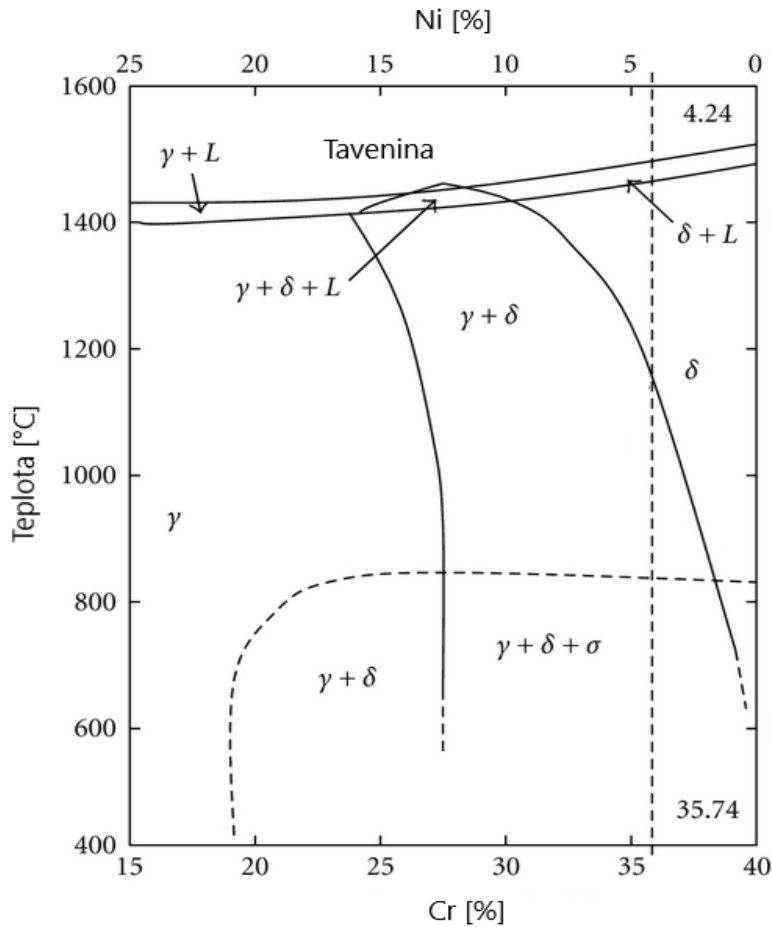
Korózna odolnosť závisí nielen od obsahu chrómu v matrici, ale taktiež aj od obsahu ďalších prvkov, najmä: C, Ni, Mo, Mn, prípadne N a Cu. Zmenou chemického zloženia dochádza k ovplyvňovaniu, prípadne zmene vznikajúcej štruktúry a jej teplotnej stability, s čím korešponujú aj odpovedajúce mechanické vlastnosti korózii vzdorných oceli. Podľa chemického zloženia môžu mať korózii vzdorné oceli rôznu štruktúru. [1]



Obr. 2.1 Rovnovážny diagram Fe-Cr [13]

Pri obsahu chrómu okolo 12% sa uzatvára oblasť γ . Zliatiny s vyšším obsahom chrómu preto pri chladnutí neprekryštalizujú a ich štruktúra je feritická s vylúčenými karbidmi. Ocele s obsahom chrómu nižším ako 12% sú samo kaliteľné a austenit sa transformuje za obvyklých výrobných podmienok na martenzit. Austenitotvorné prvky Ni, C, N a Mn rozširujú oblasť γ a znižujú teplotu martenzitickej premeny. [4]

Ocele vysoko legované Cr-Ni môžu mať austenitickú štruktúru. Nikel prispieva k zvýšeniu korózii vzdornosti a je vedľa chrómu druhým najdôležitejším prvkom v korózii vzdorných oceliach. Rez rovnovážnym diagramom Fe-Cr-Ni je uvedený na obr. 2.2. [4]



Obr. 2.2 Rez ternárnym rovnovážnym diagramom Fe-Cr-Ni [14]

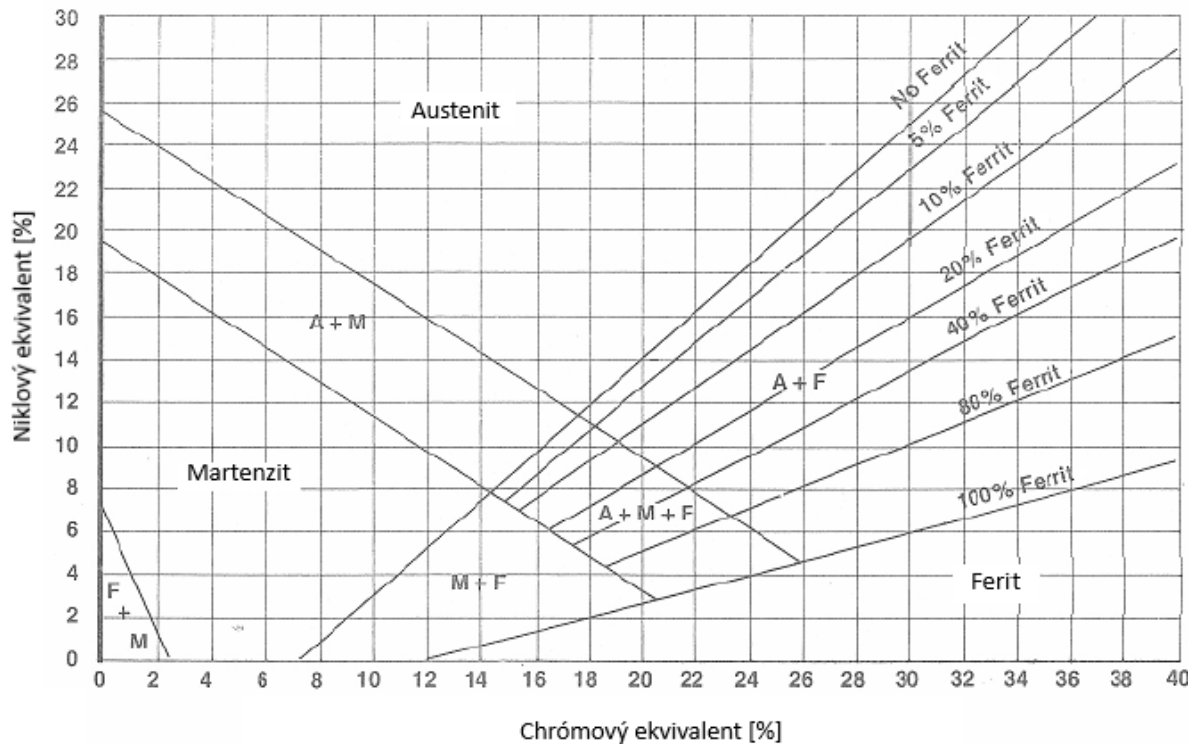
Okrem chrómu a niklu je významným legujúcim prvkom molybdén. Plno austenitické značky obsahujú až 7% Mo. U niektorých plno austenitických, austeniticko-feritických a austenitických oceliach sa používa k legovaniu dusík a to v koncentráciách až do 0,25%. Med'ou sú korózií vzdorné oceli u niektorých značiek legované až do 4%. [1]

Nikel a chróm tvoria referenciu, podľa ktorej je klasifikovaný vplyv iných rozpustených prvkov v zliatine. Prvky, ktoré podporujú vznik feritu, sa nazývajú feritotvorné a prvky ktoré stabilizujú austenit sú austenitotvorné. Uvedené rovnice poskytujú hrubú orientáciu vplyvu jednotlivých prvkov, na stabilizáciu feritu ekvivalent chrómu Cr_{ekv} a stabilizáciu austenitu niklový ekvivalent Ni_{ekv} . [15]

$$Cr_{ekv} = \%Cr + \%Mo + 1,5 * \%Si + 0,5\%Nb \quad (2)$$

$$Ni_{ekv} = \%Ni + 0,5 * \%Mn + 30 * \%C + 30 * \%N \quad (3)$$

Ekvivalenty chrómu a niklu sa používajú aj na vykreslenie mikroštruktúr získaných po stuhnutí a ochladení na teplotu okolia. Aj keď sú tieto schémy populárne, malo by byť zrejmé, že nejde o fázové diagramy, ale o mikroštruktúry získané za špecifických chladiacich podmienok. Takýto diagram sa nazýva Schafflerov diagram uvedený na obr. 2.3. [15]



Obr. 2.3 Schafflerov štruktúrny diagram Cr-Ni [28]

Pre skupinu korózií vzdorných ocelí na odliatky je charakteristický nízky obsah uhlíka. Okrem dvoch prípadov uvedených v norme ČSN EN 10283 je obsah uhlíku nižší ako 0,070%. Norma rozdeľuje ocele podľa štruktúry na:

- martenzitické,
- austenitické,
- feritické,
- plne austenitické,
- austeniticko-feritické. [1]

2.1 Martenzitické ocele

Aby mohli martenzitické ocele obsahovať viac ako 11,5% Cr a boli teda korózii vzdorné, musia obsahovať prvky rozširujúce oblasť γ . Znižovanie obsahu uhlíka v týchto oceliach je obmedzené koncentráciou približne 0,08%. Najväčší prípustný obsah feritu v týchto oceliach je 20%. Zníženie obsahu uhlíka pod uvedenú hranicu je preto nutné kompenzovať prísadou niklu. [4]

Martenzitické korózii vzdorné ocele sa aplikujú na rôzne časti strojov, ktoré sa používajú v korózných prostrediach, ako sú ložiská, ventily, hriadele čerpadiel alebo vodné turbíny. Rovnováhu pevnosť - ťažnosť martenzitických nehrdzavejúcich ocelí je možné široko regulovať pomocou teploty a času tepelného spracovania. [2]

Tab. 2.1 Chemické zloženie vybraných martenzitických korózii vzdorných ocelí [1]

Označenie		Chemické zloženie v hmotnostných %							
Značkou	Číslo	C max.	Si max.	Mn max.	P max.	S max.	Cr	Mo	Ni
GX12Cr12	1.4011	0,15	1,00	1,00	0,035	0,025	11,50 13,50	max. 0,50	max. 1,00
GX7CrNiMo12-1	1.4008	0,1	1,00	1,00	0,035	0,025	12,00 13,50	0,20 0,50	1,00 2,00
GX4CrNi13-4	1.4317	0,06	1,00	1,00	0,035	0,025	12,00 13,50	max. 0,70	3,50 5,00
*X3CrNiMo13-4	1.4313	0,05	0,70	1,50	0,040	0,015	12,00 14,00	max. 0,55	3,50 4,50
GX4CrNiMo16-5-1	1.4405	0,06	0,80	1,00	0,035	0,025	15,00 17,00	0,70 1,50	4,00 6,00
GX4CrNiMo16-5-2	1.4411	0,06	0,80	1,00	0,035	0,025	15,00 17,00	1,50 2,00	4,00 6,00
GX5CrNi16-4	1.4525	0,07	0,80	1,00	0,035	0,025	15,00 17,00	max. 0,80	3,50 5,50

*Materiál X3CrNiMo13-4 pridaný zo zdroja [23]

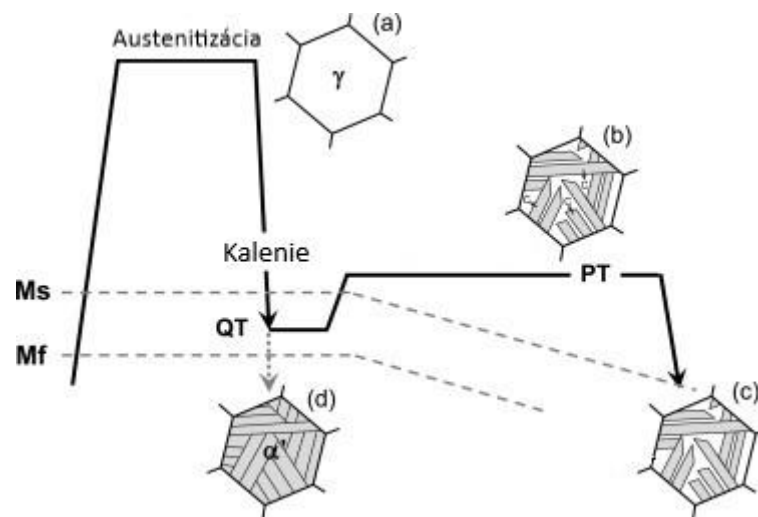
Vlastnosti martenzitických korózii vzdorných ocelí sú silno ovplyvnené chemickým zložením a štruktúrou materiálu po tepelnom spracovaní. Štruktúra týchto ocelí je po kalení tvorená martenzitom a zvyškovým austenitom. Pri popúšťaní oceli dochádza k znižovaniu obsahu uhlíka v martenzite a k vzniku jemne vylúčených karbidov. Spôsob tepelného spracovania má zásadný vplyv na štruktúru martenzitických ocelí s nízkym obsahom uhlíku a tým i na pevnosť, tvrdosť a ťažnosť týchto ocelí. [2]

Nad 5% Cr sú ocele samo kaliteľné. Ocele sú korózne odolné v základnom stave. Popúšťaním nad 450 až 550°C sa vylučujú z martenzitu karbidy, korózne odolnosti klesajú a oceľ krehne. Pri popúšťaní na vyšších teplotách nastáva difúzia chrómu, miesta tuhého roztoku ochudobnené o chróm sa zmenšujú a korózii vzdornosť sa zväčšuje. [4]

Najčastejšie vyrábané ocele 1.4317 obsahujú do 13% Cr a do 0,06% C, no trendom je udržiavať obsah uhlíka pod 0,03% pre jednoduchšie zváranie. Používajú sa pri stavbe vodných strojov, v potravinárskom priemysle a v zdravotníctve. Sú zvárateľné bez predohreву a následného tepelného spracovania, sú to prevažne malé zvary. [4]

2.1.1 Tepelné spracovanie

Austenitizovaná oceľ (zliatina Fe-M-C) sa najskôr ochladzuje na špecifickú teplotu QT (teplota prerušenia ochladzovania) medzi teplotami M_s a M_f , aby sa vytvorila kontrolovaná frakcia martenzitu s netransformovaným austenitom (a). Čiastočne transformovaná oceľ sa potom podrobí tepelnému spracovaniu pri popúšťacej teplote (PT), aby sa zvýšila difúzia uhlíka z čiastočne transformovaného martenzitu do netransformovaného austenitu (b). Pretože teplota M_s netransformovaného austenitu je znížená obohatením uhlíka, následné ochladenie na teplotu miestnosti vedie k zadržaniu ďalšieho austenitu (c). Ak sa oceľ priamo ochladzuje na izbovú teplotu bez delenia, takmer celý austenit sa transformuje na martenzit v prípade nízko uhlíkovej martenzitickej nehrdzavejúcej ocele (d). [2]



Obr. 2.4 Priebeh teplôt tepelného spracovania martenzitickej ocele [2]

V prípade dvojstupňového popúšťania ocelí sa cielene volí pomerne vysoká teplota v 1. stupni v tzv. interkritickej oblasti medzi Ac_1 a Ac_3 , pri ktorej vzniká viac reverzného austenitu. Takže pri jeho čiastočnej transformácii na martenzit dochádza k zjemneniu pôvodného austenitického zrna, čo má priaznivý vplyv ako na odolnosť proti praskaniu pod napätím v prostredí H_2S , tak na vrubovú húževnatosť. [16]

U týchto typov oceli s veľmi nízkym obsahom uhlíku je dosahovaná vysoká odolnosť proti vodíkovej krehkosti i po jednostupňovom popúšťaní, a to v prípade, že pri zvolenej teplote popúšťania nevzniká nestabilný austenit. Napr. u oceli 0,04C-13Cr-6Ni-Mo bola v podmienkach elektrolytického vodíkovania zistená rovnaká odolnosť proti vodíkovej krehkosti, ako po jednostupňovom ($580^\circ C$), tak po dvojstupňovom popúšťaní ($670^\circ C + 580^\circ C$). [16]

Kaliace teploty sa udávajú 950 až 1050°C pre oceľ bez niklu a 1000 až 1070°C pre oceľ s niklom. Potom prebieha chladenie nadkritickou rýchlosťou, tj. Za premeny homogénneho austenitu na martenzit. Následným popúšťaním oceli s obsahom niklu nad 3,5% za teplôt 500 až 530°C sa dosahuje minimálna pevnosť až 900 MPa. Pri popúšťaní za vyšších teplôt 580 až 630°C sa dosahuje minimálna pevnosť, len okolo 760 MPa, avšak dochádza k zvýšeniu húževnatosti. Hodnoty mechanických vlastností a používané tepelné spracovanie je uvedené v tabuľke 2.2. [1]

Tab. 2.2 Hodnoty mechanických vlastností a používané tepelné spracovanie martenzitických korózií vzdorných ocelí podľa normy ČSN EN 10283 [1]

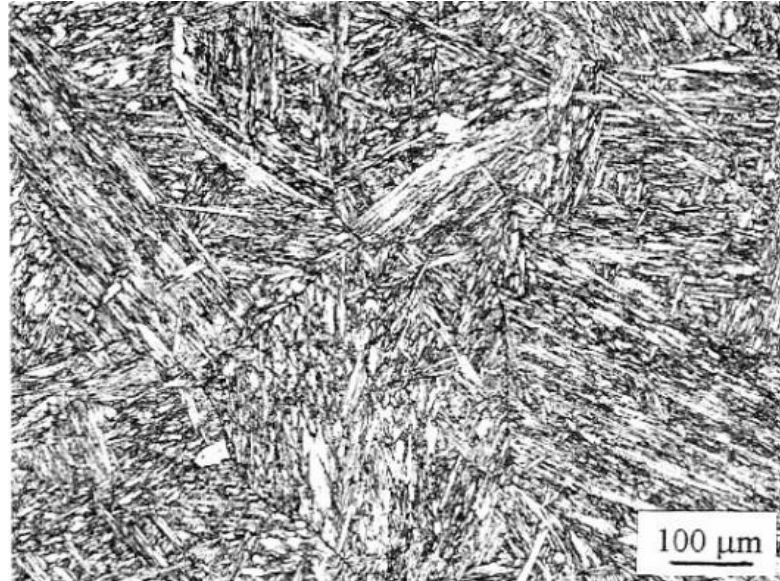
Označenie		Tepelné spracovanie		Hrúbka a steny [mm] max.	Skúška ťahom			Sk. rázom v ohybe KV [J] min.
Značkou	Číslo	Kalenie [°C]	Popúšťanie [°C]		$Rp_{0,2}$ [MPa] min	Rm [MPa] min.	A [%] min.	
GX12Cr12	1.4011	950-1050	650-750	150	450	620	15	20
GX7CrNiMo12-1	1.4008	1000-1050	620-720	300	440	590	15	27
GX4CrNi13-4	1.4317	1000-1050	590-620	300	550	760	15	50
		1000-1050	500-530	300	830	900	12	32
		1000-1050	560-680	300	500	700	16	50
GX4CrNiMo16-5-1	1.4405	1020-1070	580-630	300	540	760	15	60
GX4CrNiMo16-5-2	1.4411	1020-1070	580-630	300	540	760	15	60
GX5CrNi16-4	1.4525	1020-1070	560-610	300	750	900	12	20
		1020-1070	460-500	300	1000	1100	5	-

