



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

**PRECIPITACE INTERMETALICKÝCH FÁZÍ V
DUPLEXNÍCH AUSTENITICKO-FERITICKÝCH
OCELÍCH**

PRECIPITATION OF INTERMETALLIC PHASES IN AUSTENITIC-FERRITIC DUPLEX STEELS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Martin Myška

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.

BRNO 2023

Abstrakt

Tato dizertační práce řeší problematiku precipitace intermetalických fází v lité duplexní korozivzdorné oceli dle normy ASTM A890 Gr4A. Cílem práce bylo stanovit množství vyloučených intermetalických fází v závislosti na teplotě a době výdrže při izotermickém žíhání a za anizotermických podmínek během chladnutí materiálu v intervalu teplot 1000 až 600 °C. Dílčím cílem práce bylo stanovit souvislosti mezi množstvím vyloučených intermetalických fází a mechanickými vlastnostmi lité oceli ASTM A890 Gr4A. V rámci práce byl ověřen popis a predikce kinetiky precipitace intermetalických fází pomocí Johnson-Mehl-Avramiho vztahu. Byla stanovena souvislost mezi množstvím vyloučených intermetalických fází a charakterem porušování materiálu pomocí fraktografického hodnocení. Byla stanovena kritická rychlost ochlazování odlitku pro zajištění minimální houževnatosti oceli, která je žádoucí pro snížení rizika vzniku trhlin při chladnutí odlitků z duplexních korozivzdorných ocelí.

Klíčová slova

Litá duplexní korozivzdorná ocel, intermetalické fáze, sigma fáze, chi fáze

Abstract

This PhD thesis addresses the issue of precipitation of intermetallic phases in cast duplex stainless steel according to the ASTM A890 Gr4A standard. The aim of the thesis was to determine the amount of precipitated intermetallic phases depending on the temperature and holding time during isothermal annealing and under anisothermal conditions during cooling of the material in the temperature range from 1000 to 600 °C. The partial aim of the work was to determine the relationship between the amount of precipitated intermetallic phases and the mechanical properties of cast steel ASTM A890 Gr4A. As part of the work, the description and prediction of the kinetics of precipitation of intermetallic phases using the Johnson-Mehl-Avrami equation were verified. The relationship between the amount of precipitated intermetallic phases and the failure character of the material was determined by fractographic evaluation. The critical cooling rate of the casting was determined to ensure the minimum toughness of the steel that is desirable to reduce the risk of cracking during cooling of duplex stainless steel castings.

Keywords

Cast duplex stainless steel, intermetallic phases, sigma phase, chi phase

Bibliografická citace

MYŠKA, Martin. *Precipitace intermetalických fází v duplexních austeniticko-feritických ocelích*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/146648>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Antonín Záděra.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem dizertační práci na téma *Precipitace intermetalických fází v duplexních austeniticko-feritických ocelích* vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

24.04.2023

Datum

Ing. Martin Myška

Poděkování

Děkuji tímto především svému vedoucímu doc. Ing. Antonínu Záděrovi, Ph.D. za vedení, cenné připomínky, rady a také za trpělivost při vypracování této dizertační práce. Svými radami či pomocí při experimentech přispěli také Ing. Vítězslav Pernica, Ph.D., Ing. Václav Kaňa, Ph.D., Ing. Vladimír Krutiš, Ph.D. a Ing. Petr Bořil.

OBSAH

1	ÚVOD A MOTIVACE PRÁCE	8
1.1	Motivace práce	8
1.2	Duplexní austeniticko-feritické oceli.....	12
1.3	Rozbor současného poznání	14
2	CÍLE PRÁCE A POUŽITÉ METODY.....	17
3	TEORIE FÁZOVÝCH PŘEMĚN	18
3.1	Základní rovnice nukleace	19
3.1.1	Heterogenní nukleace v tuhých látkách.....	20
3.1.2	Mezifázové rozhraní v pevné látce	22
3.1.3	Nukleační rychlost	24
3.1.4	Růst precipitátů	24
3.1.5	Hrubnutí precipitátů	25
3.1.6	Precipitační sekvence	26
3.1.7	Kinetika difúzních přeměn	26
3.2	Výpočet a predikce fázové rovnováhy	28
3.2.1	Experimentální teoretické výpočty.....	30
4	PRVNÍ EXPERIMENTÁLNÍ ETAPA: ANALÝZA PRECIPITÁTŮ INTERMETALICKÝCH FÁZÍ	31
4.1	Příprava materiálu pro experimenty.....	33
4.1.1	Leptání	35
4.2	Chi (χ) fáze	36
4.2.1	Zhodnocení výsledků analýz χ fáze v první etapě.....	36
4.3	Sigma (σ) fáze	41
4.3.1	Zhodnocení výsledků analýz σ fáze v první etapě	42
4.4	Lavesova fáze	46
4.4.1	Zhodnocení výsledků Lavesovy fáze v první etapě.....	46
4.5	Sekundární austenit γ_2	47

4.5.1	Zhodnocení výsledků analýz sekundárního austenitu γ_2 v první etapě.....	48
4.6	Karbidy a nitridy chromu	51
4.6.1	Zhodnocení výsledků analýz karbidů a nitridů v první etapě	52
5	DRUHÁ EXPERIMENTÁLNÍ ETAPA: OBRAZOVÁ ANALÝZA A KONSTRUKCE TTT DIAGRAMU	53
5.1	Obrazová analýza.....	53
5.1.1	Obrazová analýza snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu	53
5.1.2	Obrazová analýza snímků ze světelného mikroskopu.....	55
5.1.3	Obrazová analýza vylučování χ fáze.....	57
5.2	Konstrukce TTT diagramu	62
5.3	Johnson-Mehl-Avramiho vztah pro popis transformace σ fáze.....	63
5.4	Porovnání výsledků z izotermického zpracování s publikacemi	67
6	TŘETÍ EXPERIMENTÁLNÍ ETAPA: OVĚŘENÍ VLIVU OCHLAZOVÁNÍ NA PRECIPITACI INTERMETALICKÝCH FÁZÍ	70
6.1	Mechanické vlastnosti.....	73
6.2	Hodnocení obsahu intermetalických fází	77
6.2.1	Porovnání výsledků s publikacemi	80
6.3	Fraktografický rozbor lomových ploch	81
7	ZÁVĚRY.....	87
8	BIBLIOGRAFIE	90
9	VLASTNÍ PUBLIKAČNÍ ČINNOST.....	100

1 ÚVOD A MOTIVACE PRÁCE

Výzkumu duplexních austeniticko-feritických korozivzdorných ocelí je v odborné a vědecké literatuře věnována značná pozornost a tyto materiály nacházejí široké uplatnění v řadě oblastí průmyslu, zejména chemickém průmyslu, energetice nebo pro součásti pracující v kontaktu s mořskou a brakickou vodou [1]. Z hlediska zaměření výzkumu a vývoje duplexních austeniticko-feritických ocelí a vlivu intermetalických fází lze hlavní směry výzkumu a publikovaných výsledků spatřovat v oblasti jejich struktury a mikrostruktury [2], chování a vlastností těchto ocelí [3] až po oblast jejich svařování [4; 5; 6; 7]. Základní kovová hmota (austenit a ferit) a její vlastnosti jsou zásadně ovlivňovány i precipitací karbidů a intermetalických fází. Výskyt těchto fází silně ovlivňuje nejen jejich mechanické vlastnosti (houževnatost a plasticitu), ale i technologické vlastnosti materiálu a užité vlastnosti odlitku.

1.1 Motivace práce

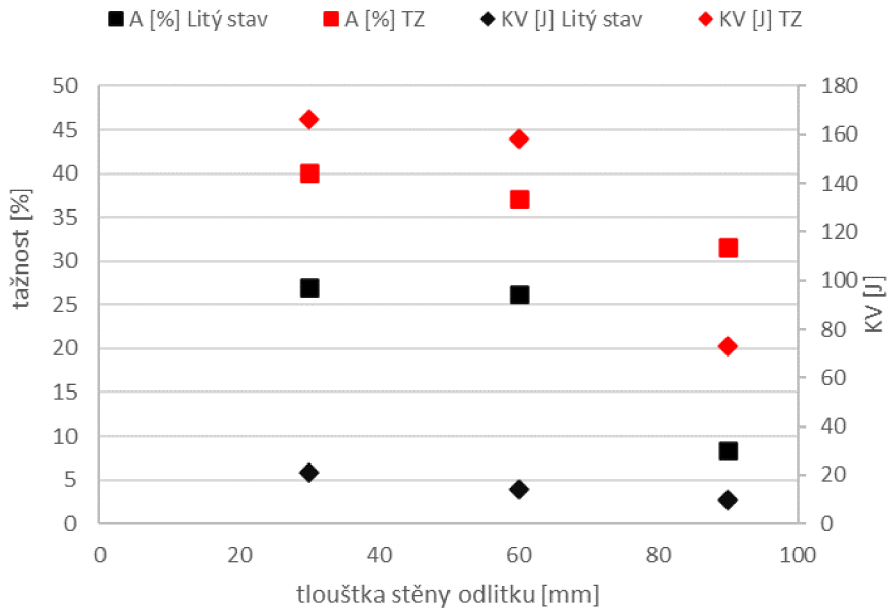
Výroba odlitků z vysokolegovaných materiálů, mezi které patří též duplexní austeniticko-feritické korozivzdorné oceli, je pro slévárny oceli velice atraktivní zejména z hlediska vyšší přidané hodnoty odlitků. Jedná se současně o materiály s vyššími výrobními náklady. Tyto náklady jsou ovlivněny množstvím a cenou legujících přísad jako jsou chrom, nikl nebo molybden. Neméně důležitou otázkou pro slévárenský průmysl je také skutečnost, že tyto materiály nacházejí uplatnění v náročných aplikacích a segmentech průmyslu, které jsou perspektivní a rentabilní z hlediska rozvoje těchto sléváren. Výrobou odlitků z austeniticko-feritických korozivzdorných ocelí se zabývá pouze menší podíl sléváren oceli, a to převážně těch, které se zaměřují na drobné a relativně tenkostěnné odlitky. V segmentu těžších odlitků (nad cca 2 tuny) se v Evropě nachází pouze několik sléváren (LUCCHINI Italy [8], FONDINOX Italy [9], MANOIR INDUSTRIES France [10] a THYSSENKRUPP Germany [11], které mají odlitky z těchto materiálů ve výrobním programu. V rámci České republiky je jediným výrobcem těžkých odlitků z těchto slitin společnost ŽĐAS a.s., která se vývojem technologie pro tyto odlitky zabývala v letech 2017 až 2020 společně s VUT v Brně v rámci výzkumného projektu TH02020076.

Z výše uvedeného popisu je zřejmé, že se jedná o perspektivní materiály s vynikajícími korozními vlastnostmi, vysokou odolností vůči bodové a důlkové korozi v prostředí mořské vody a současně jsou to materiály s významně vyššími mechanickými vlastnostmi, než jsou např. korozivzdorné austenitické oceli. Těchto výborných užitečných vlastností duplexních ocelí se dlouhodobě využívá pro odlitky např.

v oblasti těžby a zpracování ropy na moři [12]. Zajímavou aplikací tvářených duplexních materiálů jsou např. konstrukce mostů v korozně agresivních prostředích [13].

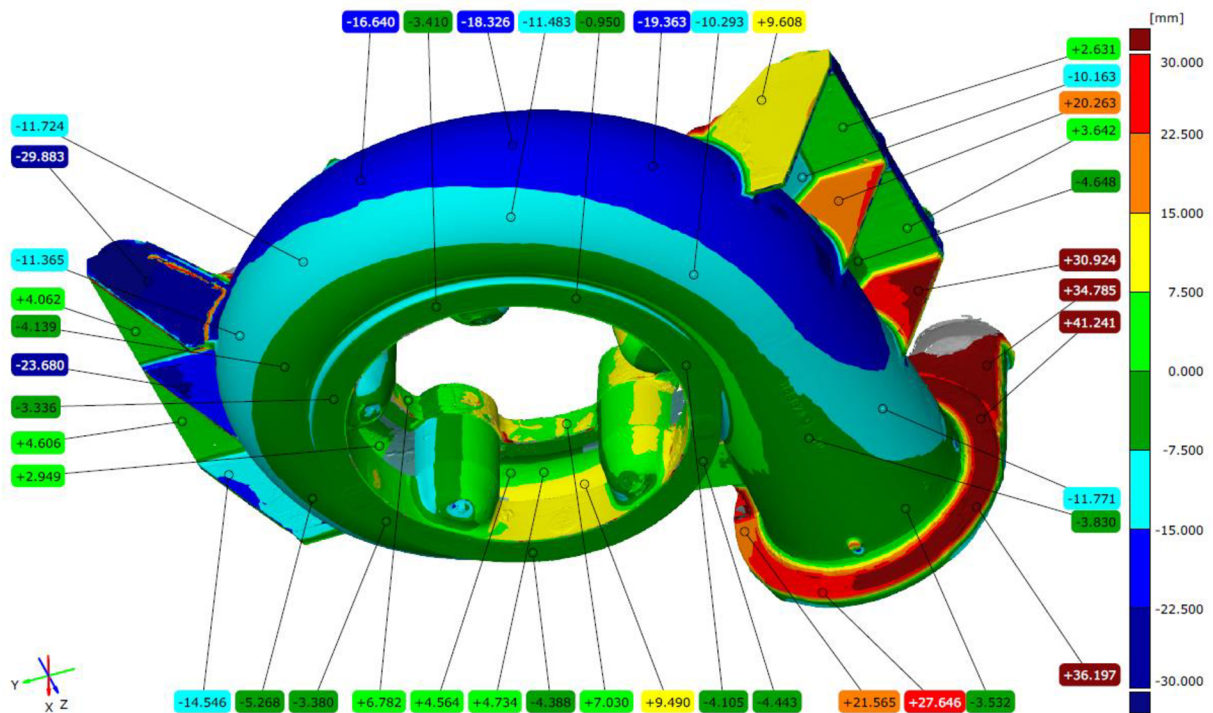
Výroba odlitků je vždy spojena s jistou mírou výrobní nejistoty a podílem neshodné výroby, která souvisí se složitostí a komplexností slévárenské technologie. Do návrhu, řízení i použití vlastní slévárenské technologie vstupuje celá řada na sebe navazujících procesů, které jsou obecně společné pro všechny odlitky ze slitin železa odlévaných do pískových forem. Jedná se o procesy tavení a metalurgického zpracování roztavených kovů a slitin, řízení podmínek proudění taveniny v dutině formy během odlévání, ovlivňování a řízení přestupu tepla v soustavě odlitek-forma, až po řízení fáze tuhnutí a chladnutí odlitku. Do slévárenské technologie pak vstupují i následné operace jako jsou např. apretace odlitků, defektoskopie nebo opravné svařování. Výroba odlitků z duplexních austeniticko-feritických ocelí má kromě běžných výrobních podmínek a komplikací i svá specifika a omezení.

Při pomalém chladnutí ocelových odlitků v pískových formách dochází ke vzniku lící struktury základní kovové hmoty, která bývá často hrubozrnná, nerovnoměrná v různých tloušťkách stěn odlitku a má zpravidla nižší mechanické i plastické vlastnosti. Během chladnutí odlitků současně dochází při brzděném smršťování ke vzniku vnitřní napjatosti. To může vést ve spojení s nižší tažností a houževnatostí odlitku ke vzniku porušení souvislosti, tj. ke vzniku trhlin v odlitku. V případě chladnutí odlitků z austeniticko-feritických korozivzdorných ocelí ve formách dochází navíc k precipitaci intermetalických fází, které silně snižují houževnatost a tažnost odlitku. Pokles tažnosti i houževnatosti u oceli A890 GR4A v odlitcích zkušebních klínů tloušťky 30, 60 a 90 mm je uveden na **obr. 1.1**. Tento graf byl získán v průběhu řešení výzkumného úkolu TH02020076 [14] pro stejnou jakost oceli, jaká byla zvolena i pro výzkum v rámci této dizertační práce.



Obr. 1.1 Vliv tloušťky stěny na tažnost a nárazovou práci oceli A890 GR4A v litém stavu a po rozpouštěcím žihání [14].

Výsledky tohoto výzkumu ukázaly, že s rostoucí tloušťkou stěny odlitku v litém stavu i po tepelném zpracování (rozpouštěcí žihání) dochází k poklesu jak tažnosti, tak zejména houževnatosti vyjádřené hodnotou nárazové práce (**obr. 1.1**). Z výsledků je dále patrné, že po tepelném zpracování se hodnota nárazové práce pohybuje v rozmezí 73 až 166 J. V litém stavu se hodnota nárazové práce pohybuje v rozmezí pouze 10 až 21 J. Takto zkrhlostný materiál by měl během chladnutí odlitku odolávat zbytkové napjatosti způsobené jak tepelným pnutím v důsledku heterogenního teplotního pole v odlitku, tak i brzděnému smrštění v důsledku odporu formy proti smršťování odlitku. Napjatost způsobenou teplotními rozdíly v místech odlitků s rozdílnou tloušťkou stěny je možné řešit optimalizací teplotního pole odlitku a formy pomocí numerické simulace. Druhou příčinou napjatosti, tj. brzděného smrštění odlitku lze řešit zejména technologicky konstrukcí a tuhostí formy. Příklad změny rozměrů finálního odlitku vůči původnímu 3D modelu v důsledku napjatosti a brzděného smršťování u odlitku z duplexní oceli odlitku spirálové skříně je uveden na **obr. 1.2**. U duplexních ocelí je nutné řešit i změnu plasticity materiálu odlitku v důsledku precipitace intermetalických fází během chladnutí, která doposud nebyla v odborné literatuře popsána.



Obr. 1.2 Změna rozměrů odlitku vůči 3D modelu v důsledku napjatosti a brzděného smršťování u odlitku spirálové skříně z materiálu A890 GR4A [14].

Při výrobě odlitků z austeniticko-feritických ocelí je tedy nutné oproti nelegovaným a nízkolegovaným ocelím zvolit zcela jiný přístup nejen pro odlévání a slévarenskou technologii, ale také řešit problematiku zkřehnutí duplexních ocelí v důsledku precipitace intermetalických fází. Jako možnost se nabízí intenzifikace procesu ochlazování v odlitcích z duplexních ocelí tak, aby byl minimalizován podíl těchto fází a tím i jejich negativní účinek na změnu plastických vlastností a houževnatosti oceli. V opačném případě může docházet u odlitků z duplexních austeniticko-feritických ocelí ke vzniku rozsáhlých trhlin, které jsou někdy velice obtížně opravitelné nebo zcela neopravitelné [14; 15].

Tato dizertační práce tedy řeší velice aktuální téma zaměřené na návrh metodiky řešení ochlazování kritických míst odlitku z austeniticko-feritických korozivzdorných ocelí tak, aby byla minimalizována v odlitcích místa s minimální plasticitou a houževnatostí, kde by mohlo docházet k iniciaci trhlin během chladnutí odlitků. Cílem je nalézt na základě komplexní strukturní analýzy, analýzy mechanických vlastností i fraktografického hodnocení lomových ploch kritickou rychlost ochlazování odlitku z materiálu A890 GR4A, která zajistí ještě vyhovující plasticitu a houževnatost oceli. Předpokládá se, že kritická místa na konkrétních odlitcích budou identifikována pomocí numerické simulace chladnutí a tuhnutí odlitku a následně budou technologicky voleny technicky použitelné prostředky pro intenzifikaci ochlazování odlitků v jejich kritických místech.

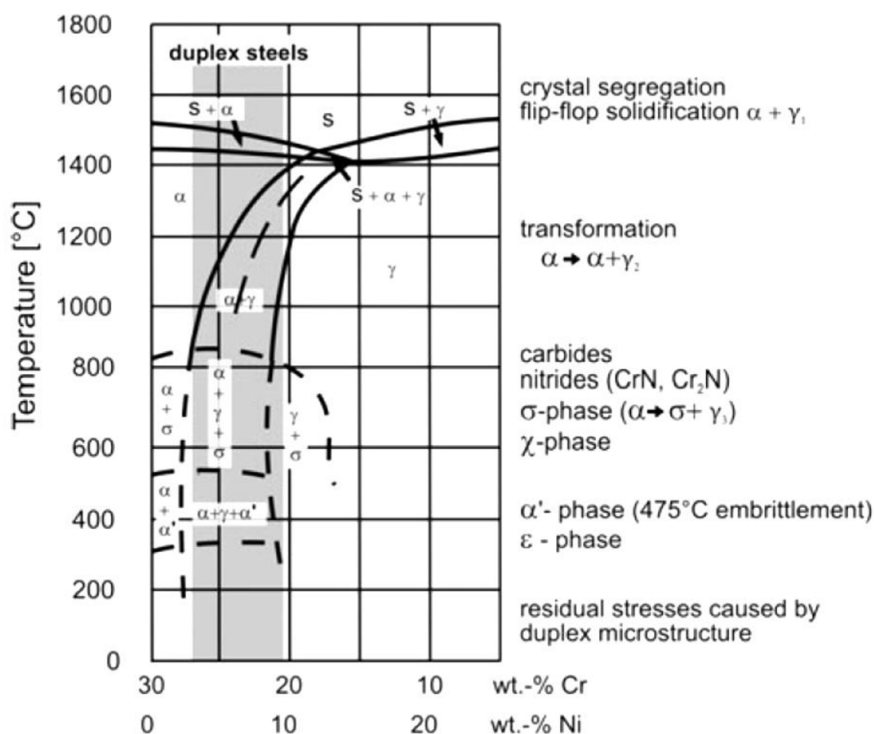
1.2 Duplexní austeniticko-feritické oceli

Za duplexní oceli jsou obecně považované oceli s dvoufázovou strukturou. Duplexní chrom-niklové oceli mohou mít různou kombinaci fází austenitu, martenzitu a feritu. Níže v textu této dizertační práce se za duplexní oceli považují korozivzdorné chrom-niklové oceli s austeniticko-feritickou strukturou, případně je používána zkratka DSS (z angl. duplex stainless steel).

Zastoupení feritu a austenitu v duplexní oceli závisí hlavně na jejich chemickém složení. Je obecně známo, které prvky mají pozitivní vliv na tvorbu austenitu, a které na tvorbu feritu, zároveň mají prvky v těchto fázích vyšší rozpustnost [16]:

- austenitotvorné prvky: Ni, C, N, Mn, Co, Cu,
- feritotvorné prvky: Cr, Mo, Si, Nb, Ti, Al, W, V, Ta.

Kvalita duplexní oceli je ovlivňována nejen vlastnostmi jednotlivých strukturních složek oceli austenitu a feritu a jejich poměrem, velikostí a rozložením, ale také morfologií oxidických vměstků a různých druhů precipitátů, které jsou ovšem nepřijatelné, hlavně z hlediska možného snížení jejich korozní odolnosti. Pseudobinární řez diagramem Fe–Cr–Ni při 70 % Fe (**obr. 1.3**) ukazuje zjednodušený obraz rozsahu existence duplexních ocelí. V tomto diagramu jsou navíc uvedeny orientační teploty transformací a koncentračního výskytu vybraných precipitátů [1; 16].



Obr. 1.3 Pseudobinární řez diagramem Fe–Cr–Ni při 70 % Fe s rozsahem existence duplexních ocelí a přehledem tvorby fází odpovídající teplotám [16].

Výhodou duplexních austeniticko-feritických ocelí oproti čistě austenitickým a čistě feritickým ocelím je jejich:

- vyšší pevnost než u čistě austenitických ocelí,
- vyšší hodnota nárazové práce než u čistě feritických ocelí,
- zvýšená odolnost proti obecné korozi,
- zvýšená odolnost proti mezikystalové, důlkové, štěrbinové korozi a praskání způsobené korozním napětím,
- vyšší odolnost proti vodíkovému křehnutí než u čistě feritických ocelí,
- lepší tepelná vodivost než u čistě austenitických ocelí [16].

Jedním z parametrů, kterým jsou specifikovány duplexní oceli, je odolnost proti korozi, konkrétně důlkové korozi, z anglického pitting resistance equivalent number (PREN). PREN je hodnota stanovená na základě výpočtu z chemického složení slitiny (**rovnice 1.1**), která předpokládá míru odolnosti proti korozi způsobené chloridy. Podle zvyšujícího se obsahu legujících prvků a hodnoty PREN se duplexní austeniticko-feritické oceli vzestupně dělí na: lean, standart, super a hyper duplexní oceli [1].

$$PREN = \%Cr + 3,3 \cdot \left(\%Mo + \frac{\%W}{2} \right) + 16 \cdot \%N \quad (1.1)$$

Pro účely dizertační práce byly vybrány standartní duplexní oceli a z nich jako jejich nejběžnější zástupce pro oceli na odlitky byla zvolena ocel dle normy ASTM A890 Gr4A, která má největší potenciál při výrobě těžkých odlitek z duplexní oceli. Chemické složení této oceli podle této normy je uvedeno v **tab. 1.1**. Tato norma je svým chemickým složením ekvivalentní normám UNS 31803/32205, CD3MN, AISI 318 LN, SAF 2205™, DIN/EN 1.4462, nebo pouze 2205.

Tab. 1.1 Nominální chemické složení v hm. % dle normy ASTM A890 Gr4A.

Prvek	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	P	S	Cu	PREN
Min	-	21,00	4,50	2,50	-	-	0,10	-	-	-	30,9
Max	0,030	23,50	6,50	3,50	1,50	1,00	0,30	0,04	0,02	1,00	39,9

Výzkum v rámci dizertační práce lze rozdělit na tři etapy. První etapa se zabývá základní analýzou a popisem precipitátů ve vybrané duplexní oceli A890 Gr4A. Druhá etapa řeší konstrukci TTT (z angl. time-temperature transformation) diagramu neboli izotermického transformačního diagramu pro vybranou ocel A890 Gr4A. Cílem třetí etapy bylo stanovit rychlost precipitace intermetalických fází a jejich vliv na mechanické vlastnosti na zkušebních odlitcích. Na základě tohoto výzkumu a

získaných výsledků lze definovat vhodné podmínky ochlazování odlitku tak, aby byla zajištěna dostatečná plasticita materiálu odlitku v kritických místech odlitku. Dostatečná plasticita by měla zajistit snížení rizika vzniku trhlin při tuhnutí a následném chladnutí odlitku ve formě v důsledku bržděného smršťování.

1.3 Rozbor současného poznání

V rámci dizertační práce bylo prostudováno více než 100 publikací v odborných a vědeckých časopisech. Některé z nich se však zabývají precipitací intermetalických fází nejen v duplexních ocelích, ale velmi často i v austenitických ocelích [17; 18; 19], feritických ocelích [20; 21; 22] a ve slitinách s vysokou entropií (z angl. High-entropy alloy - HEA) [23; 24; 25]. Řada z nich měla pouze informativní charakter, mnohdy nebyly v publikaci dostatečně popsány podmínky experimentů nebo stavu vlastního používaného materiálu.

Na strukturu a vlastnosti duplexních korozivzdorných ocelí má významný vliv již vlastní proces tavení a metalurgického zpracování. Nízký obsah uhlíku v těchto ocelích vyžaduje tavení na indukčních pecích, nebo tavení na elektrických obloukových pecích s využitím vakuové metalurgie [26; 27]. Zajímavou alternativou pro jejich výrobu jsou vakuové indukční pece, které umožňují dosažení velmi nízkých obsahů uhlíku a současně i hluboké odplynění a dezoxidaci oceli uhlíkem [28; 29]. V publikaci [28] je velice dobře popsána kinetika oduhlíčení vysokolegovaných CrNi ocelí na vakuové indukční peci. Jedná se současně o stejný tavící agregát používaný při výrobě oceli v rámci vlastní dizertační práce. Použití vakuové metalurgie má významný vliv i na celkový obsah kyslíku v oceli a na sklon oceli k reoxidaci během jejího odlévání [30]. Použití vakuové metalurgie má významný vliv také na technologické vlastnosti austenitických a austeniticko-feritických korozivzdorných ocelí. Při vakuování taveniny můžeme například snížením obsahu kyslíku a tím i oxidických vměstků zvyšovat tekutost a zabíhavost těchto ocelí [31; 32; 33]. S rostoucí koncentrací chromu v tavenině se během jejího odlévání do forem i kokil u austeniticko-feritických korozivzdorných ocelí silně zvyšuje i sklon k tvorbě oxidických filmů a vad typu sekundární struska [34; 35].

Volba chemického složení je pro dané jakosti duplexních korozivzdorných ocelí vždy vymezena danou normou (ASTM, EN, DIN, AISI, UNS). Volba konkrétních koncentrací základních prvků v těchto rozmezích může mít významný vliv, jak na průběh metalurgických reakcí [14; 15], tak i na strukturu oceli [2] popř. její korozní odolnost [36]. Změna chemického složení některých prvků povolená v rámci normy má významný vliv na strukturu austeniticko-feritických ocelí, a to zejména na poměr feritu

a austenitu, a také na změnu hodnoty PREN [1; 37]. Přesnost stanovení poměru feritu a austenitu a zároveň správnost jeho stanovení jsou závislé na použité metodě [38]. Struktura lité duplexní oceli, zejména velikost zrna, je též závislá na podmínkách tuhnutí, tj. zejména na tloušťce stěny odlitku [14; 15]. Krystalizace slitin probíhá na rozdíl od čistých kovů vždy v určitém teplotním rozmezí. Krystalizující fáze má jiné chemické složení než základní matečná tavenina, z níž se krystalizující fáze vyděluje. V důsledku změny rozpustnosti příměsí (legujících a doprovodných prvků) v tavenině a vznikající tuhé fázi dochází k jejich přerozdělení. K přerozdělení koncentrací dochází vlastně u všech příměsí obsažených v oceli [26]. Tento jev se obecně nazývá segregace a z pohledu mikroobjemu a při uvažování dendritického růstu hovoříme o dendritické segregaci nebo také mikrosegregaci. Z pohledu rozdílného chemického složení materiálu odlitku na jeho povrchu a v jeho tepelné ose hovoříme o makrosegregaci [39]. O hodnocení makrosegregace a mikrosegregace u odlitků z austeniticko-feritických korozivzdorných ocelí lze najít pouze velmi málo literárních zdrojů. Makrosegregaci u masivních odlitků z austenitických korozivzdorných ocelí se zabývala např. práce [40; 41]. U duplexních ocelí se podobnou problematikou zabývala práce [42]. Zajímavým výsledkem obou prací byla skutečnost, že ani při tuhnutí odlitků s delší dobou tuhnutí (masivní odlitek) nedocházelo k významné makrosegregaci základních prvků (Cr, Ni, Mo) nebo významných příměsových prvků (C, S, P). Na odlitcích bylo možné sledovat naopak poměrně významnou dendritickou segregaci některých prvků, což vede jak k ovlivnění tvorby základní kovové hmoty (austenit-ferit), tak i k precipitaci karbidů, nitridů a intermetalických fází. To vede k tomu, že lité korozivzdorné duplexní oceli mají velmi nízké hodnoty tažnosti a houževnatosti [14; 15]. Pro potlačení těchto negativních vlivů je u korozivzdorných austenitických i austeniticko-feritických ocelí zařazováno do výrobního postupu rozpouštěcí žíhání při teplotách v rozmezí cca 1050 až 1250°C dle chemického složení dané oceli. Teplota žíhání je dána požadavkem na dokonalé rozpuštění zejména všech intermetalických fází a karbidů. Po dosažení předepsané teploty a dané doby výdrže nastává prudké ochlazení materiálu ve vodě nebo polymerní lázni. To zajistí eliminaci jejich zpětného vyloučení. Materiály duplexních ocelí po rozpouštěcím žíhání vykazují vysoké hodnoty tažnosti, obvykle v rozmezí 20 až 35 % a hodnoty nárazové práce v rozmezí 150 až 220 J [1; 14; 15; 37]. Struktura odlitků z austeniticko-feritických ocelí je tedy tvořena austenitem a feritem a dále místně vyloučenými karbidy, karbonitridy a nitridy. Za zvýšených teplot může docházet k precipitaci intermetalických fází, zejména σ fáze, χ fáze nebo fází vznikajících eutektoidním či spinodálním rozpadem tuhého roztoku [1; 37]. Tyto intermetalické fáze jsou v austeniticko-feritických korozivzdorných ocelích považovány za silně nežádoucí a použití tohoto typu ocelí je omezeno na aplikace na zařízeních pracujících do teploty cca 280 °C [1]. Při výrobě odlitků a ingotů z těchto

oceli však dochází k precipitaci těchto intermetalických fází již během jejich chladnutí při výrobě. To způsobuje snížení houževnatosti oceli, a to může následně vést i ke vzniku trhlin odlitků a ingotů. V řadě případů to vede k neshodné výrobě a značným finančním ztrátám producentů hutních polotovarů [14; 15].

Z hlediska chování precipitátů je důležité, zda se jedná o tvářený [43; 44; 45; 46; 47; 48] nebo litý materiál [49; 50; 51]. Precipitaci v odlévaných a tvářených materiálech nelze z hlediska vnitřní struktury materiálu srovnávat, protože precipitace jsou difuzí řízené děje a rozdílné velikosti a tvary zrn budou silně ovlivňovat podmínky nukleace a kinetiku růstu intermetalických fází. Publikace se převážně zabývají tvářenými materiály, publikace zabývající se litým materiálem jsou však spíše ojedinělé [49; 50; 51; 52; 53]. U litých ocelí nebývají v souvislosti s precipitací intermetalických fází popsány základní parametry, jako jsou licí teplota, rychlost ochlazování nebo tloušťka stěny. Tyto parametry silně přispívají k velikosti zrn a fází a možné segregaci prvků v průběhu tuhnutí a chladnutí. Protože mají duplexní oceli široké spektrum chemického složení a existují různé jakosti, byly primárně posuzovány publikace o oceli s ekvivalentním chemickým složením chemickému složení oceli A890 Gr4A. Důvodem je fakt, že rozdílné chemické složení v řádu desetin procent může mít velmi významný vliv na precipitaci intermetalických fází a výsledky nemusí být vzájemně srovnatelné. Názvy publikací mohou být zavádějící, například název publikace [54] *Effect of aging temperature on phase decomposition and mechanical properties in cast duplex stainless steels* je o precipitaci v duplexních ocelích, jenže publikace je o ocelích dle norem ASTM A351 CF3 a CF8. Avšak oceli podle těchto norem jsou nejen v České republice, ale i v jiných zemích považovány za austenitické, nikoliv duplexní, protože mají nízký podíl feritu.

Publikace se primárně zabývají intermetalickými fázemi v duplexních ocelích z hlediska žíhacích teplot do a nad 500 °C a dále potom z hlediska eroze a koroze [46; 51; 55], opotřebení [56; 57], svařování [4; 5; 6; 7], termodynamických a kinetických výpočtů [58; 59], numerického modelování [60], mechanických vlastností [61], v souvislosti s radioaktivitou [62], precipitací a analýzou fází [2; 63], popřípadě se cíle publikací prolínají. Duplexní oceli však mají široké spektrum a rozsahy prvků, které mají významný vliv na chování precipitátů, kde hlavním kritériem popisujícím precipitaci je izotermický transformační diagram neboli TTT diagram.

2 CÍLE PRÁCE A POUŽITÉ METODY

Dizertační práce je zaměřena na problematiku vzniku intermetalických fází v duplexních austeniticko-feritických korozivzdorných ocelích na odlitky. Práce se dále zabývá studiem souvislostí mezi intermetalickými fázemi, strukturou a vlastnostmi těchto ocelí. Cíle práce lze rozdělit do několika oblastí:

- Pro vybranou jakost lité duplexní austeniticko-feritické oceli stanovit podmínky vylučování intermetalických fází z hlediska teploty oceli a kinetiky precipitace těchto fází. Kvantifikovat morfologii, množství a typ intermetalických fází za daných podmínek (teplota oceli a doba izotermické výdrže nebo rychlosti ochlazování).
- Vytvořit diagram pro stanovení podílu intermetalických fází pro dané podmínky ochlazování příp. dobu izotermické výdrže, tzn. sestavit TTT (time-temperature transformation) diagram pro vybranou austeniticko-feritickou ocel na odlitky.
- Stanovit souvislosti mezi typem a podílem intermetalických fází u vybrané lité duplexní austeniticko-feritické oceli a jejími mechanickými vlastnostmi, zejména tažností a houževnatostí.
- Ověřit charakter porušování lité duplexní austeniticko-feritické oceli v závislosti na typu a množství intermetalických fází pomocí fraktografické analýzy.
- Definovat kritické podmínky rychlosti ochlazování odlitků vyráběných z vybrané lité duplexní austeniticko-feritické oceli.

Experimentální část dizertační práce vychází z detailní analýzy materiálu vybrané duplexní austeniticko-feritické oceli na odlitky s rozdílnou rychlostí tuhnutí a ochlazování. Tento materiál musel být vyroben přímo pro účely dizertační práce za zcela konkrétních výrobních podmínek. Materiál ke studiu precipitace intermetalických fází byl připravován autorem práce ve školní slévárně FSI s využitím vakuové metalurgie. Pro zajištění požadovaných rychlostí ochlazování byly vzorky zhotoveny gravitačním odléváním do pískových forem s rozdílnou tloušťkou stěny odlitku. Chemické složení bylo ověřováno pomocí spektrální chemické analýzy. Hodnocení vzorků bylo provedeno metalograficky na světelném mikroskopu a skenovacím elektronovém mikroskopu. Mechanické vlastnosti byly hodnoceny tahovou zkouškou na stroji Zwick/Roell Z250 a dále zkouškou rázem v ohybu na zařízení Charpyho kladivo PSd 300/150.

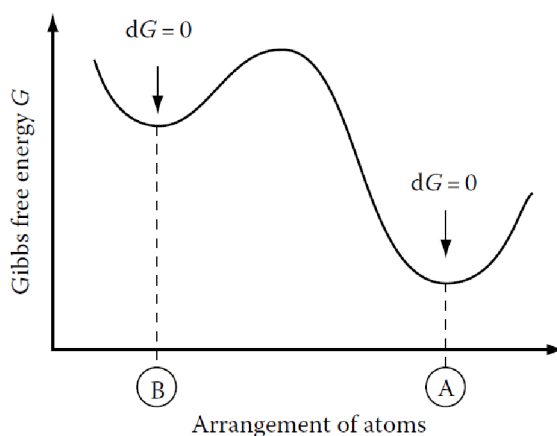
3 TEORIE FÁZOVÝCH PŘEMĚN

Z termodynamického hlediska představují fázové přeměny přechod ze stavu soustavy s vyšší hodnotou Gibbsovy energie G (volné entalpie) do stavu s její nižší hodnotou. Pro výpočet entalpie za konstantní teploty a tlaku slouží rovnice [64]:

$$G = H - TS \quad (3.1)$$

Kde H je entalpie neboli tepelný obsah soustavy, T je teplota a S je entropie neboli míra neurčitosti soustavy.

System se nachází v rovnováze, když se neprojevují hnací síly a nedochází v něm k samovolným změnám, potom je $dG=0$. Grafické znázornění dvou rovnovážných stavů s různými atomovými konfiguracemi systému viz **obr. 3.1**. V tomto systému je jedno lokální minimum B , které odpovídá metastabilnímu rovnovážnému stavu a jedno globální minimum A , které odpovídá již stabilnímu rovnovážnému stavu [64; 65].



Obr. 3.1 Dva rovnovážné stavy v závislosti na upořádání atomů [64].

Hlavním cílem fázové přeměny – precipitace je snížení Gibbsovy energie soustavy. Minima Gibbsovy energie se snaží soustava dosáhnout nejlepším kompromisem mezi nízkou entalpií H a vysokou entropií S . To lze popsat vztahem popisující **obr. 3.1**, kde se sníží hodnota Gibbsovy volné energie při přechodu z rovnovážného stavu B do rovnovážného stavu A [64]:

$$0 > \Delta G = G_A - G_B = G_2 - G_1 \quad (3.2)$$

Z termodynamického hlediska je pravděpodobná jakákoliv samovolná reakce, která je doprovázena poklesem Gibbsovy volné energie. Soustava se může podle okolností nacházet v několika různých metastabilních stavech, však stabilní je pouze jeden stav s nejnižší energií. Pro překonání energetické bariéry představované v **obr. 3.1** lokálním maximem mezi rovnovážnými stavy A a B je vyžadována Gibbsova tepelná

aktivační energie ΔG_a . Výška energetické bariéry závisí na typu vznikající částice a na návaznosti krystalových mřížek [64; 65; 66].

Při úvahách fázových přeměn musíme pamatovat na to, že příznivý termodynamický předpoklad pro uskutečňování přeměny není dostatečnou podmínkou. Touto podmínkou je rychlost přeměny, která může probíhat tak pomalu, že má z praktického hlediska nulový význam a reakce neproběhne. Tato podmínka se však netýká termodynamiky, ale je to podmínka kinetiky. Můžeme říct, že fázové přeměny, které jsou bržděny kinetikou reakce, se obecně nazývají metastabilní [67].

Z hlediska nukleace se uvažované přeměny precipitátů řadí mezi přeměny heterogenní. U heterogenní přeměny se zárodky nových fází začínají tvořit v preferenčních místech staré fáze, kdežto u homogenní přeměny jsou podmínky pro vznik nové fáze ve všech místech soustavy stejné. Precipitační procesy jsou obvykle formálně rozděleny do tří etap:

- nukleace,
- růst,
- hrubnutí [64; 65].

Přestože proces hrubnutí je obvykle považován za závěrečnou fázi precipitace, v některých systémech může tento proces probíhat současně s růstem nebo dokonce i s nukleací částic precipitátu [65].

3.1 Základní rovnice nukleace

Vztah popisující energetické poměry pro vznik zárodku nové fáze v matečné fázi lze popsat vztahem [65]:

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_p + \Delta G_S - \Delta G_d \quad (3.3)$$

Kde ΔG je celková změna Gibbsovy volné energie soustavy způsobená vznikem zárodku,

ΔG_V – *energie objemová* je spojena s tvorbou objemu zárodku, tj. s přeměnou určitého malého objemu staré fáze ve fázi novou,

ΔG_p – *energie povrchová* je spojena s tvorbou povrchu zárodku, tj. s tvorbou mezifázového rozhraní mezi starou a novou fází,

ΔG_S – *energie deformační / nesouladu* je spojena s deformací vyvolanou charakterem povrchu a objemu zárodku,

ΔG_d – energie mřížkových poruch / destrukční je spojena se změnou energie mřížkové poruchy, způsobenou vznikem zárodku v jejím místě [64; 65].

Rovnici 3.3 lze použít pro homogenní a heterogenní nukleace v tavenině, či v pevné látce. Při homogenní i heterogenní nukleaci zárodku v tavenině se uvažuje pouze s prvními dvěma členy rovnice. Pro homogenní nukleaci v pevné látce se již počítá navíc se třetím členem, který popisuje deformaci původní matrice. Pro heterogenní nukleaci v tuhých látkách se již musí brát v úvahu všechny členy rovnice [65; 67; 68].

3.1.1 Heterogenní nukleace v tuhých látkách

V převážné většině případů nukleace zárodku v pevných látkách probíhá heterogenním mechanismem. Příhodná místa pro uskutečnění nukleace zárodku jsou defekty ve struktuře materiálu, od dislokací přes hranice zrn, vrstvené chyby a dále například částice vměstků. Nejen tyto defekty, ale i jiné zvyšují Gibbsovu volnou energii materiálu. Pro názornost, celková změna Gibbsovy volné energie spojená s procesem nukleace nové fáze β v původní fázi α má čtyři příspěvky:

$$\Delta G_{het} = +V(\Delta G_V - \Delta G_S) + \Delta G_p + \Delta G_d \quad (3.4)$$

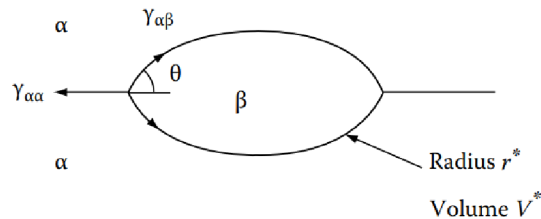
1. při teplotě, při které je nová fáze β fáze stabilní, její vytvoření o objemu V způsobí pokles Gibbsovy objemové volné energie o hodnotu $V\Delta G_V$,
2. můžeme říct, že transformovaný objem V fáze β nebude přesně v souladu s objemem V původně zaujímaným matricí α . Tato transformace povede ke vzniku Gibbsovy deformační energie nesouladu $V\Delta G_S$,
3. za předpokladu, že interakce rozhraní fází α/β , tedy jejich mezifázová energie rozhraní $\gamma_{\alpha\beta}$ je izotropní, potom vytvoření rozhraní o definovaném povrchu $A_{\alpha\beta}$ povede ke zvýšení Gibbsovy volné energie o hodnotu ΔG_p ,
4. jestliže vznik zárodku vyvolá destrukci defektu ve struktuře, bude uvolněna určitá Gibbsova destrukční volná energie ΔG_d [64; 65].

Jedním z nejběžnějších případů heterogenní nukleace je nukleace na hranicích zrn. V oblasti hranic zrn je totiž zvýšená hustota poruch mřížky a hranice nabývají velké povrchové energie. Dále je v jejich oblasti zvýšená pravděpodobnost koncentračních fluktuací, které jsou podmínkou ke vzniku nové fáze, díky zvýšené pohyblivosti atomů podél hranic zrn oproti vnitřku zrn. Když zanedbáme deformační energii nesouladu ΔG_S , potom optimální tvar zárodku bude takový, který minimalizuje celkovou povrchovou energii ΔG_p . Takovým optimálním tvarem zárodku v případě nekoherentní

hranice zrna bude elipsoid (**obr. 3.2**) s úhlem smáčení θ . Za předpokladu, že je hodnota mezifázové energie rozhraní $\gamma_{\alpha\beta}$ shodná v obou zrnech α , je hodnota úhlu smáčení θ vyjádřena následovně [64; 65; 67]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2\gamma_{\alpha\beta}} \text{ a rovněž } \frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{2\sigma_{\alpha\beta}} \quad (3.5)$$

Kde úhel smáčení θ lze vyjádřit také pomocí povrchových napětí rozhraní σ .



Obr. 3.2 Kritická velikost a tvar zárodku při heterogenní nukleaci na hranici dvou zrn [64].

Potom můžeme upravit **rovnici 3.4** na Gibbsovu volnou energii zárodku:

$$\Delta G = -V\Delta G_V + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} \quad (3.6)$$

Kde objemový člen zůstává stejný, Gibbsova volná povrchová energie ΔG_p rozhraní α/β je vyjádřena povrchem $A_{\alpha\beta}$ s povrchovou energií $\gamma_{\alpha\beta}$, Gibbsova destrukční volná energie ΔG_d je vyjádřena původním povrchem hranice zrna $A_{\alpha\alpha}$ s energií mezifázového rozhraní $\gamma_{\alpha\alpha}$, který byl při nukleaci odstraněn [65].

Na **obr. 3.2** je uveden takzvaný kritický rádius r^* zárodku, protože když je dosaženo jeho kritické velikosti, jsou zárodky schopny dalšího růstu, v opačném případě zanikají. Kritický rádius elipsoiditého zárodku na hranici dvou zrn lze vyjádřit vztahem:

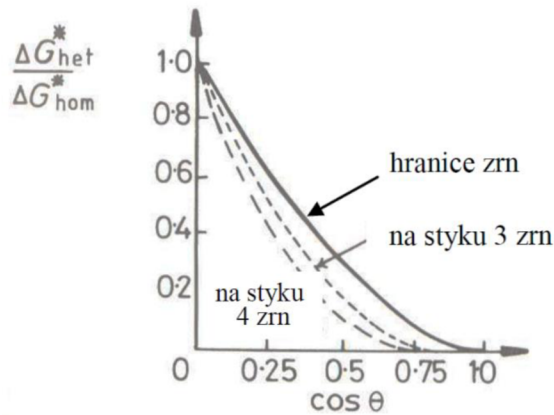
$$r^* = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_V} \quad (3.7)$$

Pro představu u homogenní nukleace se vychází z předpokladu, že bude mít zárodek kulovitý tvar. Při podělení aktivačních energetických bariér heterogenní nukleace mezi dvěma zrny a homogenní nukleace získáme tvarový faktor S :

$$\frac{\Delta G_{het}^*}{\Delta G_{hom}^*} = \frac{V_{het}^*}{V_{hom}^*} = S(\theta) = \frac{1}{2}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad (3.8)$$

Tvarový faktor S závisí na úhlu smáčení θ . Tvarové faktory se budou lišit v závislosti na počtu zrn na hranici zárodku. Zvyšující se počet hranic zrn má na usnadnění nukleace zárodku větší vliv viz **obr. 3.3**. Se zvyšujícím se počtem hranic zrn v centru

zárodku klesají Gibbsovy aktivační volné energie. Ve všech případech tvarového faktoru hodnoty klesají s rostoucím poměrem povrchové energie $\gamma_{\alpha\alpha}$ k mezifázové povrchové energii $\gamma_{\alpha\beta}$ [64; 65; 67].



Obr. 3.3 Vliv úhlu smáčení θ na aktivační nukleační bariéru zárodku na hranicích 2 až 4 zrn [65].

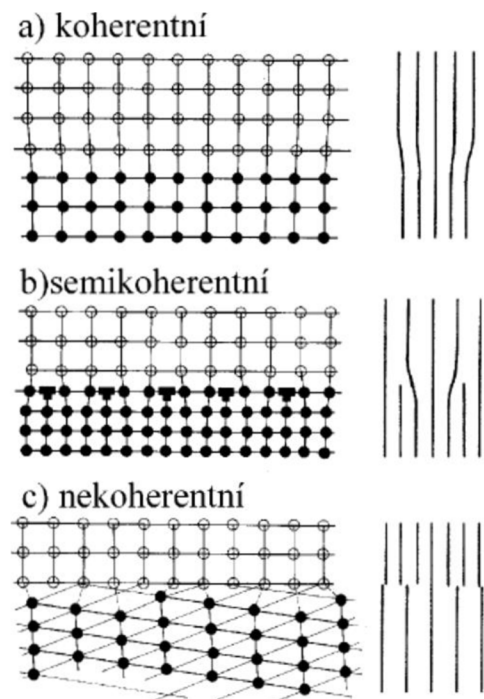
3.1.2 Mezifázové rozhraní v pevné látce

Z hlediska nukleace můžeme mezifázové rozhraní rozdělit na dvě životní etapy. První, jak toto mezifázové rozhraní vzniklo, tedy jaké velikosti deformační a povrchové energie vedly ke vzniku sousední fáze. Druhá, jak již vzniklé mezifázové rozhraní ovlivňuje precipitaci nové fáze.

Mezifázové hranice pevných látek se mohou podle jejich atomární struktury (**obr. 3.4**) dělit do tří skupin:

- koherentní,
- semikoherentní,
- nekoherentní.

Stupeň koherence závisí na meziatomových vzdálenostech fází v sousedících rovinách. U mezifázových rozhraní obvykle dochází k výměně atomů přes rozhraní, tento nesoulad zvyšuje energii atomů v mezifázovém rozhraní a jedná se o chemický příspěvek. Pro koherentní rozhraní je typická dokonalá



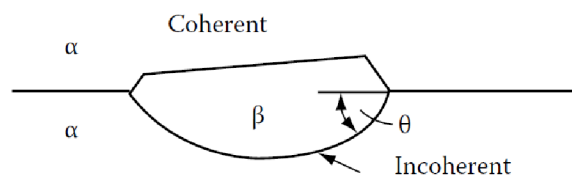
Obr. 3.4 Typy rozhraní mezi dvěma tuhými fázemi [67].

shoda atomární konfigurace na rozhraní obou fází. Pokud mají fáze stejnou atomární konfiguraci, ale odlišné mřížkové parametry, může být jejich nesoulad vykompenzován koherenční elastickou deformací [64; 65; 67].

Semikoherentní mezifázové rozhraní je podobné koherentnímu, ale s tím rozdílem, že s sebou nese hranové dislokace. Hranové dislokace se objevují, když koherenční elastická deformace překročí určitou hodnotu. Potom je pro systém výhodnější nesoulad v mřížkovém parametru nahradit dislokací po pravidelně se opakujících intervalech [65].

Při velmi odlišných atomových konfiguracích není možnost dobré shody rozložení atomů na mezifázovém rozhraní a označujeme ho za nekoherentní. Pro nekoherentní rozhraní je typická vysoká hodnota mezifázové energie, kde není vyloučen ani člen elastické deformace [65].

Z nukleačního hlediska koherence rozhraní původního a nového zrna snižuje aktivační energii. Zvláště efektivní jsou z tohoto hlediska vysokoúhlové hranice zrn. V retrospekci předchozí kapitoly a **obr. 3.2**, kde byl řešen optimální tvar zárodku, se aktivační energie může navíc snížit při koherenci rozhraní zárodku a původního zrna, zatímco druhé rozhraní zůstane zakřivené viz **obr. 3.5**. V tomto případě bude mít zárodek orientaci se zrnem s koherenčním vztahem a poroste směrem do opozitního zrna. Nejrychleji vznikající zárodky za daných podmínek mají rovněž nejmenší nukleační bariéru [64; 65; 68].



Obr. 3.5 Možnost redukce kritické velikosti zrna a jeho tvaru, pokud je zajištěno snížení energetického rozhraní v jedné z fází, mezi dvěma tuhými fázemi [64].

Účinnost různých typů defektů z hlediska heterogenní nukleace v tuhé fázi narůstá v následujícím pořadí:

- vakance,
- dislokace,
- vrstvené chyby,
- hranice zrn nebo mezifázové rozhraní,
- volné povrchy [65].

Nesmí se však opomenout ani na relativní četnost poruch, jež má vliv na rychlost transformace.

3.1.3 Nukleační rychlost

Obecně rychlost nukleace N můžeme získat vynásobením frekvenčního faktoru f , jež vyjadřuje frekvenci vytvoření nadkritického zárodku, a koncentrací zárodků o kritické velikosti C^* [64; 65]:

$$N = f \cdot C^* \quad (3.9)$$

Frekvenční faktor f závisí na rychlosti zisku atomů pro kritický zárodek. To zahrnuje velikost povrchu zárodku a rychlost difuze. Frekvenční faktor f vyjádříme vztahem [65]:

$$f = \omega \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad (3.10)$$

Kde ω je faktor, který zahrnuje vibrační frekvenci atomů a povrch kritického zárodku, ΔG_m je aktivační energie pro migraci atomů na jeden atom, k je Boltzmannova konstanta a T je teplota. Aby bylo možné rovnici rychlosti nukleace N vyjádřit jako funkci teploty, musí být učiněn předpoklad, že jsou ω a ΔG_m konstantní [64; 65].

Koncentrace zárodků o kritické velikosti C^* je vyjádřena vztahem:

$$C^* = C_x \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{het}^*}{kT}\right) \quad (3.11)$$

Kde C_x je počet atomů v jednotce objemu, hlavní řídicí faktor G_{het}^* je zmíněná aktivační energetická bariéra heterogenní nukleace.

Po dosazení **rovnice 3.10** a **3.11** bude mít **rovnice 3.9** tvar [64]:

$$N_{het} = \omega \cdot C_x \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{het}^*}{kT}\right) \quad (3.12)$$

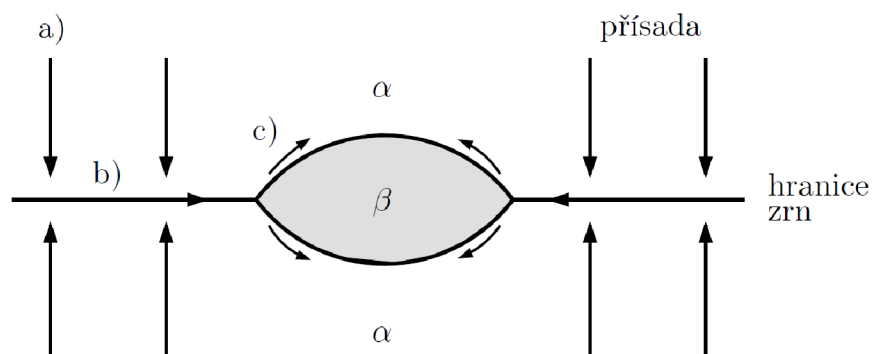
3.1.4 Růst precipitátů

Zárodky nadkritické velikosti schopné růst jsou, jak již bylo výše uvedeno, obvykle ohraničeny kombinací koherentních a semikoherentních a hladce zakřivených nekoherentních rozhraní. V průběhu růstu se tato rozhraní musí pohybovat pospolu a v závislosti na relativní rychlosti migrace jednotlivých rozhraní bude ovlivněn výsledný tvar precipitátu. Obvykle se výrazně rychleji pohybují nekoherentní oproti semikoherentním rozhraním [64; 65].

Precipitáty na hranicích zrn obvykle netvoří kontinuální vrstvu, ale tvoří se spíše izolovaně. Jejich růst může být mnohem rychlejší, než by odpovídal objemové difuzi. Důvodem je usnadnění difuze podél hranice zrn (**obr. 3.6**), které zahrnuje tři kroky:

- a) objemová difuze ze zrna α na hranici zrn α - α ,
- b) difuze podél hranice zrn α - α k okraji precipitátu β ,
- c) difuze podél hranice zrn α - β umožňuje zrychlený růst precipitátu β [65; 67].

Tento typ mechanismu je důležitý hlavně pro difuzi substitučních prvků, které se objemovou difuzí transportují obtížně. Příkladem může být precipitace karbidů chromu $M_{23}C_6$ [65; 67].



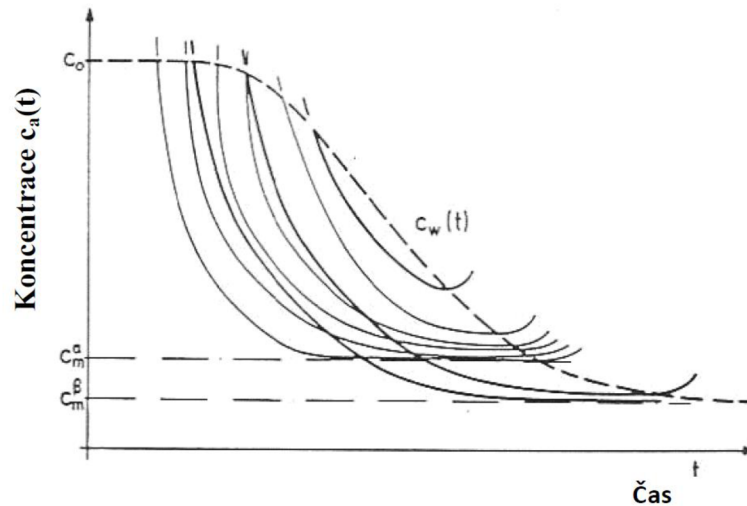
Obr. 3.6 Urychlení růstu precipitátu na hranici zrn [67].

3.1.5 Hrubnutí precipitátů

Hrubnutí precipitátů je finální stádium precipitace, kdy bylo zcela odstraněno přesycení původního tuhého roztoku. Je to stádium, kdy dochází k poklesu Gibbsovy volné energie soustavy v důsledku zmenšování celkového povrchu mezifázového rozhraní v soustavě. Malé částice se rozpouštějí, menší počet velkých částic nadále roste (hrubne) s celkově menším mezifázovým povrchem, ale objemový podíl precipitátu zůstává konstantní. V důsledku rozpouštění menších částic bude docházet ke zvýšení koncentrace rozpuštěných složek v matrici. Nejmenší částice jsou částice, které nukleovaly s velkým časovým zpožděním, a tím pádem nestačily vyrůst. Nakonec zůstanou v matrici pouze hrubé částice nové fáze, které vznikaly jako první. Se zvyšující se teplotou roste i rychlost hrubnutí [64; 65].

3.1.6 Precipitační sekvence

Precipitace je podmíněna přesycením matrice, ze které se přesouvají prvky až do stavu, kdy se vyrovnají Gibbsovy energie v matrici a ve fázích α a β . Tento jev je názorně zobrazen na **obr. 3.7**.



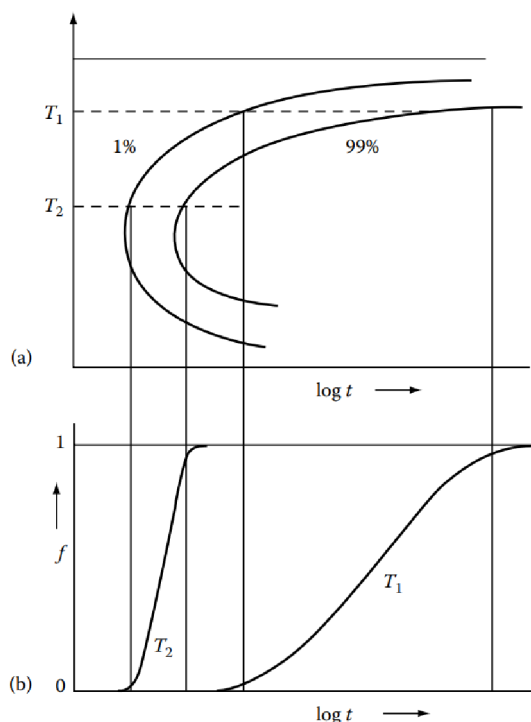
Obr. 3.7 Schéma závislosti rozpustnosti dvou fází α a β na čase [65].

Koncentrace tuhého roztoku na začátku transformace byla c_0 a přerušovaná křivka $c_w(t)$ popisuje průběh změny koncentrace v čase t . Vzhledem k tomu, že částice α fáze rostou rychleji (trajektorie růstu jsou zprvu téměř kolmé k časové ose) než částice β , je pravděpodobné, že mají menší objem a také menší rozpustnost prvků. Dolní limit pro hodnotu koncentrace fáze α představuje rovnovážná rozpustnost c_m^α , a proto se křivky trajektorie růstu asymptoticky přibližují k této hodnotě rozpustnosti. To stejné platí analogicky pro částice fáze β a jejich rovnovážné rozpustnosti c_m^β . Když po čase klesne koncentrace tuhého roztoku $c_w(t)$ pod hodnotu rozpustnosti c_m^α , měly by se částice α začít rozpouštět ve prospěch hrubnutí částic β . Pokud by měly částice fází α a β bližší rovnovážné rozpustnosti, tím déle by mohly koexistovat [65].

3.1.7 Kinetika difúzních přeměn

Pro difúzní transformace jsou typické křivky ve tvaru písmene C. To lze vysvětlit na základě změn v rychlostech nukleace a růstu s rostoucím podchlazením viz **obr. 3.8**. Při teplotě v blízkosti rovnovážné rozpustnosti T_e je hnací síla pro transformaci velmi malá, takže jak rychlost nukleace, tak i rychlost růstu jsou malé a transformace probíhá velmi pomalu. Pokud je teplota T velmi nízká, rychlost transformace je limitována pomalými rychlostmi difúze. Maximální rychlost transformace je tedy získána při středních teplotách transformace. Před zahájením precipitace zárodku uplyne vždy

určitý čas, který nazýváme inkubační perioda, kdy zůstává původní fáze beze změn [64; 65; 67].



Obr. 3.8 a) Kinetický diagram difuzního rozpadu, b) Kinetické křivky pro transponované teploty s podílem nové fáze f [64].

V **obr. 3.8 b)** je na ose y vynesena parametr f , který představuje objemový podíl nové fáze. Pro výpočet kinetiky transformace se používá Johnson-Mehl-Avramiho (zkráceně JMA) vztah a je vyjádřen hodnotou od 0 do 1 (kde 1 je konec transformace) [64; 65]:

$$f = \xi = 1 - \exp(-\kappa\tau^n) \quad (3.13)$$

Kde τ je čas od začátku tepelné expozice (transformační čas). Kde koeficient n je kinetický exponent nebo také Avramiho index, který nabývá hodnot 1-4 a závisí na mechanismu transformace a je nezávislý na teplotě. Kde κ je koeficient závislý na rychlostech nukleace a růstu, takže je silně závislý na teplotě. Rychle probíhající transformace jsou proto spojeny s velkými hodnotami koeficientu κ [64; 65; 67].

Když se při pokusech izotermických průběhů fázových přeměn určí hodnoty f a τ , je možné stanovit hodnoty κ a n a sestavit kinetický diagram izotermické přeměny. Pro případnou rychlost izotermické přeměny platí [67]:

$$\dot{f} = \dot{\xi} = n\tau^{(n-1)}\kappa \exp(-\kappa\tau^n) \quad (3.14)$$

3.2 Výpočet a predikce fázové rovnováhy

Termodynamické výpočty fázové rovnováhy koexistujících fází poskytují základní informace o struktuře materiálu. Na základě termodynamických dat aktivit, resp. chemického potenciálu soustavy, lze s určitou přesností definovat chování materiálu z hlediska jeho strukturní stability a případných difuzně řízených procesů. Výpočty fázové rovnováhy se většinou neprovádí s kompletní bází prvků obsažených v materiálu, ať už se jedná o kov nebo minerál. Výpočty by potom mohly být zdlouhavé vzhledem k možnému ovlivnění výsledku nepatrného množství prvku, který má minimální dopad na strukturu a vlastnosti. Z tohoto důvodu se výpočty zjednodušují a používají se pouze prvky, které jsou pro popis termodynamického chování rozhodující. Chemické složení se aproximuje, aby byl součet prvků opět 100 %, ovšem bez vyloučených prvků. V ocelích se používají soustavy s prvky Fe-Cr-C-N-Mo-V, popřípadě i prvky Ni, Mn a Si [69].

Pro výpočty fázové rovnováhy slouží různé programy, jako jsou ChemSage, FactSage, Pandat, Thermo-Calc a jiné, které využívají metodu CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams). CALPHAD je semi-empirická metoda založená na sekvenčním modelování termodynamických vlastností vícesložkových systémů, která vyžaduje základní množství dostupných experimentálních dat pro vytvoření robustní, konzistentní a spolehlivé sady termodynamických parametrů popisujících jednoduché systémy. Tato data umožňují extrapolaci fázových diagramů a modelování termodynamických vlastností na oblasti, které dosud nebyly experimentálně studovány, nebo na složitější systémy [69; 70].

Termodynamika nabízí dvě možnosti pro řešení fázové rovnováhy s použitím integrální, nebo diferenciální podmínky fázové rovnováhy. Z praktického důvodu jednodušší aplikace se ve většině programů používá pro řešení fázové rovnováhy integrální podmínka. Integrální podmínka fázové rovnováhy lze vyjádřit pro celkovou molární Gibbsovu energii soustavy G_m^c za podmínek konstantního tlaku, teploty a celkového chemického složení [69]:

$$G_m^c = \sum_{j=1}^f p^j G_m^j(p, T, X_{i=1, \dots, s}^j) \quad G_m^c \rightarrow \min \quad (2.15)$$

Protože rovnovážný stav vykazuje nejnižší hodnoty Gibbsovy energie soustavy, hledáme podmíněné globální minimum molární Gibbsovy energie soustavy G_m^c . Kde p^j je molární podíl fáze j a G_m^j je molární Gibbsova energie fáze j závislá na teplotě T , tlaku p a molárním zlomku celkového chemického složení $X_{i=1, \dots, s}^j$ (kde s je počet

složek). Hledání řešení je podmíněno vztahům zachování hmoty, náboje a stechiometrie [69].

Diferenciální podmínka řešení fázové rovnováhy vychází z chemických potenciálů. Předpokladem je znalost závislosti Gibbsovy molární energie fáze G_m^j na teplotě, tlaku a chemickém složení. Chemický potenciál μ_i^j složky i ve fázi j soustavy je dán vztahem [69]:

$$\mu_i^j = \left(\frac{\partial G^j}{\partial n_i^j} \right)_{p,T,n_{1 \neq i}} = \left(\frac{\partial G_m^j}{\partial x_i^j} \right)_{p,T,n_{1 \neq i}} \quad (2.16)$$

Kde chemické složení fáze je vyjádřeno molárním zlomkem fázového chemického složení x_i^j . Praktické řešení fázové rovnováhy se provádí pomocí vhodné numerické metody hledáním takového chemického složení fází, pro které platí rovnosti potenciálů za podmínek vztahů zachování hmoty, náboje a stechiometrie. Při použití shodných termodynamických popisů Gibbsovy energie fáze a dodržování podmínek vztahů zachování hmoty, náboje a stechiometrie, by mělo řešení soustavy rovnic pro diferenciální nebo integrální podmínku fázové rovnováhy poskytovat stejné výsledky [69].

Při popisu Gibbsovy molární energie fáze G_m^j metodou CALPHAD se předpokládá aditivita dílčích příspěvků, které se na ni podílí [69; 70]:

$$G_m^j = G_{ref}^j + G_{id}^j + G_E^j + G_{mag}^j + G_P^j + G_{surf}^j + \dots \quad (2.17)$$

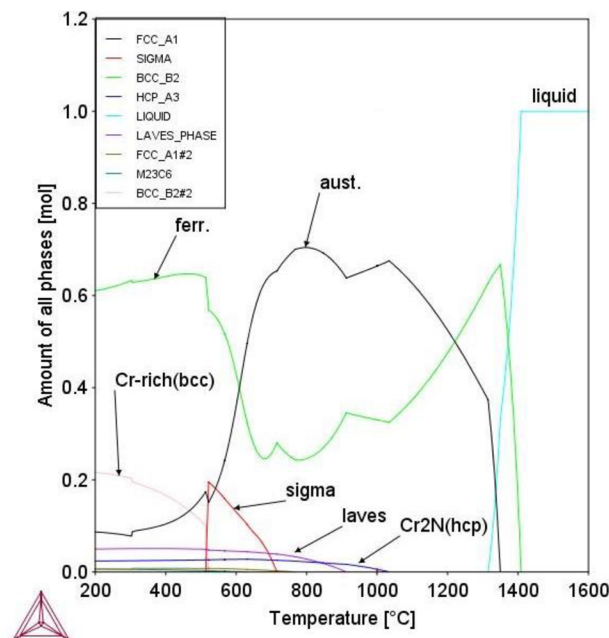
Kde G_{ref}^j je referenční hladina molární Gibbsovy energie fáze, G_{id}^j je příspěvek ideálního mísení, G_E^j je dodatková Gibbsova energie vyjadřující termodynamickou neidealitu, G_{mag}^j je případný magnetický příspěvek, G_P^j je dodatkový tlakový člen, G_{surf}^j je příspěvek povrchové energie a další. Rozhodující význam pro řešení fázové rovnováhy mají hodnoty molární dodatkové Gibbsovy energie G_E^j [69; 70].

Při hledání řešení fázové rovnováhy je zásadní volba vhodného termodynamického modelu pro popis závislosti Gibbsovy energie fáze na chemickém složení fáze, teplotě a tlaku, který by přesně vystihoval skutečnou experimentální závislost. Pro popis termodynamického chování se nejčastěji používá tzv. vícemřížkový regulární model fáze. Tento model je založen na představě, že v krystalové struktuře fáze obsazují určité částice přednostně pouze určité pozice, které nejsou krystalograficky ekvivalentní. Soubor ekvivalentních pozic jednoho typu tvoří tzv. podmřížku. Proto se lze na skutečnou krystalovou mřížku dívat jako na superpozici několika podmřížek [69].

3.2.1 Experimentální teoretické výpočty

V reálných soustavách je k dosažení termodynamické rovnováhy nezbytné, aby byla splněna řada dalších podmínek, především fyzikálních. Zejména difuzivita složek, resp. atomů, se kterou pomáhá difuzní modul DICTRA. Cesta k rovnováze může být ve skutečnosti znesnadněna existencí metastabilních struktur či existencí energetických bariér při tvorbě nových fázových rozhraní. Neopomenutelnou roli má i vlastní mobilita fázového rozhraní [69].

Pro potřeby výzkumu byl ve spolupráci s RNDr. Alešem Kroupou, CSc. z Ústavu fyziky materiálů AV ČR, v. v. i. vytvořen rovnovážný diagram v programu Thermo-Calc pro v dizertační práci zkoumanou duplexní ocel A890 Gr4A viz **obr. 3.9**. Na základě diagramu byly identifikovány teploty vzniku předpokládaných intermetalických fází.



Obr. 3.9 Rovnovážený diagram z programu Thermo-Calc pro duplexní ocel A890 Gr4A.

V dizertační práci byly porovnávány experimentální výsledky existence intermetalických fází s výše zmíněnými teoretickými předpoklady. Vzájemné srovnání experimentálních a teoretických výsledků soustav vyšších řádů slouží především k případnému upřesnění parametrů fází termodynamických modelů, resp. k zavedení termodynamických parametrů pro popis interakcí složek vyššího řádu. Toto obvykle numerické upřesnění parametrů je charakteristickým znakem metody CALPHAD. Tento postup získání, resp. upřesnění termodynamických parametrů modelu fází se nazývá anglickým výrazem „assessment“ neboli sesouhlasení. Termodynamickými parametry získanými prostřednictvím sesouhlasení soustav jsou průběžně aktualizovány konzistentní termodynamické databáze. Sesouhlasení pro zpřesnění termodynamických parametrů modelu fází nebylo v dizertační práci provedeno [69].