2.1.2 Martenzitická transformácia

Ak ochladzujeme vzorku z oblasti teplôt stabilného austenitu dostatočne rýchlo (tak aby jeho austenitická štruktúra prešla oblasťou teplôt perlitickej a bainitickej reakcie bez zmeny), transformuje sa pri nízkych teplotách martenziticky. [17]

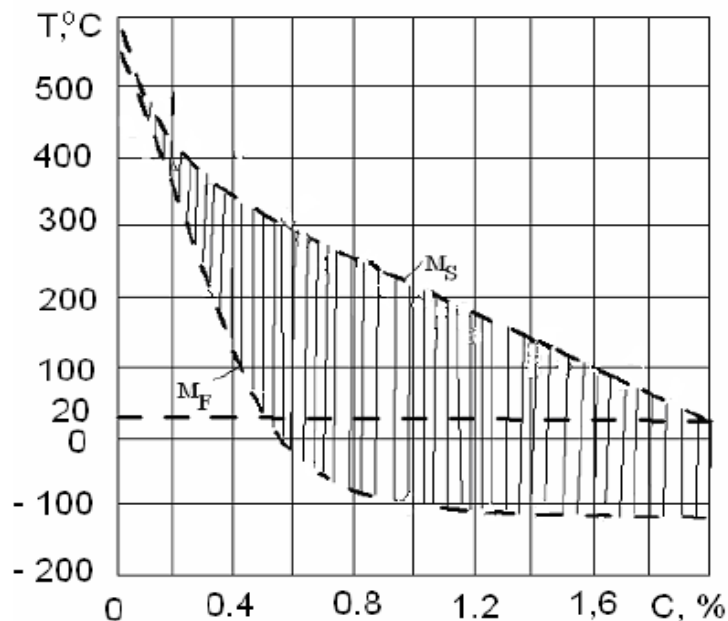
Teploty martenzitickej reakcie sú tak nízke, že pri nich v oceliach nie je možná ani substitučná difúzia, ani difúzia intersticiálna. Preto je chemické zloženie martenzitu totožné so zložením pôvodného austenitu. Presuny atómov pri transformácii sú možné len na vzdialenosti kratšie, ako je medzi atómová vzdialenosť v mriežke. Hovoríme preto o bezdifúznej premene. [17]

Produktom martenzitickej transformácie je doskový martenzit, obrázok 2.5. Vnútri pôvodných austenitických zŕn vzniká niekoľko zväzkov (paketov) rovnobežných martenzitických dosiek, ktoré môžu byť oddelené filmom zostatkového austenitu. Tvrdosť martenzitu klesá so znižujúcou sa rýchlosťou ochladzovania. [18]



Obr. 2.5 Doskový martenzit [18]

Zvýšenie mechanických vlastností spočíva v nekoherencii mriežky austenitu a martenzitu. Zmena objemu je kompenzovaná deformáciou mriežky kovu. V martenzitickom stave môže byť pevnosť ďalej zvýšená precipitáciou nano-intermetalických fáz. Je to vylúčenie atómov uhlíku do intersticiálnych polôh. [19]



Obr. 2.6 Závislosť M_s a M_f na obsahu uhlíka [20]

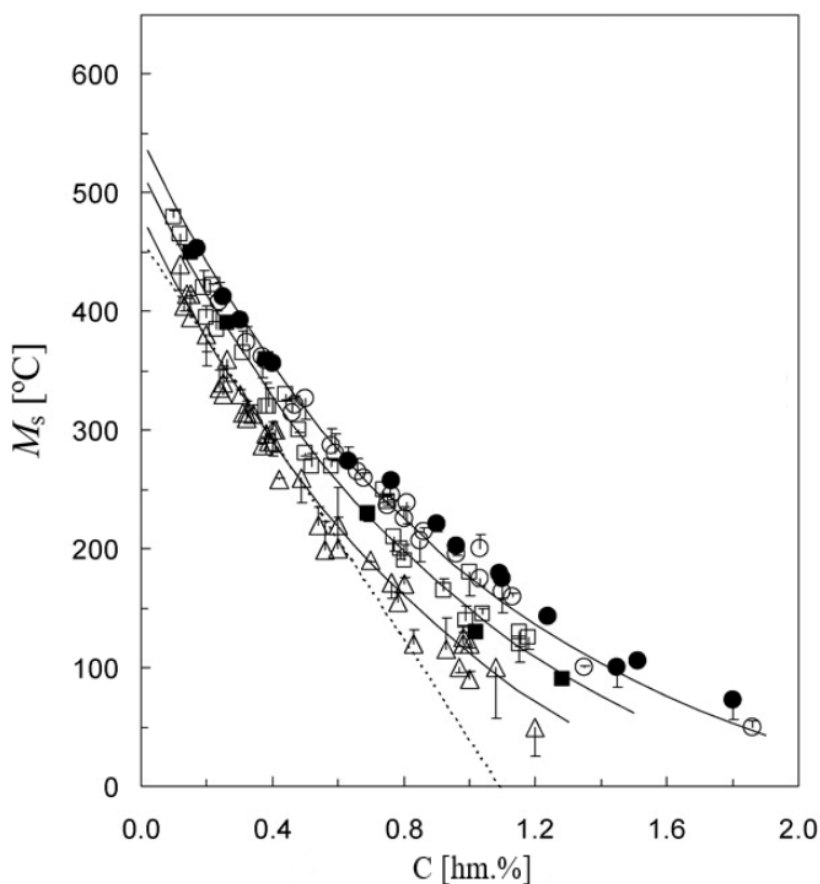
Teploty, pri ktorých martenzitická transformácia začína a končí, nezávisia na rýchlosti ochladzovania austenitu. Teplota počiatku martenzitickej transformácie sa označuje M_s . Každý teploty pod M_s odpovedá danej oceli určitý podiel martenzitu. Zotrvanie na určitej teplote nezvýši podiel martenzitu, aby transformoval ďalší austenit je nutné teplotu naďalej znižovať. [17]

Na obrázku 2.7 sú teploty M_s 115 ocelí vynesných v závislosti na uhlíku. Údaje ocelí jednoznačne ukazujú, že M_s má exponenciálnu závislosť od uhlíka. Na základe tejto zrejmej exponenciálnej závislosti od uhlíka bola navrhnutá rovnica (4) [21]

$$M_s(^{\circ}C) = 565 - \sum_i K_i x_i - 600 * [1 - \exp(-0,96x_c)] \quad (4)$$

Rovnica (5) opisuje vplyv substitučných prvkov na M_s . Z analýzy lineárnej regresie vyplýva, že štandardná chyba je $13^{\circ}C$. Táto štandardná odchýlka sa môže do značnej miery pripísať experimentálnej neistote pri určovaní M_s . [21]

$$\sum_i K_i x_i = 31x_{Mn} + 13x_{Si} + 10x_{Cr} + 18x_{Ni} + 12x_{Mo} \quad (5)$$



Obr. 2.7 Závislosť teploty M_s na obsahu uhlíka [21]

Lineárny model (rovnica 6) bol použitý na porovnávanie exponenciálneho modelu (rovnica 4). V roku 1965 Andrews navrhol známu lineárnu rovnicu (6) pre M_s . [21]

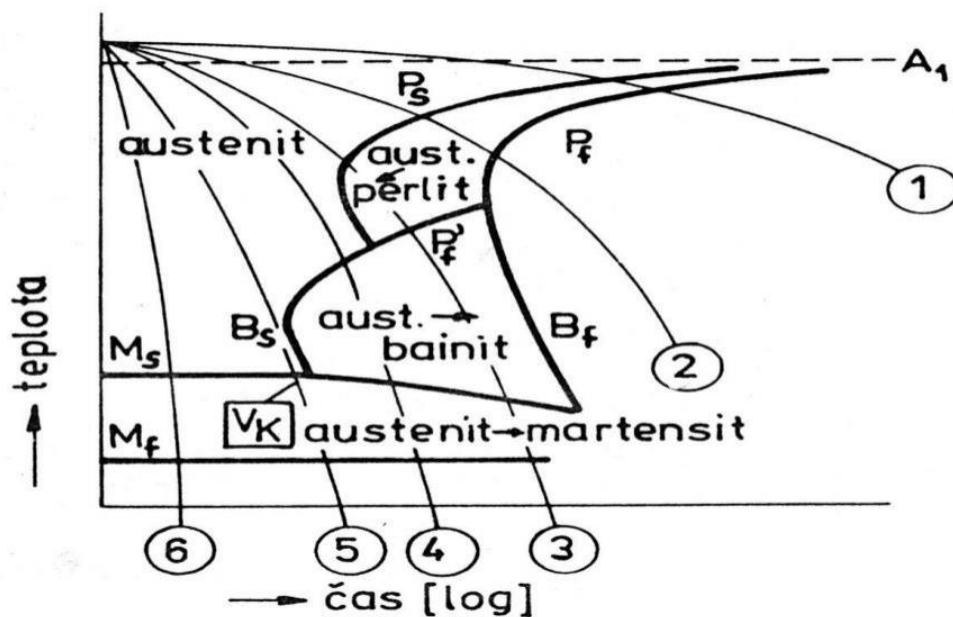
$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 539 - 423x_C - 30x_{Mn} - 11x_{Si} - 12x_{Cr} - 18x_{Ni} - 7x_{Mo} \quad (6)$$

Podľa rovnice (4) pre oceľ 1.4317 je teplota M_s 272°C a podľa rovnice (6) 235°C. Oceľ značky 1.4313 (obdobné zloženie ako 1.4317 tab. 2.1) podľa rovnice (4) a (6) je teplota M_s 234°C respektíve 273°C. Zdroj [22] udáva pre oceľ 1.4313 teplotu M_s 220°C.

2.1.3 Diagram anizotermického rozpadu austenitu (ARA)

Diagramy ARA platia pre rozpad austenitu pri plynulom (anizotermickom) ochladzovaní. Vynesením ochladzovacích kriviek do grafu dokážeme určiť štruktúru ocele pre rôzne rýchlosti ochladzovania. Konečnou štruktúrou je zmes štruktúr oblastí, ktoré ochladzovacia krivka pretína. [23]

Kritická rýchlosť v_k , obr. 2.8 krivka 5, určuje najnižšiu rýchlosť ochladzovania, pri ktorej je výsledná štruktúra tvorená martenzitom a zvyškovým austenitom. S poklesom v_k narastá prekaliteľnosť ocele. [23]



Obr. 2.8 ARA diagram pre oceľ (schéma) [23]

Tvar a poloha kriviek ARA diagramu sú ovplyvnené hlavne chemickým zložením oceli a stavom austenitu. Všetky prísadové prvky, s výnimkou Al a Co posúvajú krivky počiatku a koncov transformácií doprava. Austenitické zrno, ktoré je väčšie a homogénne, má za následok posunutie kriviek doprava. [24]

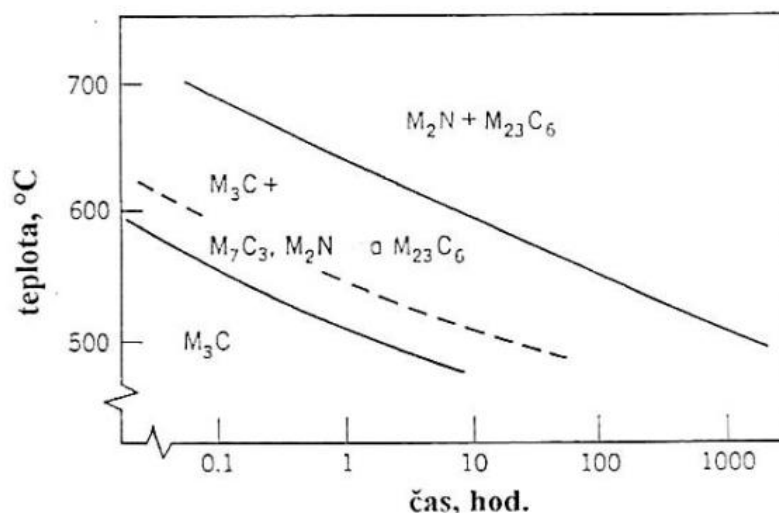
Vysoký obsah chrómu a prítomnosť ďalších legujúcich prvkov v modifikovaných oceliach vyvoláva posun kriviek rozpadu austenitu v ARA diagramoch k dlhým časom. To má za následok, že tieto ocele sú plne prekaliteľné v hrubých prierezoch a to i pri ochladzovaní na vzduchu. Transformačné charakteristiky ocele sú významne závislé na konkrétnom chemickom zložení. [25]

2.1.4 Popúšťanie

Popúšťanie je tepelné spracovanie, ktoré zlepšuje húževnatosť tvrdých, krehkých ocelí tak, aby sa počas spracovania nepoškodili. Vyžaduje sa aby bol kov zahriaty na teplotu nižšiu ako je kritická teplota, pretože by mohol zanikať martenzit. [26]

Podľa tabuľky 2.2 sú teploty popúšťania v rozmedzí 500 až 680°C, väčšina literatúry spadá do tohto rozpätia. Čím vyššia teplota popúšťania je použitá, tým sú nižšie medze pevnosti a sklzu, no naopak sa zvyšuje ťažnosť a nárazová práca. Pri najnižších teplotách popúšťania 500°C sa dosahuje $R_{p0,2}$ 830 MPa, R_m 900 MPa, A 12% a KV 32 J. Vyššie teploty popúšťania 680 spôsobujú $R_{p0,2}$ 500 MPa, R_m 7000 MPa, A 16% a KV 50 J. [1]

Schéma precipitačných reakcií prebiehajúcich v martenzitických oceliach v závislosti na časovo-teplotných parametroch popúšťania, ako je znázornené na obrázku 2.9. Pri nízkych teplotách popúšťania precipitujú v martenzitickej matici častice cementitu M_3C , Pri vyšších teplotách, alebo dlhších časoch popúšťania je precipitácia M_3C sprevádzaná vylučovaním častíc bohatých na dusík fáze typu M_2X a karbidov M_7C_3 . [18][27]



Obr. 2.9 Diagram precipitácie minoritných fáz v martenzitických oceliach behom popúšťania, podľa [27]

Počas popúšťania prebieha nukleácia karbidov na hraniciach martenzitických dosiek, pretože hranice martenzitických dosiek sú energeticky výhodné miesta, ktoré tiež poskytujú cesty pre relatívne rýchlu difúziu rozpustenej látky. Popúšťanie na vyšších teplotách vedie k tomu, že sa reverzný austenit môže tvoriť aj vnútri martenzitických dosiek. [26]

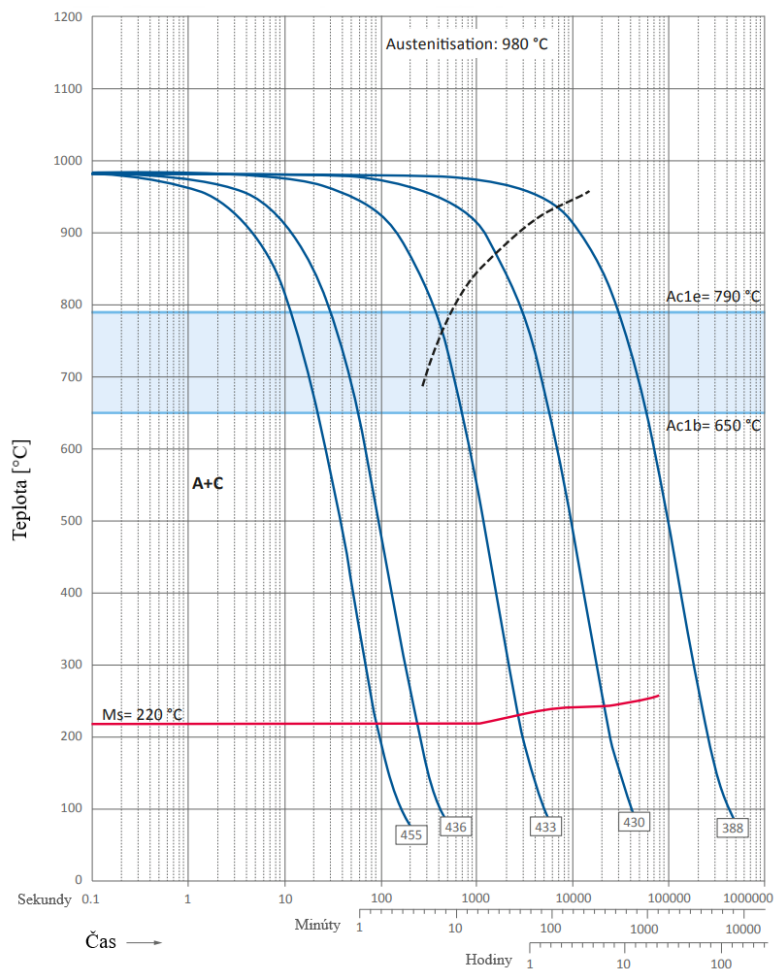
Koncentrácia prvkov chrómu je v karbidoch dosť vysoká, oproti nominálnemu zloženiu v austenite, zatiaľ čo obsah niklu je v austenite vyšší. Precipitácia karbidov M₂₃C₆ bohatého na Cr vedú k vyčerpaniu Cr z priľahlého okolia, čo je kompenzované Ni. [26]

2.1.5 Supermartenzitické ocele

Supermartenzitické ocele predstavujú nový vývojový trend v oblasti martenzitických korózií vzdorných ocelí. Ocele majú novú konfiguráciu prvkov, predovšetkým nízky obsah C pod 0,015% a ďalej 11-13% Cr, 5,5 – 6,5% Ni, 2 – 2,25% Mo a veľmi nízky obsah síry. Štruktúru tvoria nízko uhlíkový jemnozrnný popustený martenzit bez feritu delta. Obsah chrómu okolo 12% zaručuje dostatočnú koróznú odolnosť. 6% Ni ďalej zvyšuje koróznú odolnosť a zlepšuje húževnosť. Legovanie okolo 2% Mo zaručuje odolnosť proti koróznemu praskaniu pri napätí a zvýšenú koróznú odolnosť. [29]

Prísady Cu, Ti, N a V optimalizujú štruktúru a zvyšujú koróznú odolnosť. Tieto ocele majú vysokú pevnosť, zlepšenú húževnosť a sú dobre zvarateľné. Ocele sa používajú pre potrubia, pri ťažbe a transporte plynov vysokej agresivity, ktorá je daná obsahom CO₂ a H₂S, teplotou a pH. Supermartenzitické ocele sú použiteľné ako pre prostredie tzv. sladkých plynov obsahujúcich CO₂, tak pre plyny obsahujúce CO₂ s nízkym obsahom H₂S i pre prostredie kyslých plynov obsahujúcich vyšší obsah H₂S. [29]

Transformačné charakteristiky ocele demonštruje obrázok 2.10, kde je uvedený ARA diagram ocele 1.4313. V širokom rozmedzí ochladzovacích rýchlostí vzniká martenzit. Pri veľmi pomalých rýchlostiach ochladzovania sa austenit rozpadá za vzniku feriticko-karbidickej mikroštruktúry. [25]



Obr. 2.10 ARA diagram ocele 1.4313 [22]

Tieto ocele prevažne obsahujú martenzitickú mikroštruktúru a extrémne nízky obsah intersticiálnych prvkov ako C a N, ktoré obmedzujú tetragonálnu transformáciu na martenzit a to vedie k zníženiu tvrdosti. Aby sa získala transformovateľná zliatina, používa sa Ni na stabilizáciu austenitu. [30]

Ocele s veľmi vysokou pevnosťou (1,3 - 1,5 GPa pevnosti v ťahu) s dobrou ťažnosťou (do 21% celkového predĺženia) sú navrhnuté kombináciou čiastočnej tvorby mechanicky indukovaného martenzitu, ako je tomu v prípade konvenčných ocelí TRIP, a nanoprecipitácie v martenzite počas starnutia v nízko uhlíkových oceliach s 9 - 12 hmot. % Mn. [19]

Mechanické vlastnosti korózii vzdorných ocelí na odliatky sa u jednotlivých typov líšia. Ich minimálne hodnoty predpisujú príslušne normy (DIN EN 10283 alebo DIN EN 10213, SEW 410, ASTM A351 a ASTM A890). Teploty austenitizácie či rozpúšťacieho žihania sú v austenitických, duplexných a martenzitických oceliach v rámci ocelí rovnakých skupín takmer totožné. [31]

Pri martenzitických oceliach však vedľa rôznych popúšťacích teplôt môže viesť k rozdielnym výsledkom pevnosti taktiež doba výdrže ako na austenitizačnej, tak neskôr na popúšťacej teplote. Pričom rozdielne hrúbky stien v rámci jedného tepelne spracovaného kusu spravidla spôsobujú rozptyl výsledných pevností. Podmienkou úspešného tepelného spracovania je dostatočná výdrž na teplote rozpúšťacieho žihania tak, aby sa rozpustili karbidy a intermetalické fázy. [31]

2.2 Feritické ocele

Feritické ocele obsahujú od 17 do 30% Cr a do 0,08% C. Medzi čisté feritické koróziivzdorné ocele patria taktiež špeciálne ocele so zníženým obsahom uhlíka pod 0,01%, označované ako super ferity. Feritické ocele majú dobrú koróziu a žiarovú odolnosť, ale nižšiu vrubovú húževnatosť a vysokú vrubovú citlivosť. Chemické zloženie vybraných koróziivzdorných ocelí je uvedené v tabuľke 2.3. [1]

Tab. 2.3 Chemické zloženie vybraných koróziivzdorných feritických ocelí [4]

Označenie		Chemické zloženie v hmotnostných %							
Značkou	Číslo	C max.	Si max.	Mn max.	P max.	S max.	Cr	Mo	Ni
X22CrNi12	1.4003	0,030	1,00	1,50	0,040	0,015	10,50 15,50	-	0,30 1,00
X6Cr13	1.4000	0,080	1,00	1,00	0,040	0,015	12,00 14,00	-	
X2CrTi17	1.4520	0,025	0,50	0,50	0,040	0,015	16,00 18,00	-	
X2CrMoTi29-4*	1.4592	0,025	1,00	1,00	0,040	0,015	28,00 30,00	3,50 4,50	

$$*Ti = 4 * (C + N) + 0,15 \text{ až } 0,80$$

Pri tuhnutí týchto ocelí sa vylučuje z taveniny chrómový ferit, ktorý sa s poklesom teploty už ďalej netransformuje. Rozpustnosť uhlíka v chrómovom ferite je nižšia než 0,01%, preto je v podstate všetok v oceli prítomný uhlík vylúčený vo forme karbidov. Feritické ocele s vyšším obsahom uhlíka sú preto krehké a používajú sa ako ocele žiaru vzdorné. Ako koróziivzdorné ocele sa používajú ocele s obsahom chrómu okolo 17% a obsahom niklu pod 0,08%. [1]

Ferit sa stabilizuje natoľko, že zostáva pri všetkých teplotách. Preto na rozdiel od martenzitickej ocele ho nemožno vytvrdzovať tepelným spracovaním. Typické aplikácie môžu zahŕňať prístroje, automobilové a architektonické doplnky (tj. dekoratívne účely), pretože najlacnejšie koróziivzdorné ocele sa nachádzajú v tejto skupine. [15]

Obsah fosforu je obmedzený na 0,040% a síry na 0,015%, okrem dvoch značiek, kde je síra 0,015%, respektíve 0,025%. Značky s obsahom Cr 16 až 20% bývajú legované molybdénom od 0,90 až do 2,5%. U značiek stabilizovaných Nb alebo Ti je obsah stabilizujúceho prvku viazaný na obsah uhlíku v oceli. [4]

U korózii vzdorných ocelí tohto typu dochádza k notoricky známemu krehnutiu 475°C, podľa teploty ktorá to spôsobuje. Precipitácia intermetalických fáz, ako je sigma fáza a chi fáza, znižuje húževnatosť a odolnosť proti korózií. Preto považujeme tieto precipitáty za škodlivé za vysokých teplôt. [32]

Z tohto dôvodu sa feritické korózii vzdorné ocele nepoužívajú pre súčasti pracujúcich strojov v oblasti teplôt 400 až 600°C. Nad teplotu 900°C dochádza k hrubnutiu zrna a v prípade dlhodobého ohrevu pri teplotách 550 až 800°C dochádza ku krehnutiu. K zníženiu sklonu hrubnutia zrna je možné tieto ocele stabilizovať Ti alebo Nb, ktoré súčasne svojím feritickým účinkom môžu zamedziť vzniku krehkej dvojfázovej martenziticko-feritickej štruktúry. [33]

2.3 Austenitické ocele

Pri dostatočnom množstve austenitotvorných prvkov, hlavne Ni (Mn, C, N) sa znižuje teplota martenzit štart v korózii vzdorných oceliach pod izbovú teplotu aj pri vysokom obsahu Cr. Oceľ má potom austenitickú štruktúru. Pre zlepšenie štruktúrnej stability austenitu sa používa obsah Ni 9 až 12%, pri obsahu Cr 18 až 20%. Zloženie jednotlivých značiek austenitických korózií vzdorných ocelí sú v tabuľke 2.4. [1]

Tab. 2.4 Chemické zloženie austenitických korózií odolných ocelí [1]

Označenie		Chemické zloženie v hmotnostných %							
Značkou	Číslo	C max.	Si max.	Mn max.	P max.	S max.	Cr	Mo	Ni
GX2CrNi19-11	1.4309	0,03	1,50	2,00	0,035	0,025	18,0 20,0	-	9,0 12,0
GX5Cr Ni19-10	1.4308	0,07	1,50	1,50	0,040	0,030	18,0 20,0	-	8,0 11,0
GX5CrNiNb19-11	1.4552	0,07	1,50	1,50	0,040	0,030	18,0 20,0	-	9,0 12,0
GX2CrNiMo19-11-2	1.4409	0,03	1,50	2,00	0,035	0,025	18,0 20,0	2,00 2,50	9,0 12,0
GX5CrNiMo19-11-2	1.4408	0,07	1,50	1,50	0,040	0,030	18,0 20,0	2,00 2,50	9,0 12,0
GX5CrNiMoNb19-11-3	1.4581	0,07	1,50	1,50	0,040	0,030	18,0 20,0	2,00 2,50	9,0 12,0
GX5CrNiMo19-11-3	1.4412	0,07	1,50	1,50	0,040	0,030	18,0 20,0	3,00 3,50	10,0 13,0
GX2CrNiMoN17-13-4	1.4446	0,03	1,00	1,50	0,040	0,030	18,0 20,0	4,00 4,50	12,5 14,5

Rozpustnosť uhlíka v austenite je pri izbovej teplote 0,03%. Pri vyššom obsahu uhlíka je nutné austenitické Cr-Ni ocele homogenizačne žihať pri teplote približne 1050°C s následným ochladením do vody. Rýchlym ochladením sa potlačí difúzia uhlíka a získa sa austenitická štruktúra bez karbidov. [33]

Austenitické ocele vykazujú v porovnaní s martenzitickými a feritickými ocelami najväčšiu koróziu vzdornosť. Nie sú však vhodné do prostredia obsahujúce oxidy síry. Prísadou Ni dochádza k vzrastu odolnosti voči elektrochemickej a plynnej korózii. S austenitickou štruktúrou súvisí v chróm – niklových oceliach taktiež nízka medza sklzu, nižšia pevnosť, veľká plasticita a malá elektrická a tepelná vodivosť. [33]

3 Praktická časť

Cieľom praktickej časti je posúdenie vplyvu tepelného spracovania na vlastnosti a štruktúru martenzitickej korózií vzdornej ocele GX4CrNi13-4. Posúdiť vplyv teploty popúšťania na štruktúru ocele, hodnoty nárazovej práce a pevnosť v ťahu. Ďalej posúdiť vplyv obsahu niklu na zmenu štruktúry pri danom tepelnom spracovaní.

Experiment spočíva v odliatí skúšobných telies jednej značky ocele, no s obsahom niklu na hornej, respektíve spodnej hranici. Boli odliate 2 tavby o hmotnosti približne 78 kg, z každej boli vyhotovené 3 skúšobné Y bloky.

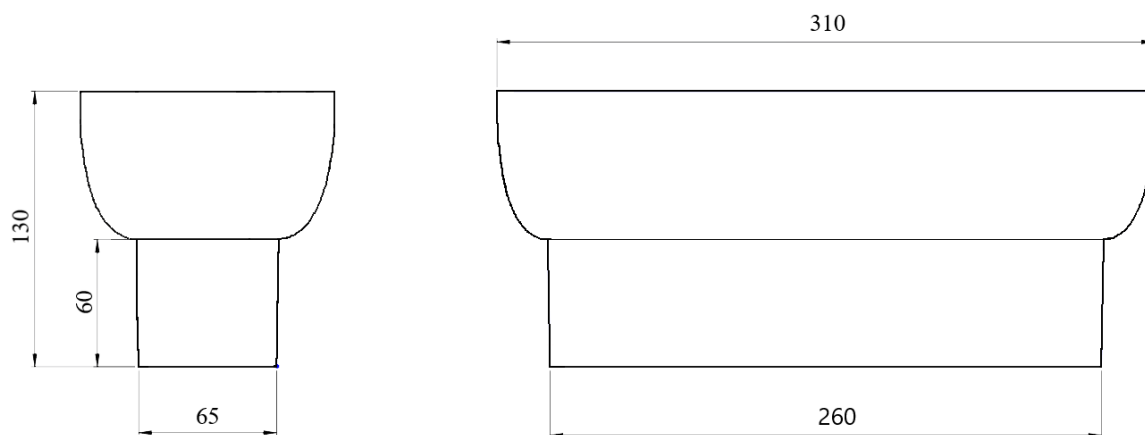
3.1 Príprava vzoriek

Modelové teleso zobrazené na obrázku 3.1, bolo použité pre vytvorenie 6 foriem skúšobných Y blokov, 3 z nich boli označené 490 a ďalšie 3 číslom 491, podľa čísiel taviieb. Model sa skladá zo spodnej časti, ktorá je použitá na výrobu vzoriek a vrhnej časti, ktorá slúži ako náliatok.



Obr. 3.1 Modelové teleso Y bloku

Forma bola vyhotovená zo samo tuhnúcej formovacej zmesi z kremičitého ostriva ($d_{50} = 0,31$ mm). Spojivo bolo fenol-alkalická živica PERMABIND 408 CZ a katalyzátor – ester PERMABIND PLUS 6. Príprava zmesi prebiehala na priebežnom miešači a formovanie prebehlo ručne do rámu 400x300x220 mm. Formy boli pripravené niekoľko dní pred odlievaním, aby došlo k dostatočnému vysušeniu a vytvrdeniu formovacej zmesi. Rozmery Y bloku sú uvedené na obrázku 3.2.



Obr. 3.2 Rozmery Y bloku

3.1.1 Tavenie

Tavenie prebehlo na vákuovej indukčnej peci CONSARC s neutrálnou výduskou Wedorit FM15 uvedenej na obrázku 3.3. Zloženie vsádzky jednotlivých tavieb je uvedené v tabuľke 3.1.

Tab. 3.1 Zloženie vsádzky pre tavby 490 a 491

Prísada	Oceľ guľatina	Vrát COR	ARMCO	Ni	FeSi75	Cr kov	FeMo65	Celkom
Tavba 490	25	35	10	1,1	0,2	5,1	0,15	76,55
Tavba 491	25	35	10	2,3	0,1	5,4	0,15	77,95

Tavenie vsádzky prebehlo na vzduchu až do roztavenia, kedy bola odobratá vzorka na chemickú analýzu zloženia a bola zmeraná teplota. Následne bolo použité vákuovanie približne 50 minút, pri ktorom sa dosiahol tlak minimálne 4000 Pa.

Po skončení vákuovania bola odobraná druhá vzorka na analýzu chemického zloženia, podľa ktorého došlo k dolegovaniu na požadované chemické zloženie. Teplota meraná pri odlievaní prvého Y bloku bola 1685°C.



Obr. 3.3 Indukčná vákuová pec CONSARC

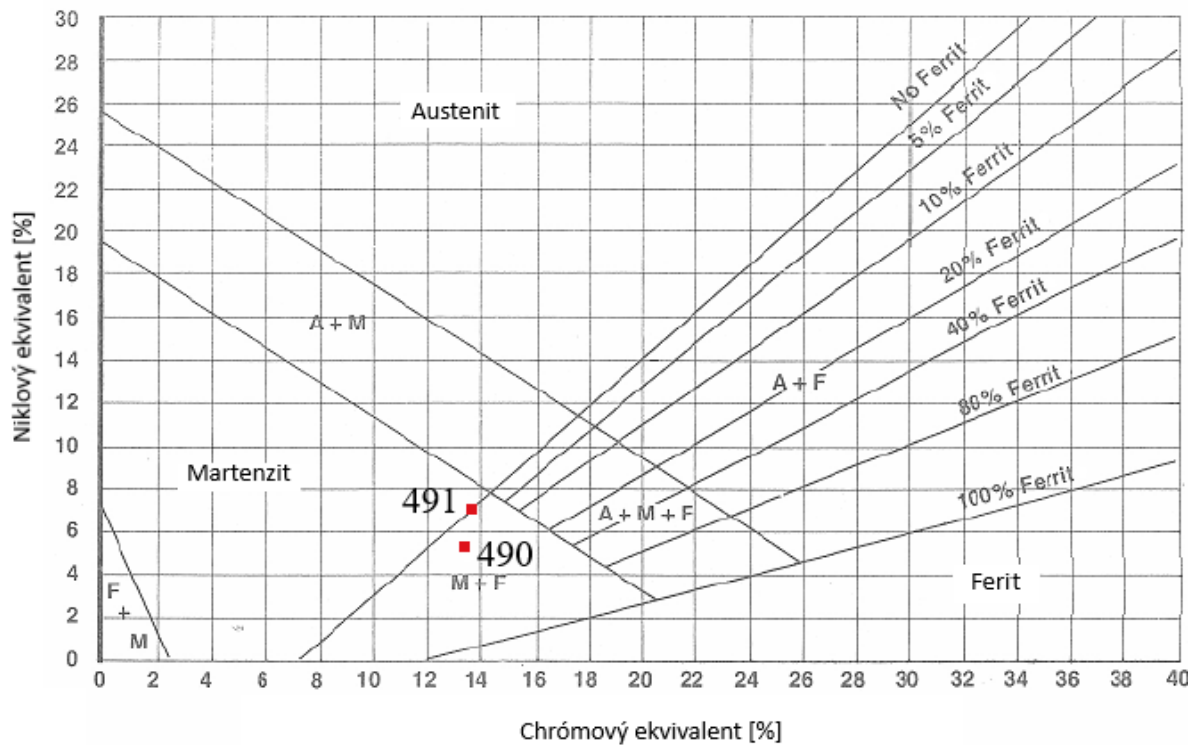
Chemické zloženie tavieb pred odliatím je uvedené v tabuľke 3.2. Chemické zloženie bolo zisťované pomocou optického emisného spektrometra Q4 TASMAN.

Tab. 3.2 Výsledné chemické zloženie tavieb

Prvok	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cr	% Mo	% Ni	% Cu	% N
1.4317	max. 0,06	max. 1,00	max. 1,00	max. 0,035	max. 0,025	12,00 13,50	max. 0,70	3,50 5,00	-	-
Tavba 490	0,035	0,33	0,70	0,012	0,005	12,81	0,34	3,59	0,09	0,021
Tavba 491	0,031	0,28	0,78	0,015	0,004	13,21	0,34	5,00	0,08	0,026

Snahou zloženia vsádzky a dolegovania bolo dostať sa na hornú a spodnú hranicu obsahu niklu v danej značke ocele 1.4317, aby sme mohli posúdiť vplyv niklu na mechanické vlastnosti a mikroštruktúru. Podľa chemického zloženia v tabuľke 3.2 môžeme vidieť že sa podarilo dosiahnuť obsahy prvkov, ktoré stanovuje norma.