4 PRVNÍ EXPERIMENTÁLNÍ ETAPA: ANALÝZA PRECIPITÁTŮ INTERMETALICKÝCH FÁZÍ

Obecně intermediální fáze nebo též intermediární fáze vznikají v mnoha systémech dvou, nebo více kovů, nebo kovů s nekovy. Fáze mohou vznikat již v binárních, ale samozřejmě i ve vícesložkových soustavách. V jedné soustavě může současně vznikat vícero intermediálních fází. Tyto fáze vznikají, pokud je překročena vzájemná rozpustnost, ve formě tuhého roztoku. Tento přesycený tuhý roztok je termodynamicky nestabilní, nebo metastabilní a rozpadá se samovolně při pokojových teplotách, či za zvýšených teplot. Intermediální fáze jsou chemické sloučeniny, pro které je charakteristické, že se svojí krystalovou strukturou odlišují od struktury jednotlivých složek. V případě, že obsahují pouze kovy, nazývají se intermetalické fáze nebo též intermetalické sloučeniny. Vytvářejí se přeměnou tuhých roztoků stejného složení nebo jejich rozpadem, reakcí peritektického typu mezi taveninou a tuhou fází nebo přímou krystalizací z taveniny. Podle vnitřní struktury a způsobu vzniku mohou být intermediální fáze:

- typické valenční sloučeniny založené na rozdílné elektronegativitě konstituentů (Z fáze),
- elektronové sloučeniny s charakteristickým poměrem počtu valenčních elektronů k počtu atomů, tzv. elektronová koncentrace (Hume-Rotherfordovy fáze),
- intersticiální fáze tvořené kovem a malými atomy příměsi (karbidy, nitridy, sulfidy, boridy),
- Lavesovy fáze nebo σ fáze tvořené železem a chromem vznikající v korozivzdorných ocelích [66; 71; 72].

Lavesovy a σ fáze spadají do topologicky těsně uspořádaných fází neboli TCP fáze (z angl. topologically close packed phase). TCP fáze mají těsně uspořádané atomy ve vrstvách, mezi kterými se vytváří velké meziatomové vzdálenosti. Intermetalické fáze s TCP strukturou jsou známy také jako Frank-Kasper fáze [72].

V duplexních korozivzdorných ocelích se mohou vyskytovat i další fáze, než je austenit γ a δ ferit. Obecně můžeme říct, že fáze precipitující v duplexní oceli mění mechanické vlastnosti, houževnatost a tažnost klesá, naopak tvrdost, pevnost a mez kluzu roste. Souhrn fází vyskytujících se v duplexních ocelích, jejich možné kompozice a odlišné krystalové parametry jsou uvedeny v **tab. 4.1**. Jejich další vlastnosti a případné teorie vzniku budou popsány v následujících kapitolách. V této tabulce není a

v dizertační práci nebude hodnoceno zkřehnutí feritické fáze α' . Toto zkřehnutí se projevuje podle různých autorů [73; 74; 75; 76] při teplotách od 250 do 550 °C a má značný vliv na mechanické vlastnosti.

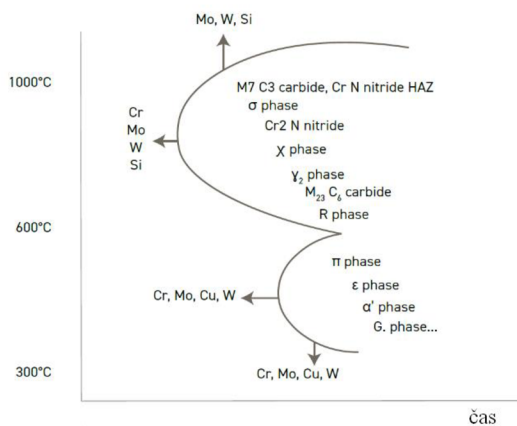
Tab. 4.1 Fáze vyskytující se v DSS, jejich parametry a kompozice [1; 77; 78].

Fáze	Elementární buňka	Atomů na buňku	Mřížkové parametry [nm]	Kompozice
Ferit (δ)	bcc	2	$a=0,285-0,294$	(Fe,Cr,Ni,Mo)
Austenit (γ)	fcc	4	$a=0,356-0,362$	(Fe,Cr,Ni,Mo,N)
Intermetalické fáze				
Sigma (σ)	bct	30	$a=0,87-0,92;$ $c=0,454-0,48$	$(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$
Chi (χ)	bcc	58	$a=0,881-0,895$	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}; (Fe,Ni)_{36}Cr_{18}Mo_4$
Laves (η)	hex.	12	$a=0,473-0,483;$ $c=0,772-0,786$	$Fe_2Mo; Fe_2Nb; Fe_2Ta;$ $Fe_2Ti; Fe_2W; (Fe,Cr,Ni)_2(Nb,Mo,Si)$
Karbidy				
$M_{23}C_6$	fcc	116	$a=1,057-1,068$	$(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6; (Cr_{16}Fe_5 Mo_2)C_6$
MC	ord fcc	8	$a=0,413-0,470$	$(Ti,Nb,V)C$
Nitridy				
MN	ord fcc	8	$a=1,057-1,068$	$(Zr,Ti,Nb,V)N$
M_2N	hex.	9	$a=0,478-0,480;$ $c=0,444-0,447$	$(Cr,Fe)_2N$
Sulfidy				
$M_4C_2S_2$	hex.	8	$a=0,320-3,39;$ $c=1,118-1,210$	$Ti_4C_2S_2; Zr_4C_2S_2$

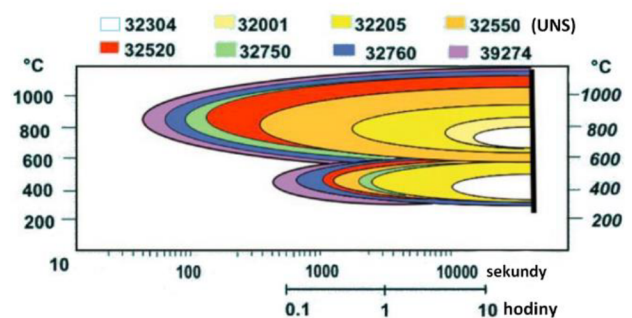
Sloupec elementární buňka udává základní tvar, v jakém jsou uspořádány atomy v krystalové mřížce, kde jednotlivé zkratky buněk jsou z anglických názvů. Sloupec udávající počet atomů na buňku vypovídá o počtu atomů, které připadají na elementární buňku. Mřížkový parametr udává, jaké jsou délky hran základní buňky. Kompozice, popřípadě vzorec udává, z jakých prvků se můžou jednotlivé fáze tvořit [79].

Mřížkový parametr fází roste se zvyšující se teplotou téměř o 1 pm / 100 °C. Mřížkový parametr fází austenitu a feritu bude vzhledem k rozsahu přísadových prvků poněkud větší, však pouze v řádech pikometrů, protože uvedené hodnoty jsou bez většího množství přísadových prvků. Mřížkový parametr fází se může v průběhu jejich tepelného zpracování měnit v důsledku ochuzování prvků v matici, nebo naopak [77; 80].

Na **obr. 4.1** je kinetický transformační (TTT) diagram, který zobrazuje typické počáteční precipitační křivky různých fází v duplexních ocelích při tepelné expozici. V tomto diagramu jsou rovněž uvedeny legující prvky, které mají vliv na posun precipitační linie. Precipitační křivka je křivka, na které se objevují první precipitáty při dané teplotě a době expozice. Na **obr. 4.2** jsou již v TTT diagramu vyobrazeny precipitační křivky, které odpovídají značkám duplexní oceli podle norem UNS. Duplexní ocel podle normy UNS 32205 (žlutá barva) svým chemickým složením nejlépe odpovídá duplexní oceli dle normy ASTM A890 Gr4A zkoumané v dizertační práci. Jak vyplývá z **obr. 4.2**, z uvedených duplexních ocelí, tato ocel A890 Gr4A vykazuje nejdelší doby pro počátek precipitace intermetalických fází. Od této oceli se směrem doleva ke kratším časům precipitace vyskytují duplexní oceli se zvyšujícím se poměrem legujících prvků. Kde například super duplexní ocel podle normy UNS 32760 (modrá barva) svým chemickým složením nejlépe odpovídá duplexní oceli dle normy ASTM A890 Gr6A.



Obr. 4.1 Vliv legujících prvků na kinetiku precipitace různých fází [81].



Obr. 4.2 Kinetika precipitace různých typů duplexních ocelí podle normy UNS [81].

Část vzorků z oceli A890 Gr4A připravených již v rámci prováděného projektu (TAČR TH02020076) bylo použito také v diplomové práci [82]. Experimentální část této diplomové práce byla prováděna ve spolupráci s autorem této dizertační práce.

4.1 Příprava materiálu pro experimenty

Ocel dle normy ASTM A890 Gr4A byla pro experimenty v rámci dizertační práce tavěna na vakuové indukční peci Consarc s neutrální vyzdívkou s využitím vakuové metalurgie. Tato ocel byl odlita z pánve o lící teplotě přibližně 1570 °C do pískových forem Y bloků s tloušťkou stěny 60 mm. Chemické složení oceli bylo voleno vzhledem ke zmíněné normě přibližně na střední hodnoty pro většinu prvků viz **tab. 4.2**.

Zkoumaná duplexní ocel A890 Gr4A měla hodnotu PREN pro první a druhou etapu 35,7, což ji řadí mezi standardní duplexní oceli [83].

Tab. 4.2 Nominální chemické složení v hm. % normy ASTM A890 Gr4A a chemické složení v hm. % duplexní oceli A890 Gr4A použité v dizertační práci (spektrometrická analýza).

Prvek		C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	P	S	Cu	PREN
Norma	Min	-	21,00	4,50	2,50	-	-	0,10	-	-	-	30,9
	Max	0,030	23,50	6,50	3,50	1,50	1,00	0,30	0,04	0,02	1,00	39,9
První a druhá etapa		0,028	22,89	5,05	2,97	0,93	0,41	0,19	0,02	<0,15	0,06	35,7

Aby bylo možné získat data pro jednotlivé dílčí části experimentů, byl zvolen následující postup. Celý odlitek Y bloku o tloušťce 60 mm byl vystaven rozpouštěcímu žíhání na teplotě 1150 °C s následným ochlazením ve vodě. Poté byly ze spodní „zdravé“ části bloku pod nálitkem odebrány vzorky o rozměrech přibližně 20×20×20 mm. Jednotlivé vzorky (celkem 49 ks) byly podrobeny izotermickému žíhání na určených teplotách po různou dobu výdrže viz **tab. 4.3**. Vzorky byly po určené době izotermického žíhání vyjmuty z pece a vždy okamžitě ochlazeny ve vodě pro zabránění vzniku dalších intermetalických fází, případně karbidů, karbonitridů a nitridů. Následně byly z jednotlivých vzorků zhotoveny metalografické výbrusy konvenčním postupem, tj. broušením za mokra na brusných papírech s následným leštěním diamantovými suspenzemi.

Tab. 4.3 Provedené doby výdrže a teploty izotermického zpracování.

Teplota	Doba výdrže [hodiny]															
595 °C	-	-	-	1	2	5	-	10	24	49	72	96	-	168	216	245
650 °C	-	-	-	1	2	5	-	10	24	50	-	100	150			
700 °C	-	-	-	1	2	4	6	8	10	20	40	60	80	-	150	160
800 °C	1/4	2/4	3/4	1	2	5	-	10	24	50						
900 °C	1/4	2/4	3/4	1	2	5	-	10	24	50						

Doby a teploty izotermického žíhání byly voleny na základě předpokladů z literatury např. z **obr. 4.2** a z vypočteného rovnovážného diagramu (**obr. 3.9**). S nižší teplotou byly voleny delší doby výdrže, protože zde probíhá kinetika precipitace pomaleji.

Pro přesnější analýzu naměřených koncentrací prvků v jednotlivých fázích byly sejmuty uhlíkové repliky. Uhlíková replika byla sejmuta pouze u dvou vzorků izotermicky žíhaných na teplotě 595 °C po dobu 49 a 72 hodin, které měly velmi jemně vyprecipitované intermetalické fáze.

4.1.1 Leptání

Pro pozorování a odlišení fází na metalografickém vzorku je pro světelnou mikroskopii důležité jeho leptání po klasické přípravě broušením a leštěním. Základní doporučená leptadla od firmy Struers [84] pro duplexní oceli jsou V2A a Beraha II. Pro elektrolytické leptání duplexní oceli je doporučeno použít 40% roztoku NaOH (hydroxid sodný). Naneštěstí elektrolytické leptání rozpouští karbidy.

Publikace [63; 85] uvádí leptadla chemická (Carpenter, Glyceregia, Grosbeck, Marble, modifikované Murakami a Villela) a řadu leptadel pro elektrolytické leptání. V publikaci [86] byly zkoumány leptadla hlavně z hlediska viditelnosti precipitátů ve světelné mikroskopii:

- Glyceregia (5 ml HNO₃, 10 ml glycerol, 15 ml HCl, doba leptání 1-3 min.) poskytuje nejlepší kontrast mezi feritem a σ fází,
- Grosbeck (4 g KMnO₄, 4 g NaOH, 100 ml H₂O, doba leptání 1-10 min. při teplotě 60-90 °C), u kterého lze navíc rozlišovat nitridy jako nejtmaší fází,
- modifikované Murakami (30 g K₃Fe(CN)₆, 30 g KOH, 60 ml H₂O) se v [86] ukázalo jako nejvíce praktické vzhledem ke krátké leptací době 3-5 s. a dostatečnému kontrastu mezi fázemi,
- pro elektrolytické leptání bylo využito pouze 20% roztoku NaOH s dobrými výsledky [86].

Jak dále uvádí [86], není vždy vhodné leptat vzorek, pokud má být hodnocen na SEM (skenovacím elektronovém mikroskopu), protože leptáním se vytváří oxidické filmy, které mohou ovlivňovat analýzy chemického složení. Dále pokud se nachází velmi drobné fáze na hranici fází, kde je leptadlo nejúčinnější, mohou být tyto drobné fáze odleptány. Z těchto důvodů se musí k leptání před analýzou pomocí SEM přistupovat s rozvážností.

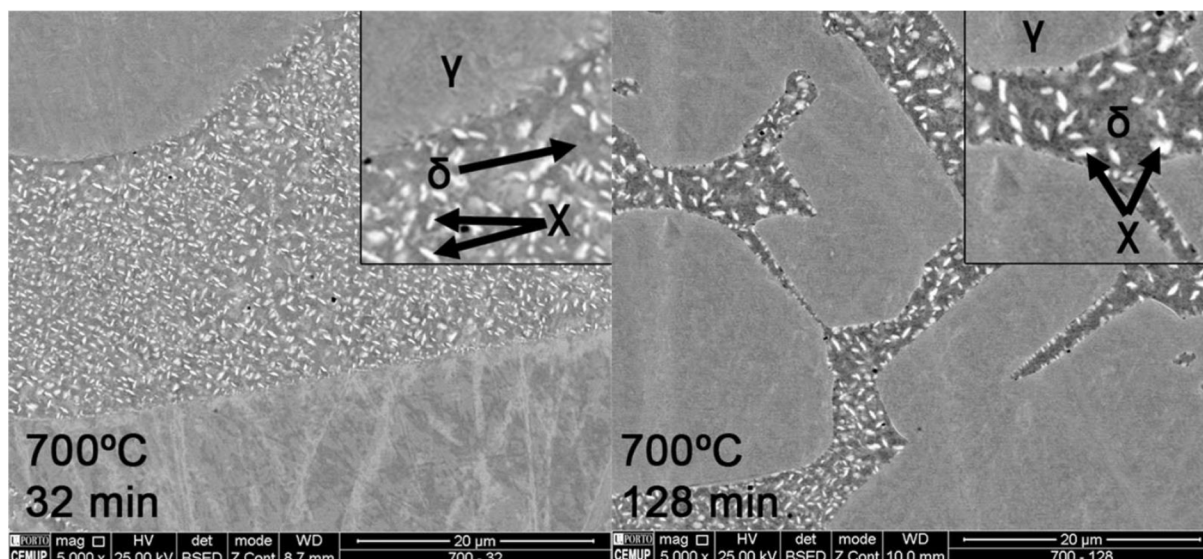
V dizertační práci bylo využito primárně leptadla Beraha II. Leptadlo Beraha II se skládá z 800 ml H₂O, 400 ml HCl a 48 g NH₄FHF na základní roztok. Před leptáním se základní roztok smísí v poměru 100 ml základního roztoku na 1 g K₂S₂O₅, tento smíchaný roztok je účinný 1 až 2 hodiny. Vlastní leptání probíhá tak, že se na vyleštěný vzorek aplikuje destilovaná voda tak, aby byl povrch kovového vzorku pokryt souvislou vrstvou vody, a poté se vzorek ponoří do leptadla na dobu 3 až 20 sekund. Doba leptání závisí na rychlosti zbarvování vzorku. Protože leptadlo Beraha II vytváří barevné filmy na povrchu vzorku, je nutné pro jejich zachování vzorek pouze umýt ve vodě a lihu a poté osušit bez otírání.

4.2 Chi (χ) fáze

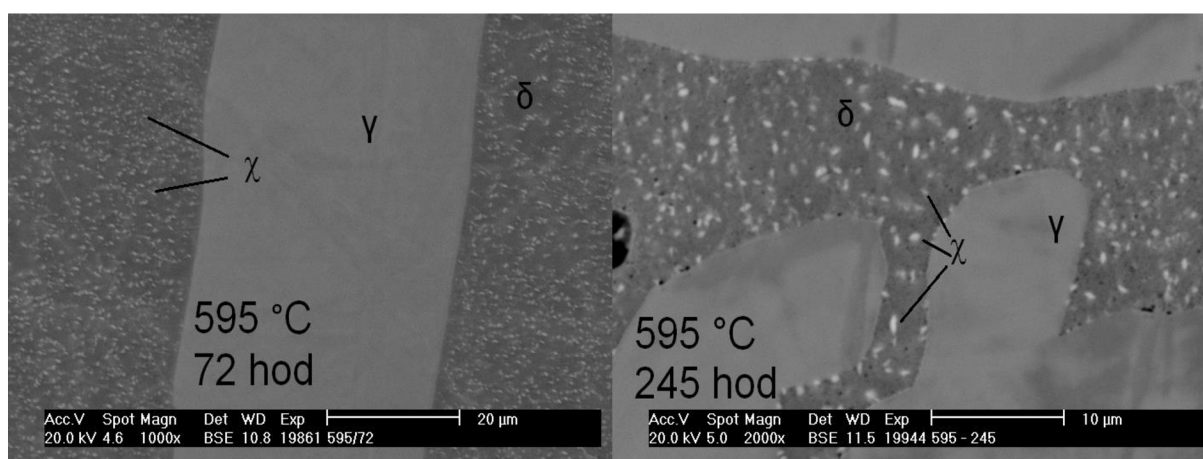
Chi (χ) fáze se v duplexní oceli vyskytují v mnohem menším rozsahu než σ fáze, nicméně jejich přítomnost má nepříznivý vliv na vlastnosti oceli. Vliv χ fáze na vlastnosti oceli lze jen velmi těžko separátně analyzovat, protože se vyskytují společně se σ fází. Dle [77] χ fáze precipituje v rozmezí teplot 700 až 900 °C a rychleji precipituje při teplotách 800 až 850 °C. Autoři [87] předpokládají, že v duplexní oceli Gr4A při teplotě okolo 600 °C dochází k vylučování χ fáze přibližně po 2 hodinách výdrže na teplotě, při 700 °C už je to 1 hodina. Jak prokázaly provedené analýzy v rámci této dizertační práce, χ fáze se vyskytovala na vzorcích už při méně než 600 °C. χ fáze je považována za metastabilní, protože předchází formování σ fáze a později se na σ fázi transformuje. Výše zmíněná fakta jsou důvodem, proč jsou χ fáze podrobeny studiím mnohem méně než σ fáze. χ fáze se vyskytuje pouze u Fe-Cr-Mo ocelí, které mají minimální obsah molybdenu 2 %, dále se vyznačují kubickou prostorově centrovanou mřížkou s 58 atomy na buňku. V porovnání se σ fází je χ fáze obohacena o molybden a ochuzena o chrom. Z toho důvodu jsou χ fáze na SEM a s pomocí zpětně odražených elektronů (BSE - backscattered electron) pozorovatelné jako výrazně světlejší oproti σ fázím a lze je od sebe bez dodatečných analýz poměrně snadno odlišit [77; 88; 89].

4.2.1 Zhodnocení výsledků analýz χ fáze v první etapě

Autoři studie [49] zkoumali intermetalické fáze v super duplexní oceli A890 Gr6A v rozmezí teplot 700 až 1000 °C. χ fáze u oceli A890 Gr6A vykazovala podobnou morfologii při teplotě výdrže 700 °C (**obr. 4.3**) jako ocel A890 Gr4A použitá v této dizertační práci při teplotě výdrže 595 °C (**obr. 4.4**). V případě oceli A890 Gr4A použité v této dizertační práci bylo vzhledem k nižší teplotě žhání a také i chemickému složení potřeba delší doby výdrže pro dosažení podobné morfologie. V obou duplexních ocelích nedošlo při daných teplotách k precipitaci σ fáze. U obou duplexních ocelí jsou pozorovatelné χ fáze ve feritu a také na rozhraní feritových zrn. S prodlužováním doby výdrže na teplotě docházelo u obou ocelí k hrubnutí χ fáze a k precipitaci dalších nespecifikovaných černých fází (možné karbidy, karbonitridy a nitridy), na **obr. 4.3 vpravo** a **obr. 4.4 vpravo**.



Obr. 4.3 Precipitace χ fáze při 700 °C v Gr6A vlevo po 32 min., vpravo po 128 min. [49].



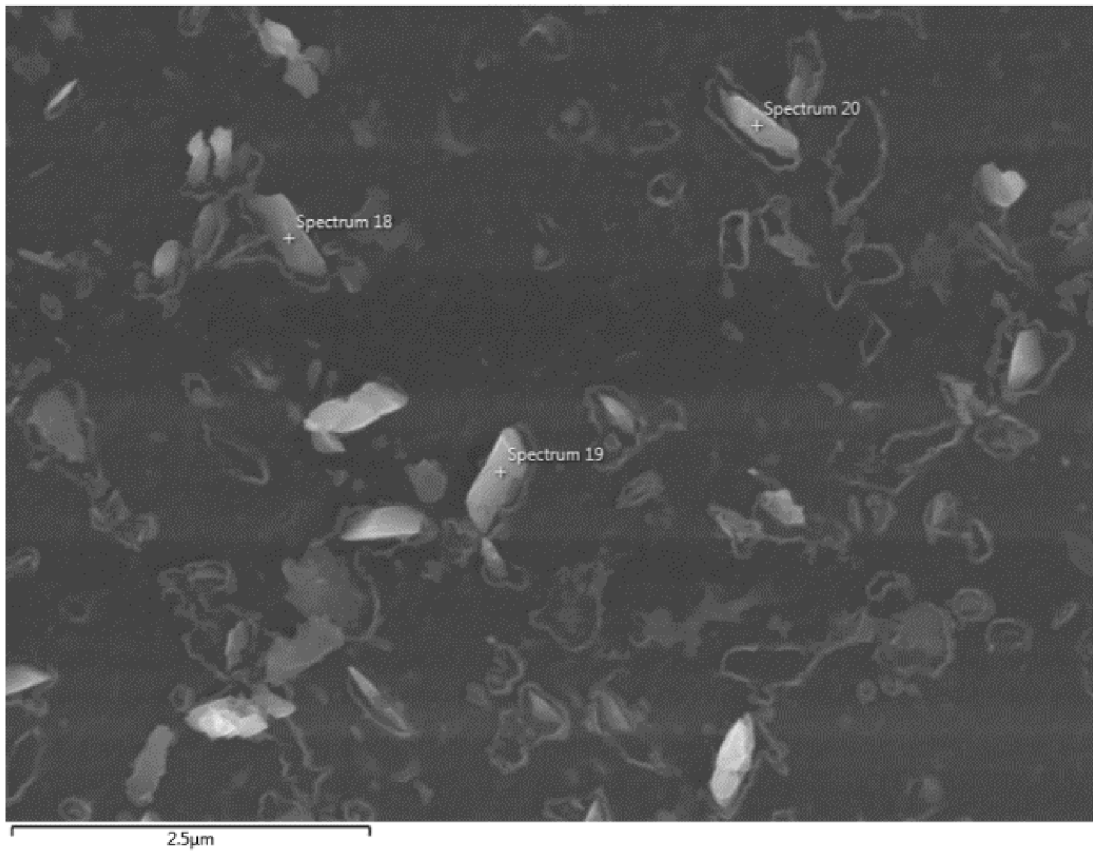
Obr. 4.4 Precipitace χ fáze při 595 °C v Gr4A vlevo po 72 hod., vpravo po 245 hod.

Teplota žihání 595 °C. Vzhledem k tomu, že χ fáze dosahují za této teploty žihání průměrné velikosti 0,5 μm , nebyly bodové analýzy EDS (Energiově Disperzní Spektroskopie) chemického složení průkazné. Bodová analýza EDS proniká do hloubky vzorku a poté chemické složení odpovídá více okolní feritické matici, a nikoliv χ fázi. Avšak v bodových analýzách EDS je patrné zvýšení obsahu molybdenu v χ fázi viz **tab. 4.4** oproti původní feritické matici. Provedené bodové analýzy EDS χ fáze byly naměřeny se širokým rozmezím naměřené koncentrace prvků, hlavně molybdenu (rozdíl až 10 hm. %). Z tohoto důvodu jsou v **tab. 4.4** pro χ fázi po výdrži 72 a 168 hodin uvedeny pouze hodnoty měření s nejvyšší naměřenou koncentrací molybdenu. Při výdrži 168 hodin jsou sice částice nepatrně objemnější a analýza EDS naměřila vyšší koncentraci molybdenu, avšak výsledky jsou stále ovlivněny okolní feritickou maticí.

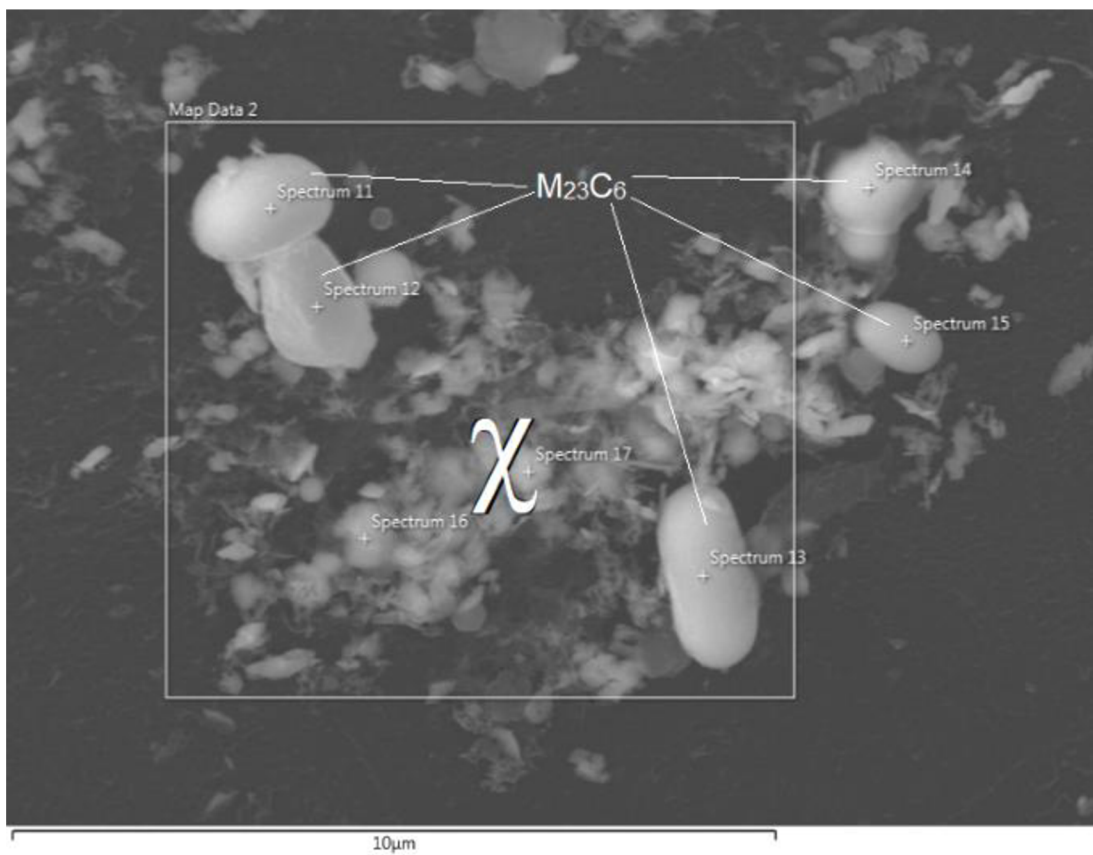
Pro přesnou analýzu chemického složení bez příspěvku feritické matrice byly z žíhaných vzorků sejmuty extrakční uhlíkové repliky. Naměřené koncentrace v uhlíkových replikách nevykazují výrazné odchylky a v **tab. 4.4** jsou zaneseny jejich průměrné hodnoty. Extrakční uhlíková replika vzorku při 595 °C a 72 hodinách je na **obr. 4.5**, kde χ fáze jsou označené body Spectrum 18, 19 a 20. S přibývajícím dobou výdrže klesají koncentrace chromu, niklu a křemíku, naopak roste koncentrace molybdenu. Analýzy EDS v **tab. 4.4** doplňuje shluk částic χ fází (označené v **obr. 4.6** Spectrum 16 a 17), které mají oproti jejich jednotlivě rozloženým částicím vyšší koncentraci Cr, Mo a Si. Na tomto **obr. 4.6** je shluk částic χ fází nasnímán společně s karbidy $M_{23}C_6$ (větší světlé oválné částice s hladkým povrchem).

Tab. 4.4 Chemické složení v hm. % původní feritické matrice a částic χ fáze při teplotě žíhání 595 °C 72 a 168 hodin (EDS analýzy).

Popis	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
Feritická matrice (po rozpouštěcím žíhání)	23,5	4,9	3,7	0,9	0,6	66,5
χ 72 hodin (fáze s nejvyšší koncentrací)	23,5	4,3	8,2	0,9	1,1	62,0
χ 168 hodin (fáze s nejvyšší koncentrací)	24,3	4,5	13,5	1,1	1,3	55,4
Replika - χ 49 hodin (průměr n=5)	21,9	4,5	28,8	0,9	3,6	40,5
Replika - χ 72 hodin (průměr n=3)	21,6	4,3	29,3	0,9	3,5	40,5
Replika - shluk χ 49 hodin (průměr n=2)	24,2	4,3	29,7	-	4,1	37,8



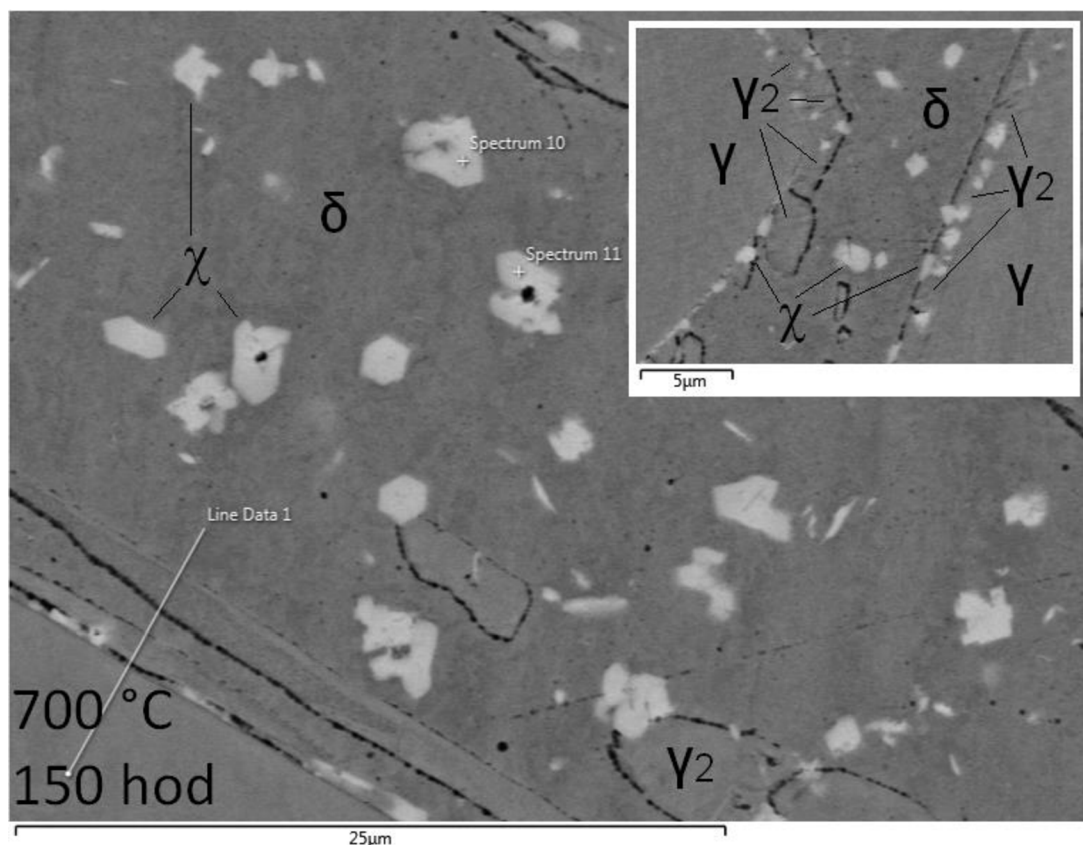
Obr. 4.5 χ fáze ve feritu (žiháno při 595 °C 72 hodin, extrakční replika, SEM).



Obr. 4.6 χ fáze a $M_{23}C_6$ ve feritu (žiháno při 595 °C 49 hodin, extrakční replika, SEM).

Nutno podotknout, že extrakční replika provedená v rámci této dizertační práce už na vzorku po 49 hodinách obsahovala primárně 3 různorodé fáze. Jsou to χ , $M_{23}C_6$ a pravděpodobně Lavesovy fáze.

Při výdrži na teplotě 700 °C jsou vyskytující se χ fáze v duplexní oceli A890 Gr4A objemnější, jejich velikost je až 4 μm a početně jich je méně než při 595 °C. Detailněji zhodnoceno níže ve druhé etapě dizertační práce. Mají tvar n-úhelníků nebo jsou tvořeny jejich shluky. Vyskytují se pouze ve feritu δ a v rostoucím sekundárním austenitu, který vzniká zároveň s χ fázemi z původní hranice γ/δ . Jejich příklady jsou uvedeny na **obr. 4.7**, který odpovídá 150 hodinové výdrži na teplotě 700 °C. Na tomto obrázku je patrné, jak některé χ fáze percipovaly na zárodku jiné fáze. Dále je na detailu v **obr. 4.7** vpravo nahoře zřejmé seskupení částic χ fází podél hranic austenitu a feritu, které jsou menší než χ fáze ve feritu δ , a rostou společně se sekundárním austenitem směrem do původního feritického δ zrna.



Obr. 4.7 χ fáze ve feritu (žíháno při 700 °C 150 hodin, SEM).

Výsledky analýz EDS chemického složení z metalografických výbrusů, podobně jako v předchozích případech měření, vykazovaly rozptyl naměřených koncentrací. U některých bodových měření částic χ na jejich středu došlo k naměření vyšších hodnot koncentrací chromu, pravděpodobně v důsledku měření karbidového zárodka uvnitř částice χ fáze. Z tohoto důvodu je nutné u rozměrnějších částic měřit chemické složení

mimo střed částice. Průměrné chemické složení částic χ fáze pro doby výdrže 80 a 150 hodin na teplotě 700 °C je uvedeno v **tab. 4.5**. Hodnoty naměřeného chemického složení v **tab. 4.5** jsou mírně odlišné od chemického složení stanoveného na replikách při teplotě žíhání 595°C uvedené výše v **tab. 4.4**. Konkrétně v tomto případě (**tab. 4.5**), byly v χ fázi stanoveny nižší koncentrace niklu, křemíku a zejména molybdenu o cca 6 %.

Tab. 4.5 Průměrné chemické složení v hm. % částic χ fáze při teplotě žíhání 700 °C po 80 a 150 hodinách (EDS analýzy).

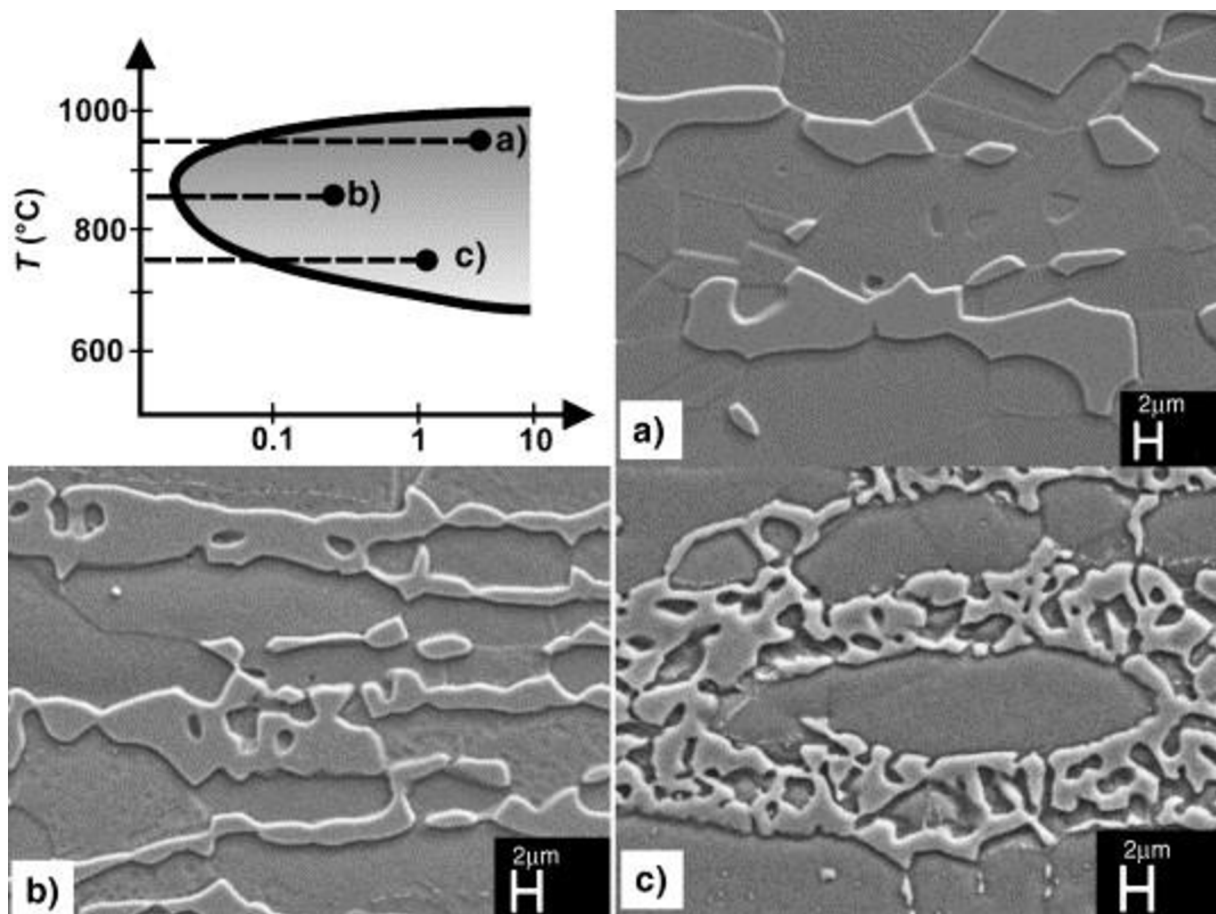
Popis	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
80 hodin (n=4)	22,7	3,4	23,7	0,9	1,9	47,5
150 hodin (n=4)	23,2	2,9	23,2	1,1	1,3	48,4

Výše uvedený detailní rozbor χ fáze byl vytvořen proto, aby byla posouzena morfologie, rozložení a místa, kde se χ fáze vyskytují. Bylo identifikováno složení χ fáze, které bylo potvrzeno na základě EDS analýzy, a výsledky byly porovnány s literárními prameny, aby bylo potvrzeno, že se jedná skutečně o χ fázi. Je tedy možné ze všech fází na metalografickém vzorku pomocí SEM přesně identifikovat χ fázi. Tato znalost byla využita ve druhé experimentální etapě práce při následné obrazové analýze pro kvantifikaci χ fáze a konstrukci TTT diagramu.

4.3 Sigma (σ) fáze

Sigma (σ) fáze se vyskytuje v austenitických, feritických a austeniticko-feritických duplexních korozivzdorných ocelích. V závislosti na chemickém složení základního materiálu se může σ fáze tvořit v širokém rozmezí teplot 600 až 1000 °C. Tato fáze na bázi Fe-Cr-Mo precipituje s tetragonální prostorově středěnou mřížkou a s 30 atomy na buňku. Způsobuje ztrátu houževnatosti, tažnosti, korozní odolnosti, zvyšuje tvrdost a mění typ lomu z transkrystalického na interkrystalický. Snížení mechanických vlastností je zprvu způsobeno ochuzením feritické matrice o chrom a molybden, které přechází do σ fáze. Avšak vlivem ochuzení těchto feritotvorných prvků na růst σ fáze se původní ferit transformuje na sekundární austenit γ_2 . Reakci je možno popsat jako eutektoidní transformaci: $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. Precipitace začíná na fázovém rozhraní γ/δ a roste směrem do původního feritického zrna [77; 88; 90].

V závislosti na teplotě precipitace se σ fáze podle [91] vylučuje s rozdílnou morfologií viz **obr. 4.8**. Za nižších teplot má σ fáze morfologii typu „korál“ viz **obr. 4.8 c)**. Se zvyšující se teplotou precipitující σ fáze ztrácí svou korálovitou morfologii a přechází v hrubozrnnou morfologii, postupně **obr. 4.8 b)** až **obr. 4.8 a)**.

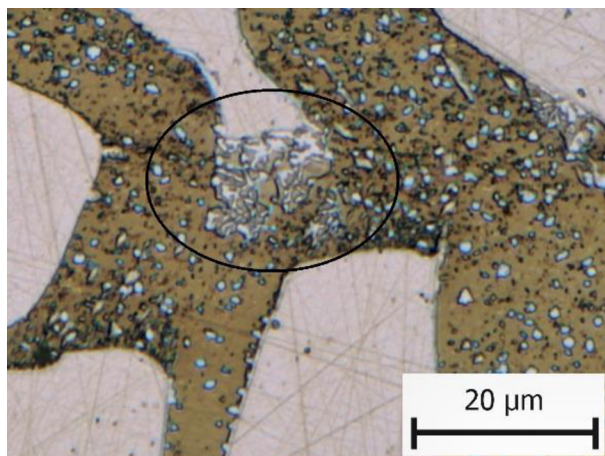


Obr. 4.8 Rozdílná morfologie σ fáze podle teploty, za které precipituje [91].

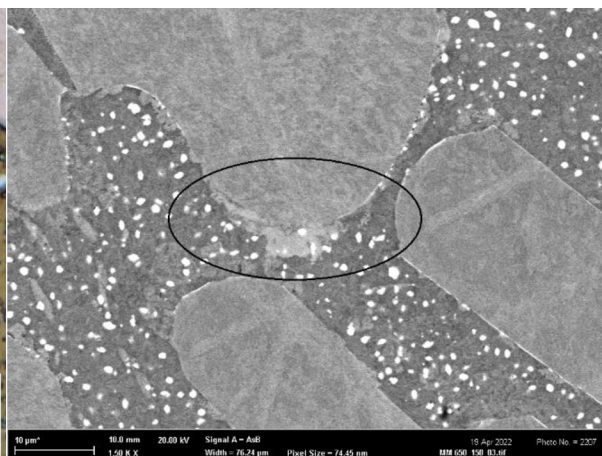
4.3.1 Zhodnocení výsledků analýz σ fáze v první etapě

Teplota žihání 595 °C. σ fáze nebyly nalezeny za použití světelného mikroskopu, či skenovacího elektronového mikroskopu.

Teplota žihání 650 °C. První σ fáze byla prvně nalezena na vzorku po 24 hodinách výdrže na teplotě. Tyto první σ fáze byly protáhlejší než χ fáze a vycházely z hranice γ/δ , avšak v jejich okolí se ještě nevyskytoval γ_2 . σ fáze s typickou morfologií bylo nalezeno až na vzorku po 50 hodinách, ale ještě bez γ_2 . Až při 100 hodinách výdrže (**obr. 4.9**) je σ fáze na SM pozorovatelná společně s γ_2 jakožto eutektoid. Po 150 hodinách výdrže byl provedeny snímky na SEM (**obr. 4.10**), avšak tyto snímky nejsou prokazatelné pro přesnou analýzu množství σ fáze. Protože byla σ fáze v počáteční fázi růstu, nemá prozatím ostré okraje na snímcích pořízených na SEM. Z tohoto důvodu bylo dále v druhé etapě analyzováno množství vyloučené σ fáze primárně na základě snímků ze světelného mikroskopu.



Obr. 4.9 Mikrostruktura (žiháno při 650 °C 100 h, SM).



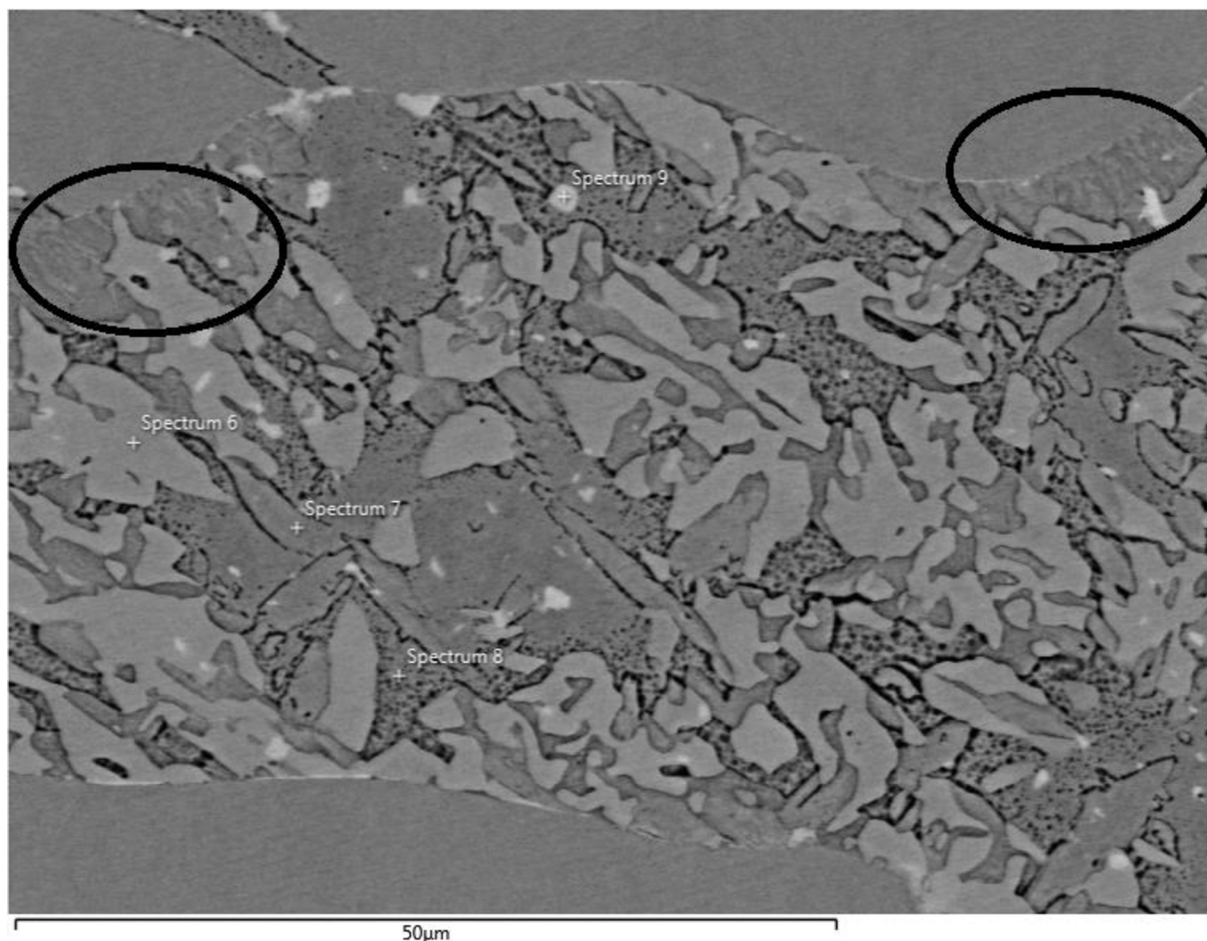
Obr. 4.10 Mikrostruktura (žiháno při 650 °C 150 h, SEM).

Teplota žihání 700 °C. Pro krátké doby výdrže (2 a 4 h) bylo obtížné na světelném mikroskopu identifikovat, zda se jedná o σ fázi, nebo o χ fázi viz **obr. 4.11**. V tomto časovém rozmezí byly fáze vyloučeny primárně na rozhraní γ/δ . První σ fáze byly analyzovány na vzorku po 4 hodinách výdrže.



Obr. 4.11 Mikrostruktura (žiháno při 700 °C 4 h, SM).

Po delších dobách výdrže 80 a 150 hodin na teplotě 700 °C byly provedeny detailnější analýzy pomocí SEM, kde se již σ fáze vyskytuje společně se sekundárním austenitem jako eutektoid vzniklý z $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. Názorný příklad σ fáze (světlejší fáze označená Spectrum 6) po 150 hodinách výdrže viz **obr. 4.12**. V tomto obrázku jsou zvýrazněny dvě elipsy, které znázorňují velmi jemný eutektoid. Tento jemný eutektoid vznikl v počáteční fázi růstu a nemá ostré hranice.



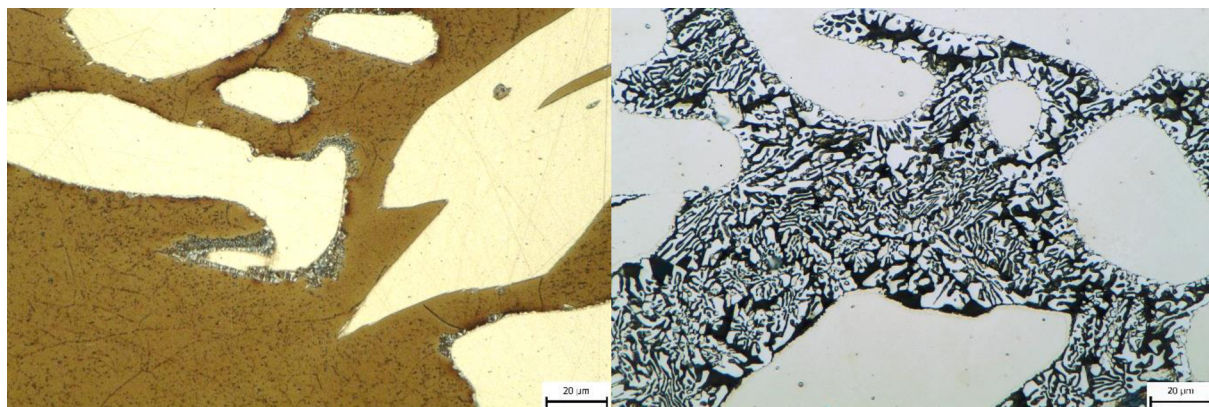
Obr. 4.12 Mikrostruktura (žiháno při 700 °C 150 h, SEM).

Výsledky analýz EDS chemického složení σ fáze po dobu výdrže 80 a 150 hodin na teplotě 700 °C jsou uvedeny v **tab. 4.6**. Podle očekávání bylo stanoveno, že σ fáze oproti χ fázím vykazují vyšší koncentraci chromu o cca 10 % a výrazně nižší koncentraci molybdenu o cca 23 %.

Tab. 4.6 Chemické složení v hm. % částic σ fáze při teplotě žihání 700 °C po 80 a 150 hodinách výdrže (bodové analýzy EDS).

Popis	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
80 hodin (1)	31,4	2,5	6,2	0,7	0,9	58,3
80 hodin (2)	30,4	3,0	4,9	0,8	0,7	60,3
150 hodin (Spectrum 6)	31,5	3,2	5,8	1,1	0,6	57,7

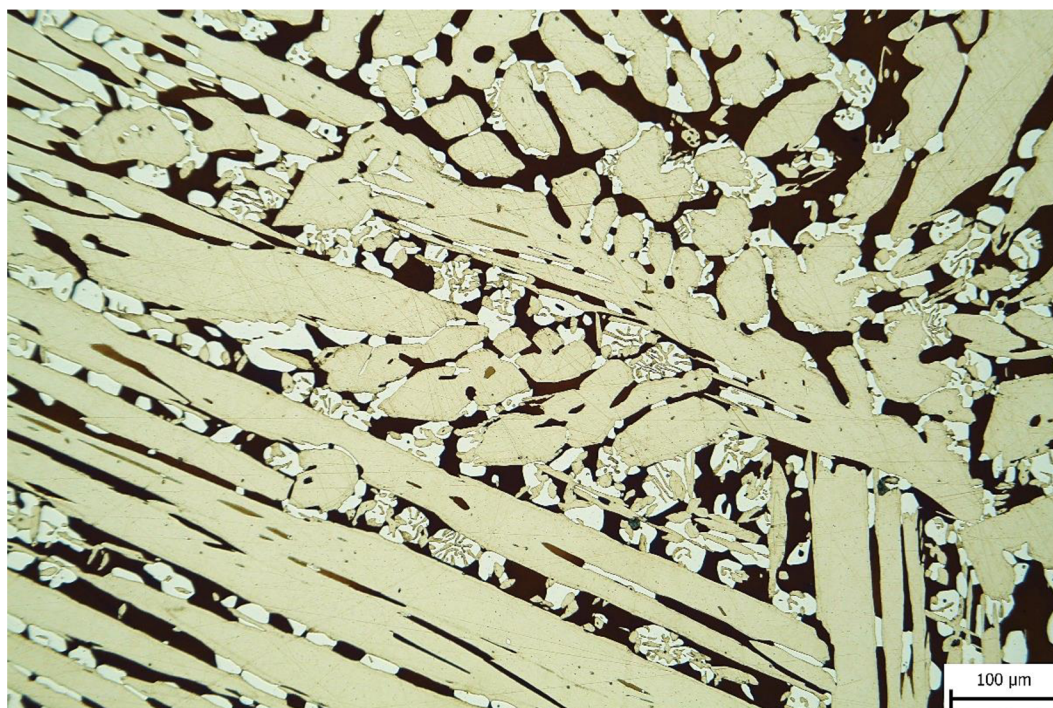
Teplota žihání 800 °C. Vzorky zpracované na této teplotě vykazovaly nejrychleji rostoucí σ fázi. Malé množství σ fáze se vyloučilo již po 30 minutách. Po 1 hodině výdrže měla σ fáze typickou, však velmi jemnou morfologii viz **obr. 4.13**. Velmi zajímavá je skutečnost, že za této teploty je spotřebován téměř celý δ ferit na tvorbu σ fáze do 50 hodin výdrže viz **obr. 4.14**.



Obr. 4.13 Mikrostruktura (žiháno při 800 °C 1 h, SM).

Obr. 4.14. Mikrostruktura (žiháno při 800 °C 50 h, SM).

Teplota žihání 900 °C. Za této teploty probíhaly ve vzorcích precipitace podobnou rychlostí, ale růst byl pomalejší. Po 1 hodině výdrže je σ fáze rozlišitelná, ale projevuje se zde její shlukování do klastrů. Pro porovnání s předchozí teplotou žihání 800 °C (**obr. 4.14**) se zde po stejné době žihání, tedy po 50 hodinách, objevuje méně σ fáze s hrubší morfologií a je zde více δ feritu viz **obr. 4.15**.



Obr. 4.15 Mikrostruktura (žiháno při 900 °C 50 h, SM).

Na základě rozboru a porovnání s literaturou bylo možné přesně definovat σ fázi, a to jak pomocí stránkovacího elektronového mikroskopu, tak i světelného mikroskopu. Tyto zkušenosti byly použity ve druhé experimentální etapě práce pro konstrukci TTT diagramu.

4.4 Lavesova fáze

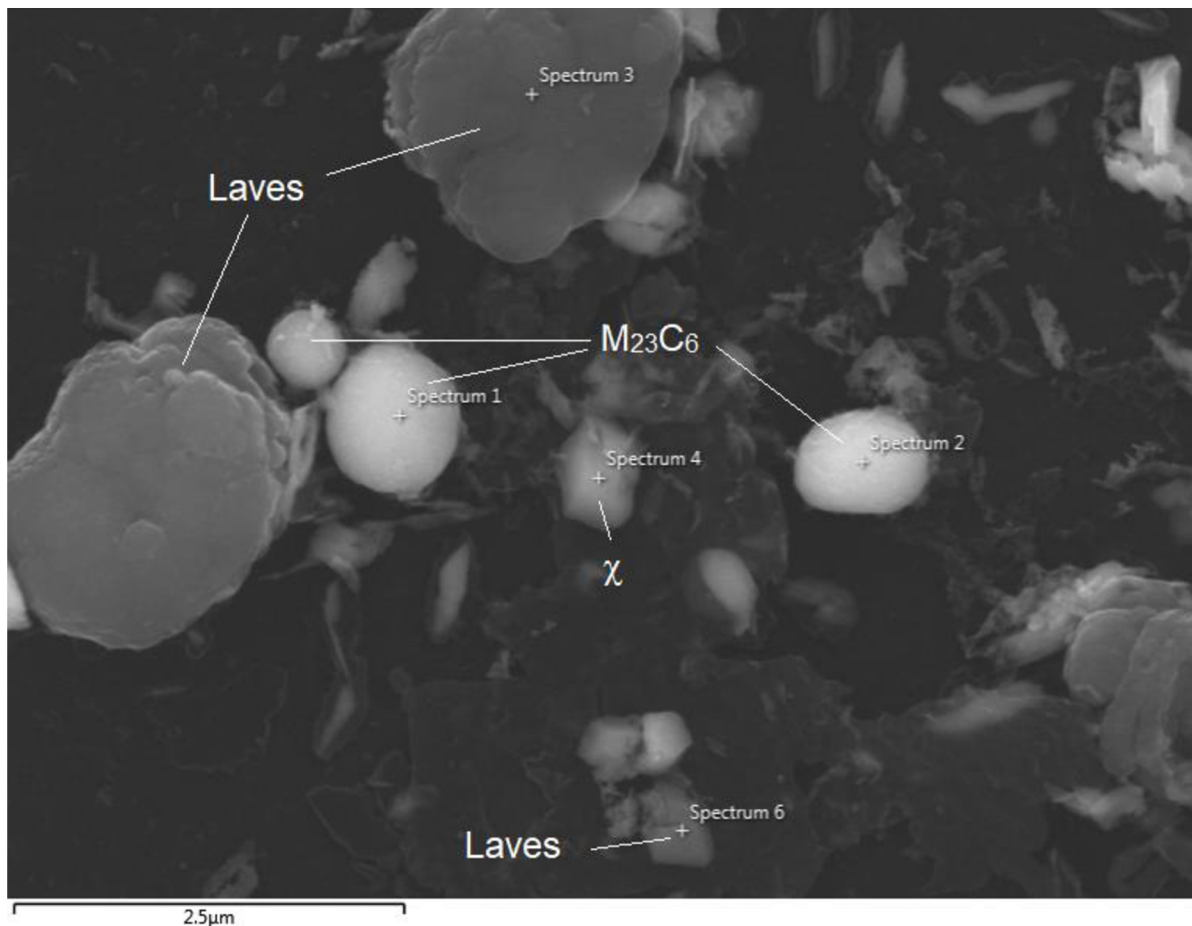
Podle [78] je Lavesova fáze udávána jako R fáze typu AB_2 s hexagonální mřížkou a 12 atomy na buňku s kompozicí typu $(Fe,Cr,Ni)_2(Nb,Mo,Si)$. Podle [92] precipituje v duplexních korozivzdorných ocelích v malých množstvích při izotermickém žíhání mezi 550 až 700 °C ve δ feritu nebo na jeho rozhraních. Tvorba Lavesovy fáze probíhá až po delší teplotní expozici a může vést k rychlé a výrazné ztrátě houževnatosti [77; 93]. Autoři [93] při detailním zkoumání mřížkového parametru Lavesovy fáze došli k odlišným mřížkovým parametrům $a=1.07$ nm a $c=1.987$ nm oproti mřížkovým parametrům uvedených výše v **tab. 4.1**.

4.4.1 Zhodnocení výsledků Lavesovy fáze v první etapě

V rámci výzkumu této dizertační práce byla na extrakční replice (vzorek žíhaný při 595 °C 49 hodin) identifikována fáze, jež svým atomovým složením odpovídala Lavesově fázi s kompozicí typu $(Fe,Cr,Ni)_2(Nb,Mo,Si)$. Tyto Lavesovy fáze (označené Spectrum 3 a 6) jsou uvedeny na **obr. 4.16** společně s karbidy $M_{23}C_6$ (označené Spectrum 1 a 2) a χ fází (označená Spectrum 4). Chemické složení dvou Lavesových fází z **obr. 4.16** (označené spectrum 3 a 6) je uvedeno v **tab. 4.7** v atomových a hmotnostních procentech. V rámci výzkumu nebyly při literární rešerši nalezeny jiné publikace s podobnými snímky Lavesových fází v duplexní austeniticko-feritické korozivzdorné oceli.

Tab. 4.7 Chemické složení částic Lavesovy fáze při teplotě žíhání 595 °C po 49 hodinách výdrže (bodové analýzy EDS).

Popis	Složení	Cr	Ni	Mo	Si	V	Fe
Lavesova fáze (Spectrum 3)	hm. %	30,5	-	25,4	9,4	-	34,7
	at. %	32,5	-	14,7	18,5	-	34,4
Lavesova fáze (Spectrum 6)	hm. %	33,5	2,7	27,8	5,1	-	30,8
	at. %	37,6	2,7	16,9	10,6	-	32,2
$M_{23}C_6$ (Spectrum 1)	hm. %	55,8	-	1,1	0,7	0,5	42,0
$M_{23}C_6$ (Spectrum 2)	hm. %	55,1	-	1,0	0,8	0,5	42,6
χ fáze (Spectrum 4)	hm. %	22,9	4,3	28,3	3,8	-	40,8



Obr. 4.16 Lavesova fáze, χ fáze a $M_{23}C_6$ ve feritu (žiháno při 595 °C 49 h, extrakční replika, SEM).

Lavesova fáze byla identifikována pouze na vzorku z extrakční repliky za výdrže 595 °C po dobu 49 hodin. A protože na dalších vzorcích nebyla identifikována, nebyla zanesena do TTT diagramu a byla uvedena pouze v rámci této kapitoly.

4.5 Sekundární austenit γ_2

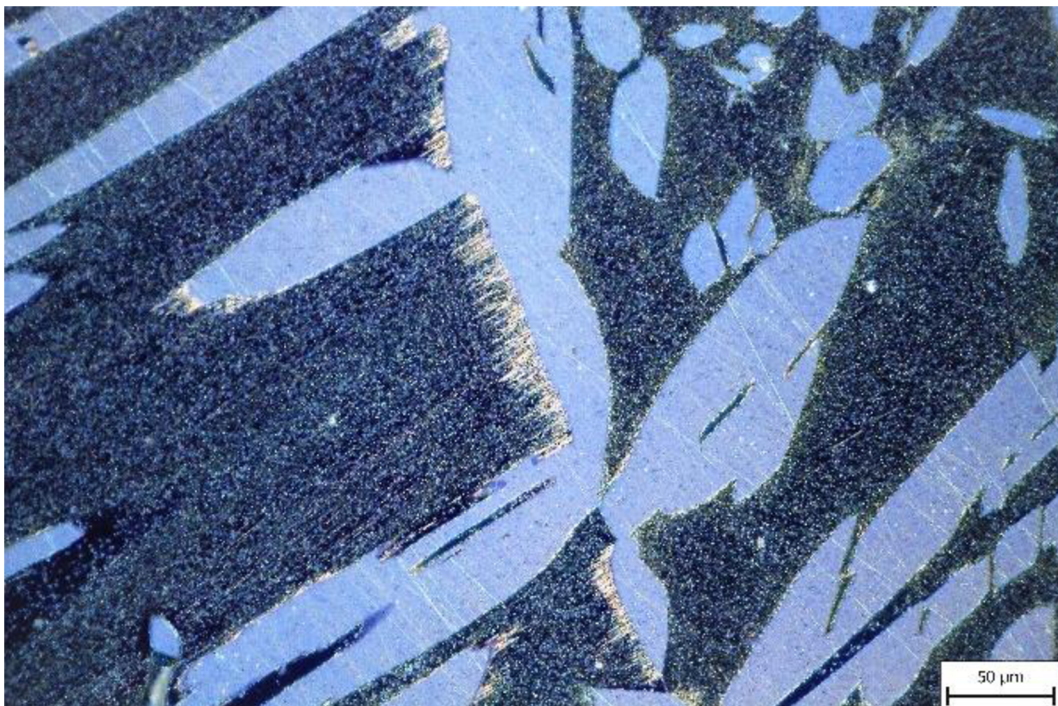
Podle [77] lze sekundární austenit rozdělit na tři typy podle jejich mechanismu vzniku a teplot, za kterých vznikají. Přibližně do 650 °C vzniká γ_2 , který je svým složením podobný okolnímu feritu a vzniká z něj bezdifuzní transformací se zachováním jeho chemického složení.

Podle [77] mezi teplotami 650 až 800 °C, podle [94] 750 až 1100 °C, kde difuze probíhá rychleji, může vznikat Widmanstättenův austenit, také označovaný jako γ_w . K transformaci γ_w z δ feritu není zapotřebí výrazné difuze prvků. γ_w má vyšší obsah Ni, Cr a N, než je ve feritu δ . Obsahy Ni, Cr a N jsou nižší než v primárním austenitu γ . Můžeme říct, že dochází k přerozdělení obsahů prvků mezi původní maticí δ feritu a Widmanstättenovým austenitem γ_w [95; 96].

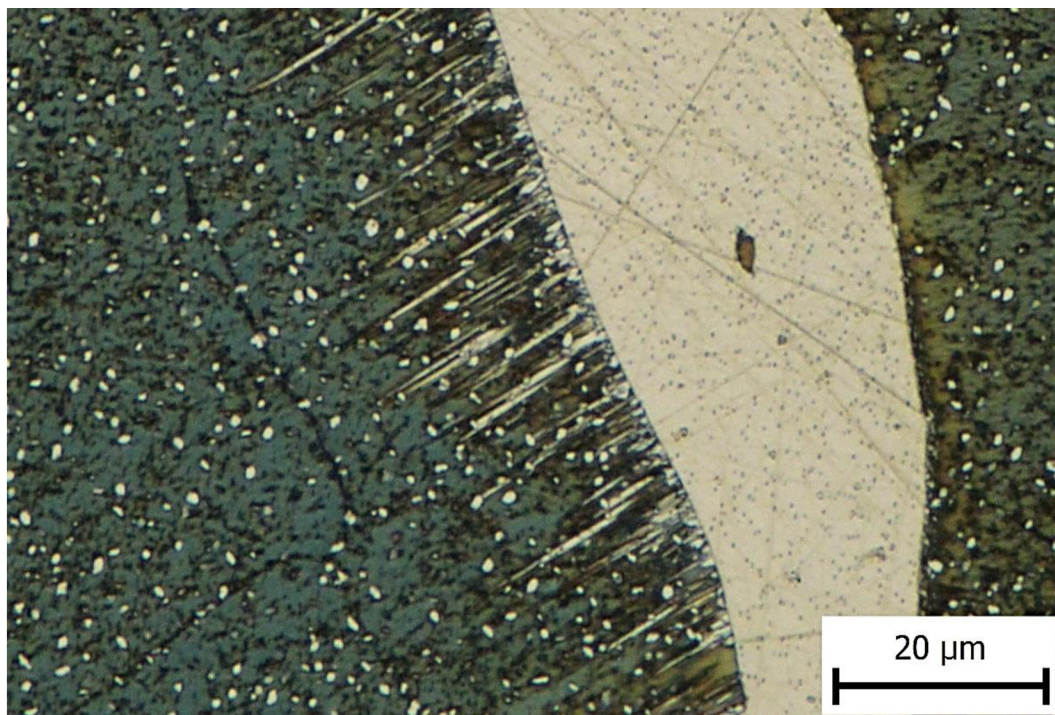
Podle [77] mezi teplotami 700 až 900 °C dochází k eutektoidní transformaci: $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. Například podle [1] je tento austenit označován jako terciární. Sekundární austenit γ_2 se obohacuje o Ni, ale ochuzuje se o Cr a Mo. Tím se podporuje vznik precipitátů na bázi Cr a Mo, jako je například σ fáze. Popřípadě sekundární austenit γ_2 precipituje v oblasti ochuzené o Cr, jako například v oblasti karbidů a nitridů chromu $M_{23}C_6$ a Cr_2N [1; 77].

4.5.1 Zhodnocení výsledků analýz sekundárního austenitu γ_2 v první etapě

Widmanstättenův austenit (γ_w) byl u vzorků hodnocených v dizertační práci identifikován za teplot žíhání 650 a 700 °C. Typický γ_w na **obr. 4.17** pozorovatelný jako bílé jehlice rostoucí ze světlejšího γ do tmavšího δ , tento γ_w rostl v jednom primárním zrně δ feritu a v jednom směru. Tento γ_w byl zvýrazněný díky polarizaci světla a správnému natočení vzorku. Při větším zvětšení mikrostruktury z **obr. 4.17** a bez polarizace vznikl **obr. 4.18**, na kterém jsou patrné jednotlivé lamely γ_w a mezi nimi můžeme pozorovat malé protáhlé částice χ fáze na rozhraní δ / γ_w ve směru růstu γ_w .

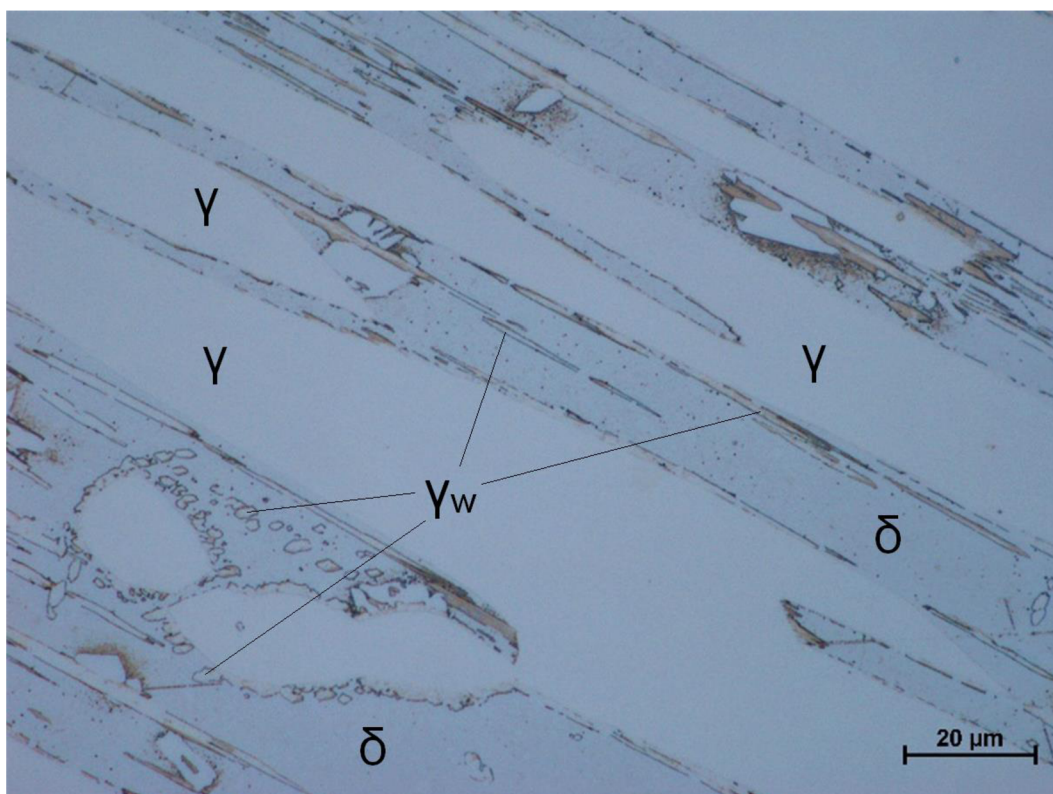


Obr. 4.17 Mikrostruktura (žíháno při 650 °C 50 h, polarizováno, SM).