Vypočítaním chrómového a niklového ekvivalentu z chemického zloženia v tabuľke 3.2, vzhľadom na malé odchýlky zloženia okrem niklu, podobný chrómový ekvivalent. Niklový ekvivalent je nižší v tavbe 490 o 1,3 čo odpovedá rozdielu obsahu niklu v tavbách.



Obr. 3.4 Vyznačené chemické zloženie tavieb 490 a 491 v Schaefflerovom diagrame

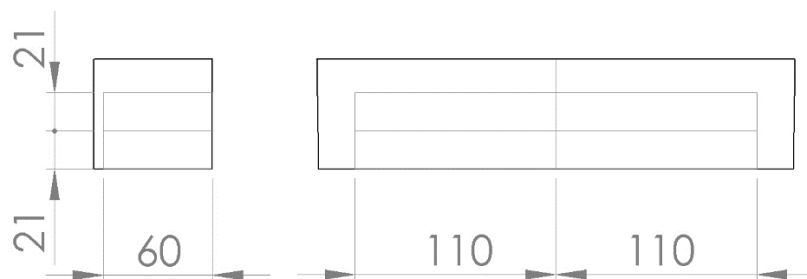
Po vynesení hodnôt chrómového a niklového ekvivalentu oboch tavieb do Schaefflerovho diagramu obrázok 3.4 sa dá predpokladať, že výslednú štruktúru v liatom stave bude tvoriť prevažne martenzit s malým obsahom feritu.

Z každej tavby boli odliate 3 formy Y blokov, ich hladiny boli zasypané izolačným zásypom. Liatie prebiehalo postupne, teplota 1685°C bola nameraná pred plnením prvej formy kovom. Po vytlačení Y blokov z foriem bolo prevedené tryskanie.

Nasledovalo žihanie na mätko, odliatky boli uložené v peci od výrobcu LEV. Žihanie spočívalo v ohreve na 620°C a výdrž na tejto teplote 4 hodiny. Pomalé chladnutie prebiehalo v zatvorenej peci, Y bloky boli z pece vybrané po 24 hodinách s teplotou 50°C.

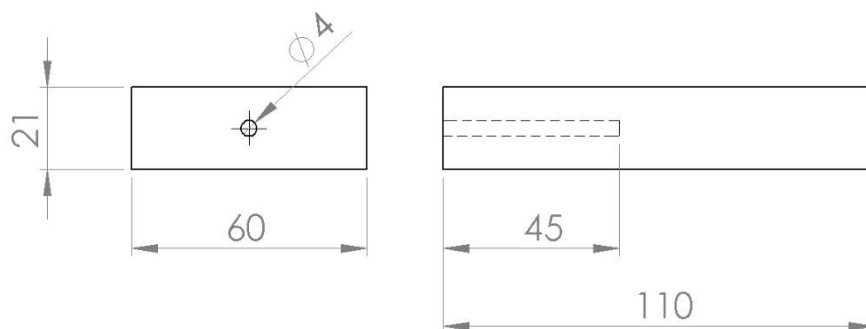
3.1.2 Rezanie vzoriek

Z každej tavby boli rozrezané 2 Y bloky na pile značky Bomar ergonomic 320 250 DG, ako je znázornené na obrázku 3.5. Tretí Y blok nebol použitý a bol ponechaný ako záloha. Ako prvý bol odstránený náliatok a spodná časť bola rozrezaná na vzorky o rozmeroch 60 x 21 x 110 mm. Označenie bolo vyrazené na každý plátok podľa čísla tavby. Zoznam a počet vzoriek je uvedený v tabuľke 3.3.



Obr.3.5 Rozrezový plán Y blokov

Do každého plátku bol do stredu najmenšej plochy vyvrtaný otvor s priemerom 4 mm a hĺbkou 45 mm, ako je uvedené na obrázku 3.6. Otvor slúžil k meraniu teploty pomocou termočlánku, ktorý bol umiestnený na doraz, počas nasledujúcich tepelných spracovaní.



Obr. 3.6 Vzorka s uložením pre termočlánok

3.2 Tepelné spracovanie

Tepelné spracovanie prebiehalo v peci od výrobcu LAC. Z oboch tavieb boli umiestnené v peci 2 plátky, ktoré prešli rovnakým ohrevom a ochladzovaním súčasne. Pracovisko pre tepelné spracovanie je na obrázku 3.7.



Obr. 3.7 Fotka pracoviska tepelného spracovania

Tepelné spracovanie spočívalo v ohreve na 1020°C a výdrži na tejto teplote jednu hodinu. Ochladzovanie prebiehalo 4 rôznymi spôsobmi, voľné chladnutie na vzduchu, chladnutie pri fúkaní ventilátora, pri fúkaní ventilátora s kropením vody a ochladenie ponorením do vody.

Číslo tavby **49X X Y**
└─ Rozdielové písmeno (A/B)
└─ Číslo tepelného spracovania (1-4)

Prvé trojčíslenie označenia znázorňovalo číslo tavby, takže obsah niklu bol 3,59%, respektíve 5,00%. Štvrtá číslica označovala druh tepelného spracovania:

1. chladenie na vzduchu,
2. chladenie pomocou ventilátora,
3. chladenie vodnou hmlou,
4. chladenie ponorením do vody.

Písmeno na konci značenia slúžilo na rozlíšenie plátok z rovnakej tavby a rovnakého tepelného spracovania. Zoznam a počet vzoriek je uvedený v tabuľke 3.3.

Tab. 3.3 Počet a rozdelenie vzoriek pre tepelné spracovanie

Druh ochladzovania	Číslo tavby	Počet vzoriek	
		490	491
1 Vzduch		2	2
2 Ventilátor		2	2
3 Vodná hmla		2	2
4 Voda		2	2

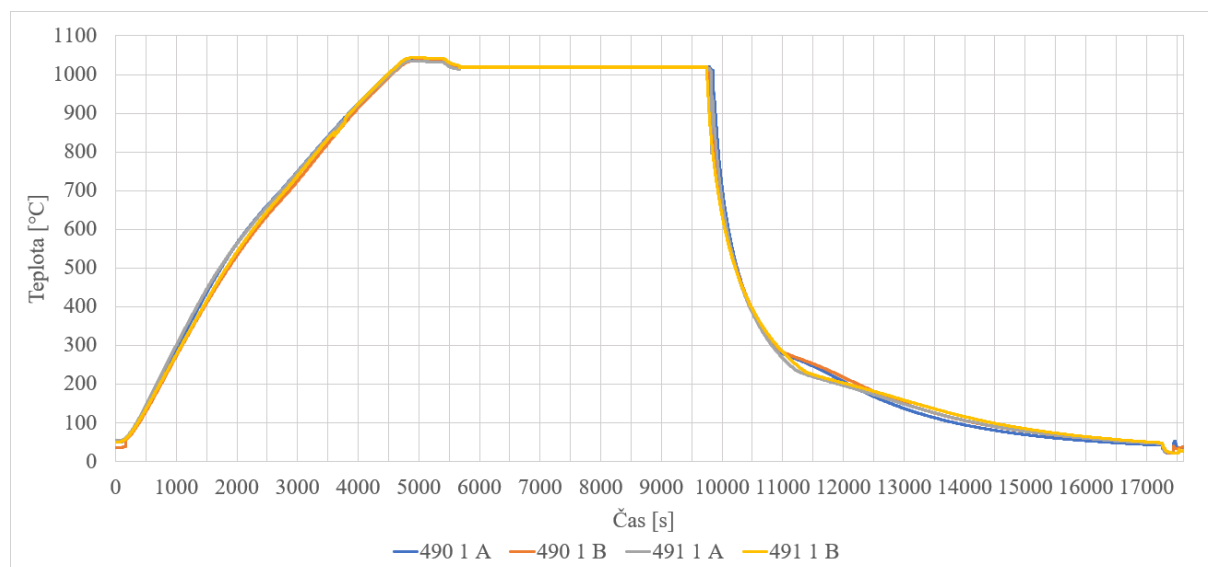
Pri každom druhu ochladzovania je hodnotená rýchlosť chladnutia v rozmedzí teplôt 400 až 100°C. Toto rozmedzie bolo zvolené na základe vypočítaných teplôt martenzit štart a teplôt ktoré uvádzali rôzne zdroje. Pre tavby 490 a 491 boli podľa rovníc (4) a (6) vypočítané hodnoty M_s , ktoré sú v tabuľke 3.4.

Tab. 3.4 Tabuľka vypočítaných teplôt M_s pre tavby 490 a 491

Číslo tavby	Rovnica (4)	Rovnica (6)
490	322°C	279°C
491	293°C	249°C

3.2.1 Chladienie na vzduchu

Štyri vzorky boli vložené do pece, spolu s termočlánkami vloženými v nich. Ohriatie prebiehalo do teploty 1020°C a následná výdrž na tejto teplote jednu hodinu. Selektívne vyberanie vzoriek z pece a ich ukladanie na šamotové tehly zabezpečilo, aby vzorky neboli ochladzované od iného povrchu. Krivky celého tepelného cyklu sú zaznamenané v grafe 3.1.

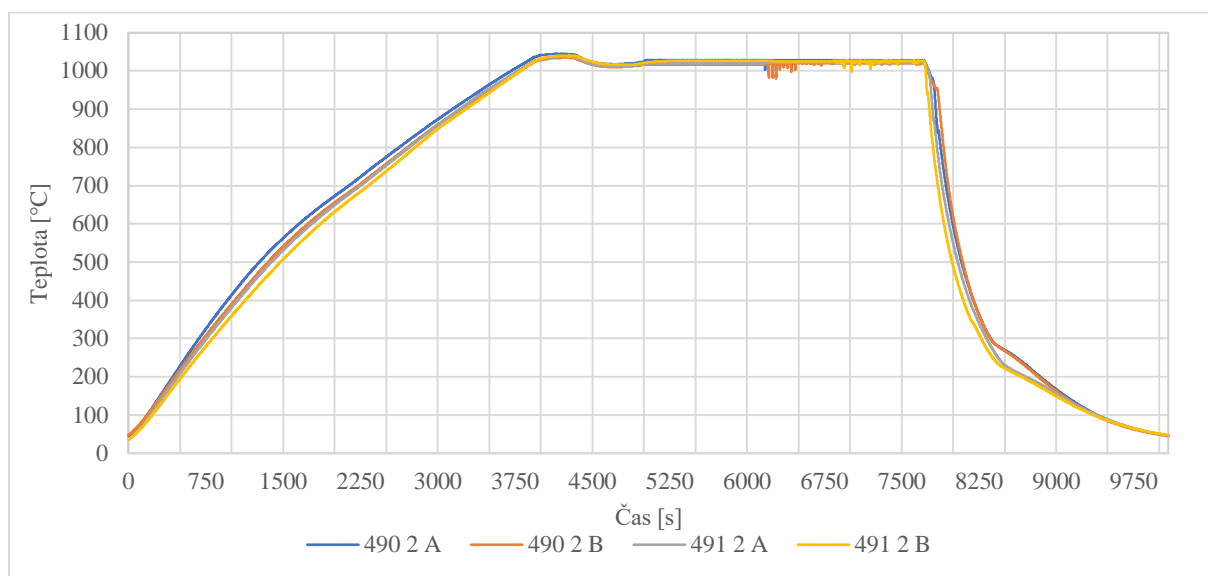


Graf 3.1 Graf znázorňujúci tepelný priebeh ohrevu a chladienia na vzduchu

Ochladzovanie na vzduchu medzi teplotami 400 až 100°C bolo najpomalšie. Rýchlosť ochladzovania bola 0,1°C za sekundu, doba ochladzovania bola v danom rozmedzí teplôt priemerne 56 minút.

3.2.2 Chladenie vetrom

Tak ako v predchádzajúcom kroku boli plátky uložené v peci pri teplote 1020°C po dobu jednej hodiny. Po vybratí boli položené na šamotové tehly pred ventilátor, o sile vetra 4 m/s, kde boli ponechané do ochladenia na 50°C. Záznam teplôt je v grafe 3.2.



Graf 3.2 Graf znázorňujúci tepelný priebeh ohrevu a chladenia vetrom

Občasné odchýlky od skutočných teplôt spôsobovalo nezistené rušenie prístroja na meranie teploty. Rýchlosť ochladzovania vetrom bola 3 krát väčšia ako pri ochladzovaní na vzduchu. Ochladzovanie v určenom rozmedzí teplôt trvalo 20 minút s rýchlosťou 0,3°C za sekundu.

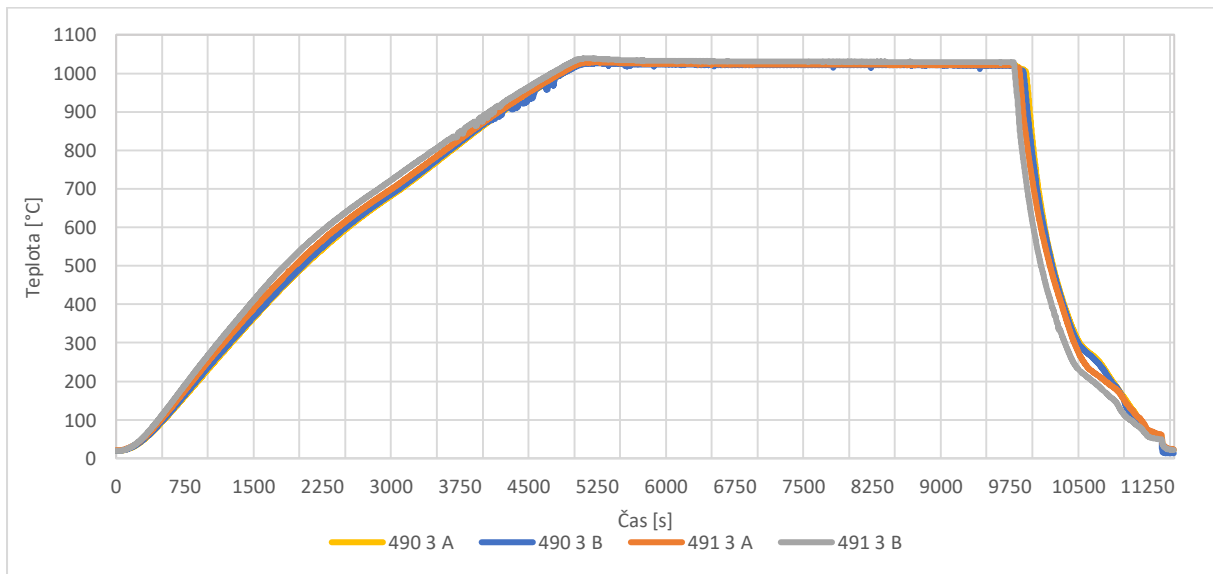
3.2.3 Chladenie vodnou hmlou

Ďalší súbor 4 plátok spolu s termočlánkami bol ohriaty na teplotu 1020°C. Po hodine boli umiestnené znova na šamotové tehly pred ventilátor s pridaním ručného kropenia vody, ako je znázornené na obrázku 3.8.



Obr. 3.8 Chladenie ventilátorom a striekanie vody do prúdu vzduchu

V grafe 3.3 je uvedený záznam teplôt, získaných pomocou termočlánkov umiestnených v plátkoch počas tepelného spracovania. Teplota kropenej vody sa pohybovala okolo 20°C.

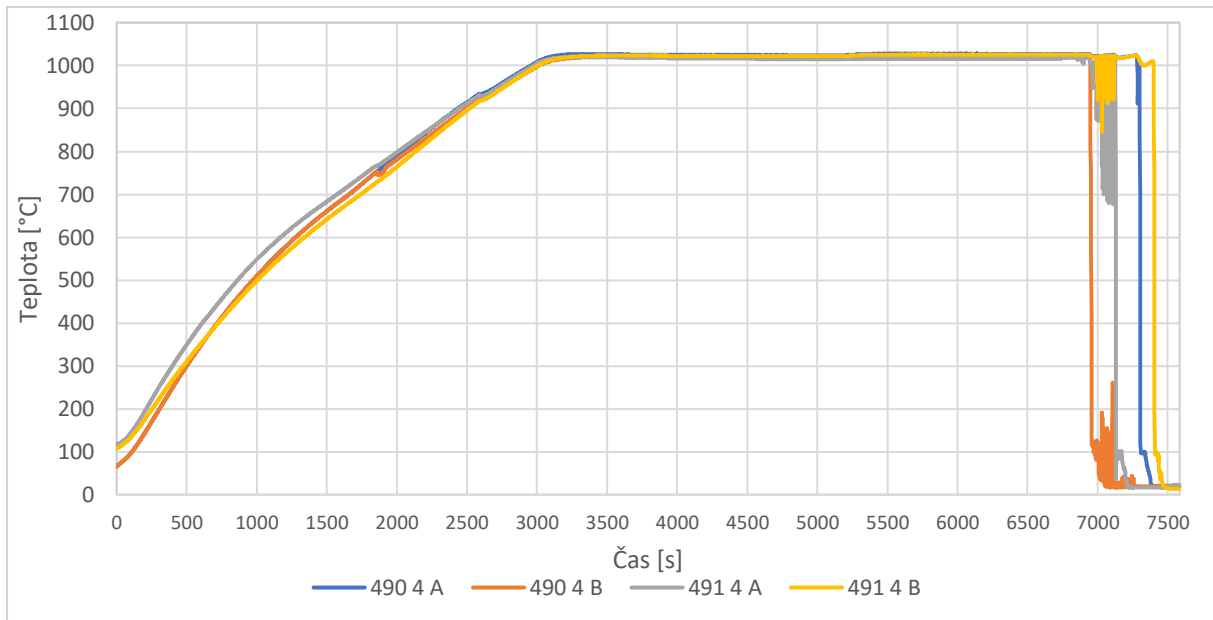


Graf 3.3 Graf znázorňujúci tepelný priebeh ohrevu a chladenia vetrom s kropením vodou

Rýchlosť ochladzovania v predpokladanom rozmedzí je priemerne 0,4°C za sekundu. Doba ochladzovania bola približne 14 minút, čo je štvornásobne vyššia rýchlosť ako pri ochladzovaní na vzduchu.