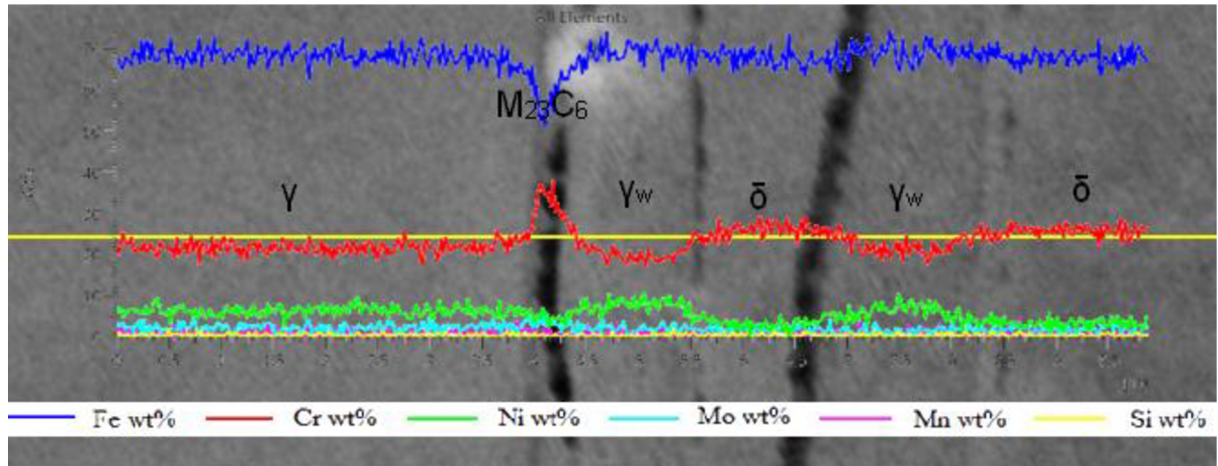
Obr. 4.18 Mikrostruktura (žiháno při 650 °C 50 h, SM).

Za vyšší teploty žihání 700 °C po 150 hodinách výdrže v závislosti na orientaci jehlic γ_w , byly tyto jehlice zachyceny jako jehlice silnější, nebo jako nepravidelné oválné tvary viz **obr 4.19**.



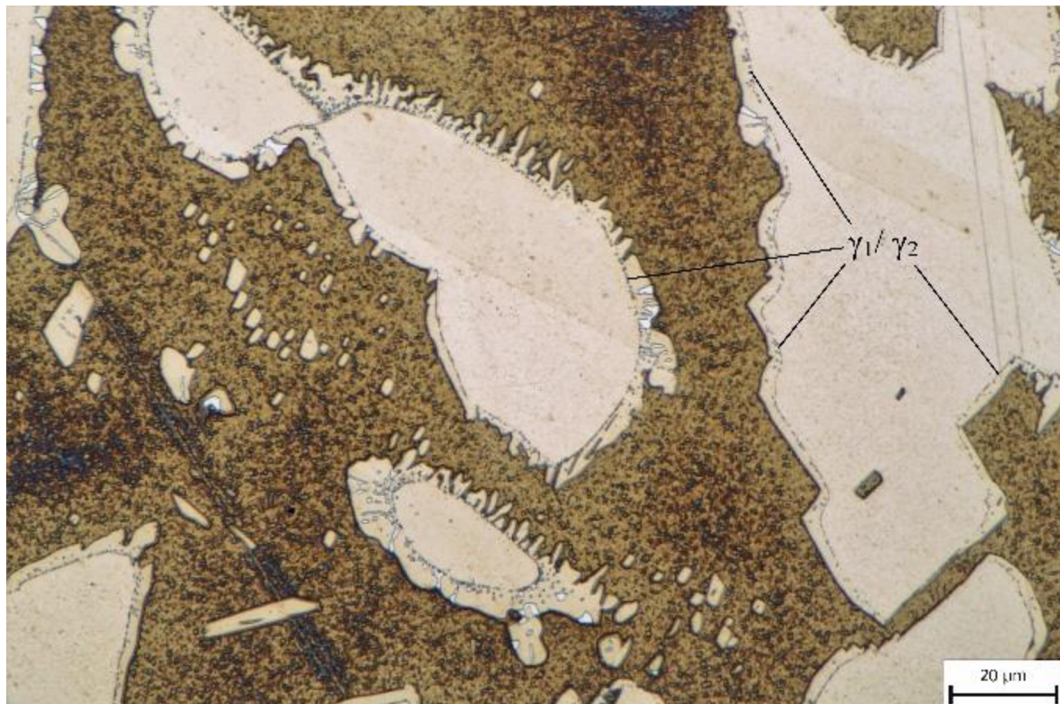
Obr. 4.19 Mikrostruktura Widmanstättenova austenitu (žiháno při 700 °C 150 h, SM).

Ze vzorku výše uvedeném na **obr. 4.7**, žíhaném na teplotě 700 °C po dobu 150 hodin, byla provedena liniová analýza EDS (Line Data 1). Tato analýza je uvedena na **obr. 4.20**, kde γ_w roste kolmo ke směru pozorování. Oproti primárnímu austenitu γ a zároveň i δ feritu byly naměřené koncentrace Cr nižší a koncentrace Ni vyšší.



Obr. 4.20 Liniová analýza EDS z obr. 4.7 (žíháno při 700 °C 150h, SEM).

Za vyšší teploty 800 °C se již nedá mluvit o jehlicovitých austenitech, ale spíše o intragranulárním typu sekundárního austenitu v δ feritu. Velmi výrazně jsou vidět tyto γ_2 za teploty 900 °C viz **Obr. 4.21**. Na **Obr. 4.21** můžeme pozorovat komplexní obálky kolem γ , které utvořil γ_2 . V obálce z γ_2 můžeme pozorovat hranici primárního zrna γ , která je znázorněna na **Obr. 4.21** jako γ_1/γ_2 . Tato hranice je viditelná díky možným nitridům, karbidům, χ fázi nebo σ fázi.



Obr. 4.21 Mikrostruktura (žíháno při 900 °C 50 h, SM).

Výše uvedený detailní rozbor sekundárního austenitu γ_2 byl vytvořen pro posouzení morfologie, rozložení a míst, kde se fáze vyskytuje. Protože se γ_2 vylučuje hlavně při opětovném zahřívání materiálu, nebylo v další etapě dizertační práce analyzováno rozložení γ_2 pro konstrukci TTT digramu.

4.6 Karbidy a nitridy chromu

Podle [77] se karbidy chromu $M_{23}C_6$ a nitridy chromu Cr_2N podobně jako σ fáze ochuzují δ ferit o feritotvorný chrom ze svého okolí a toto okolí je díky tomu náchylné k transformaci na sekundární austenit γ_2 . Transformaci lze jednoduše popsat jako $\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_2$, popř. $\delta \rightarrow Cr_2N + \gamma_2$ [77].

Podle [97] je v duplexní oceli teplotní rozsah tvorby karbidu chromu $M_{23}C_6$ 550 až 1050 °C, nejvyšší rychlost precipitace nastává při asi 850 °C. Míra precipitace je velmi vysoká, karbidy lze pozorovat po výdrži na teplotě 800 °C již po jedné minutě. Uhlík má vysokou tendenci k segregaci po hranicích zrn, což vede k preferované precipitaci karbidů na hranicích austeniticko-feritických fází. Hranice γ/δ fáze fungují jako pojítko mezi chromem obohacený δ ferit a austenitem γ obohaceným o uhlík a mají jako obvykle vysokou hustotu defektů. Proto jsou ideální vysokoenergetická místa pro precipitaci karbidů. Ale karbidy nemohou nukleaovat na vysoce uspořádaných, bezchybných koherentních hranicích γ/δ . Občas může dojít k precipitaci karbidů na dislokacích uvnitř feritických zrn. Tato skutečnost podtrhuje význam defektů pro nukleaci karbidů [97].

Podle [97] mají nitridy Cr_2N přibližně stejnou volnou entalpii utváření jako karbidy $M_{23}C_6$, takže k jejich precipitaci dochází současně ve stejném teplotním intervalu 550 až 1000 °C. Kinetika precipitace je nejvyšší při teplotách 700 až 900 °C. Tento nitrid Cr_2N má hexagonální krystalovou mřížku a nízkou koherenci se základními mřížkami δ feritu a austenitu γ . To vede k precipitaci deskového Cr_2N na rozhraní γ/δ fáze nebo na malouhlových hranicích zrn δ feritu [97].

4.6.1 Zhodnocení výsledků analýz karbidů a nitridů v první etapě

Na již výše zmíněné extrakční replice ze vzorku žíhaného na teplotě 595 °C po dobu 49 hodin byly nalezeny karbidy chromu $M_{23}C_6$ s hladkým kulovitým povrchem viz dříve v textu na **obr. 4.6** a **obr. 4.16**. Jejich průměrné chemické složení bez uvažování uhlíku je ze 7 měření na 7 různých částicích uvedeno v **tab. 4.8**.

Tab. 4.8 Průměrné chemické složení v hm. % částic $M_{23}C_6$ ze vzorku žíhaného na teplotě 595 °C 49 hodin (EDS analýzy z extrakční repliky).

Popis	Cr	V	Mo	Si	Fe
$M_{23}C_6$ (n=7)	57,0	0,5	1,1	0,7	40,7

Cíleně nebyly v rámci dizertační práce analyzovány nitridy Cr_2N , ale s ohledem na složení duplexní oceli A890 Gr4A, tzn. zejména obsah chromu až 24 % a obsah dusíku až 0,3 %, je jejich výskyt v této oceli při izotermickém žíhání silně pravděpodobný.

5 DRUHÁ EXPERIMENTÁLNÍ ETAPA: OBRAZOVÁ ANALÝZA A KONSTRUKCE TTT DIAGRAMU

V této etapě je popsáno, jakým způsobem byly stanoveny hodnoty pro sestavení TTT (time-temperature transformation) diagramu z experimentů za podmínek dob a teplot izotermického žíhání. Hodnoty, tj. podíl obsahu jednotlivých intermetalických fází (χ fáze a σ fáze), byly získány z metalografických snímků pomocí obrazové analýzy.

5.1 Obrazová analýza

Pro provedení obrazové analýzy byly nejprve posouzeny vzorky z izotermického žíhání (**tab. 4.3**) pomocí pozorování na SM (světelném mikroskopu). Z pozorování vzorků na SM byly pro provedení obrazové analýzy vybrány vzorky (**tab. 5.1**), na kterých se vyskytovaly intermetalické fáze, a byly z nich pořízeny sady snímků na SM. Pro vybrané vzorky byly pořízeny snímky na SEM (skenovacím elektronovém mikroskopu), které jsou uvedeny a tučně zvýrazněny v **tab. 5.1**. Snímky mikrostruktury z obou typů mikroskopů byly pořízeny tak, aby byly reprezentativní z hlediska výskytu intermetalických fází pro dané podmínky. Na snímcích byla následně provedena obrazová analýza v programu ImageJ. Obrazová analýza byla provedena jak na snímcích ze SM, tak i na snímcích ze SEM.

Tab. 5.1 Provedené obrazové analýzy na snímcích ze SM a zároveň ze SEM (tučně).

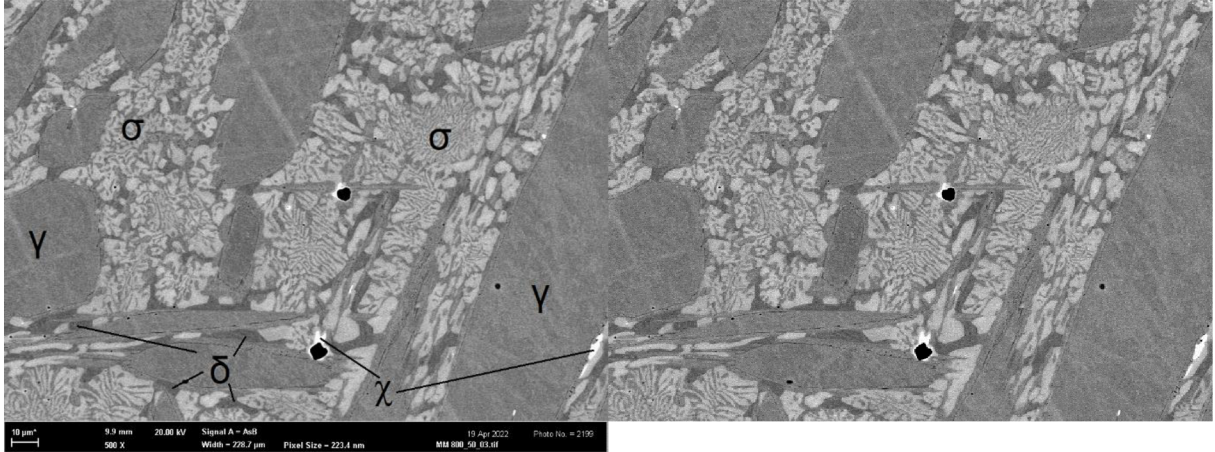
Teplota	Doba výdrže [hodiny]												
595 °C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	72	-	168	245
650 °C	-	-	-	-	-	10	24	50	-	100	150		
700 °C	-	-	-	-	4	10	20	40	60	80	-	150	
800 °C	2/4	3/4	1	2	5	10	24	50					
900 °C	2/4	3/4	1	2	5	10	24	50					

5.1.1 Obrazová analýza snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu

Obrazová analýza na snímcích ze SEM byla provozně jednodušší a rychlejší, protože jsou tyto snímky již černobílé s 8 bitovou hloubkou (256 odstínů šedi). Dále mají intermetalické fáze na snímku SEM relativně jasně rozlišitelný a zároveň rozdílný odstín šedi.

Nyní bude názorně popsáno určení podílu intermetalických fází na příkladu hodnoceného snímku v programu ImageJ pro snímek ze SEM (**obr 5.1**). Na tomto

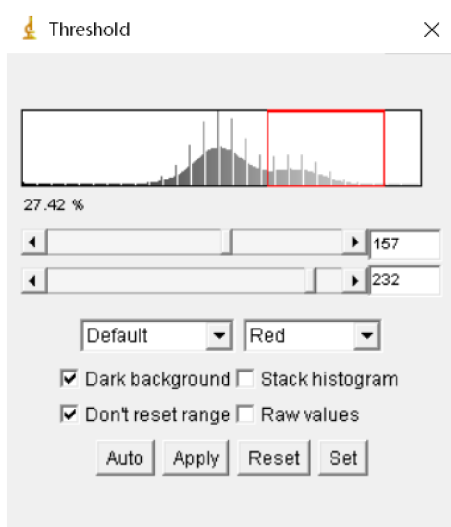
obrázku se vyskytuje austenit γ (šedé největší plochy), δ ferit (tmavý v meziprostorech), světle bílá χ fáze, světle šedivá σ fáze a černé jsou vměstky. Jako první se musí v programu ze snímku pomocí oříznutí odstranit popisové pole snímku viz **obr. 5.2**, které by ovlivnilo výsledky analýzy obrazu.



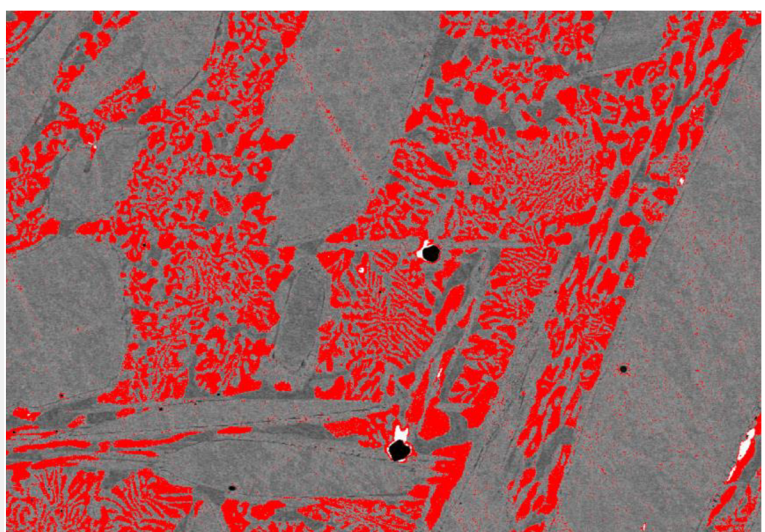
Obr. 5.1 Mikrostruktura (žháno při 800 °C 50h, SEM).

Obr. 5.2 Oříznutý snímek z obr. 5.1.

Nyní se může přistoupit k prahování snímku (**obr. 5.2**) pomocí nástroje „Threshold“ (**obr. 5.3**). Při prahování se hledají prahové hodnoty analyzované fáze v rozmezí 0 až 255, to odpovídá 256 odstínům šedi. V tomto případě byly pro prahování σ fáze nalezeny prahové hodnoty mezi 157 a 232 a podíl σ fáze odpovídal 27,42 %. Na **obr. 5.4** je uveden snímek při prahování (**obr. 5.3**), kde červená barva překrývá právě zvolené prahové hodnoty (157-232) σ fáze. Zvolené prahové hodnoty se volí ručně v závislosti na konkrétním probarvení snímku a požadované struktuře. Citlivost zvolených prahových hodnot a tím přesnost měření závisí na hodnotiteli.

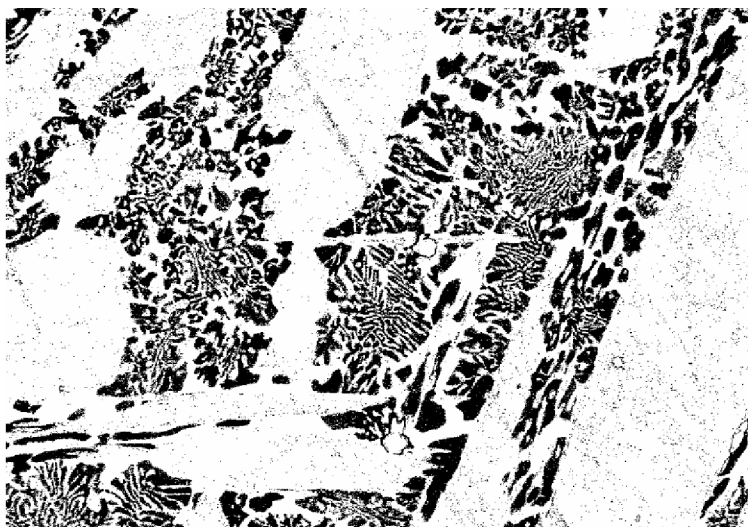


Obr. 5.3 Nástroj „Threshold“ (ImageJ).



Obr. 5.4 Červené pole σ fáze označené nástrojem „Threshold“ z obr. 5.2.

V nástroji „Threshold” se po zvolení „Apply” (použit) se **obr. 5.4** převede do binární verze (pouze černá a bílá barva). Vznikne tak **obr. 5.5**, se kterým lze dále pracovat.



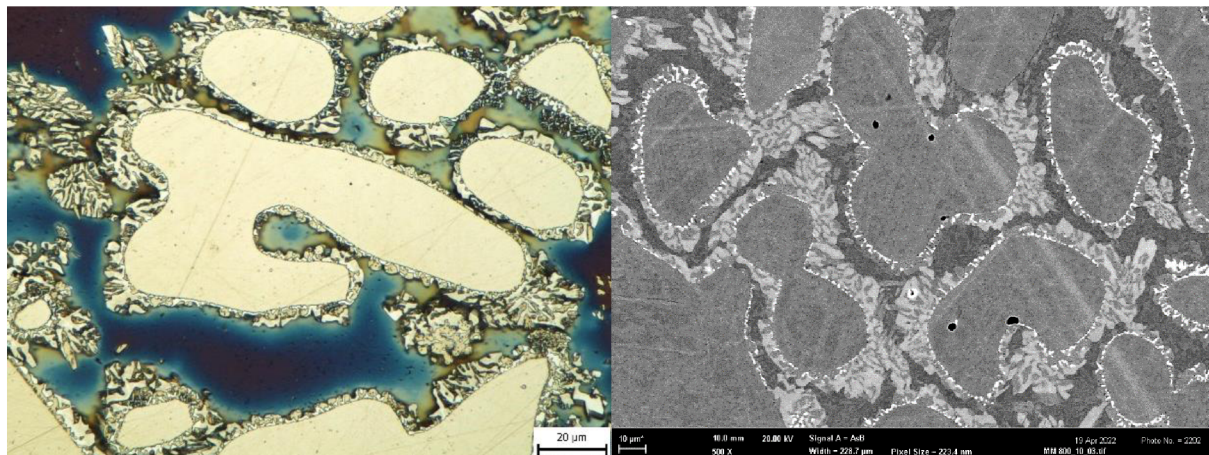
Obr. 5.5 Binární snímek po prahování σ fáze z obr. 5.4.

Na **obr. 5.5** můžeme pozorovat černé σ fáze a drobné černé tečky, takzvaný „šum“. „Šum“ na snímku vzniká v důsledku shodného stupně šedi nejtmaší σ fáze a jakékoli jiné fáze se shodným stupněm šedi. Protože se při prahování neprobarvilo 100 % σ fáze, tak tento „šum“ kompenzuje nezbarvenou σ fázi z hlediska jejího podílu. Odstranění tohoto „šumu“ by nemělo zásadní vliv na podíl σ fáze. Z tohoto důvodu bylo rozhodnuto u **obr. 5.5**, že podíl σ fáze bude zaznamenán včetně „šumu“ bez dodatečné úpravy snímku. Stanovené hodnoty podílu fází při volbě prahových hodnot závisí nejen na stavu snímku, ale i na zkušenostech hodnotitele. V rámci dizertační práce byly obrazovou analýzou hodnoceny samostatně σ fáze a χ fáze ze 13 vzorků a z každého z nich minimálně ze 3 snímků mikrostruktur ze SEM.

5.1.2 Obrazová analýza snímků ze světelného mikroskopu

U snímků pořízených na SM je obrazová analýza provozně obtížnější, a to hned z několika důvodů. Prvním faktorem je kvalita výbrusu, druhým faktorem a tím nejvýznamnějším je samotné leptání (optimální je co největší rozdíl v kontrastu fází). Třetím faktorem je hloubka ostrosti daná zvětšením aparatury SM pro pořízení snímku. V případě, že je na snímku nezaostřená oblast, je v té oblasti snížený a zároveň rozdílný kontrast fází v porovnání se zaostřenou oblastí snímku. Tento třetí faktor lze zredukovat pomocí oříznutí metalografického snímku pouze na dobře zaostřenou oblast. To však může mít vliv na přesnost metody, protože se snižuje velikost hodnocené plochy.

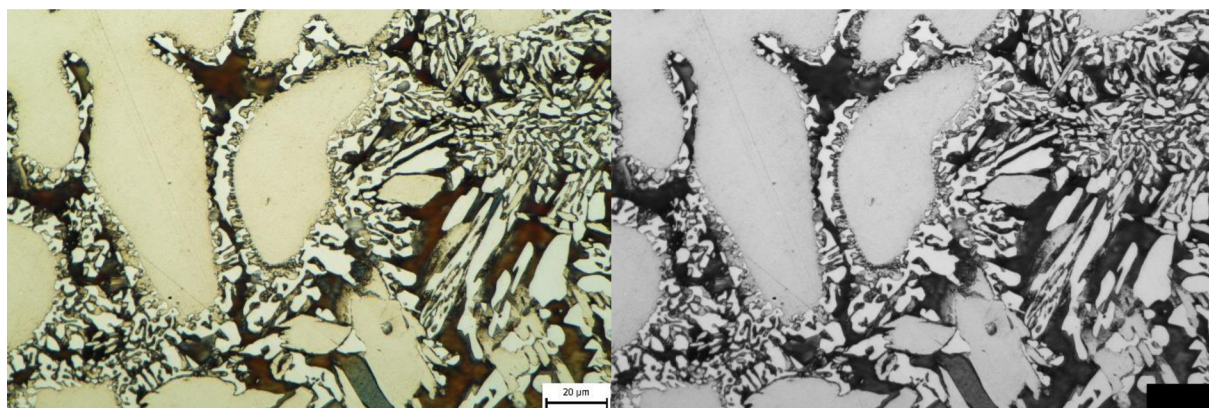
Na snímcích mikrostruktury pořízených na SM jsou σ fáze a χ fáze kontrastně nerozlišitelné, jak lze pozorovat na snímcích ze SM a SEM (**obr. 5.6** a **obr. 5.7**). Protože je σ fáze v DSS dominantnější fází, přisuzuje se neznámý podíl χ fáze z metalografického výbrusu k celkovému podílu σ fáze.



Obr. 5.6 Mikrostruktura (žhánáno při 800 °C 5 hodin, SM).

Obr. 5.7 Mikrostruktura (žhánáno při 800 °C 10 hodin, SEM).

Protože snímky ze SM jsou pořízeny v barvách, je u nich více možností, jak z nich získat požadované hodnoty podílů fází z obrazové analýzy. V programu ImageJ je možnost prahování i pro barevné obrázky, avšak tato metoda nebyla v rámci dizertační práce použita. Nyní bude názorně popsáno stanovení podílu intermetalických fází v programu ImageJ na příkladu jednoho z barevných snímků ze SM viz **obr. 5.8** při převedení na 8 bitový snímek (**obr 5.9**) s odstraněným popisovým polem.

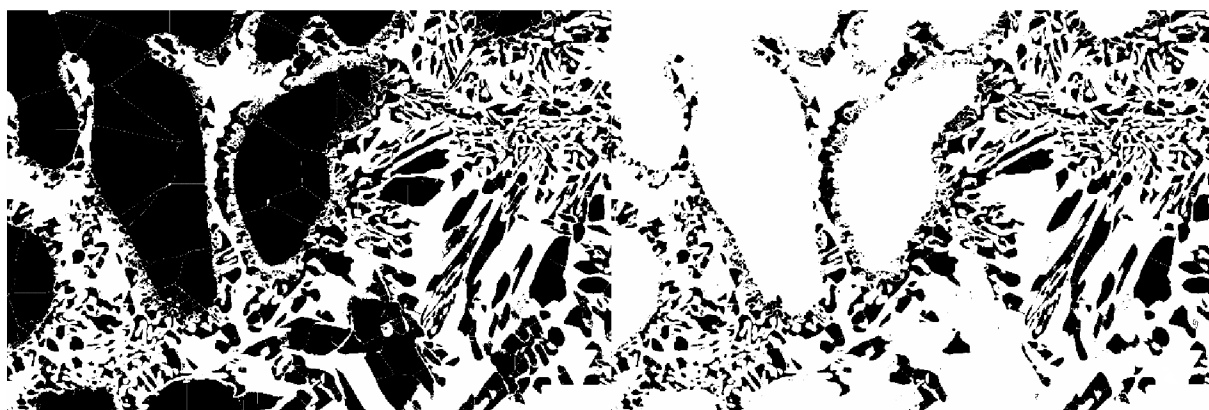


Obr. 5.8 Mikrostruktura (žhánáno při 800 °C 24h, SM).

Obr. 5.9 Upravený snímek na 8 bitů z obr. 5.8.

Postup při prahování snímku je zde již totožný jako v předešlém případě pro SEM snímek. Po prahování **obr. 5.9** vznikl binární snímek, který je uveden na **obr. 5.10**. Na binárním snímku (**obr. 5.10**) jsou označeny černě zároveň σ fáze a austenit γ , protože na původním snímku ze SM je nízký kontrast σ fáze a austenitu γ . Aby byl

zhodnocen podíl σ fáze, musí být austenit γ , který je vyznačen černou barvou, odstraněn. Pro snadnější manuální odstranění austenitu γ bylo nutné od sebe oddělit propojené černé pole označující austenit γ a σ fázi. Za tímto účelem byl použit algoritmus „Watershed“, který je určen k separaci dotýkajících se objektů (vytváří čáry mezi objekty). Tohoto algoritmu bylo použito již u **obr. 5.10**. Poté se musí již časově náročnějším způsobem porovnávat originální barevný snímek s binárním. Je nutné převést označený austenit γ z původně černé barvy na bílou barvu pozadí, aby vznikl binární **obr. 5.11** označující černou barvou pouze σ fázi. Na **obr. 5.11** byl opětovně použit nástroj „Threshold“, který určil podíl σ fáze na tomto snímku 22,26 %.



Obr. 5.10 Binární snímek po prahování z obr. 5.9.

Obr. 5.11 Upravený binární snímek σ fáze z obr. 5.10.

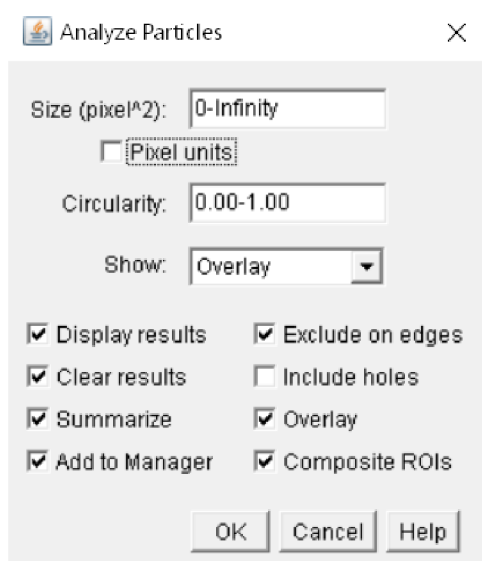
Jak již bylo uvedeno, tato metoda je mnohem provozně komplikovanější a časově náročnější. Je však důležité, že určitými metodami se dají i ze snímků ze SM získat binární upravené snímky pro spolehlivé určení podílu σ fáze. V rámci dizertační práce byly pomocí obrazové analýzy hodnoceny snímky z 27 vzorků a z každého z nich minimálně ze 3 snímků mikrostruktur ze SM.

5.1.3 Obrazová analýza vylučování χ fáze

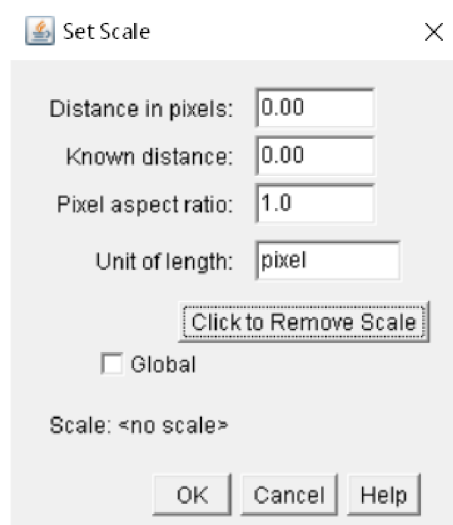
Jak již bylo zmíněno, χ fáze byla primárně analyzována na snímcích ze SEM pomocí zpětně odražených elektronů (BSE - backscattered electron). Důvodem použití BSE je fakt, že χ fáze jsou ve zpětně odražených elektronech pozorovatelné jako výrazně světlejší oproti jiným fázím. Naopak na SM nemají χ fáze téměř žádný kontrast oproti σ fázi. Při velikosti χ fáze menší než $1 \mu\text{m}$ jsou tyto fáze na SM již velmi špatně rozlišitelné a výsledky by mohly být zatíženy významnou chybou.

Aby bylo možné změřit velikost a počet χ fází, byl v programu ImageJ po prahování a získání binárního snímku použit nástroj „Analyze particles“ viz **obr. 5.12**. Nástroj „Analyze particles“ určí ze snímku požadované hodnoty, jako je plocha jednotlivých

fází v μm^2 , jejich celkový součet, jejich celková plocha v μm^2 a jejich celkový podíl v %. Hodnoty se vypíší do samostatné tabulky, kterou lze uložit například ve formátu .xls pro další zpracování. V tomto nástroji lze v řádku velikost (size) odfiltrovat „šum“ ze snímku, který může být velký 1 a více pixelů v závislosti na kvalitě snímku a použitém prahování. Pro analýzu plochy χ fáze bylo nutné v programu definovat měřítko snímku pomocí nástroje „Set scale“ viz **obr. 5.13**. Měřítko snímku je buď vloženo přímo v popisovém poli jako pixelový poměr (pixel ratio), nebo se vždy na snímku uvádí měřítko. V případě měřítka se musí změřit v pixelech délka měřítka a zapíše se jemu odpovídající délka uvedená na snímku.



Obr. 5.12 Nástroj „Analyze particles“ (ImageJ).



Obr. 5.13 Nástroj „Set scale“ (ImageJ).

Protože byly snímky mikrostruktury na SEM pořízeny při zvětšeních větších než 1000x, bylo možné na snímcích z větší části pozorovat pouze δ ferit s intermetalickými fázemi. V případě, že byl stanoven obrazovou analýzou podíl χ fáze například 10 %, byl skutečný podíl χ fáze pouze 5 %. To je dáno tím, že byl hodnocen snímek pouze z plochy δ feritu a při obrazové analýze nebyl brán v úvahu podíl austenitu γ , kterého je v hodnocené oceli přibližně 50 %.

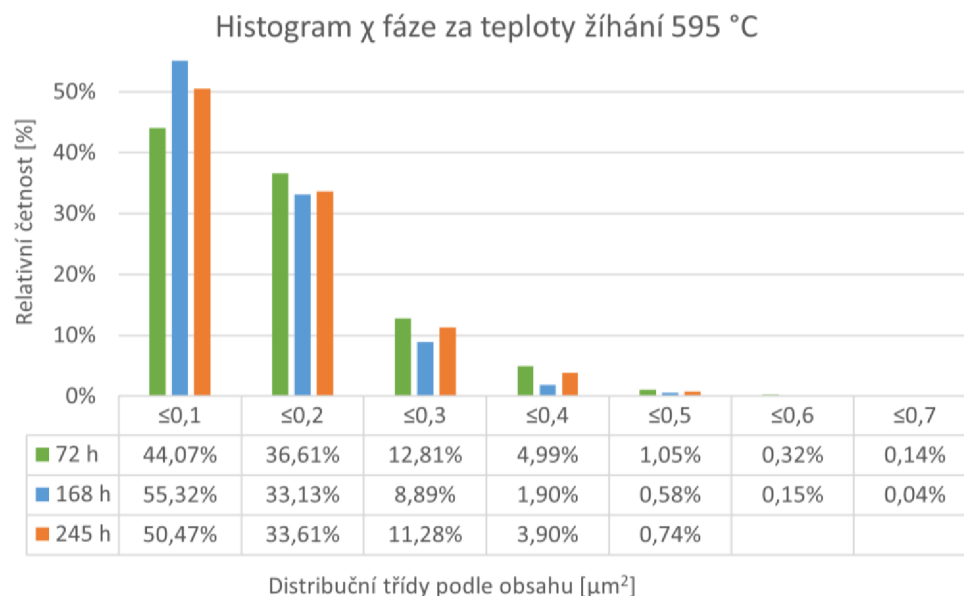
V následující **tab. 5.2** jsou uvedeny výsledky analýz χ fáze ze vzorků pro různé doby a teploty izotermického žíhání. V této tabulce jsou pro χ fáze z daného vzorku uvedeny následující hodnoty: hustota částic χ fáze na $1 \mu\text{m}^2$, celkový podíl částic χ fáze v %, průměrná velikost a maximální velikost částic χ fáze v μm^2 .

Tab. 5.2 Souhrnná tabulka částic χ fáze z hlediska jejich hustoty, podílu, průměrné velikosti a maximální velikosti.

Teplota žihání [°C]	Doba žihání [h]	Hustota částic [μm^{-2}]	Podíl částic [%]	Průměrná velikost [μm^2]	Maximální velikost [μm^2]
595	72	0,5	3,35	0,14	0,63
	168	0,67	3,74	0,11	0,70
	245	0,8	4,56	0,12	0,48
650	10	0,056	0,32	0,11	0,59
	150	0,126	2,93	0,47	2,63
700	80	0,059	1,93	0,65	7,92
	150	0,053	1,76	0,66	6,49
800	0,5	0,001	0,02	0,19	1,22
	10	0,059	1,68	1,27	12,73
	50	0,001	0,57	7,68	83,24
900	0,5	0,001	0,02	0,71	2,56
	10	0,002	0,15	5,70	40,36
	50	0,0003	0,04	15,93	64,32

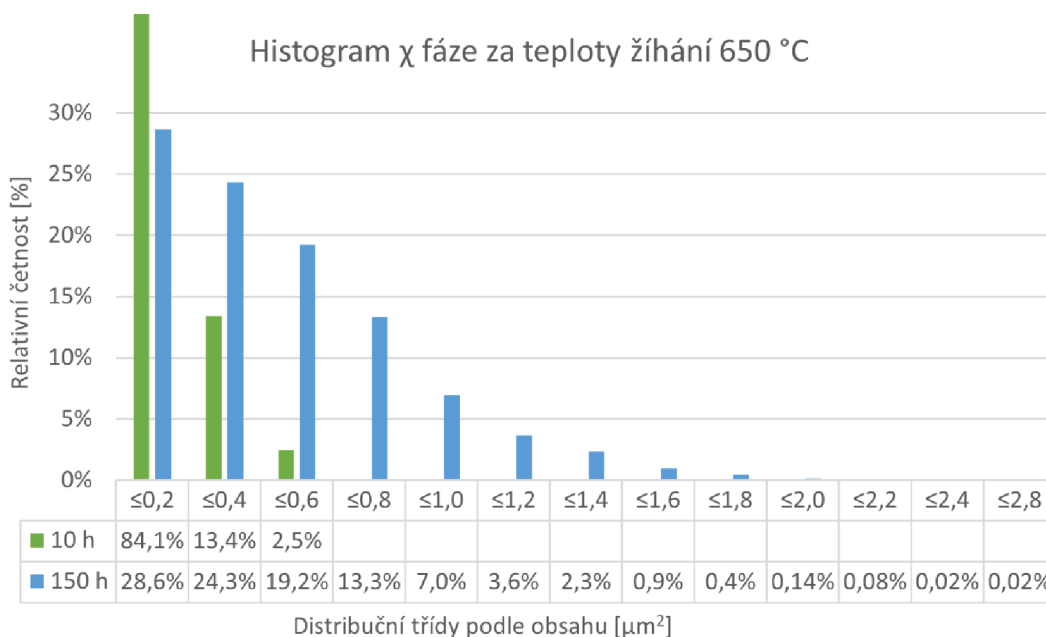
Z **tab. 5.2** je patrné, že s rostoucí teplotou roste průměrná velikost χ fáze, ale naopak hustota částic χ fáze s rostoucí teplotou klesá. Důležité jsou z hlediska precipitace χ fáze teploty 800 a 900 °C. Za těchto teplot sice dochází k precipitaci největších částic χ fáze, ale projevuje se skutečnost, proč jsou χ fáze považovány za metastabilní. V obou případech je po 10 hodinách vyloučen největší podíl χ fáze, ale po 50 hodinách je však podíl χ fáze nižší. To souvisí s vylučováním stabilnější σ fáze, která se vylučuje současně s χ fází, ale protože je χ fáze metastabilní, postupně je transformována na σ fází.