3.2.4 Chladienie ponorením do vody

Ako v predchádzajúcich troch prípadoch boli vzorky vložené do pece pri 1020°C na dobu jednej hodiny. Vyťahovaním vzoriek po jednej a ponáraním do vody o teplote 20°C a objeme 150 litrov, boli získané teplotné krivky v grafe 3.4.



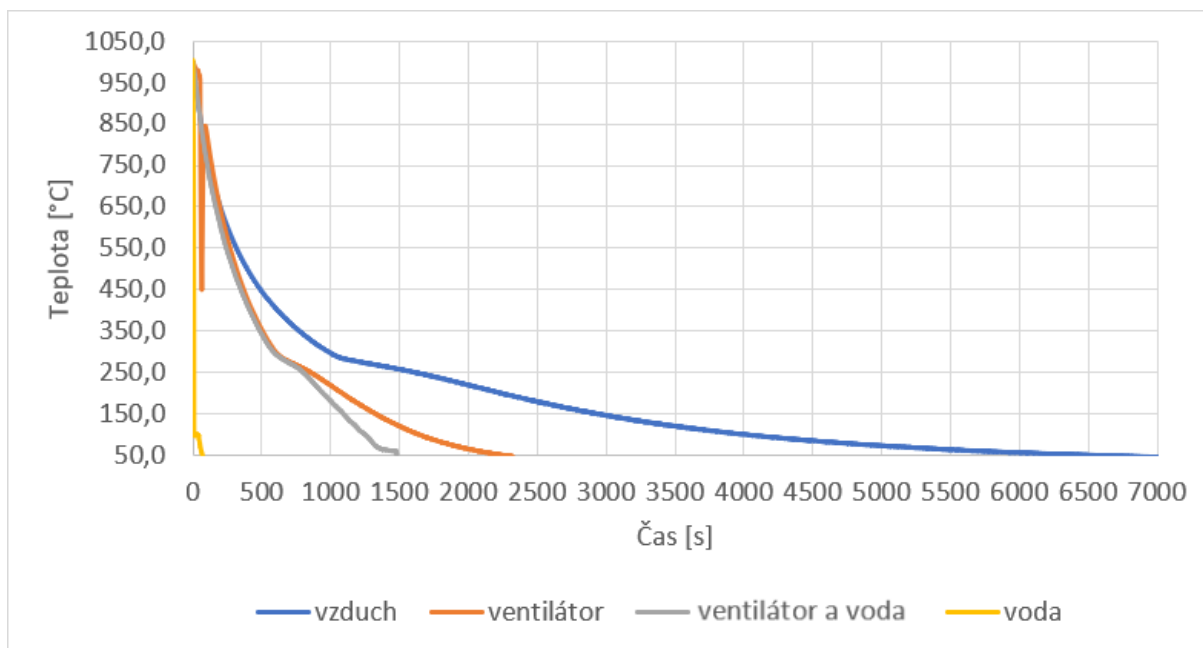
Graf 3.4 Graf znázorňujúci tepelný priebeh ohrevu a chladienia ponorením do vody

Priemerná rýchlosť ochladzovania v rozmedzí teplôt 400 až 100°C je 150°C za sekundu, čo je 1500 krát rýchlejšie ochladzovanie ako na vzduchu. Ochladzovanie trvalo 2 sekundy.

Otváranie a zatváranie pece pred a po vytiahnutí jedného plátku spolu s termočlánkom pravdepodobne spôsobilo výchytky pri meraní teploty. Prípadne nedokonalé doliehanie termočlánku na stenu vzoriek, pri manipulácii zo vzorkami.

Pri prvých troch ochladzovaniach je možné pozorovať zlom v rýchlosti ochladzovania, ktorý stále nastal u vzoriek s vyšším obsahom niklu o 50°C neskôr. Taktiež s vyššou rýchlosťou ochladzovania začínal neskôr. Môžeme predpokladať, že to je začiatok martenzitickej transformácie.

Z každého druhu ochladzovania bola vybraná jedna krivka, na porovnanie rýchlostí ochladzovania. Tieto krivky sú zobrazené v grafe 3.5. Priemerná ochladzovacia rýchlosť pre všetky druhy ochladzovania v rozmedzí 400 až 100°C a doba ochladzovania je v tabuľke 3.5.



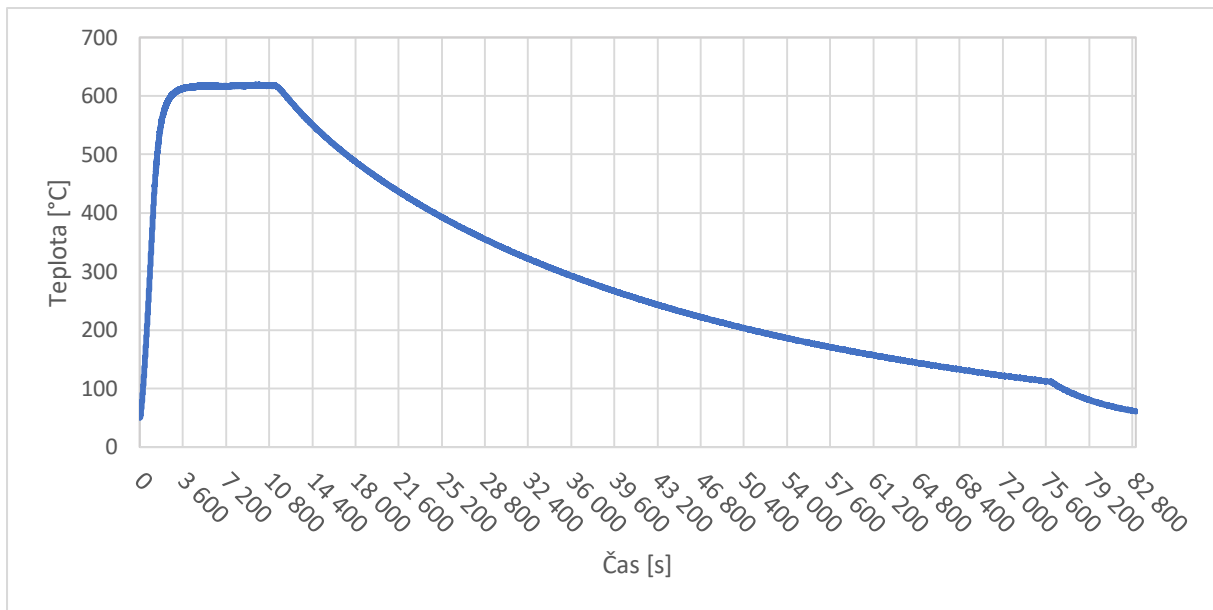
Obr. 3.5 Porovnanie rýchlostí ochladzovania

Tab. 3.5 Priemerné rýchlosti ochladzovania a doba ochladzovania v intervale teplôt 400 až 100°C

Druh ochladzovania	Vzduch	Ventilátor	Vodná hmla	Voda
Rýchlosť ochladzovania [°C/s]	0,1	0,3	0,4	150
Rýchlosť ochladzovania [°C/min]	5,4	15	21,6	900
Doba ochladzovania [s]	3360	1200	840	2
Doba ochladzovania [min]	56	20	14	0,03

3.3 Popúšťanie

Po jednotlivých tepelných spracovaniach boli spoločne všetky vzorky popúšťané na teplote 620°C a výdržou 2 hodiny. Následne po vypnutí pece boli ponechané chladnutiu v nej. Rozloženie v peci bolo vo dvoch radách, v strede bol umiestnený termočlánok pre zaznamenávanie priebehu teploty, ktorý je v grafe 3.6.



Graf 3.6 Popúšťanie

Priemerná rýchlosť ochladzovania po vypnutí pece bola $0,4^{\circ}\text{C}$ za minútu, alebo 26°C za hodinu. Ochladzovanie z teploty 620°C na teplotu 110°C kedy bola otvorená pec trvalo 19 hodín a 40 minút.

3.4 Hodnotenie mechanických vlastností a štruktúry

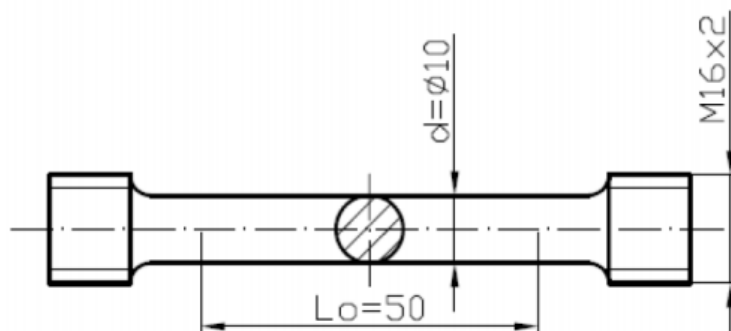
K hodnoteniu mechanických vlastností boli vyhotovené skúšobné telesá pre skúšky rázom v ohybe a ťahovú skúšku. Zo vzoriek s označením A na konci boli vyhotovené skúšobné tyče pre skúšku jednoosovým ťahom. B vzorky boli rozrezané a použité na skúšku rázom v ohybe.

Zo závitových hláv tyčiek po pretrhnutí boli vytvorené metalografické výbrusy. Taktiež bol meraný zostatkový austenit pomocou X Pert Panalytical difraktometra v Bragg-Brentanovom usporiadaní, pomocou radiačného žiarenia Cu-K α .

3.4.1 Ťahová skúška

Výsledkom ťahovej skúšky je ťahový diagram. Na získanie materiálových vlastností je potrebné namerané hodnoty zaťažujúcich síl a predĺžení vyjadriť v pomerných napäťových a deformačných veličinách. Vyhodnotením nameraných dát zo statickej skúšky ťahom dostaneme medzu sklzu, medzu pevnosti, ťažnosť a zúženie. [34]

Pre každý typ ochladzovania a chemické zloženie boli vyhotovené 2 skúšobné telesá, teda spolu 16 skúšobných tyčiek. Vzorky mali priemer 10 mm a hodnotenú dĺžku 50 mm, celkom 102 mm vrátane závitových hláv M 16 (obrázok 3.9). Namerané a vypočítané hodnoty sú uvedené v tabuľke 3.6.



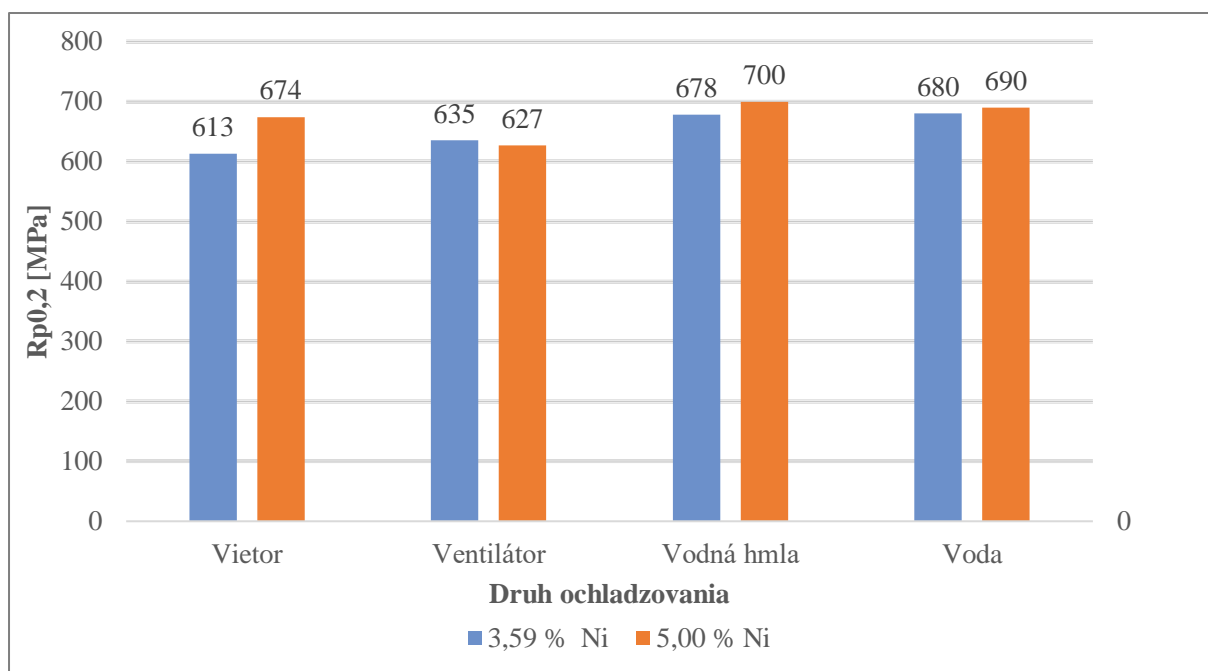
Obr. 3.9 Skúšobná tyč pre ťahovú skúšku

Skúška bola vyhotovená podľa normy ČSN EN ISO 6892-1 (2017). Na stroji Zwick/Roell Z250, extenuometer: MultiXtens. Typ vzoriek Steel COR 13/4, DIN 50125, From “B“ 10x15 mm. Pred zaťaženie 2 MPa, testovacia rýchlosť 0,001 1/s.

Tab. 3.6 Namerané hodnoty skúšky jednoosým ťahom.

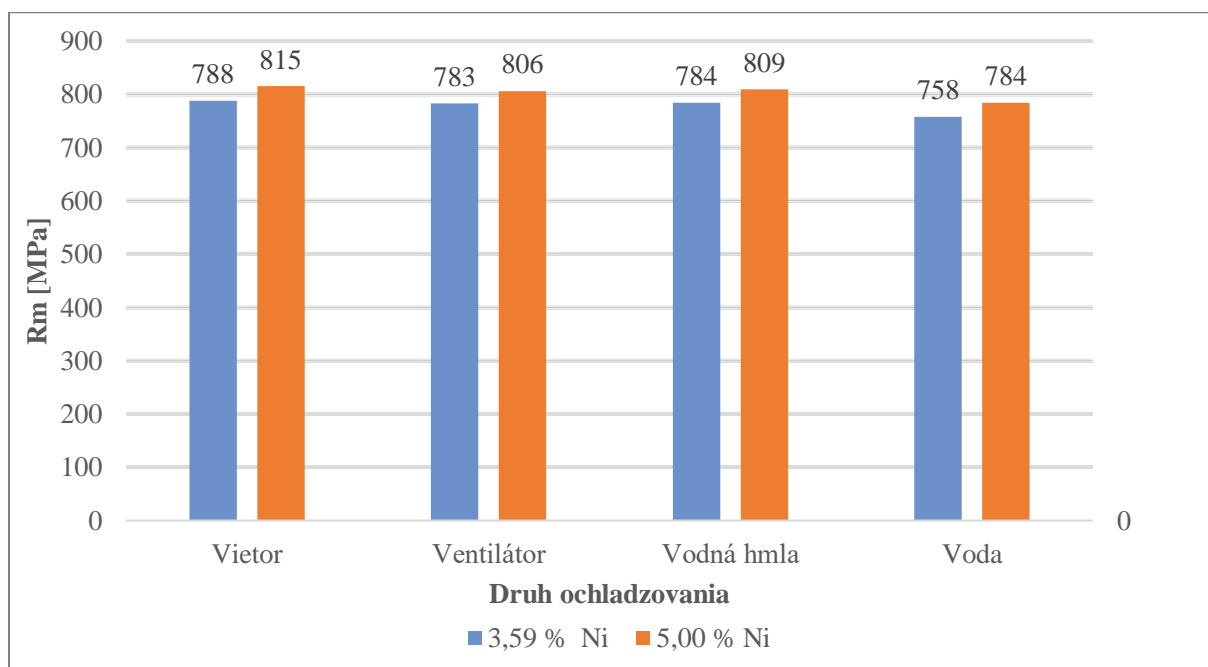
Označenie vzorky	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]
490 1 A.1	609	786	19,5
490 1 A.2	617	790	18,7
490 2 A.1	628	782	19,3
490 2 A.2	642	783	20,0
490 3 A.1	673	784	15,9
490 3 A.2	682	783	18,3
490 4 A.1	682	758	19,8
490 4 A.2	678	757	19,0
491 1 A.1	667	814	20,0
491 1 A.2	681	815	20,2
491 2 A.1	618	804	19,8
491 2 A.2	635	807	21,2
491 3 A.1	693	808	19,9
491 3 A.2	706	810	20,1
491 4 A.1	686	783	21,2
491 4 A.2	694	784	20,2

Pre lepší prehľad výsledkov skúšky sú uvedené hodnoty v grafe 3.7, 3.8 a 3.9. Hodnoty v grafoch sú priemerom dvoch hodnôt skúšobných telies, toho istého ochladzovania a rovnakého chemického zloženia.



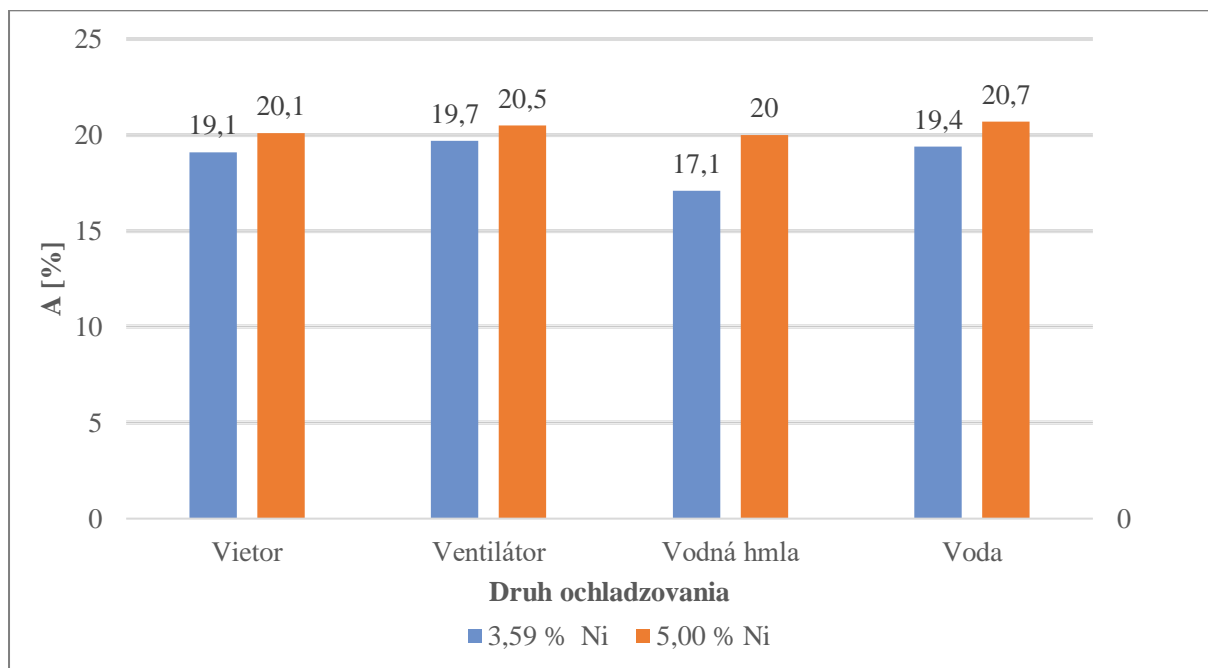
Graf 3.7 Závislosť $R_{p0,2}$ na druhu ochladzovania a obsahu Ni

Graf 3.7 ukazuje, že s rastúcou rýchlosťou ochladzovania narastá medza sklzu u vzoriek s obsahom Ni 3,59%, zatiaľ čo u vzoriek s 5% Ni sa tento trend nepreukázal. Zvýšený obsah niklu nemá vplyv na zmenu hodnoty medze sklzu.