Tab. 5.2 ale nepodává dostatečnou informaci o χ fázi a jejím rozložení z hlediska rozměrů jednotlivých χ fází na metalografickém vzorku. Proto byly sestaveny histogramy viz **obr. 5.14 až 5.18** pro jednotlivé teploty (595, 650, 700, 800 a 900 °C) izotermického zpracování. Tyto grafy popisují četnosti vyloučených χ fází dle jejich velikosti plochy v μm^2 na metalografickém vzorku. V závislosti na velikosti ploch χ fází byly grafy rozloženy do rozdílného počtu distribučních tříd.



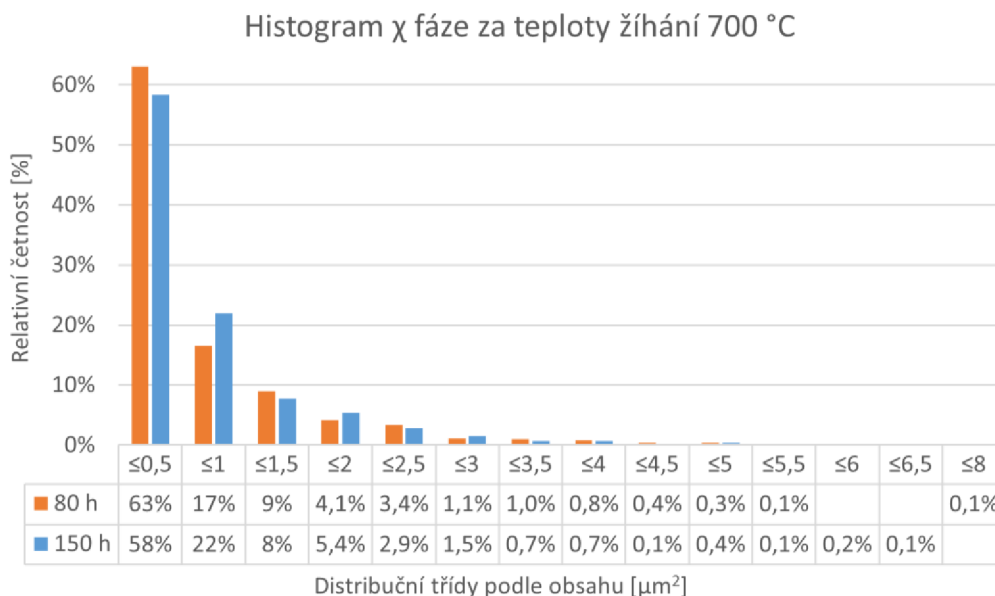
Obr. 5.14 Histogram χ fáze ze vzorků izotermicky žíhaných na teplotě 595 °C.

Za teploty izotermního žíhání 595 °C je χ fáze z cca 80 % distribuována do šířky tříd menších, než je 0,2 μm^2 (třídy <0,1 a <0,2 μm^2) v rámci sledovaných dob výdrže. Dále se v rámci sledovaných dob výdrže zásadně nemění rozdělení do distribučních tříd.



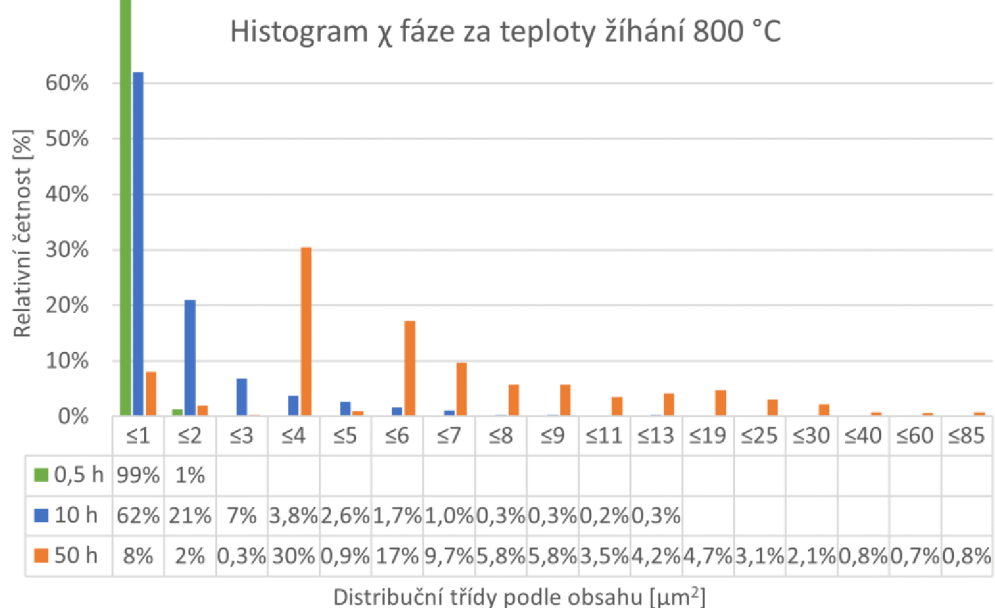
Obr. 5.15 Histogram χ fáze ze vzorků izotermicky žíhaných na teplotě 650 °C.

Za teploty izotermního žíhání 650 °C se šířky distribučních tříd obsahů χ fáze zvětšují na 0,2 μm^2 . Rozložení obsahů χ fáze do distribučních tříd po 10 hodinách výdrže je srovnatelné s rozložením jejich distribučních tříd na **obr. 5.14**, ale po 150 hodinách výdrže je množství těchto fází rozloženo do většího počtu distribučních až po maximální obsah χ fáze 2,63 μm^2 .



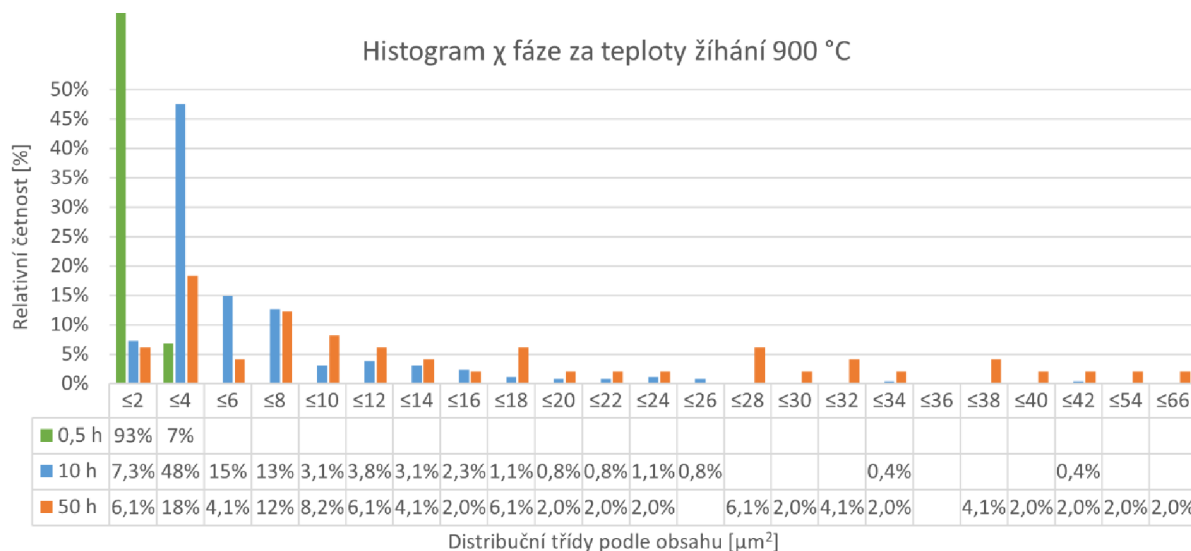
Obr. 5.16 Histogram χ fáze ze vzorků izotermicky žíhaných na teplotě 700 °C.

Za teploty izotermního žihání 700 °C mají šířky distribučních tříd obsah po 0,5 μm^2 . Z grafu je patrné, že ve dvou sledovaných časech izotermního žihání je cca 80 % χ fáze distribuováno do dvou tříd menších než 1 μm^2 . Zbylých cca 20 % je rozloženo v distribučních třídách obsahu χ fáze od 1 μm^2 do 8 μm^2 .



Obr. 5.17 Histogram χ fáze ze vzorků izotermicky žíhaných na teplotě 800 °C.

Za teploty izotermního žihání 800 °C mají distribuční třídy šířku o obsazích po 1 μm^2 . U větších χ fází než 9 μm^2 bylo přistoupeno k rozšíření šířky distribuční třídy vzhledem k malému počtu χ fází a také z důvodu redukce celkové velikosti grafu. Z grafu je patrné, jak se s prodlužující dobou izotermního žihání zvětšují velikosti χ fáze až po 83 μm^2 .



Obr. 5.18 Histogram χ fáze ze vzorků izotermicky žíhaných na teplotě 900 °C.

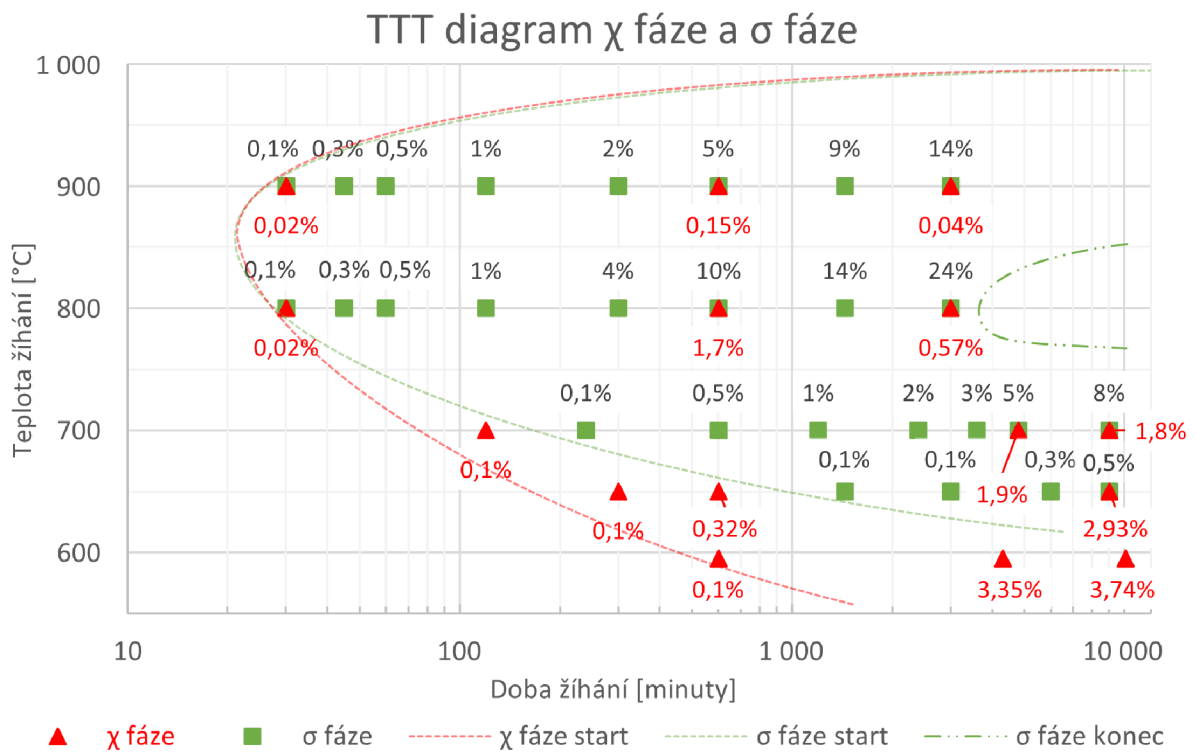
Na **obr. 5.14 až 5.18** je možno vidět, jak se s vyšší teplotou žihání zvětšuje obsah částic χ fází, ovšem jejich hustota se dle **tab. 5.2** snižuje. To stejné platí i pro dobu výdrže, kde za určité teploty se s prodlužující dobou výdrže χ fáze opět zvětšují. V obou případech u **obr. 5.17 a 5.18** vzhledem k velikosti intermetalických fází byly pořizovány snímky s menším zvětšením; z tohoto důvodu nejsou spojitě četnosti naměřených χ fází pro obsahy menší než $8 \mu\text{m}^2$. U všech histogramů mají sloupce tvar normálního rozdělení (Gaussovy křivky) useknutý zleva. Tato skutečnost napovídá tomu, že u χ fáze za sledovaných podmínek dochází neustále k jejich precipitaci a hrubnutí.

5.2 Konstrukce TTT diagramu

U σ fáze nelze určovat počet částic, ani jejich velikost jako v případě χ fáze, protože σ fáze má korálovitou morfologii. V případě korálovité morfologie je počet částic ovlivněn rovinou řezu metalografického výbrusu. Proto se u σ fáze v této dizertační práci určuje pouze její podíl (plocha) na metalografickém výbrusu.

Získané výsledky z obrazové analýzy podílu χ fáze a σ fáze byly zaneseny do grafu na **obr. 5.19**. Jedná se o TTT diagram lité duplexní oceli A780 Gr4A zkonstruovaný v rámci dizertační práce. Většina hodnoceného podílu σ fáze byla ze snímků pořizovaných na SM. Protože na SM jsou σ fáze s χ fází kontrastně nerozlišitelné, jsou výsledky analýzy podílu σ fáze dány součtem podílu σ fáze a χ fáze. Z toho důvodu byly výsledky v TTT diagramu, který popisuje primárně podíl σ fáze, doplněny o χ fáze z pozorování na SEM pro upřesnění podílu σ fáze. V grafu jsou na ose y uvedeny teploty izotermického žihání a na ose x je uvedena doba žihání v logaritmicke

měřítku. V grafu na **obr. 5.19** jsou vykresleny χ fáze červeně s podílem fáze v červené barvě a σ fáze zeleně s podílem fáze černou barvou. Dále jsou v tomto grafu zakresleny přerušovanými čarami počátky a konce vylučování dané fáze.



Obr. 5.19 TTT diagram precipitátů χ fáze a σ fáze pro litou duplexní ocel A780 Gr4A.

Ze zkonstruovaného TTT diagramu χ fáze a σ fáze pro litou duplexní ocel A780 Gr4A vyplývají následující skutečnosti. Takzvaný „nos“ precipitace pro obě fáze je přibližně totožný a odpovídá teplotě izotermického žhání cca 850 °C a přibližně bude odpovídat méně než 30 minutám výdrže. Pro nižší teploty izotermického žhání mezi 600 a 700 °C je první vylučovanou intermetalickou fází χ fáze a σ fáze se za těchto teplot vylučuje se zpožděním. Dokonce za teploty izotermického žhání 595 °C a zkoumaných dob výdrže nebyla σ fáze na metalografických výbrusech nalezena. Nejrychleji probíhá transformace σ fáze za teploty izotermického žhání 800 °C, kde dochází k téměř kompletnímu rozpadu δ feritu po 50 hodinách výdrže na teplotě.

5.3 Johnson-Mehl-Avramiho vztah pro popis transformace σ fáze

Johnson-Mehl-Avramiho (JMA) vztah (**rovnice 3.13**, více uvedeno již v **kap. 3.1.7**) se používá pro popis kinetických křivek pro jednotlivé teploty v rámci kinetického diagramu difuzního rozpadu neboli TTT diagramu. V této kapitole byla použita pro popis transformace σ fáze při izotermicky žháných teplotách 650, 700, 800 a 900 °C.

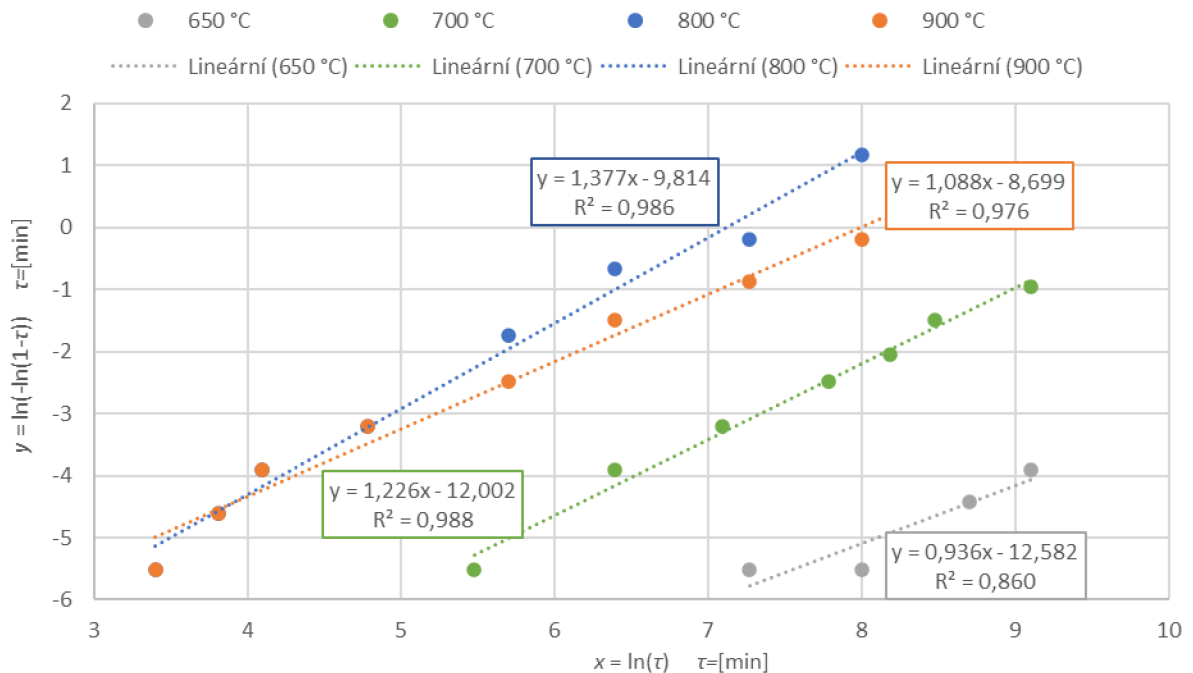
$$f = \xi = 1 - \exp(-\kappa\tau^n) \quad (3.13)$$

Pro určení koeficientů, tj. kinetického exponentu n a koeficientu κ závislého na rychlostech nukleace a růstu transformace, bylo potřeba upravit tento JMA vztah. Jak bylo řečeno vztah JMA popisuje transformaci pro konkrétní teplotu izotermického žíhání, takže se exponent n a koeficient κ určovaly separátně pro teploty 650, 700, 800 a 900 °C. Pro jednotlivé teploty byly dosazovány doby izotermického žíhání a jim odpovídající získané obsahy σ fáze z **obr. 5.19**. Protože parametr f , který představuje objemový podíl nové fáze, a nabývá 0-1 bez ohledu na reálný podíl fáze ve struktuře, bylo nezbytné tomu přizpůsobit i podíl σ fáze. Potom za předpokladu, že v duplexní oceli A890 Gr4A je podíl γ/δ 50/50 a z δ feritu lze získat eutektoidní transformaci: $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ přibližně 50 % σ fáze, byl poměr mezi parametrem f a objemovým podílem σ fáze určen poměr 1:4. Pro určení exponentu n bylo zapotřebí upravit JMA vztah na rovnice popisující y a x osu (**rovnice 5.1** a **5.2**). Po dosažení získaných hodnot y a x do grafu na **obr. 5.20** byly jednotlivé bodové řady proloženy přímkou (**rovnice 5.3**), kde směrnice přímkou této rovnice je hledaný kinetický exponenty n pro danou teplotu izotermického žíhání.

$$y = \ln(-\ln(1-\tau)) \quad (5.1)$$

$$x = \ln(\tau) \quad (5.2)$$

$$y = n \cdot x + y_0 \quad (5.3)$$



Obr 5.20 Graf JMA tvorby σ fáze z feritu jako funkce přirozeného logaritmu doby transformace (minuty) při každé ze čtyř studovaných teplot izotermické výdrže.

Pro určení koeficientu κ byla JMA rovnice 2.13 upravena na tvar:

$$\kappa = \frac{\ln(1-f)}{\tau^n} \quad (5.4)$$

Vypočtené hodnoty exponentů n a koeficientů κ byly zaneseny do **tab. 5.3** ze 4 v experimentu hodnocených teplot izotermického žíhání 650, 700, 800 a 900 °C. Linearita a vysoký koeficient determinace (0,97 až 0,99) naznačují, že jsou hodnoty exponentů n velmi dobře popsány pro teploty od 700 do 900 °C. Pro přeměnu při žíhání na 650 °C ze 4 hodnot exponent n nabyl hodnoty 0,936 a koeficient determinace 0,86.

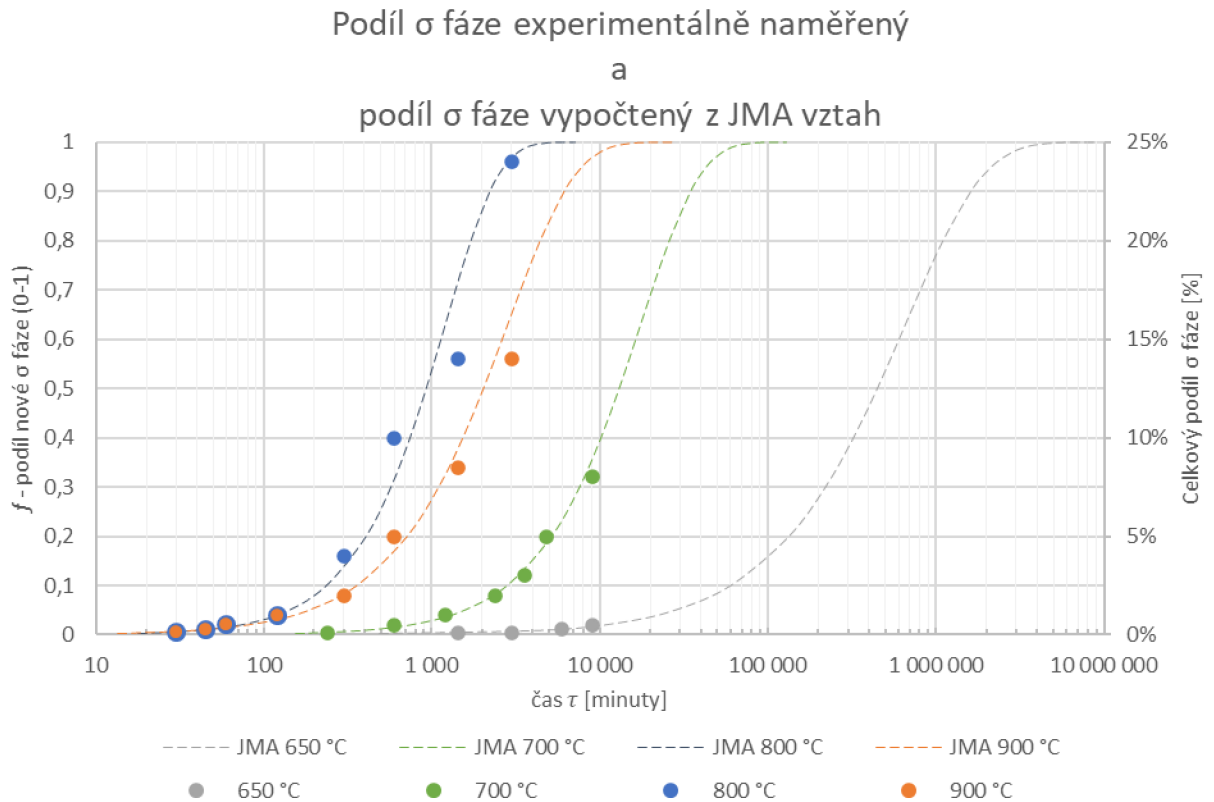
Tab. 5.3 Vypočtené exponenty n a koeficienty κ pro vztah JMA popisující precipitaci σ fáze.

Teplota [°C]	650	700	800	900
Exponent n	0,936	1,226	1,377	1,088
R ² exponentu n	0,860	0,988	0,986	0,976
Koeficient κ (průměr z hodnot)	-3,546E-06	-6,206E-06	-5,651E-05	-1,730E-04
Směrodatná odchylka κ	8,28E-07	9,74E-07	1,40E-05	4,38E-05

Tyto exponenty n a koeficienty κ byly dále použity k vykreslení kinetických křivek. Pro konzistentní vykreslení kinetických křivek byla JMA rovnice 3.13 upravena na tvar:

$$\tau = \exp\left(\frac{\ln\left(\frac{\ln(1-f)}{\kappa}\right)}{n}\right) \quad (5.5)$$

Poté byly kinetické křivky vykresleny do grafu na **obr. 5.21**; tyto křivky odpovídají precipitaci σ fáze pro hodnocené teploty izotermického žíhání 650, 700, 800 a 900 °C. V tomto grafu na **obr. 5.21** jsou zaneseny i experimentálně vyhodnocené podíly σ fáze pro tytéž teploty izotermického žíhání.



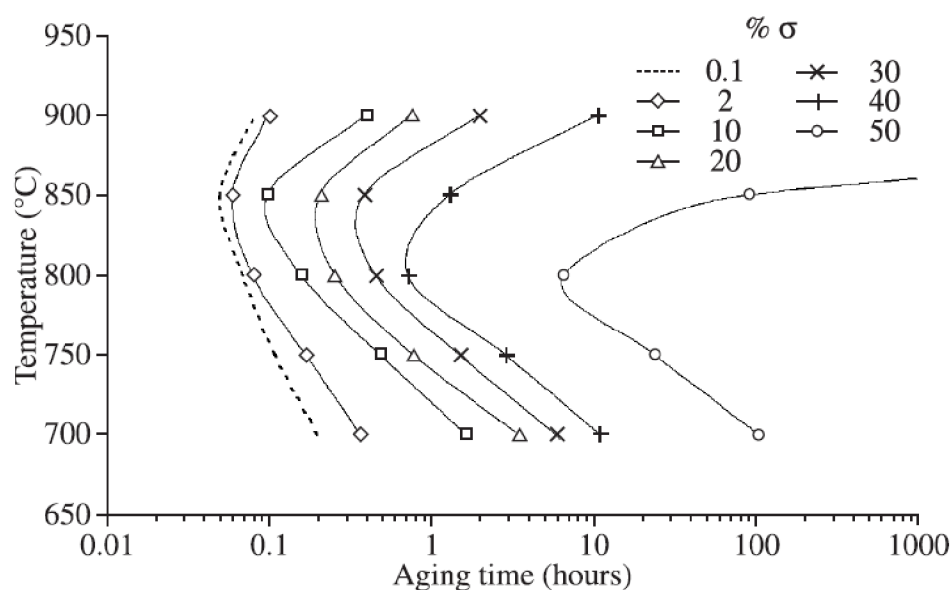
Obr. 5.21 Experimentálně naměřené podíly σ fáze a vypočtené podíly na základě JMA vztahu pro izotermické doby žíhání 650, 700, 800 a 900 °C.

Vykreslené podíly σ fáze získané z JMA rovnice 3.13 (v obr. 5.21 přerušované křivky) podle exponentů n a koeficientů κ vykazují značnou shodu s experimentálně naměřenými podíly σ fáze (v obr. 5.21 body) z izotermicky žíhaných vzorků lité duplexní oceli A890 Gr4A. Podle těchto výpočtů lze odhadnout jaké budou podíly σ fáze za podstatně delších dob izotermického žíhání.

Přirozeně se jedná o experimentálně získaná data, která jsou silně závislá na poměru γ a δ v kovové matici. Z poměru γ a δ vychází i parametr f , který představuje objemový podíl nové fáze. Například ve vzorcích izotermicky žíhaných na teplotě 900 °C vznikalo značné množství sekundárního austenitu γ_2 z přesyceného δ feritu bez eutektoidní transformace: $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. To znamená, že podíl δ feritu schopný transformace na intermetalické fáze je nižší, tím pádem může být nižší i maximální hodnota parametru f .

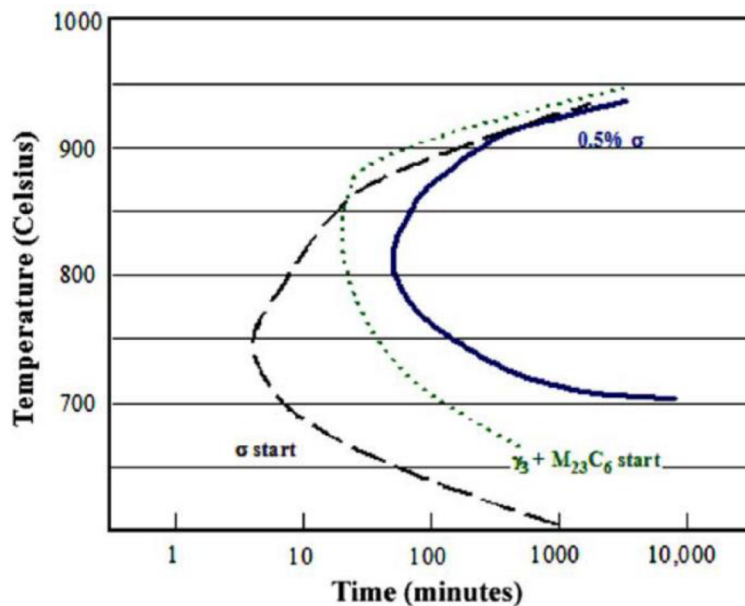
5.4 Porovnání výsledků z izotermického zpracování s publikacemi

Obecně s precipitací v izotermicky zpracovaných tvářených ocelích typu 2205 se zabývali například [44; 45; 58; 59; 98]. Ve studii [58] byla hodnocena válcovaná ocel UNS S31803 s ekvivalentním chemickým složením s litou ocelí A890 Gr4A použitou v rámci této dizertační práce. V rozmezí teplot izotermického žíhání 700 až 900 °C nabývala hodnota podílu σ fáze až 50 %, a to bez eutektoidní transformace viz **obr. 5.22**. Po 1 hodině výdrže na teplotě 800 °C bylo v oceli vyprecipitováno 40 % σ fáze, zatímco v lité oceli použité v dizertační práci to bylo pouze 0,5 % σ fáze, což je zásadní rozdíl. Tyto rozdíly budou patrně souviset s rozdílnou strukturou a podmínkami pro precipitaci intermetalických fází v tvářené a lité duplexní oceli.



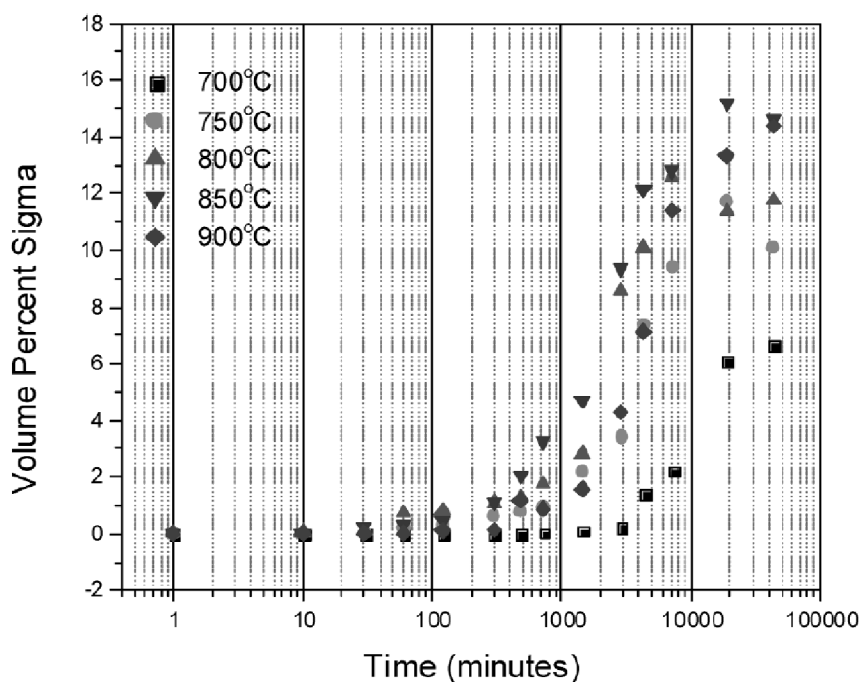
Obr. 5.22 TTT diagram precipitátů σ fáze [58].

Jediné srovnatelné výsledky v rámci nalezených publikací o duplexní oceli 2205 byly popsány ve studiích [52; 53]. V těchto publikacích byly zkoumány lité duplexní oceli CD3MN, které mají srovnatelné chemické složení s litou ocelí A890 Gr4A použitou v rámci této dizertační práce. Při porovnání první ze studií [52], kde byly zkoumány relativně krátké doby výdrže (pouze do 1000 minut), vznikl TTT diagram viz **obr. 5.23**. Oproti TTT diagramu získanému v dizertační práci (**obr. 5.19**) je ve srovnávaném TTT diagramu (**obr. 5.23**) počátek precipitace neboli „nos“ startu σ fáze posunut k nižším teplotám cca 750 °C a v dizertační práci cca 850 °C. V dizertační práci byl start σ fáze na 700 °C určen po přibližně 200 minutách, zatímco ve srovnávaném článku [52] již po cca 60 minutách.



Obr. 5.23 TTT diagram lité duplexní oceli CD3MN [52].

V druhé studii [53] zabývající se litou duplexní ocelí CD3MN byly již struktury hodnoceny při dlouhodobějších testech (až 43200 minut neboli 30 dní) izotermické výdrže mezi 700 a 900 °C a vznikl následující transformační diagram viz **obr. 5.24**. V této lité duplexní oceli CD3MN byl však zjištěn maximální podíl σ fáze cca 15 % ve srovnání s maximálním podílem σ fáze cca 25 % v lité duplexní oceli A890 Gr4A použité v této dizertační práci. V rámci této dizertační práce byla stanovena přibližně dvojnásobná rychlost precipitace intermetalických fází lité duplexní ocelí A890 Gr4A než v lité duplexní oceli CD3MN [53].



Obr. 5.24 Transformační diagram lité duplexní oceli CD3MN [53].

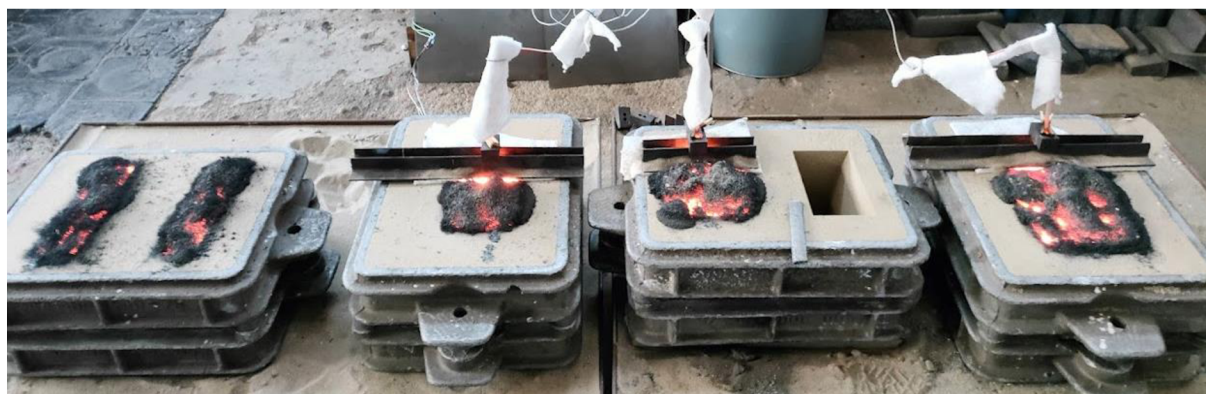
V obou studiích [52; 53] a v této dizertační práci, které se zabývají litými duplexními oceli, jsou si výsledky precipitace intermetalických fází z izotermického žíhání již podobné, oproti výsledkům precipitace intermetalických fází z izotermického žíhání v tvářených duplexních ocelích. Vlastní odchylky však mohou být důsledkem rozdílného chemického složení, velikostí zrn, poměru austenitu γ a δ feritu a obecně licích podmínek, které v publikacích nebyly uvedeny.