Graf 3.8 Závislosť R_m na druhu ochladzovania a obsahu Ni

Zmena rýchlosti ochladzovania nemá vplyv na hodnotu medze pevnosti, až na malé zníženie R_m u ochladzovania ponorením do vody. No bol tu preukázaný vplyv niklu na R_m , vzorky obsahujúce vyššie množstvo niklu majú priemerne o 25 MPa vyššiu medzu pevnosti.



Graf 3.9 Závislosť ťažnosti na druhu ochladzovania a obsahu Ni

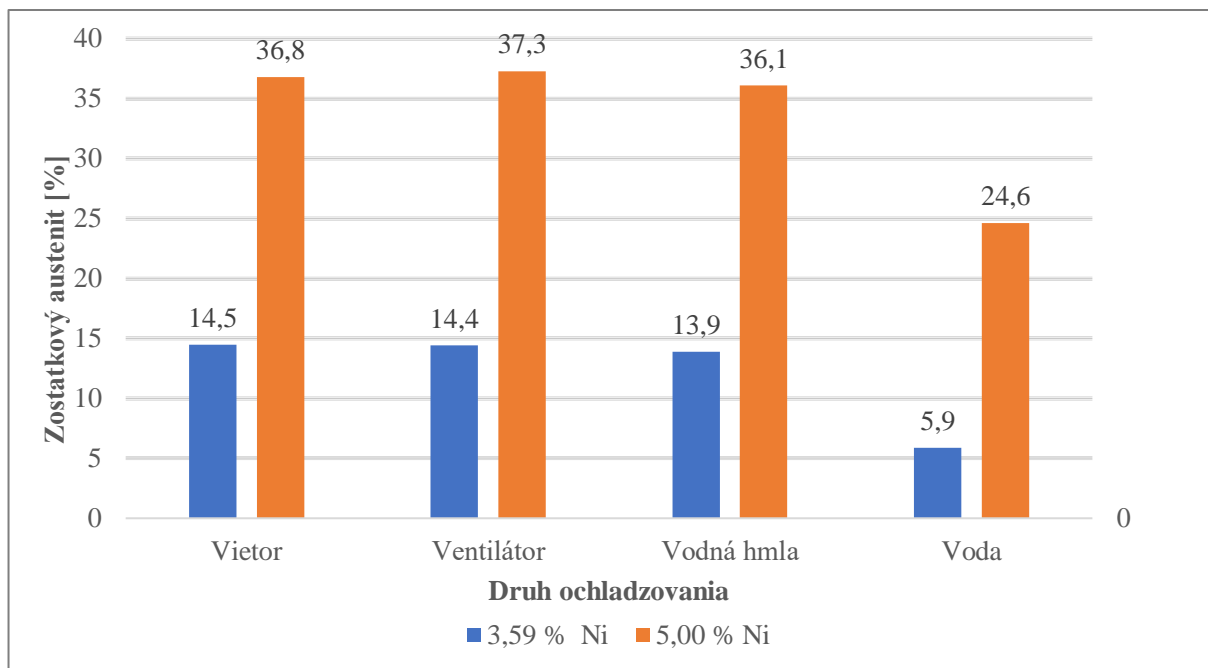
Nepreukázal sa žiaden vplyv rýchlosti ochladzovania na ťažnosť, tá je vo všetkých štyroch prípadoch podobná. No obsah niklu priemerne zvyšoval ťažnosť o 1,5% bez ohľadu na druh ochladzovania.

3.4.2 Zostatkový austenit

Množstvo zostatkového austenitu vo vzorkách je uvedené v tabuľke 3.7 a pre lepšiu názornosť v grafe 3.10

Tab 3.7 Množstvo zostatkového austenitu

Vzorka	910 1	490 2	490 3	490 4	491 1	491 2	491 3	491 4
Zostatkový austenit	14,5	14,4	13,9	5,9	36,8	37,3	36,1	24,6

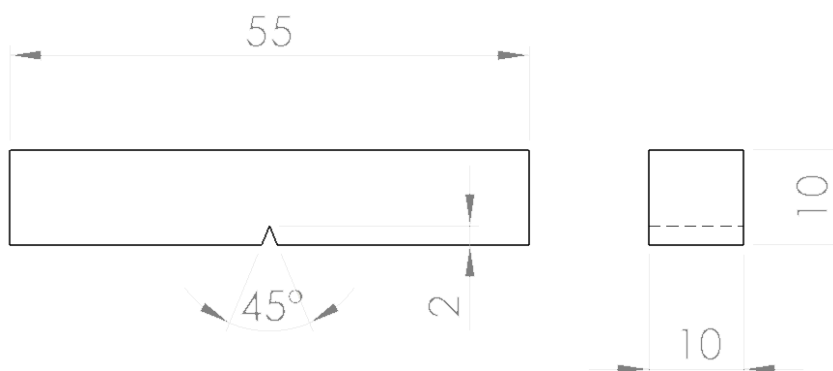


Graf 3.10 Závislosť podielu zostatkového austenitu na druhu ochladzovania a obsahu Ni

Množstvo zostatkového austenitu je výrazne ovplyvnené obsahom niklu, vzorky obsahujúce väčšie množstvo niklu, majú v priemere takmer 2,8 násobne viac percent zostatkového austenitu. Vplyv rýchlosti ochladzovania nemal výrazný vplyv na zostatkový austenit, okrem ponorenia do vody kde bola rýchlosť ochladzovania mnohonásobne väčšia.

3.4.3 Skúška rázom v ohybe

Ako bolo vyššie uvedené, vzorky s označením B na konci, boli rozrezané a použité na skúšku rázom v ohybe. Z každého vzorku boli vyhotovené 4 skúšobné telesá s V vrubom, takže spolu 32 skúšobných telies. Rozmery sú uvedené na obrázku 3.10.



Obr. 3.10 Skúšobné teleso pre skúšku rázom v ohybe

Skúška sa najčastejšie používa na zistenie húževnatosti materiálu, ktorá sa definuje ako schopnosť materiálu pohlcovať energiu. Výsledkom skúšky je energia spotrebovaná na prerazenie telesa. Pri skúške bolo použité Carpyho kladivo s energiou 300 J. Výsledky sú uvedené v tabuľke 3.8.

Tab. 3.8 Hodnoty skúšky rázom v ohybe

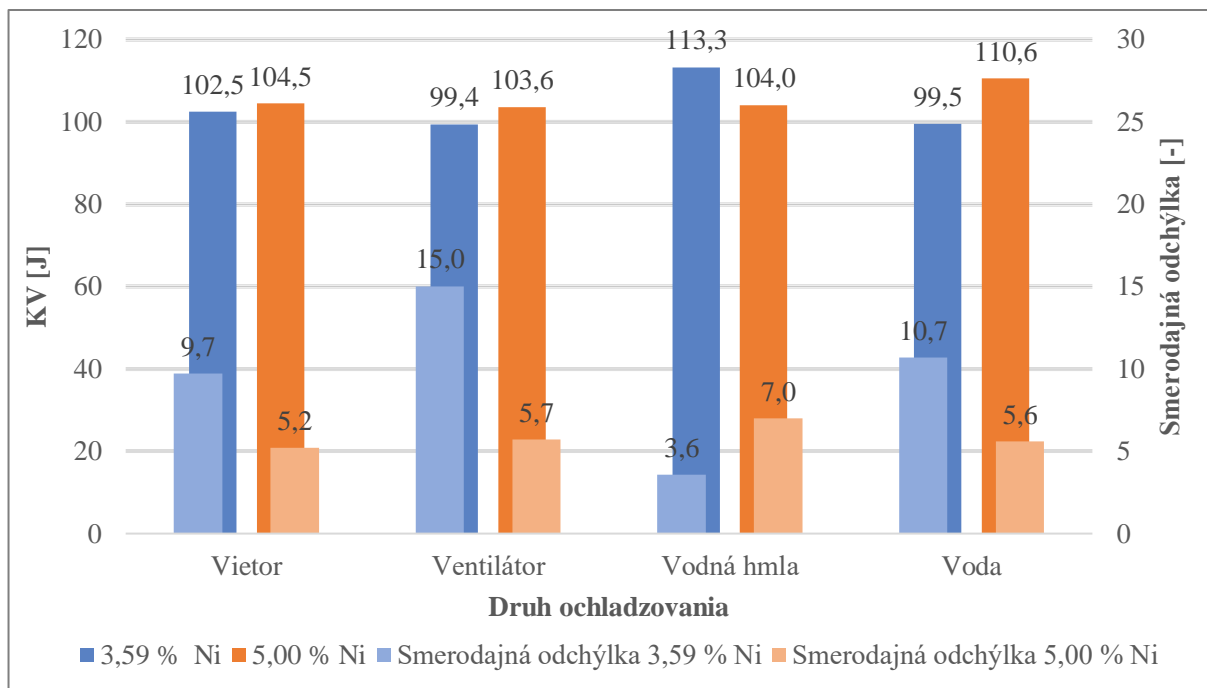
Číslo tavby	Druh ochladzovania	Nárazová práca [J]			
		Vzduch	Ventilátor	Vodná hmla	Voda
490		111,3	111,1	113,4	109,5
		112,9	108,9	111,9	107,3
		90,9	53,6	109	82,3
		95	78,2	118,8	99
491		96,7	95,6	93,1	105,9
		108,6	110,1	104,9	111,8
		109,8	107,7	112,6	119,2
		102,7	101	105,5	105,3

Pre jednoduchšie hodnotenie a porovnávanie boli hodnoty spriemerované a uvedené v tabuľke 3.9 spolu s rozptylom. Následne pre porovnávanie zobrazené v grafe 3.11.

Tab. 3.9 Priemerné hodnoty skúšky rázom v ohybe a smerodajné odchýlky (σ)

Číslo tavby	Druh ochladzovania	Nárazová práca [J]							
		Vzduch		Ventilátor		Vodná hmla		Voda	
490		102,5	$\sigma=9,7$	99,4	$\sigma=15,0$	113,3	$\sigma=3,6$	99,5	$\sigma=10,7$
491		104,4	$\sigma=5,2$	103,6	$\sigma=5,7$	104,0	$\sigma=7,0$	110,6	$\sigma=5,6$

Hodnota nárazovej práce 53,6 J pre tavbu 490 a ochladzovanie na vzduchu je výrazne nižšia ako ostatné hodnoty nárazovej práce. Výsledok tejto skúšky bol vyradený a nebol zahrnutý do stanovenia priemernej hodnoty nárazovej práce pre danú sadu vzoriek. Dôvod takto nízkej hodnoty nebol predmetom ďalších skúmaní.



Graf 3.11 Priemerné hodnoty skúšky rázom v ohybe a smerodajné odchýlky

Získané hodnoty sú rôznorodé a nevykazujú žiadnu závislosť na druhu ochladzovania. V troch zo štyroch druhov ochladzovania mali vzorky s obsahom niklu 5,00% vyššie hodnoty nárazovej práce. Tieto rozdiely sú ale zanedbateľné, keďže takmer dvojnásobne prekonávajú minimálne požiadavky normy, čo je 50 J.

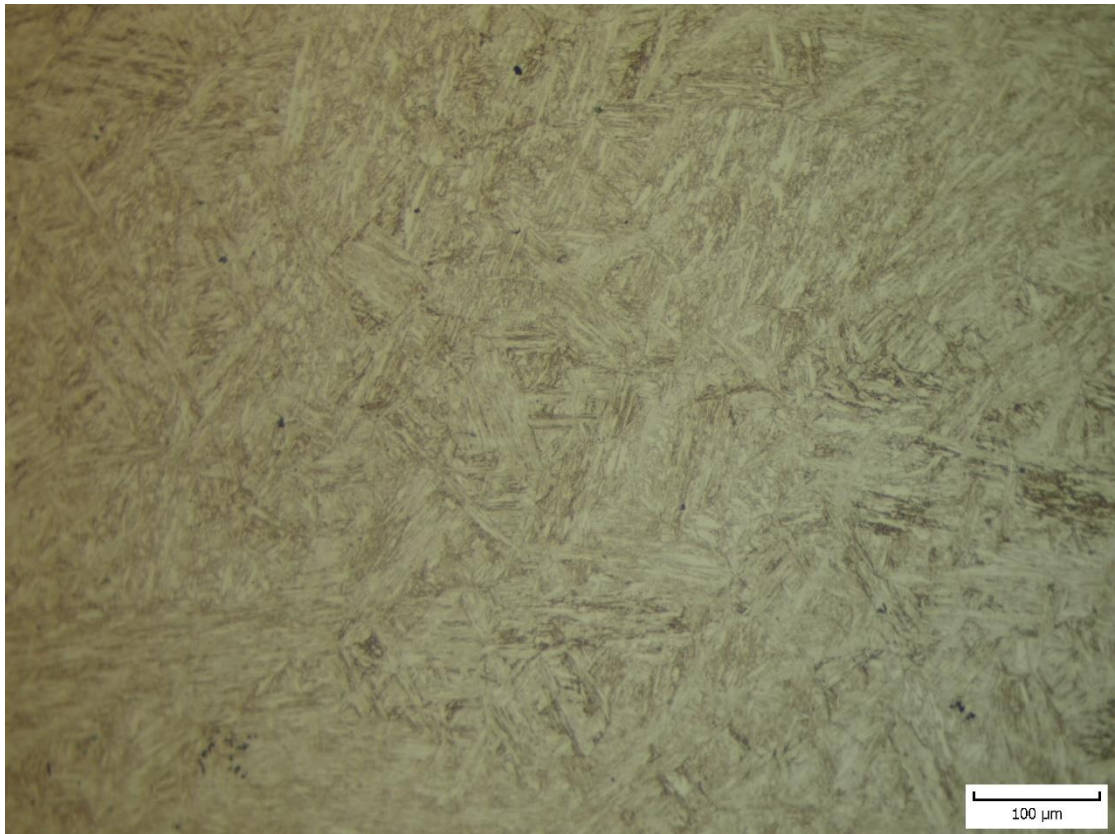
Smerodajné odchýlky poukazujú na to, ako sú jednotlivé hodnoty nárazovej práce pre jedno chemické zloženie a druh ochladzovania vzdialené od seba, zatiaľ čo u vzoriek s obsahom niklu 5,00% sú to konštantné hodnoty. Vzorky obsahujúce 3,59% niklu sa nachádzajú vo väčších rozpätiach, okrem ochladzovania vodnou hmlou.

3.4.4 Hodnotenie metalografických výbrusov

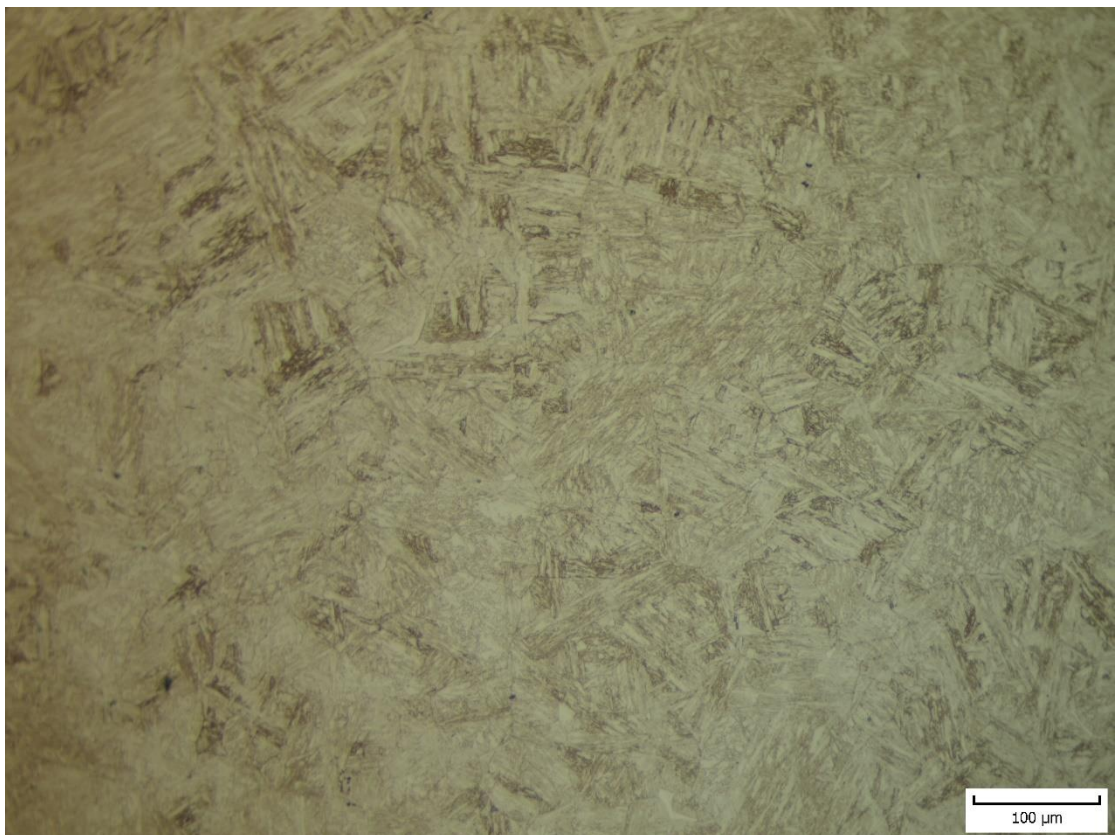
Tak ako bolo uvedené vyššie, zo závitových hláv pre skúšky jednoosým ťahom boli vytvorené metalografické výbrusy. Rezanie závitových hláv prebiehalo na píle Struers Labotom 3. Vzorky boli lisované do epoxidovej hmoty na prístroji ECOPRESS 100 od firmy Metkon.

Zariadenie použité na brúsenie a leštenie vzoriek bolo Struers LaboPol-5. s automatickým dávkovaním leštiacich emulzií LaboDoser. Najprv boli vzorky brúsené kotúčmi zo zrnitosťou 120, 220, 800 a 1200, ktoré boli obmývané vodou. Následne prebehlo leštenie na kotúčoch s drsnosťou 9, 3 a 1 μm za použitia diamantových leštiacich suspenzií.

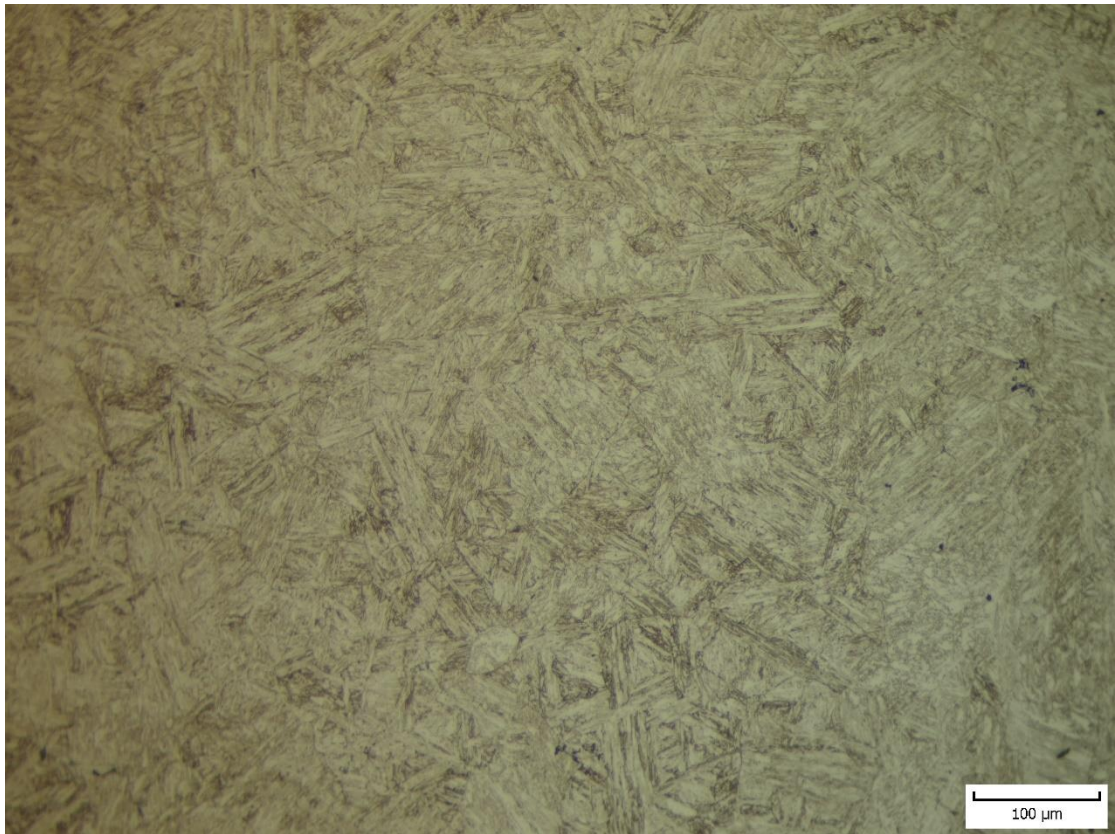
Po vyleštení boli vzorky leptané leptadlom Vilella. Snímky boli vyhotovené na stereoskopickom mikroskope s fotoaparátom pri zväčšení 100x a 200x. Obrázky 3.11 až 3.18 zobrazujú naleptanú mikroštruktúru pri zväčšení 200x, pre všetky druhy ochladzovania a obe obsahy niklu. Snímky o zväčšení 100x sú uvedené v prílohe.



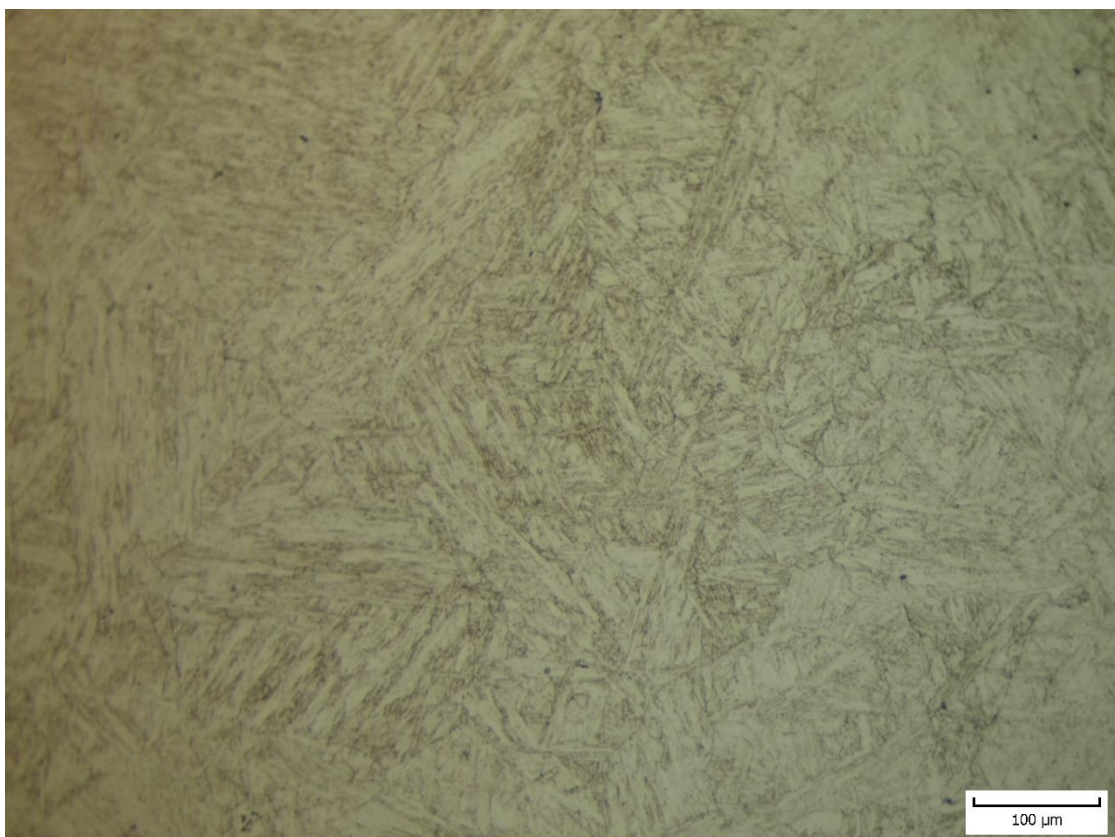
Obr. 3.11 Vzduch 3,59% Ni



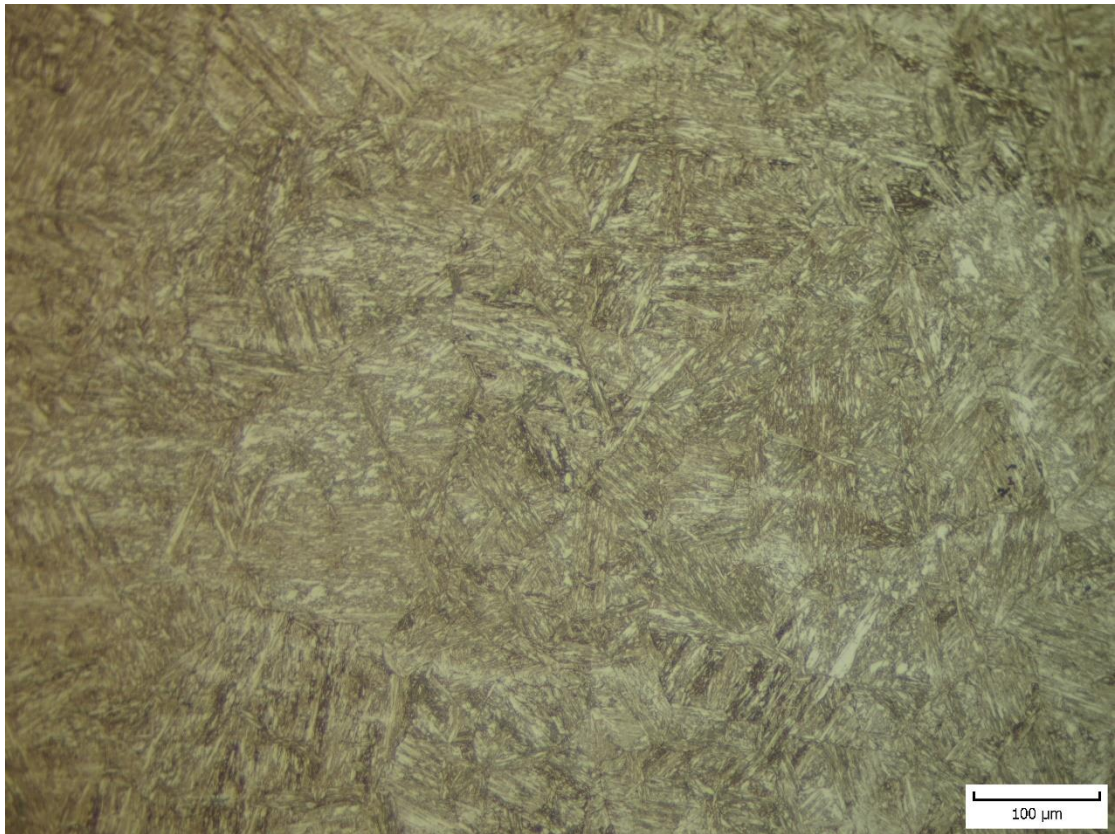
Obr. 3.12 Vietor 3,59% Ni



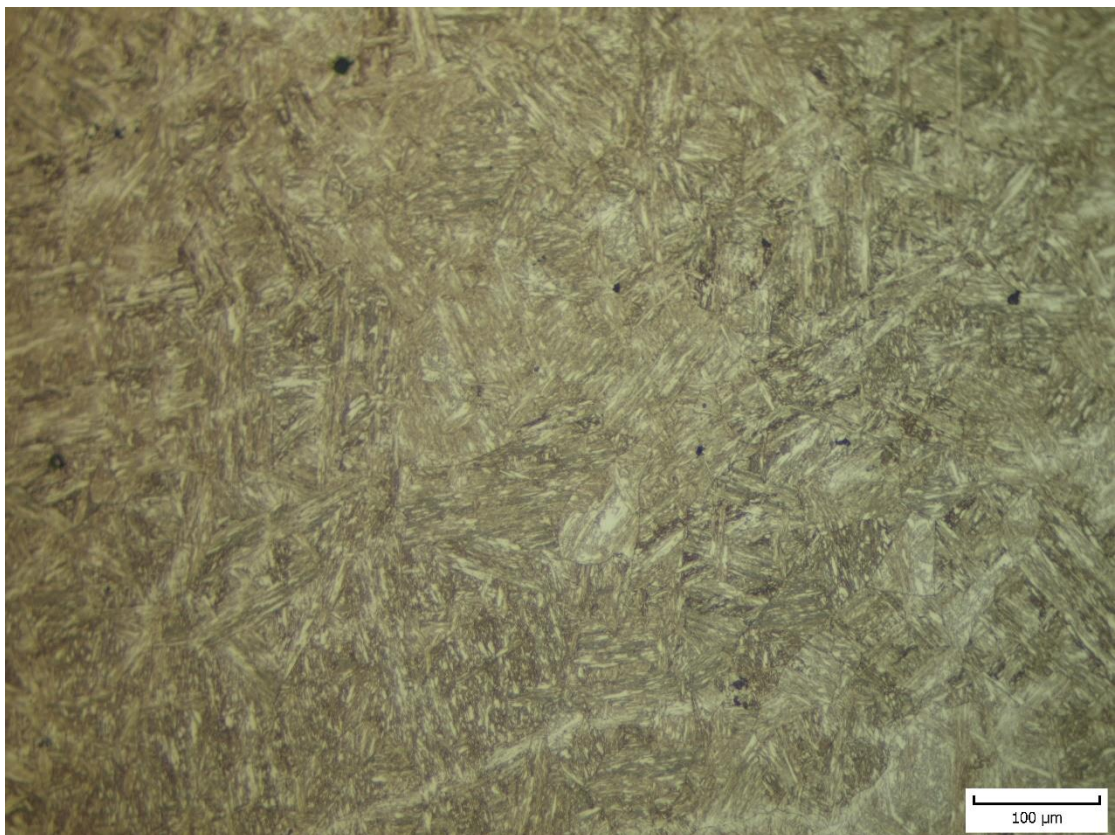
Obr. 3.13 Vodná hmla 3,59% Ni



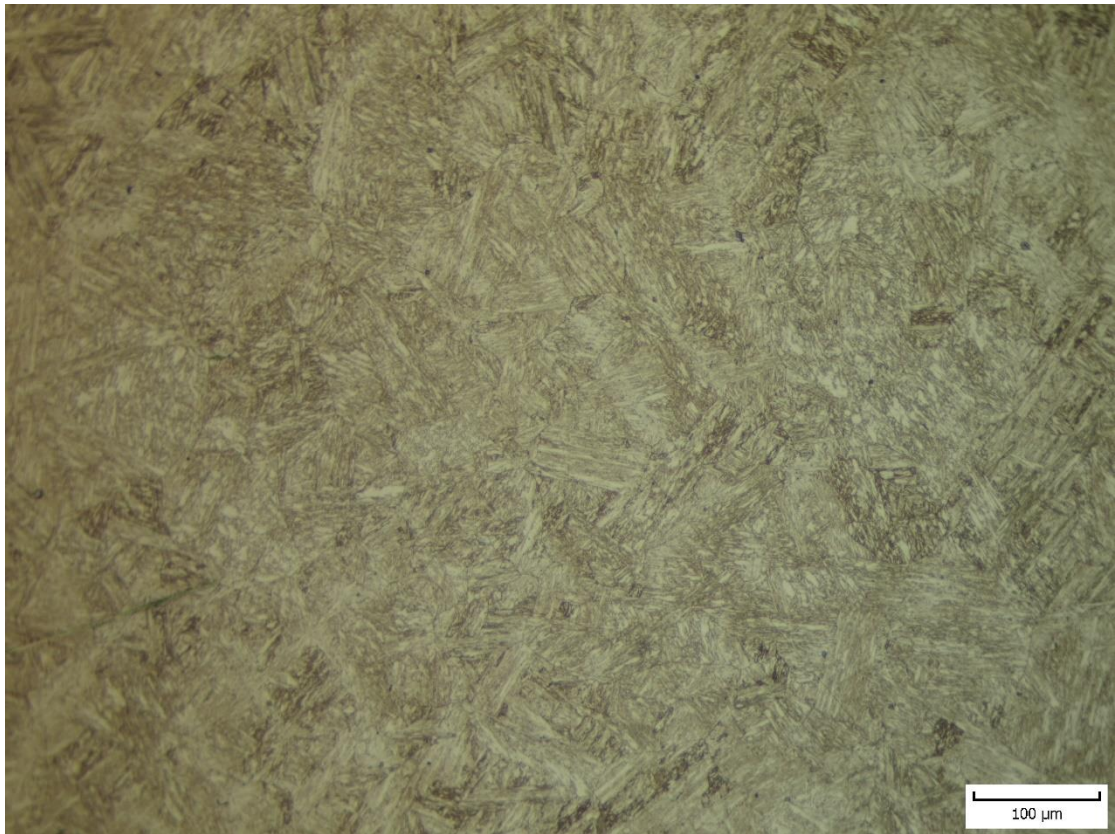
Obr. 3.14 Voda 3,59% Ni



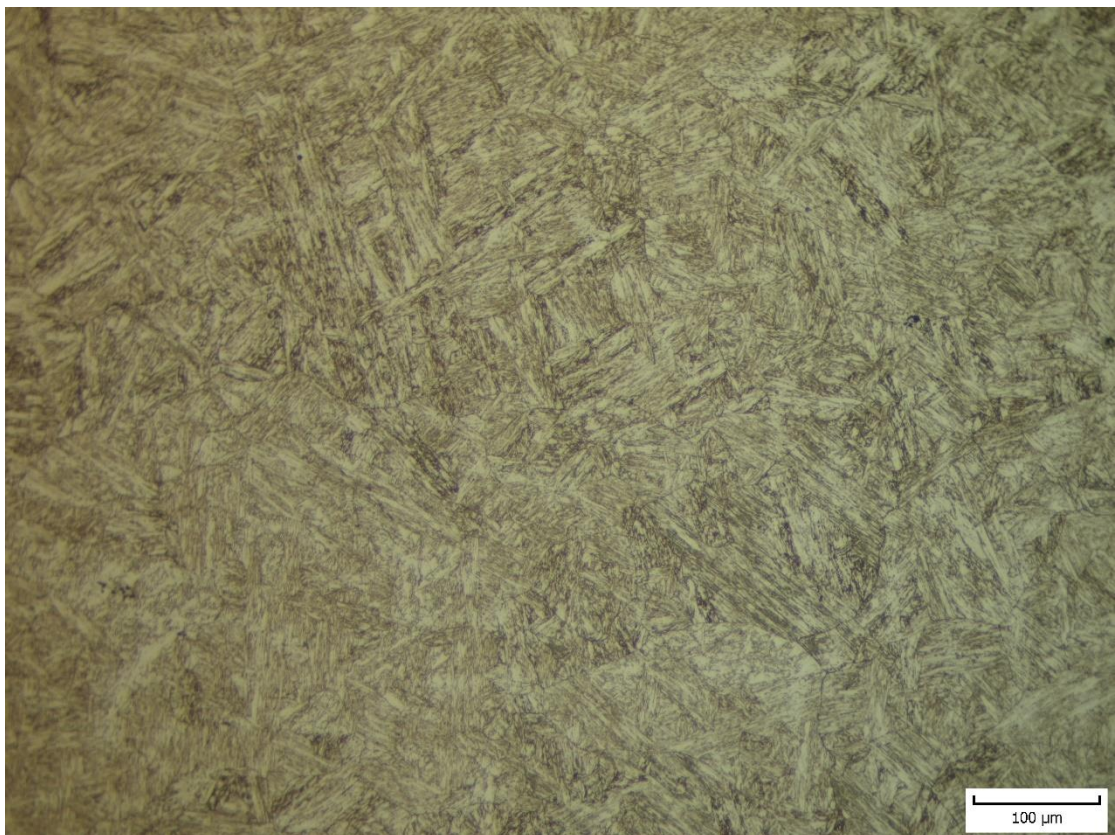
Obr. 3.15 Vzduch 5,00% Ni



Obr. 3.16 Vietor 5,00% Ni



Obr. 3.17 Vodná hmľa 5,00% Ni



Obr. 3.18 Voda 5,00% Ni

U vzoriek s obsahom niklu 3,59% čo je spodná hranica obsahu niklu podľa normy, môžeme pozorovať hrubšie martenzitické ihlice. Rozdielny druh ochladzovania nemal významný vplyv na veľkosť martenzitu. Taktiež je pozorovaný vyšší obsah zostatkového austenitu vo vzorkách s vyšším obsahom niklu, tak ako bolo preukázané pomocou difraktometra. Na výbrusoch sú pozorovateľné hranice zŕn, na ktorých je možné vidieť drobné vady, typu vtrúseniny a dutiny.