Jak je možné vyvodit z porovnání výsledků tvářených a litých ocelí, tyto výsledky jsou velmi rozdílné. U tvářených materiálů záleží na stupni přetvoření původní matrice a poměru austenitu γ a δ feritu. U litých materiálů je dle rozboru literatury i vlastních výsledků rychlost precipitace intermetalických fází výrazně nižší, ale celkový podíl intermetalických fází bude také patrně silně záviset na poměru austenitu γ a δ feritu.

Při porovnání TTT diagramu (**obr. 5.19**) s rovnovážným diagramem vytvořeným v programu Thermo-Calc (**obr. 3.9**), který byl vytvořen pro stejné chemické složení. Tak je v tomto rovnovážném diagramu rovnováha σ fáze posunuta k nižším teplotám, než tomu je v případě sestaveného TTT diagramu.

6 TŘETÍ EXPERIMENTÁLNÍ ETAPA: OVĚŘENÍ VLIVU OCHLAZOVÁNÍ NA PRECIPITACI INTERMETALICKÝCH FÁZÍ

Cílem třetí etapy bylo stanovit množství intermetalických fází v austeniticko-feritické oceli A890 Gr4A v závislosti na podmínkách ochlazování. Následně stanovit vliv množství vyloučených intermetalických fází na mechanické vlastnosti. Pro ověření vlivu ochlazování byly odlity Y bloky s různou tloušťkou stěny. Rozdílná tloušťka stěny Y bloků reprezentovala rozdílnou rychlost ochlazování vzhledem k rozdílnému množství vneseného tepla do formy. Tavba oceli byla provedena na vakuové indukční peci Consarc s neutrální vyzdívkou. Lící teplota byla přibližně 1570 °C. Celkem byly odlity dva Y bloky s tloušťkou stěny 25 mm a po jednom Y bloku o tloušťkách stěny 50, 75 a 100 mm, dále označované jako Y25, Y50, Y75 a Y100 (**obr 6.1**). Pro ověření rychlosti ochlazování jednotlivých bloků Y50, Y75 a Y100 byly do forem umístěny termočlánky typu S v ochranných trubicích z křemenného skla. Chemické složení oceli A890 Gr4A z hlediska základních prvků (**tab. 6.1**) odpovídalo chemickému složení dle zmíněné normy a současně oceli použité v první a druhé etapě.



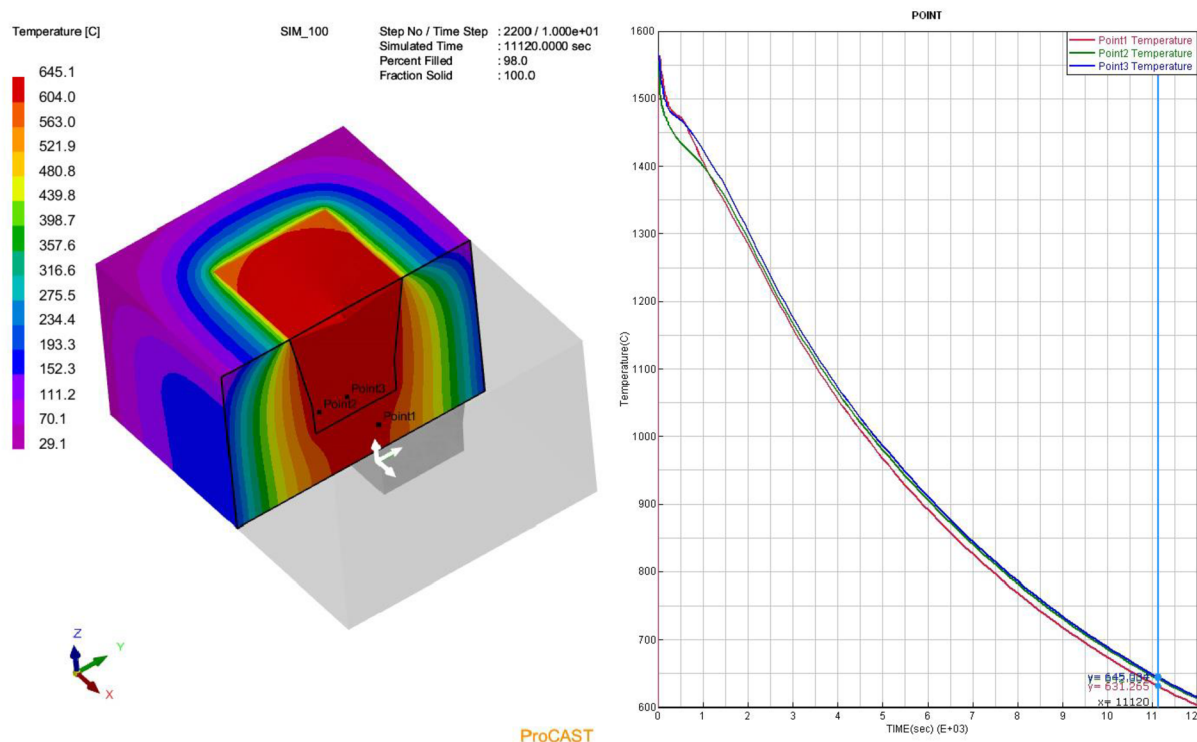
Obr. 6.1 Formy Y bloků po odlití.

Tab. 6.1 Nominální chemické složení v hm. % normy ASTM A890 Gr4A a chemické složení v hm. % duplexní oceli A890 Gr4A použité v dizertační práci (spektrometrická analýza).

Prvek		C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	P	S	Cu	PREN
Norma	Min	-	21,00	4,50	2,50	-	-	0,10	-	-	-	30,9
	Max	0,030	23,50	6,50	3,50	1,50	1,00	0,30	0,04	0,02	1,00	39,9
První a druhá etapa		0,028	22,89	5,05	2,97	0,93	0,41	0,19	0,02	<0,15	0,06	35,7
Třetí etapa		0,027	22,69	4,93	3,10	0,88	0,35	0,22	<0,005	<0,15	0,05	36,4

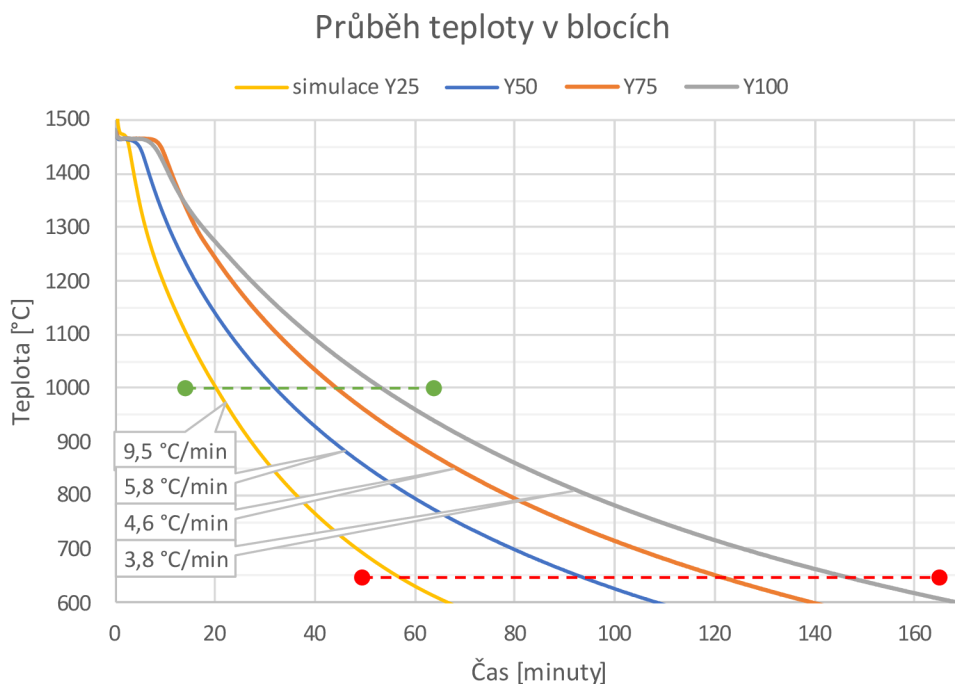
V prvním kroku byly provedeny simulace bloků Y50, Y75 a Y100 v programu ProCAST, výsledné křivky ochlazování byly porovnány s reálně naměřeným průběhem ochlazování v místech termočlánků, aby byly ověřeny vstupní podmínky programu. Při sesouhlasení výsledků bylo použito stejných vstupních podmínek a byl nasimulován rovněž průběh chladnutí v bloku Y25, kterého průběh ochlazování nebyl fyzicky měřen termočlánkem.

V druhém kroku byly ze simulace v programu ProCAST získány křivky chladnutí ve spodní „zdravé“ části neboli v místech odběru vzorků bloku Y100 viz **obr. 6.2**.



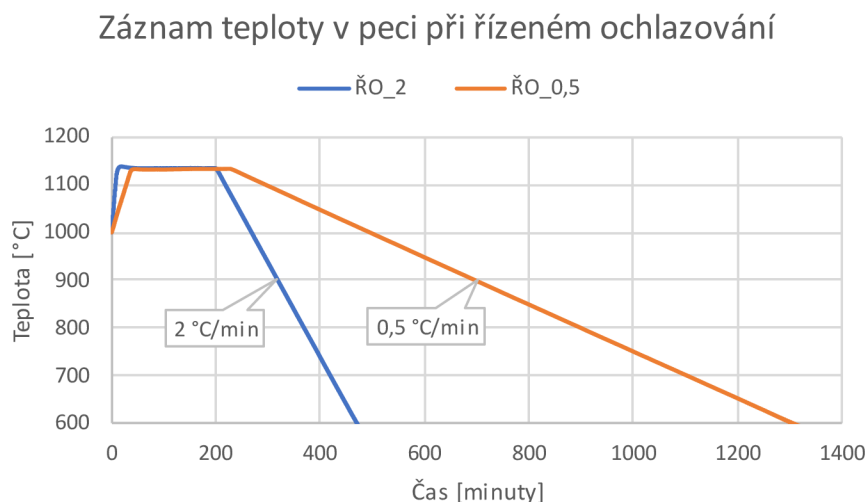
Obr. 6.2 Simulace průběhu teploty v bloku Y100.

Na základě simulace uvedené na **obr. 6.2**, která prokázala, že se sice podle předpokladů liší rychlosti tuhnutí v různých částech odlitku, ale rychlosti ochlazování jsou téměř identické. Z tohoto důvodu jsou v následujícím **obr. 6.3** uvedeny pro popis rychlosti ochlazování reálně naměřené teploty v Y blocích pomocí termočlánků a nasimulovaný průběh v bloku Y25. Při ochlazování odlitku mezi teplotami 1000 až 650 °C, kde se podle TTT diagramu vylučují σ fáze a χ fáze, byly stanoveny průměrné rychlosti ochlazování, které jsou rovněž zahrnuty v **obr. 6.3**.



Obr. 6.3 Průběh teploty v blocích s vymezenou rychlostí ochlazování mezi 1000 až 650 °C.

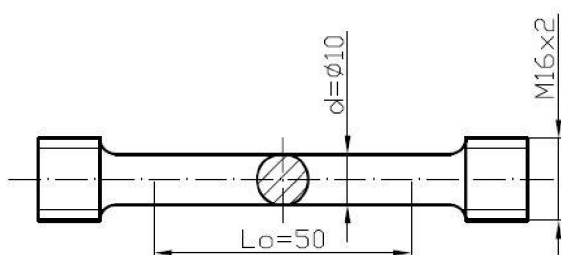
Z důvodu absence objemnějších testovacích bloků, a tedy vzorků s nižší rychlostí ochlazování, bylo přistoupeno k rozšíření testované oblasti o řízeně ochlazované vzorky (dále označovány **ŘO**). Řízeně ochlazované vzorky byly vyrobeny ze spodní „zdravé“ části bloku Y100. Řízené ochlazování probíhalo v odporové peci s teplotním regulátorem. Aby bylo řízené ochlazování v peci reprezentativní, byly vzorky v peci napřed podrobeny rozpouštěcímu žíhání na teplotě 1130 °C po dobu 2 hodin a až poté následovalo řízené ochlazování konstantní rychlostí na pokojovou teplotu. Řízené ochlazování bylo provedeno na dvou sadách vzorků, konkrétně se jednalo o rychlosti ochlazování 2 a 0,5 °C/min (**ŘO_2** a **ŘO_0,5**). Teplota řízeného ochlazování byla kontrolována pomocí termočlánu typu K, záznamy z měření jsou uvedeny na **obr. 6.4**.



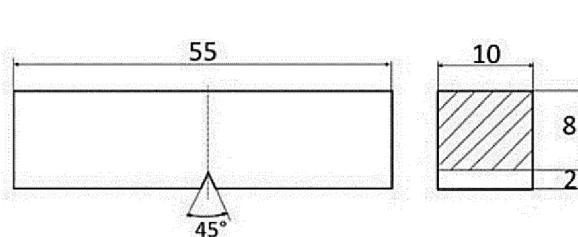
Obr. 6.4 Záznam teploty v peci při řízeném ochlazování vzorků ŘO_2 a ŘO_0,5.

6.1 Mechanické vlastnosti

Ze všech odlitých Y bloků byly ze spodní „zdravé“ části Y bloku odřezány vždy 2 zkušební tělesa pro tahovou zkoušku a 3 zkušební tělesa pro zkoušky rázem v ohybu. Vzorky pro tahové zkoušky byly vyrobeny podle normy DIN 50125, tvar B $\varnothing 10 \times 50$ mm se závitovou hlavou M16 viz **obr 6.5**. Vzorky pro zkoušku rázem v ohybu byly vyrobeny podle EN ISO 148 1, $10 \times 10 \times 55$ mm s V vrubem viz **obr 6.6**. Všechny zkoušky byly provedeny za pokojové teploty. Výsledky nárazové práce jsou uváděny společně se směrodatnou odchylkou. Důležité pro stanovení vlivu intermetalických fází na mechanické vlastnosti bylo, že zkušební tělesa musela zůstat v litém stavu, tedy bez tepelného zpracování.



Obr. 6.5 Zkušební válcová tyč se závitovou hlavou pro zkoušku tahem.



Obr. 6.6 Zkušební vzorek pro zkoušku rázem v ohybu s V vrubem.

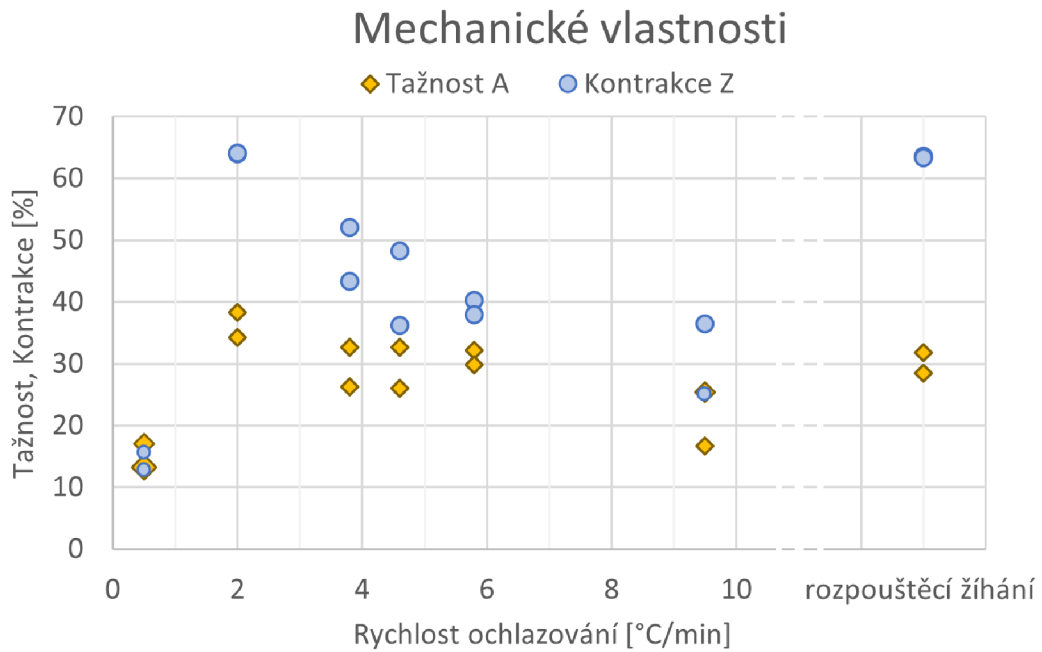
Protože se odlitky z duplexní oceli dodávají ve stavu po rozpouštěcím žíhání, byla vyrobena sada vzorků pro tahové zkoušky a zkoušky rázem v ohybu také po rozpouštěcím žíhání (dále označovány **RŽ**). Tyto vzorky sloužily jako standard pro srovnání se vzorky bez rozpouštěcího žíhání. Vzorky RŽ byly vyrobeny z pracovních částí bloku Y100 a byly žíhány na teplotě 1130 °C po dobu 2 hodin s následným ochlazením ve vodě.

Výsledky mechanických zkoušek pro výše zmíněné Y bloky (litý stav), vzorek po rozpouštěcím žíhání a vzorky po řízeném ochlazení jsou uvedeny v souhrnné **tab. 6.2** společně s odpovídajícími rychlostmi ochlazení. V této tabulce jsou zaneseny výsledky nárazové práce (KV), smluvní meze kluzu ($R_{p0,2}$), meze pevnosti (R_m), tažnosti (A) a kontrakce (Z). Níže v textu jsou tyto výsledky zaneseny do grafů v závislosti na rychlosti ochlazení vzorků v teplotním intervalu 1000 až 650 °C.

Tab. 6.2 Mechanické vlastnosti lité duplexní oceli podle normy ASTM A890 Gr4A ve stavu po rozpouštěcím žihání, v litém stavu a po řízeném ochlazení.

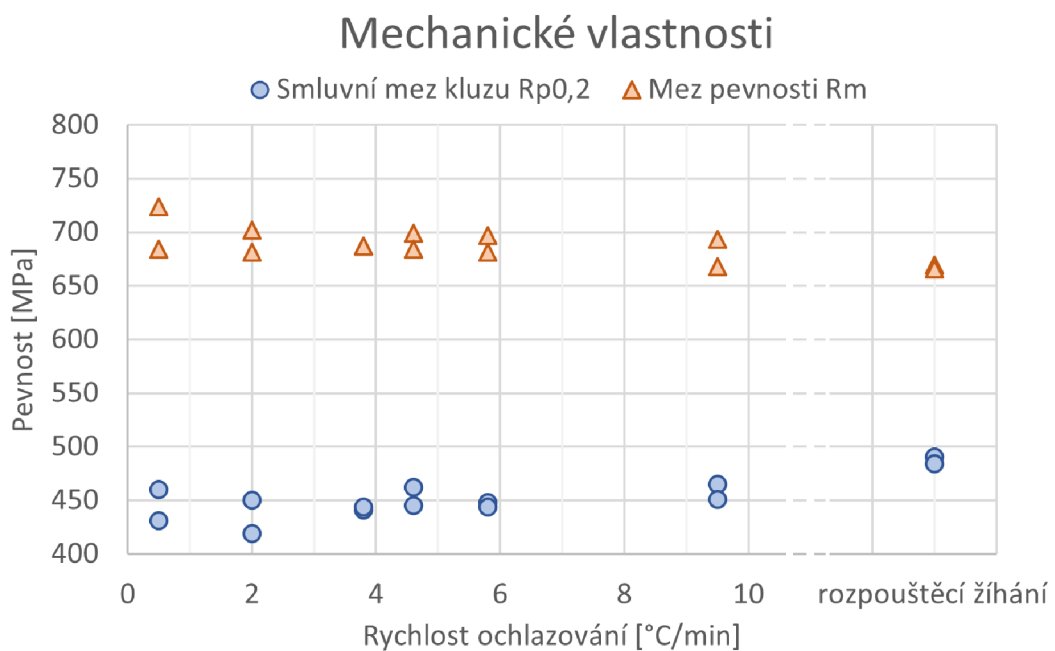
Značení	Rychlost ochlazení [°C/min]	KV ($\bar{x} \pm s$) [J]	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]	Z [%]
Norma	do vody	-	min 415	min 655	min 25	-
RŽ	do vody	189,9 ± 12,3	490	669	28,5	63,6
			484	666	31,8	63,4
Y25	9,5	57,1 ± 8,8	465	693	25,4	36,4
			451	668	16,7	25,0
Y50	5,8	54,6 ± 7,4	448	697	32,2	40,3
			444	681	29,8	37,9
Y75	4,6	53,2 ± 6,3	462	699	32,7	48,2
			445	684	26,0	36,2
Y100	3,8	43,9 ± 15,4	441	687	32,7	52,0
			444	687	26,3	43,3
ŘO_2	2	22,3 ± 6,7	450	702	34,3	64,0
			419	681	38,3	64,1
ŘO_0,5	0,5	9,1 ± 1,3	460	724	17,1	15,6
			431	684	13,3	12,8

Dle požadavků normy na ocel jakosti A890 Gr4A po rozpouštěcím žihání uvedené v **tab. 6.2** nevyhověly z celkového počtu pouze 3 vzorky, a to z důvodu jejich nižší tažnosti. Jednalo se o jeden vzorek z bloku Y25 a dva vzorky z řízeně ochlazeného materiálu ŘO_0,5. U vzorku z bloku Y25 byla naměřena nízká nevyhovující tažnost v důsledku velkých štěpných fazet na lomové ploše. U vzorků ŘO_0,5 už byly hodnoty tažnosti a kontrakce zapříčiněny velmi pomalým ochlazením a přítomností většího množství intermetalických fází. O množství vyloučených intermetalických fází bude pojednávat následující **kap. 6.2**. Hodnoty tažnosti a kontrakce v závislosti na rychlosti ochlazení jsou zaneseny do grafu na **obr. 6.7**. Významným zjištěním je skutečnost, že u vzorků v litém stavu dochází k významnému poklesu tažnosti až při velmi nízkých rychlostech ochlazení. Ačkoliv ve sledovaných rychlostech ochlazení neměla rychlost ochlazení významný vliv na pokles tažnosti oceli, měla rychlost ochlazení významný vliv na změnu její houževnatosti.



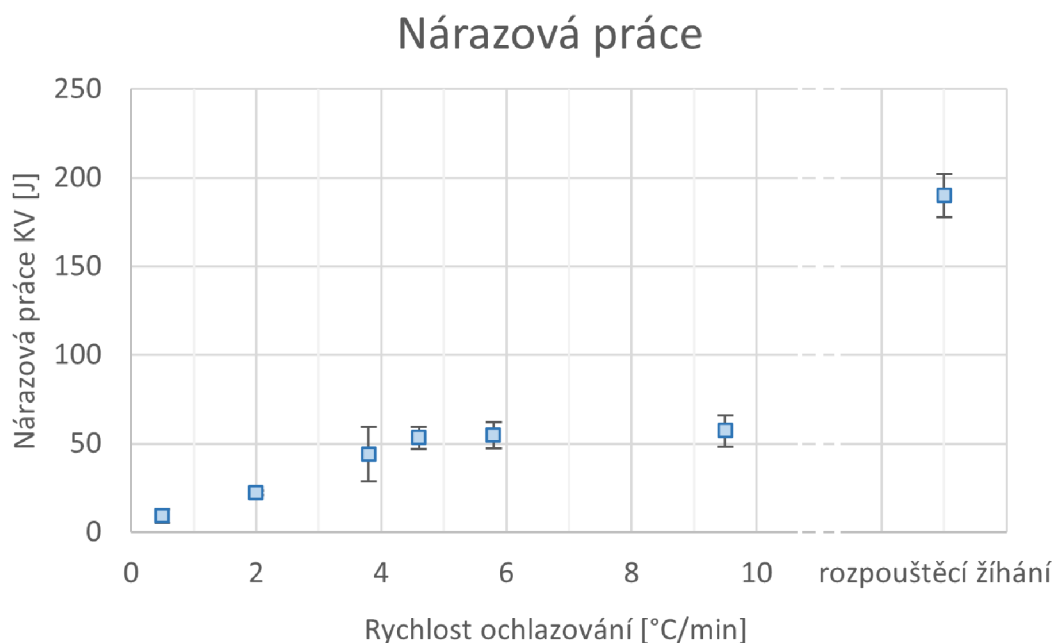
Obr. 6.7 Mechanické vlastnosti v závislosti na rychlosti ochlazování.

Dle výše zmíněné **tab. 6.2** vyhověly všechny vzorky na smluvní mez kluzu ($R_{p0,2}$) a mez pevnosti (R_m) bez výjimky. Jejich naměřené hodnoty v závislosti na rychlosti ochlazování jsou zaneseny do grafu na **obr. 6.8**. Z tohoto grafu nejsou patrné výrazné změny v mechanických vlastnostech v závislosti na rychlosti ochlazování. Z tohoto grafu je však patrné, že vzorky bez rozpouštěcího žíhání mají hodnoty meze pevnosti vyšší a naopak hodnoty smluvní meze kluzu nižší.



Obr. 6.8 Mechanické vlastnosti v závislosti na rychlosti ochlazování.

Dle výše zmíněné **tab. 6.2** byly nejméně ovlivněny rychlostí ochlazování a množstvím intermetalických fází hodnoty nárazové práce. Jejich naměřené hodnoty v závislosti na rychlosti ochlazování jsou zaneseny do grafu na **obr. 6.9**. Hodnoty nárazové práce po rozpouštěcím žíhání byly 3krát vyšší než v případě nejrychleji ochlazovaného vzorku v bloku Y25. A v případě vzorku řízeně ochlazovaného v peci ŘO_0,5 byly hodnota nárazové práce dokonce 20násobně nižší než hodnota po rozpouštěcím žíhání. Je nesporné, že pomalejší rychlosti ochlazování vedou k velmi výraznému snižování hodnot nárazové práce. Při rychlosti ochlazování vyšší než cca 4 °C/min jsou hodnoty nárazové práce přibližně konstantní a pohybují se nad hodnotou 50 J. S klesající rychlostí ochlazování pod 4 °C/min dochází k rychlému poklesu nárazové práce až pod 10 J.

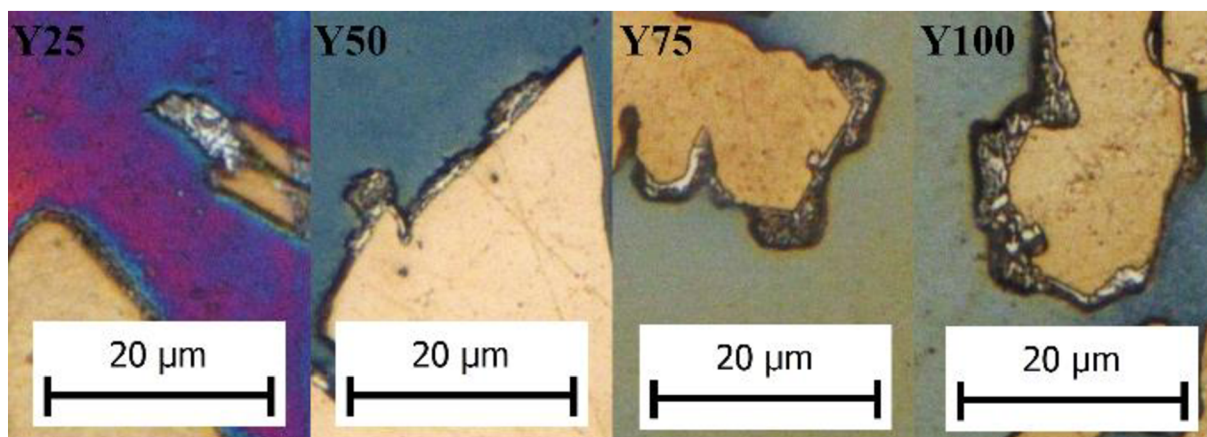


Obr. 6.9 Hodnoty nárazové práce v závislosti na rychlosti ochlazování.

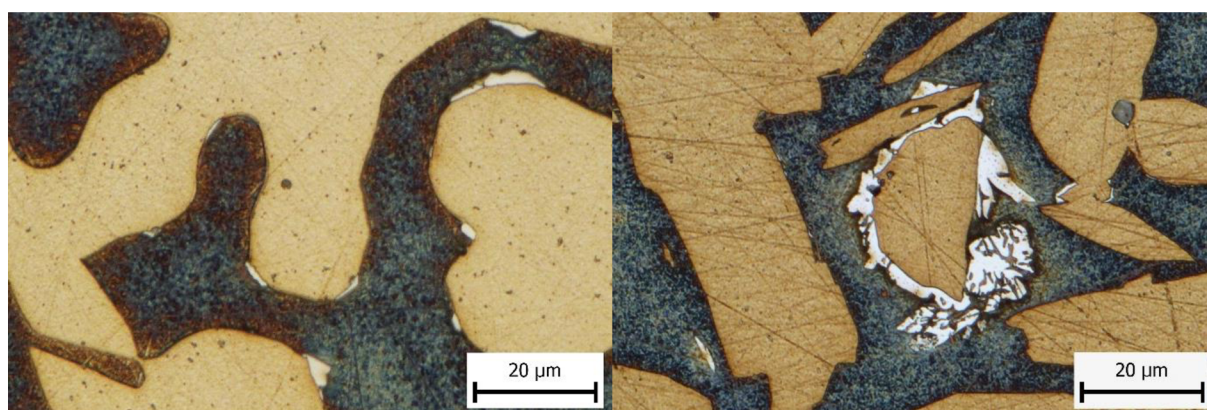
Protože nárazová práce vypovídá nejvíce o změně vlastností duplexní oceli A890 Gr4A a jejího sklonu k trhlinám za tepla při chladnutí odlitků ve formách, byly vybrané vzorky lomových ploch analyzovány z fraktografického hlediska s pomocí SEM. Fraktografický rozbor je sepsán níže v **kap. 6.3**.

6.2 Hodnocení obsahu intermetalických fází

Pro analýzu obsahu intermetalických fází byl použit stejný postup obrazové analýzy jako v druhé etapě při sestavování TTT diagramu. Byly vyhodnoceny metalografické výbrusy mikrostruktury v litém stavu všech Y bloků a zároveň i vzorky řízeně ochlazované. Příklady mikrostruktury intermetalických fází postupně v blocích Y25 až Y100 jsou vyobrazeny na **obr. 6.10**. Na tomto obrázku lze pozorovat jak se směrem doprava se zvyšující se tloušťkou stěny, a tedy i pomalejší rychlostí ochlazování plocha vyloučených intermetalických fází zvětšuje. Tyto na obrázku bílé intermetalické fáze se objevují vždy na rozhraní γ/δ a rostou směrem do δ feritu. Dále je lze pozorovat s velmi jemným rozložením jako bílé fáze s náznaky korálovité morfologie (rozebráno v **kap. 4.4**) obklopené tmavým rozraním a zachovávající si kompaktní tvar. Z těchto důvodů lze usuzovat, že se jedná primárně o σ fáze.



Obr. 6.10 Mikrostruktura intermetalických fází odebraných z bloků Y25, Y50, Y75 a Y100.



Obr. 6.11 Mikrostruktura intermetalických fází ze vzorku RO_2.

Obr. 6.12 Mikrostruktura intermetalických fází ze vzorku RO_0,5.

Mikrostruktury řízeně ochlazovaných vzorků jsou vyobrazeny na **obr. 6.11** a **6.12**. S rostoucí dobou chladnutí dochází ke změně morfologie vyloučených intermetalických fází. Morfologie intermetalických fází v případě řízeně ochlazovaných

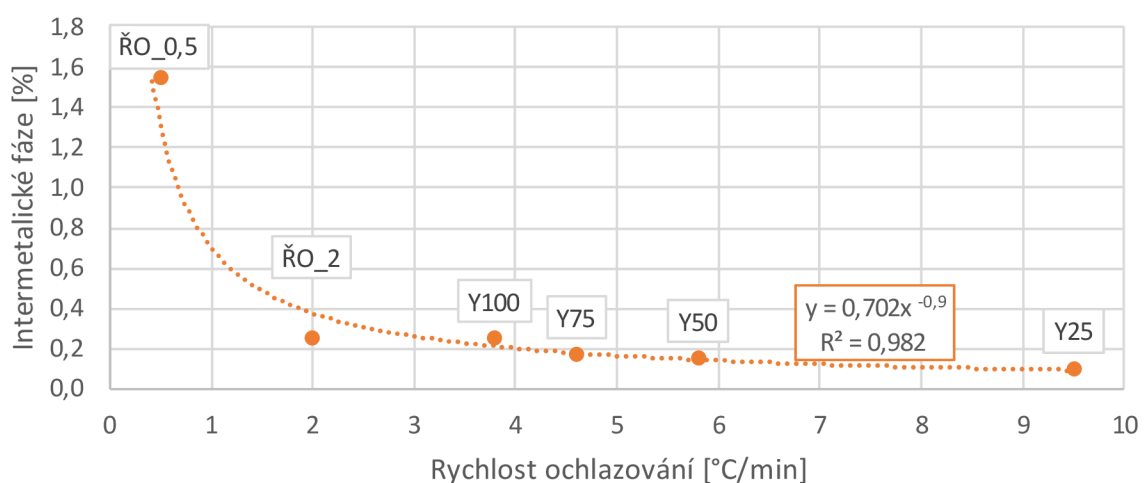
vzorků už není tak jemně vyloučena, jak tomu bylo u mikrostruktury přirozeně ochlazovaných Y bloků zobrazené na **obr. 6.10**. V případě ŘO_2 (**obr. 6.11**) není u intermetalických bílých fází pozorovatelná korálovitá morfologie, ale samotné intermetalické fáze jsou objemnější než při rychlejším ochlazování. S pomalejší rychlostí ochlazování u vzorku ŘO_0,5 byly již pozorovatelné větší shluky intermetalických σ fází viz **obr. 6.12**. Zde bylo již prokazatelné, že se jedná o σ fázi, protože zde byla pozorovatelná typická korálovitá morfologie a v meziprostorech σ fáze byl pozorovatelný sekundární austenit γ_2 .

Na základě obrazové analýzy byly ve sledovaných vzorcích určeny obsahy intermetalických fází viz **tab. 6.3**. Pro názornost byly údaje zaneseny do grafu na **obr. 6.13**. Dle rozložení bodů a koeficientu determinace 0,98 lze usuzovat, že se jedná o mocninnou závislost. Z výsledků jednoznačně vyplývá růst podílu intermetalických fází s klesající rychlostí ochlazování v intervalu teplot od 1000 až po 650 °C.

Tab. 6.3 Procento intermetalických fází vyloučených v lité duplexní oceli ASTM A890 Gr4A v litém stavu a po řízeném ochlazování.