4 Záver

Cieľom diplomovej práce bolo posúdenie vplyvu tepelného spracovania na vlastnosti a štruktúru martenzitickej korózií vzdornej ocele GX4CrNi13-4. Posúdiť vplyv teploty popúšťania na štruktúru ocele, hodnoty nárazovej práce a pevnosť v ťahu. Ďalej posúdiť vplyv obsahu niklu na zmenu štruktúry a mechanických vlastností pri danom tepelnom spracovaní.

Teoretická časť sa v úvode zaoberá koróziou, jej mechanizmami a druhmi napadnutia. Tiež sa zaoberá ochranou proti týmto napadnutiam. V druhej časti sa venuje konkrétne korózií odolným oceliam, s dôrazom na martenzitické ocele. Ich prednosťami sú vysoké mechanické vlastnosti, vďaka ktorým dochádza k úsporám materiálu. Taktiež majú výborné korózne odolnosti, ktoré umožňujú používanie týchto materiálov v silno agresívnych prostrediach.

Praktická časť spočíva z dvoch tavieb materiálu GX4CrNi13-4, v ktorých bol obsah niklu upravený na dolnú a hornú hranicu podľa normy ČSN EN 10283, to bolo 3,59%, respektíve 5,00% Ni. Tieto tavby prešli žíhaním na mätko, tepelným spracovaním so štyrmi druhmi ochladzovania na vzduchu, vetrom o sile 4 m/s, vodnou hmlou a ponorením do vody. Po týchto tepelných spracovaniach nasledovalo popúšťanie na teplote 620°C.

Po príprave vzoriek bolo hodnotenie mechanických vlastností. Rýchlosť ochladzovania nemala vplyv na medzu pevnosti, ťažnosť ani medzu sklzu u vzoriek obsahujúcich 5,00% Ni, medza sklzu sa zvyšovala u vzoriek 3,59% Ni s narastajúcou rýchlosťou ochladzovania. Rozdielny obsah niklu neovplyvnil medzu sklzu, vzorky s vyšším obsahom niklu mali priemerne 25 MPa vyššiu medzu pevnosti a o 1,5% vyššiu ťažnosť. Zostatkový austenit bol vyšší u vzoriek s niklom na hornej hranici a jeho podiel znižovala len vysoká rýchlosť ochladzovania ponorením do vody. Nezistila sa žiadna závislosť mechanických vlastností na množstve zostatkového austenitu. Hodnoty nárazovej práce nevykazovali žiadnu závislosť na rýchlosti ochladzovania ani na obsahu niklu. Metalografické snímky preukázali, že nikel má vplyv na jemnosť štruktúry, zo zvyšujúcim sa niklom sa zjemňujú martenzitické ihlice.

Výsledky práce boli súčasťou výskumného projektu TH02020445 – „*Výzkum a vývoj nové technologie výroby tvarově složitých a tenkostěnných součástí využívaných v hydroenergetice*“ prebiehajúceho v spolupráci s Vítkovice Heavy machinery a.s. a VUT v Brne. Výsledky tejto práce boli taktiež použité na spracovanie článku Influence of heat treatment on the properties of the GX4CrNi13-4 steel, pre časopis Archives of Metallurgy and Materials.

Zoznam použitých zdrojov

- [1] ŠENBERGER, J., Z. BŮŽEK, A. ZÁDĚRA, K. STRÁNSKÝ, V. KAFKA. Metalurgie oceli na odlitky. Brno: Vysoké učení technické v Brně – Nakladatelství VUTIUM, 2008, 311 s. ISBN 978-80-214-3632-9.
- [2] [TSUCHIYAMA, T.; J. TOBATA; T. TAO; N. NAKADA; S. TAKAKI: Quenching and partitioning treatment of a low-carbon martensitic stainless steel. *Material Science and Engineering, A*. 532 \(2012\) 585–592. doi: 10.1016/j.msea.2011.10.125.](#)
- [3] ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Praha: Academia, 1999. Česká matice technická (Academia). ISBN isbn80-200-0671-0.
- [4] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. A rozš. Vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3
- [5] HRSTKA, Jan; MÍŠEK, Bohumil. *Koroze a povrchová úprava kovů*. 1. vyd. Brno: VUT, 1973
- [6] Pilling-Bedworth-Verhältnis.svg. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-06-22]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pilling-Bedworth-Verh%C3%A4ltnis.svg>
- [7] ČERNÝ, Miroslav. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1984
- [8] *Bodová koroze* [online]. Praha 6 – Dejvice: VŠCHT Praha, 2014. Dostupné také z: <http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Bodov%C3%A1%20koroze.pdf?redirected>
- [9] Vytřísal J., Petrásek P., Pokorný R., Zníženie nákladov na zistenie stavu prírubových spojov - Strojárstvo / Strojírenství. *Prvý strojársky server - Strojárstvo / Strojírenství* [online]. Copyright © 2020 Strojárstvo [cit. 22.06.2020]. Dostupné z: <https://www.engineering.sk/clanky2/udrzba/4852-znizenie-nakladov-na-zistenie-stavu-prirubovych-spojov>
- [10] Hodnotenie korózneho napadnutia. In: *Katedra materiálového inžinierstva* [online]. s. 5. Dostupné z: http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2010/02/Korozne-napadnutie_teoria.pdf
- [11] ČÍHAL, V. *Mezikrystalová koroze ocelí a slitin*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury (SNTL), 1984.
- [12] Vuřcha J., Základy aktívnej protikorózneho ochrany. *Acta Montanistica Slovaca* [online]. 2004(3). DOI: 332-325. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/26403523_The_principles_of_active_antikorrosion_protection/fulltext/59827d18a6fdcc8b56f57fc8/The-principles-of-active-antikorrosion-protection.pdf
- [13] Gich, M., Roig, A Shafranovsky, E., Fe-Cr binary phase diagram adapted from Massalski see Ref. 7. | Download Scientific Diagram. *ResearchGate | Find and share research* [online]. Copyright © 2008 [cit. 22.06.2020]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Fe-Cr-binary-phase-diagram-adapted-from-Massalski-see-Ref-7_fig13_222107654

- [14] Hsieh a Weite, CHEN, Chih-Ming, ed. Precipitation of σ Phase Using General Diffusion Equation with Comparison to Vitek Diffusion Model in Dissimilar Stainless Steels. *Journal of Metallurgy*. 2012, **2012**(10.1155/2012/154617), 7. DOI: 10.1155/2012/154617.
- [15] Sourmail T., Bhadeshia H.K.D.H. Stainless Steels. *Phase Transformations & Complex Properties Research Group* [online]. 2005 [cit. 2020-06-22]. Dostupné z: https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2005/Stainless_steels/stainless.html
- [16] Bárta J., Význam dvoustupňového popouštění u martenzitických korozivzdorných ocelí určených pro prostředí obsahující H₂S. *Slévárství*. 2005, **2005**(11-12), 5.
- [17] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu. I. 2. opr. a rozš. vyd.* Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003, xii, 516 s. : il. ISBN 80-7204-283-1.
- [18] Vodárek V., *FYZIKÁLNÍ METALURGIE MODIFIKOVANÝCH (9-12)%Cr OCELÍ*. OSTRAVA, 2003. VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA.
- [19] Celada-Casero C., Huang B.M., Yang J.-R., D., Microstructural mechanisms controlling the mechanical behaviour of ultrafine grained martensite/austenite microstructures in a metastable stainless steel - ScienceDirect. *ScienceDirect.com / Science, health and medical journals, full text articles and books*. [online]. Copyright © 2019 The Authors. Published by Elsevier Ltd. [cit. 22.06.2020]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127519303600>
- [20] Kobasko N.I., Aronov M.A., Powell J.A., Vanas J.K., Martensite start temperature M_S and martensite finish temperature M_F... | Download Scientific Diagram. *ResearchGate / Find and share research* [online]. Copyright © 2008 [cit. 22.06.2020]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Martensite-start-temperature-M-S-and-martensite-finish-temperature-M-F-versus-carbon_fig1_286930583
- [21] BOHEMEN, S.M.C. Bainite and martensite start temperature calculated with exponential carbon dependence. *Materials Science and Technology* [online]. 2013, 12.11.2013, **2012**(28), 6 [cit. 2020-06-23]. DOI: 10.1179. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743284711Y.0000000097?needAccess=true&instName=Brno+University+of+Technology&>
- [22] SINOXX 4313. *Steel Selector* [online]. SIJ Metal Ravne d.o.o. All Rights Reserved., 2020 [cit. 2020-06-22]. Dostupné z: <https://steelselector.sij.si/steels/PK340.html>
- [23] *histproject.no / Connecting technology and people* [online]. Copyright ©w [cit. 20.05.2020]. Dostupné z: http://histproject.no/sites/histproject.no/files/2_05_Zliatiny_%C5%BEelezo_uhl%C3%ADk.pdf
- [24] PLUHAŘ, Jaroslav. *Nauka o materiálech*. Praha: SNTL, 1989, 549 stran
- [25] Pickering, F.B.: „Historical development and microstructure of high chromium ferritic steels“, Proc. Microstructural stability of creep resistant alloys for high temperature applications, A.Strang et al. Eds., IOM, London 1997, 1.

- [26] Y.Y. Song, X.Y. Li, L.J. Rong, D.H. Ping, F.X. Yin, Y.Y. Li. Formation of the reversed austenite during intercritical tempering in a Fe–13%Cr–4%Ni–Mo martensitic stainless steel. *Materials Letters* [online]. Elsevier, 2010, 15.7.2010, **13**(64), 6 [cit. 2020-06-22]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X10002223?via%3Dihub>
- [27] Hede, A. – Aronsson, B.: „Microstructure and creep properties of some 12%chromium martensitic steels“, JISI, 1969, 1241.
- [28] Pilhagen J. *A Literature Review of the Stainless Steel 21-6-9 and its Potential for Sandwich Nozzles* [online]. 2007. ISSN 1402 - 1617. Dostupné také z: https://www.researchgate.net/publication/237660542_A_Literature_Review_of_the_Stainless_Steel_21-6-9_and_its_Potential_for_Sandwich_Nozzles#pf6
- [29] Brenner O., Korozivzdorné oceli jako konstrukční materiály. *Automatizace* [online]. 2003, **2003**(4), 6. DOI: 030417. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/korozivzdorne-oceli-jako-konstrukcni-materialy.html>
- [30] Grounes M and Rao S. New Alloy Steels for Nuclear Reactor Pressure Vessels and Vessel Internals. *Trans. ASM*. 1969;62:902–914.
- [31] Dulava M., Vznik intermetalických fází při výrobě odlitků z korozivzdorných ocelí. *Slévárenství*. 2014, **2014**(9-10), 5.
- [32] Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L., Recent developments in stainless steels - ScienceDirect. *ScienceDirect.com / Science, health and medical journals, full text articles and books*. [online]. Copyright © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved. [cit. 22.06.2020]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X09000461>
- [33] Šenberger J., Zádera A., Výroba legovaných ocelí. *UST* [online]. Dostupné z: http://ust.fme.vutbr.cz/slevarenstvi/opory/2_10_2.html
- [34] IŽDINSKÁ Z. Statická skúška ťahom. *Mat Net* [online]. *Mat Net*, 2006, 2006 [cit. 2020-05-28]. Dostupné z: <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=526>

Zoznam obrázkov

Obr. 1.1 Oxidačná vrstva [6]	11
Obr. 1.2 Mechanizmus bodovej korózie [8]	13
Obr. 1.3 Prírubový spoj a miesto možného vzniku štrbinovej korózie [9]	13
Obr. 1.4 Medzi kryštálová korózia [7]	14
Obr. 1.5 Selektívna korózia [10]	14
Obr. 1.6 Závislosť prúdovej hustoty na potenciáli [12]	15
Obr. 2.1 Rovnovážny diagram Fe-Cr [13]	17
Obr. 2.2 Rez ternárnym rovnovážnym diagramom Fe-Cr-Ni [14]	18
Obr. 2.3 Schafflerov štruktúrny diagram Cr-Ni [28]	19
Obr. 2.4 Priebeh teplôt tepelného spracovania martenzitickej ocele [2]	21
Obr. 2.5 Doskový martenzit [18]	23
Obr. 2.6 Závislosť M_s a M_f na obsahu uhlíka [20]	23
Obr. 2.7 Závislosť teploty M_s na obsahu uhlíka [21]	24
Obr. 2.8 ARA diagram pre oceľ (schéma) [23]	25
Obr. 2.9 Diagram precipitácie minoritných fáz v martenzitických oceliach behom popúšťania, podľa [27]	26
Obr. 2.10 ARA diagram ocele 1.4313 [22]	28
Obr. 3.1 Modelové teleso Y bloku	32
Obr. 3.2 Rozmery Y bloku	33
Obr. 3.3 Indukčná vákuová pec CONSARC	34
Obr. 3.4 Vyznačené chemické zloženie taviieb 490 a 491 v Schaefflerovom diagrame	35
Obr. 3.5 Rozrezový plán Y blokov	36
Obr. 3.6 Vzorka s uložením pre termočlánok	36
Obr. 3.7 Fotka pracoviska tepelného spracovania	37
Obr. 3.8 Chladenie ventilátorom a striekanie vody do prúdu vzduchu	40
Obr. 3.9 Skúšobná tyč pre ťahovú skúšku	44
Obr. 3.10 Skúšobné teleso pre skúšku rázom v ohybe	47
Obr. 3.11 Vzduch 3,59% Ni	50
Obr. 3.12 Vietor 3,59% Ni	50

Obr. 3.13 Vodná hmla 3,59% Ni	51
Obr. 3.14 Voda 3,59% Ni	51
Obr. 3.15 Vzduch 5,00% Ni	52
Obr. 3.16 Vietor 5,00% Ni	52
Obr. 3.17 Vodná hmla 5,00% Ni	53
Obr. 3.18 Voda 5,00% Ni	53

Zoznam tabuliek

Tab. 2.1 Chemické zloženie vybraných martenzitických korózií vzdorných ocelí [1]	20
Tab. 2.2 Hodnoty mechanických vlastností a používané tepelné spracovanie martenzitických korózií vzdorných ocelí podľa normy ČSN EN 10283 [1]	22
Tab. 2.3 Chemické zloženie vybraných korózií vzdorných feritických ocelí [4]	29
Tab. 2.4 Chemické zloženie austenitických korózií odolných ocelí [1]	30
Tab. 3.1 Zloženie vsádzky pre tavby 490 a 491	33
Tab. 3.2 Výsledné chemické zloženie taviieb	34
Tab. 3.3 Počet a rozdelenie vzoriek pre tepelné spracovanie	38
Tab. 3.4 Tabuľka vypočítaných teplôt M_s pre tavby 490 a 491	38
Tab. 3.5 Priemerné rýchlosti ochladzovania a doba ochladzovania v intervale teplôt 400 až 100°C	42
Tab. 3.6 Namerané hodnoty skúšky jednoosým ťahom.	44
Tab. 3.7 Množstvo zostatkového austenitu	46
Tab. 3.8 Hodnoty skúšky rázom v ohybe	48
Tab. 3.9 Priemerné hodnoty skúšky rázom v ohybe a smerodajné odchýlky (σ)	48

Zoznam grafov

Graf 3.1 Graf znázorňujúci tepelný priebeh ohrevu a chladenia na vzduchu	38
Graf 3.2 Graf znázorňujúci tepelný priebeh ohrevu a chladenia vetrom	39
Graf 3.3 Graf znázorňujúci tepelný priebeh ohrevu a chladenia vetrom s kropením vodou	40
Graf 3.4 Graf znázorňujúci tepelný priebeh ohrevu a chladenia ponorením do vody	41
Obr. 3.5 Porovnanie rýchlostí ochladzovania	42
Graf 3.6 Popúšťanie	43
Graf 3.7 Závislosť $R_{p_{0,2}}$ na druhu ochladzovania a obsahu Ni	45
Graf 3.8 Závislosť R_m na druhu ochladzovania a obsahu Ni	45
Graf 3.9 Závislosť ťažnosti na druhu ochladzovania a obsahu Ni	46
Graf 3.10 Závislosť podielu zostatkového austenitu na druhu ochladzovania a obsahu Ni	47
Graf 3.11 Priemerné hodnoty skúšky rázom v ohybe a smerodajné odchýlky	49

Zoznam príloh

Príloha 1	Vzduch 3,59% Ni
Príloha 2	Vietor 3,59% NI
Príloha 3	Vodná hmla 3,59% Ni
Príloha 4	Voda 3,59% Ni
Príloha 5	Vzduch 5,00% Ni
Príloha 6	Vietor 5,00% Ni
Príloha 7	Vodná hmla 5,00% Ni
Príloha 8	Voda 5,00% Ni