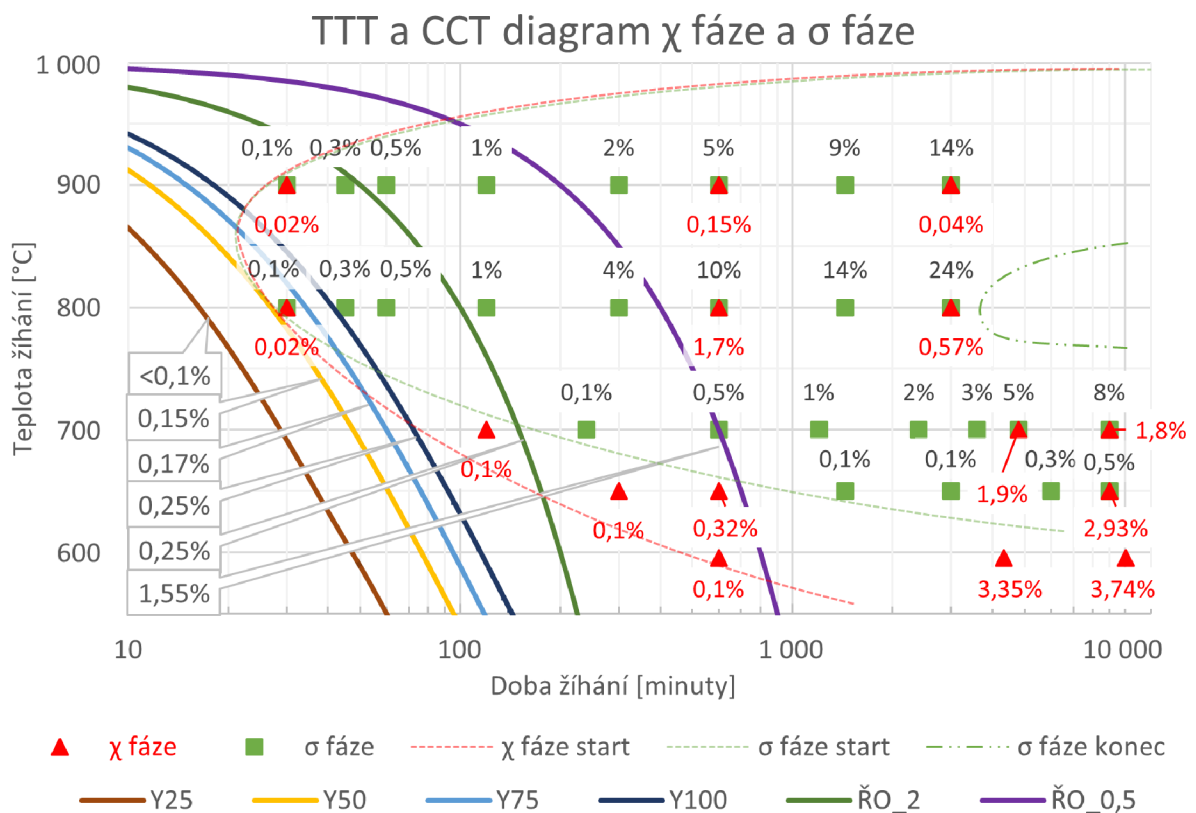
Značení	Rychlost ochlazování [°C/min]	Intermetalických fází [%]
Y25	9,5	<0,1
Y50	5,8	0,15
Y75	4,6	0,17
Y100	3,8	0,25
ŘO_2	2	0,25
ŘO_0,5	0,5	1,55

Precipitace intermetalických fází v závislosti na rychlosti ochlazování



Obr. 6.13 Graf precipitace intermetalických fází v závislosti na rychlosti ochlazování.

Ve druhé etapě bylo vyhodnoceno množství intermetalických fází vyloučených ve vzorcích za izotermických podmínek, které vedlo ke konstrukci TTT diagramu na **obr. 5.19**. Do tohoto diagramu byly vloženy křivky ochlazování získané z Y bloků a řízeně ochlazovaných vzorků. Tyto křivky ochlazování popisují množství intermetalických fází vznikajících za anizotermických podmínek. Jedná se tedy o tzv. CCT (continuous cooling transformation) diagram, který je obdobou známým diagramům ARA (anizotermického rozpadu austenitu). Spojením TTT a CCT diagramů vzniká kombinovaný diagram uvedený na **obr. 6.14**, kde počátek křivek ochlazování byl experimentálně vynesena na teplotě 1000 °C. Cílem tohoto diagramu je posoudit souvislost mezi podílem intermetalických fází vznikajících za izotermických a anizotermických podmínek. Izotermickým žíháním lze snadno získat informace o podílu intermetalických fází vznikajících při dlouhodobé výdrži na teplotě. Naopak získání dat o podílu intermetalických fází za anizotermických podmínek, a to zejména pro velmi pomalé rychlosti ochlazování, je technicky i finančně podstatně náročnější. Již samotná příprava vzorků z velmi silnostěnných průřezů je technicky velmi náročná.



Obr. 6.14 TTT a CCT diagram precipitátů χ fáze a σ fáze lité duplexní oceli A890 Gr4A.

Podíl σ fáze odpovídající anizotermickým křivkám byl porovnán s odpovídajícím podílem σ fáze v čase, kdy došlo k průtnutí izotermických přímek. Tyto podíly σ fáze se nejvíce shodovaly s izotermou pro 800 °C, a proto bylo provedeno jejich srovnání. Potom byly z JMA vztahu pro 800 °C získány teoretické podíly σ fáze pro danou dobu a porovnány s podílem získaným z anizotermického ochlazování. Toto porovnání je uvedeno v **tab. 6.4**.

Tab. 6.4 Procento intermetalických fází vyloučených v lité duplexní oceli ASTM A890 Gr4A v litém stavu a po řízeném ochlazování v porovnání s procentem vyloučených σ fází za izotermické teploty 800 °C pomocí JMA vztahu.

Popis	Intermetalických fází [%]					
	Y25	Y50	Y75	Y100	ŘO_2	ŘO_0,5
Vzorky pro CCT						
Rychlost ochlazování [°C/min]	9,5	5,8	4,6	3,8	2	0,5
Vzorky pro CCT	<0,10	0,15	0,17	0,25	0,25	1,55
JMA vztah pro 800 °C	0,07	0,13	0,18	0,24	0,79	4,86

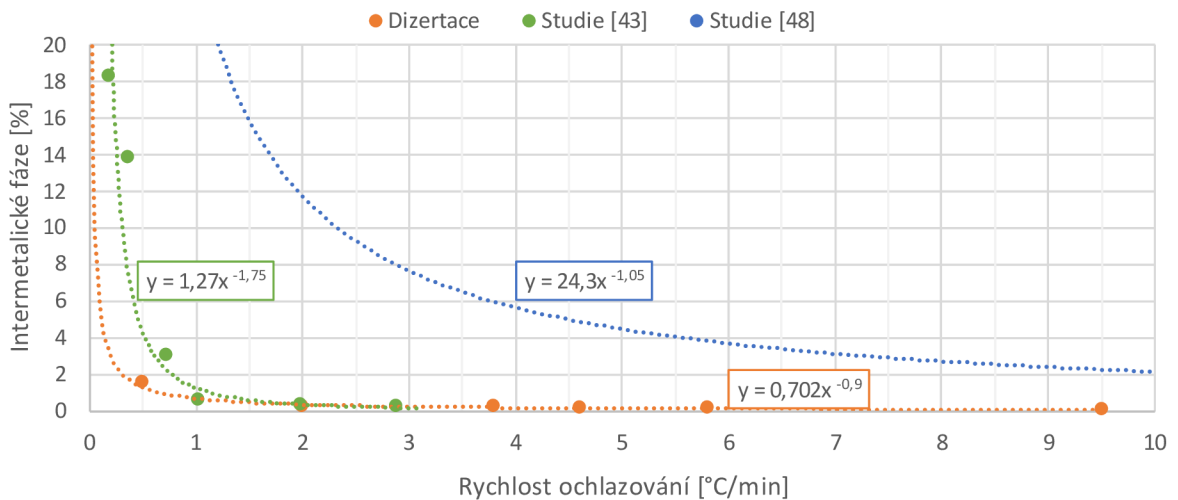
Z tabulky **tab. 6.4** a z kombinovaného TTT a CCT diagramu (**obr. 6.14**) vyplynulo, že se rychlosti precipitace v odlitku za anizotermických podmínek ochlazování do 4 °C/min shodují s rychlostmi precipitace za izotermické teploty 800 °C popsané JMA vztahem. V případě pomalejší rychlosti ochlazování, tj. méně než 4 °C/min, je přibližně 3násobně pomalejší rychlost precipitace za anizotermických podmínek ochlazování oproti rychlosti precipitace za izotermické teploty 800 °C popsané JMA vztahem.

Ke stanovení konce vylučování intermetalických fází, tzn. pro popis kinetiky jejich růstu, nebyla k dispozici experimentální data. Neboť je rychlost chladnutí odlitků vždy určitým způsobem časově vymezena běžnou tloušťkou stěny odlitku, nemá praktický význam volit výrazně nižší rychlosti ochlazování, než je 0,5 °C/min, které se při chladnutí odlitků z duplexních austeniticko-feritických ocelí reálně neuplatňují.

6.2.1 Porovnání výsledků s publikacemi

Pokud jde o rychlost precipitace intermetalických fází během ochlazování, při porovnání lité duplexní oceli A780 Gr4A použité v této dizertační práci s tvářenou ocelí SAF 2205 ve studii [43] se srovnatelným chemickým složením. V případě lité oceli použité v této dizertační práci docházelo k rychlejší precipitaci za rychlostí ochlazování vyšších než 4°C/min, ale při pomalejších rychlostech ochlazování docházelo u tvářené oceli [43] k výraznější precipitaci intermetalických fází než v případě lité oceli. Naopak u tvářených ocelí 2205 zkoumaných ve studii [48] bylo dosaženo k výrazně rychlejší precipitaci než v obou předešlých případech viz **obr. 6.15**. Tyto výsledky budou patrně souviset s jemnozrnnější strukturou tvářené oceli oproti lité oceli.

Precipitace intermetalických fází v duplexních ocelích typu 2205 v závislosti na rychlosti ochlazování



Obr. 6.15 Precipitace intermetalických fází v duplexních ocelích typu 2205 v závislosti na rychlosti ochlazování v této dizertační práci a studiích [43; 48].

6.3 Fraktografický rozbor lomových ploch

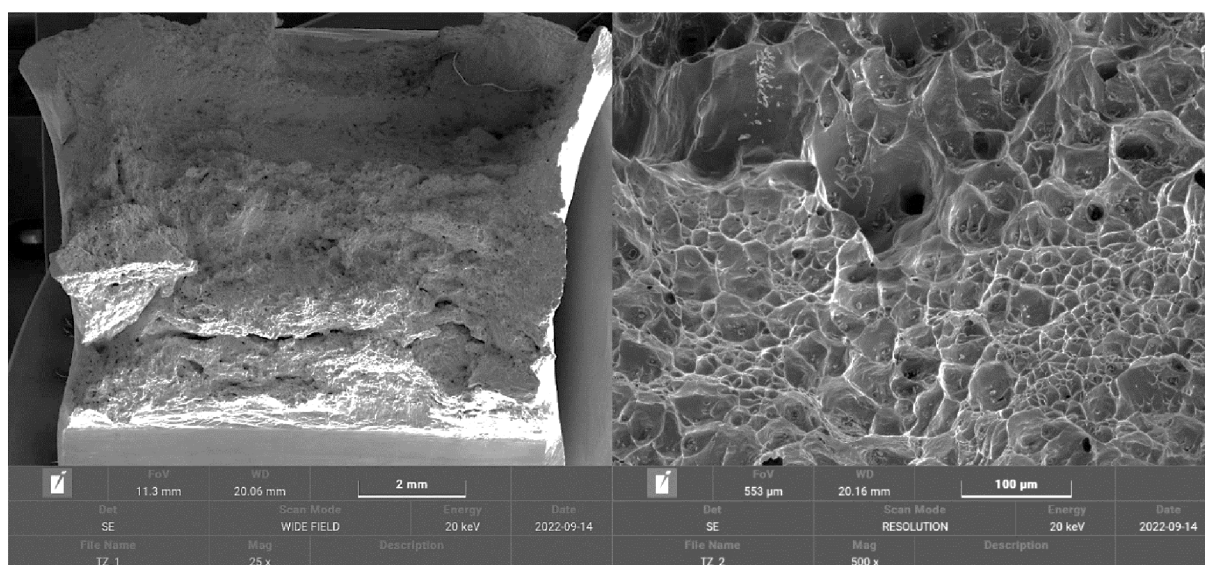
Cílem fraktografického rozboru bylo na základě morfologie lomové plochy posoudit mechanismus porušování v oceli A890 Gr4A v závislosti na rychlosti ochlazování vzorků v litém stavu a řízeně ochlazovaných. Předpokládá se, že z hlediska potlačení vzniku trhlin v odlitcích z duplexních ocelí je během jejich ochlazování nutné zajistit maximální možnou houževnatost oceli. Cílem je ve vybraných (kritických) místech odlitku snížit podíl intermetalických fází a tím i zajistit vyšší houževnatost oceli. To by mohlo vést ke snížení výskytu trhlin v odlitcích vznikajících v důsledku brzděného smršťování odlitků. Fraktografická analýza měla za cíl najít kritickou rychlost ochlazování na základě analýzy mechanismu porušování, tj. určení přechodu alespoň částečně houževnatého lomu k lomu křehkému.

Fraktografický rozbor byl proveden na vzorcích z rázových zkoušek, jejichž přehled je uveden v **tab. 6.5**, ve které jsou uvedeny rychlosti ochlazování, odpovídající hodnoty nárazové práce (KV) a průměrné hodnoty nárazové práce (KV) společně se směrodatnou odchylkou z dané sady vzorků.

Tab. 6.5 Přehled fraktograficky analyzovaných vzorků lité duplexní oceli ASTM A890 Gr4A v litém stavu a po řízeném ochlazení.

Značení	Rychlost ochlazení [°C/min]	KV [J]	KV ($\bar{x} \pm s$) [J]
Y25	9,5	56,2	57,1 ± 8,8
Y50	5,8	56,3	54,6 ± 7,4
Y75	4,6	53,8	53,2 ± 6,3
Y100	3,8	23,4	43,9 ± 15,4
ŘO_2	2	14,9	22,3 ± 6,7
ŘO_0,5	0,50	8,3	9,1 ± 1,3

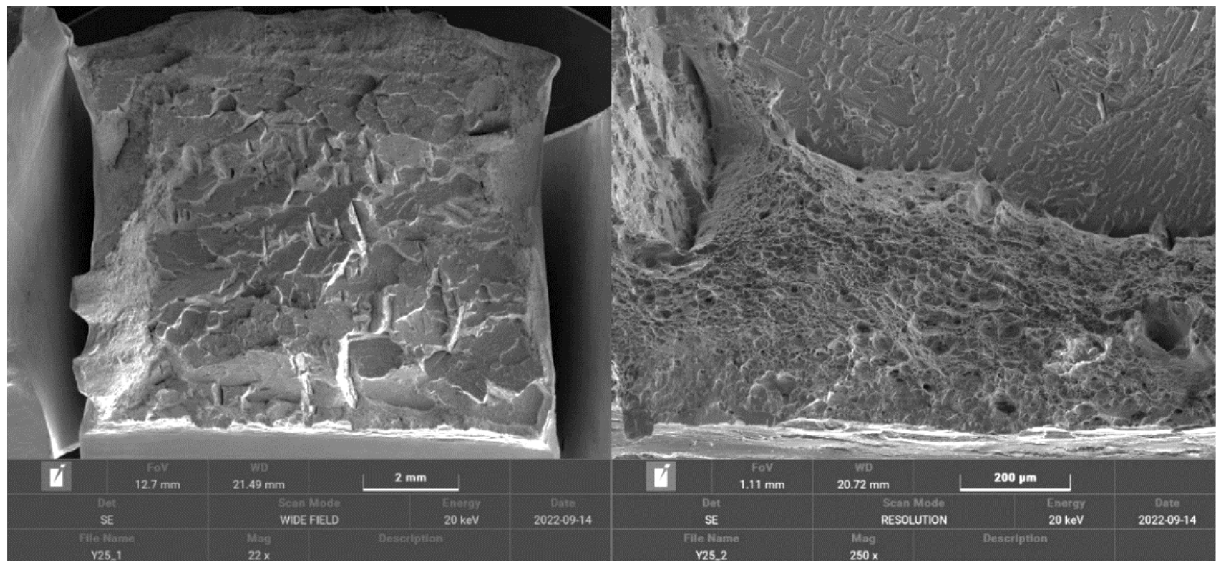
Lomová plocha vzorku po **rozpouštěcím žíhání – RŽ** je znázorněna na **obr. 6.16**. Na tomto obrázku vlevo je pozorovatelný téměř 100% transkrystalický tvárný (TT) lom. Na detailu lomové plochy na zmíněném obrázku vpravo mají jamky TT porušení heterogenní velikost. Je však viditelné seskupení jemně rozložených intermetalických fází v některých jamkách TT porušení.



Obr. 6.16 Lomová plocha vzorku RŽ.

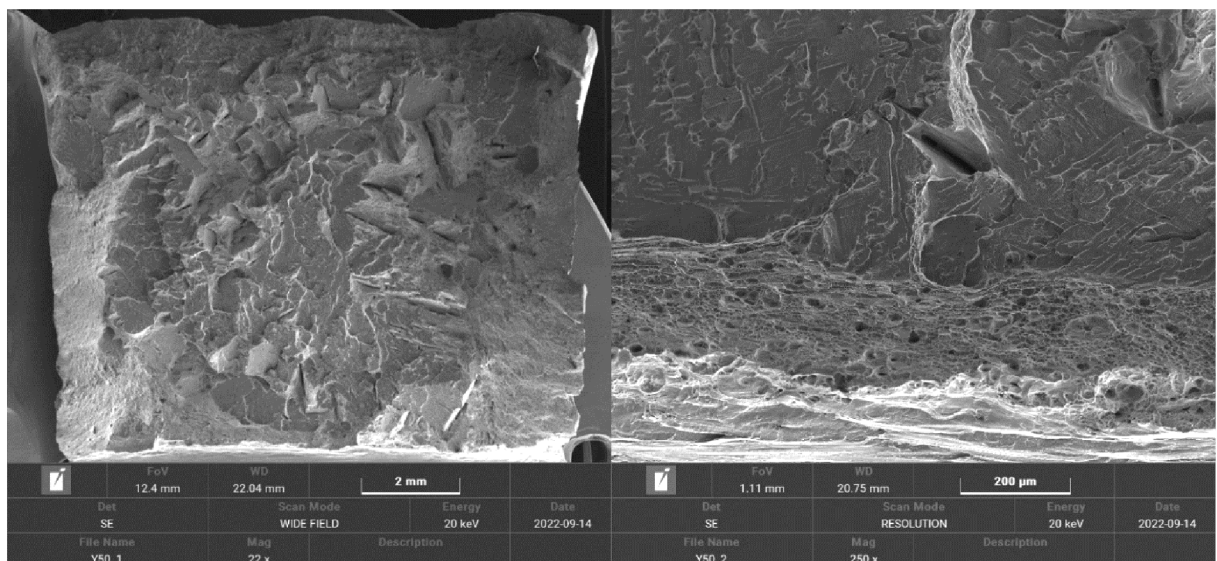
Lomová plocha vzorku z **bloku Y25** je znázorněna na **obr. 6.17**. U vzorku se objevuje smíšený lom, kde TT porušení se vyskytuje na okrajích vzorku, a v takzvané „stretch zóně“ (SZ) (**obr. 6.17 vpravo**) je nízkoenergetické tvárné porušení, což je oblast lokalizované plastické deformace pod vrubem. Ve středu vzorku se vyskytují hrubé transkrystalické štěpné (TŠ) fazety s rozdílnou velikostí a rozdílnou orientací propojené TT porušením. V oblasti dolomení jsou v jamkách TT porušení patrné hrubší precipitáty než v případě vzorku po RŽ. Z toho vyplývá, že i nízký podíl

intermetalických fází (pod 0,1 %) má významný vliv na „zkřehnutí oceli“, tj. na změnu mechanismu porušování vzorku.



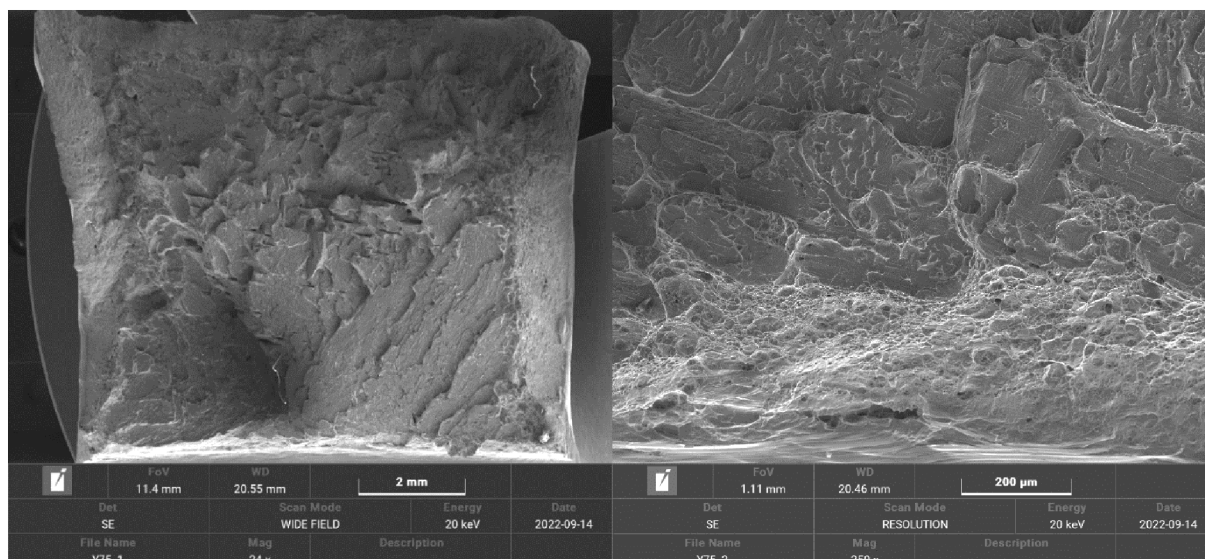
Obr. 6.17 Lomová plocha vzorku z bloku Y25 (9,5 °C/min).

Lomová plocha vzorku z **bloku Y50** je znázorněna na **obr. 6.18**. Oblast lomu vzorku je tvarově srovnatelná s lomovou plochou vzorku Y25. Avšak na tomto vzorku je výraznější TT porušení po obvodu lomové plochy (tzv. hedvábný lom).



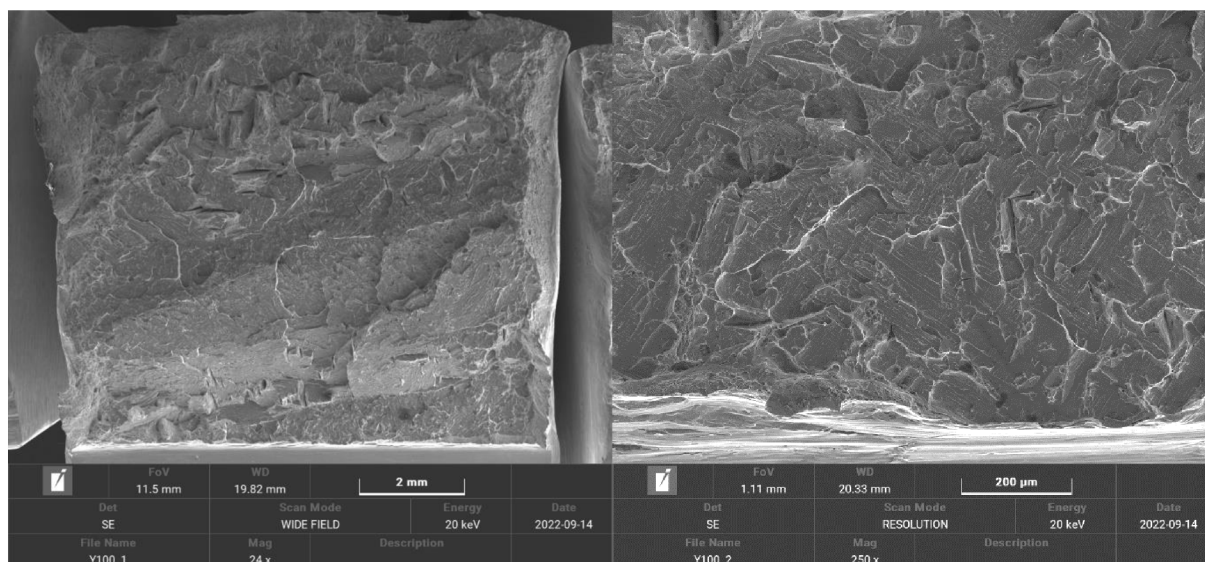
Obr. 6.18 Lomová plocha vzorku z bloku Y50 (5,8 °C/min).

Lomová plocha vzorku z **bloku Y75** je znázorněna na **obr. 6.19**. Jedná se opět o smíšený lom, u tohoto vzorku jsou TŠ fazety orientovány povětšinou jedním směrem, patrně díky mikrostruktuře, precipitáty se vyskytují na všech fazetách. Zmenšuje se oproti dřívějším vzorkům oblast SZ s nízkoenergetickým tvárným porušením.



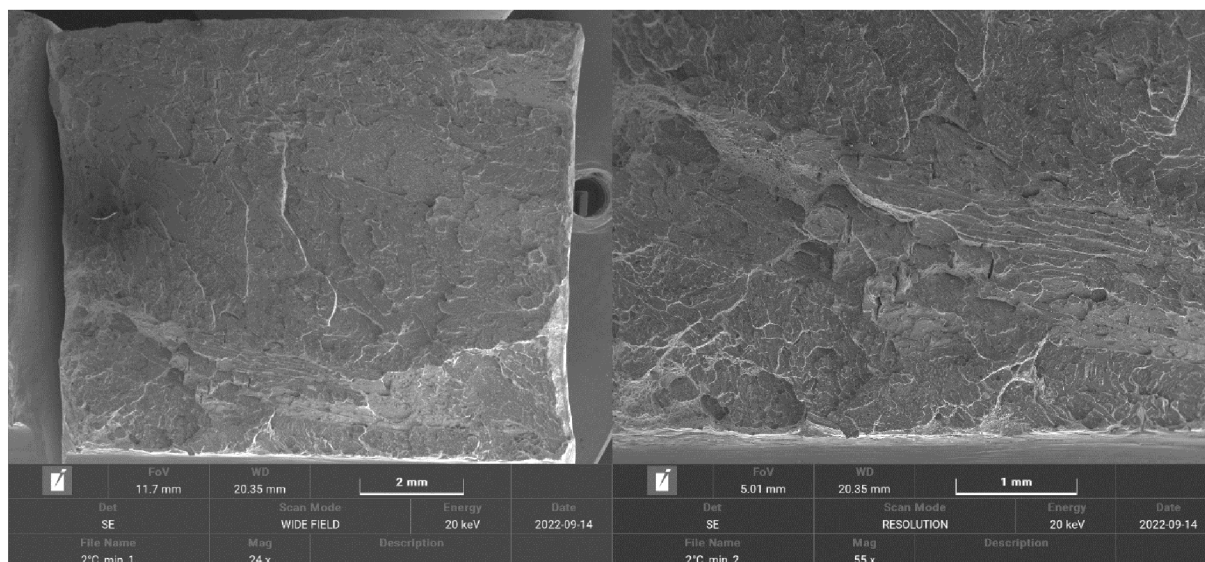
Obr. 6.19 Lomová plocha vzorku z bloku Y75 (4,6 °C/min).

Lomová plocha vzorku z **bloku Y100** je znázorněna na **obr. 6.20**. Tento vzorek má o více než polovinu nižší hodnotu nárazové práce (23,4 J) než předchozí vzorky z bloků (cca 50 J). V tomto případě se jedná o téměř křehký lom. V okrajových oblastech vzorku a v SZ je jen velmi málo TT porušení. V oblasti dolomení se vyskytují četné sekundární trhliny a TT stupně. Z fraktografického hodnocení je zřejmé, že materiál má výrazné sníženou houževnatost projevující se téměř zcela křehkým lomem. Z pohledu mechanismu tvorby lomu je nezbytné volit rychlost ochlazování vyšší než odpovídá vzorku z bloku Y100, tedy 3,8 °C/min.



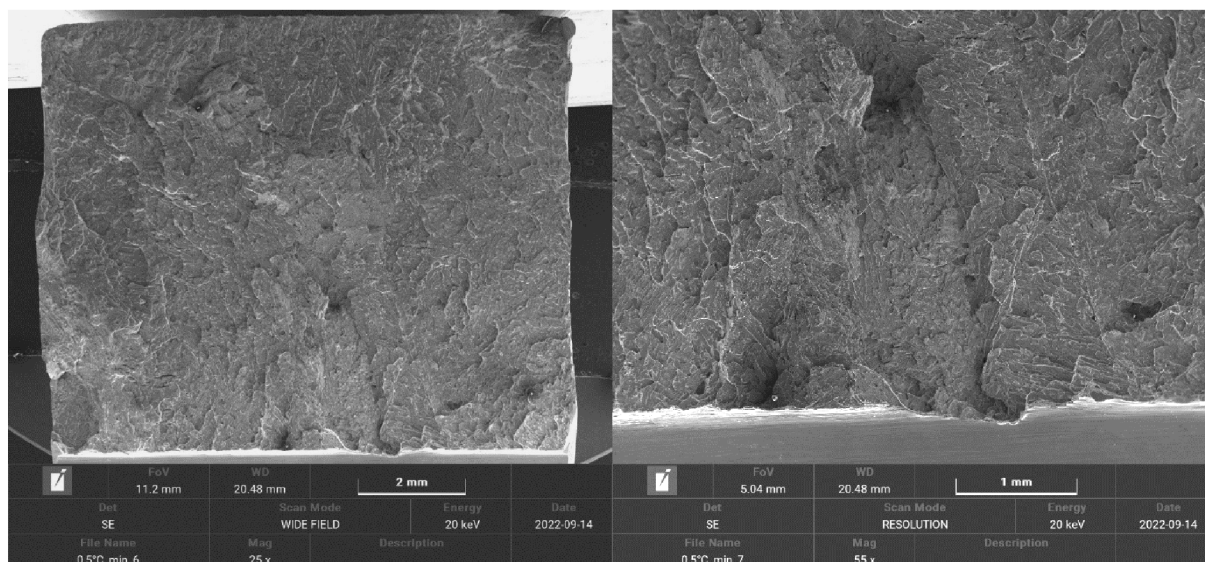
Obr. 6.20 Lomová plocha vzorku z bloku Y100 (3,8 °C/min).

Lomová plocha vzorku s umělým ochlazováním $\dot{R}O_2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ je znázorněna na **obr. 6.21**. Jedná se o téměř křehký lom. Většina TŠ fazet je orientována kolmo na směr focení se specifickou morfologií oproti předchozím vzorkům, kde byly patrné různé orientace TŠ fazet. TT porušení je již jen velmi málo patrné na okrajích vzorku a spojuje jednotlivé TŠ fazety. Objevují se zde četné sekundární trhliny včetně klínových trhlin, tzv. triple point.



Obr. 6.21 Lomová plocha vzorku $\dot{R}O_2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$.

Lomová plocha vzorku s umělým ochlazováním $\dot{R}O_{0,5} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ je znázorněna na obr. 6.22. Podle předpokladu měl tento vzorek nejnižší hodnotu nárazové práce, a to konkrétně 8,3 J. Vzorek nemá žádné oblasti TT porušení na okrajích vzorku. TT porušení se objevuje v oblasti dolomení společně s hrubou σ fází v jednotlivých TT jamkách. TŠ fazety jsou vizuálně hrubší, oproti předešlému vzorku, s četnými sekundárními trhlinami.



Obr. 6.22 Lomová plocha vzorku $\dot{R}O_{0,5} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na základě fraktografického hodnocení lomových ploch lité duplexní oceli ASTM A890 Gr4A v litém stavu a po řízeném ochlazování vyplývá, jak již bylo uvedeno u vzorku z bloku Y100, že při méně než $3,8 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ se na lomové ploše objevuje už jen velmi málo transkrystalického tvárného porušení a u vzorků se vyskytuje téměř výhradně transkrystalické štěpné porušení. Pro optimální zachování plasticity odlitku se doporučuje dodržet při chladnutí odlitku alespoň $4 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ v kritických oblastech precipitace intermetalických fází mezi teplotami 1000 až $650 \text{ } ^\circ\text{C}$.

7 ZÁVĚRY

Dizertační práce byla zaměřena na problematiku výroby odlitků z perspektivní duplexní korozivzdorné oceli jakosti dle normy ASTM A890 Gr4A. Jedná se o ocel na odlitky s austeniticko-feritickou strukturou patřící do skupiny tzv. standard duplex. V této duplexní korozivzdorné oceli byly v rámci dizertační práce zkoumány podmínky výskytu intermetalických fází, které se vylučují z oceli při izotermickém žhání a během anizotermického ochlazování. Intermetalické fáze a jejich výskyt ve struktuře patří mezi nejvýznamnější nedostatky duplexních korozivzdorných ocelí, které vznikají v průběhu výroby odlitků, ingotů nebo při tepelném zpracování oceli za teplot vyšších než 600 °C. V případě odlévání odlitků z těchto ocelí do pískových forem není možné se těmito teplotám při jejich chladnutí vyhnout. Lze pouze intenzifikovat rychlost chladnutí odlitku, a tím tak zkrátit expozici materiálu na těchto teplotách. Vznikající intermetalické fáze ve struktuře mohou vést ke snížení tažnosti a houževnatosti odlitku, který je poté náchylnější k porušení souvislosti v důsledku jejich výskytu.

V úvodní teoretické části práce je rozebrána teorie vzniku zárodku v tuhé fázi z hlediska heterogenní nukleace. Dále je v práci řešeno, jakými způsoby je ovlivněna nukleace zárodku z hledisek hranic zrn, typu mezifázového rozhraní a kinetiky. Je posouzen cyklus precipitace od nukleace přes růst po hrubnutí nově vzniklé fáze. V neposlední řadě se teoretická část práce zabývá kinetikou difuzních přeměn a Johnson-Mehl-Avramiho vztahem, který je v experimentální části práce využit pro popis kinetiky vylučování σ fáze za izotermických podmínek.

V první fázi výzkumu dizertační práce popisuje metodiku a následně i analýzu hodnocení precipitátů intermetalických fází. Primárně účel této analýzy byl směřován k jasnému určení typu intermetalických fází na metalografických výbrusech při pozorování jak na světelném mikroskopu, tak i skenovacím elektronovém mikroskopu. Na základě rešerše a následných vlastních analýz byly určeny dvě hlavní intermetalické fáze, které se vylučují primárně z feritické matrice za vysokých teplot přibližně mezi 600 až 900 °C. Tyto dvě hlavní intermetalické fáze byly σ fáze a χ fáze. Byly popsány jejich charakteristické morfologie a místa jejich přednostního vyloučení ve struktuře. V další fázi byl v lité duplexní korozivzdorné austeniticko-feritické oceli vyhodnocen podíl intermetalických fází pomocí obrazové analýzy v závislosti na podmínkách izotermického žhání. Před samotným izotermickým žháním byl materiál podroben rozpouštěcímu žhání a až poté byly vzorky této oceli izotermicky žháněny mezi teplotami 600 až 900 °C v časovém rozmezí od 15 minut až do 250 hodin. Tyto experimenty vedly k sestavení izotermického transformačního diagramu neboli TTT (time-temperature transformation) diagramu χ fáze a σ fáze pro litou duplexní ocel

A890 Gr4A. Tyto výsledky jsou svým způsobem unikátní, protože nebyl publikován podobný TTT diagram lité duplexní oceli A890 Gr4A. Současné publikace nalezené při literární rešerši se zabývaly převážně tvářenými materiály, které vykazovaly několikanásobně vyšší rychlosti precipitace intermetalických fází. Publikace, které se zabývaly litým materiálem, nebyly úplně srovnatelné. Zjištěné odchylky mohou být důsledkem rozdílného chemického složení hodnocených ocelí, rozdílné velikosti zrn, poměru austenitu γ a δ feritu a obecně licích podmínek, které v konkrétních publikacích nebyly uvedeny.

V poslední etapě experimentálního výzkumu uvedeného v dizertační práci byl v hodnocené lité duplexní oceli A890 Gr4A, která byla v litém stavu, stanoven vliv množství vyloučených intermetalických fází na mechanické a plastické vlastnosti materiálu odlitku. Pro tuto analýzu byly použity odlitky, u kterých byla stanovena rychlost ochlazování 9,5; 5,8; 4,6 a 3,8 °C/min. Navíc byly vyhotoveny vzorky řízeně ochlazované, které byly po rozpouštěcím žíhání ochlazovány rychlostmi 2 a 0,5 °C/min. Na základě fraktografické analýzy lomových ploch zkušebních těles po provedení zkoušky rázem v ohybu byla stanovena kritická rychlost ochlazování oceli A890 Gr4A, která zajistí alespoň minimální houževnatost materiálu.

Z provedeného výzkumu, vývoje a výsledků analýz v rámci této dizertační práce vyplynulo několik významných výsledků a závěrů:

- Dizertační práce navrhla a ověřila metodiku hodnocení podílu (obsahu) a počtu částic intermetalických fází na základě analýzy obrazu ze snímků získaných světelnou a elektronovou mikroskopií. Bylo potvrzeno, že podíl σ fáze je možné určit i ze snímků ze světelného mikroskopu, ale pro obrazovou analýzu χ fáze je nutné použít snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu. Obrazová analýza σ fáze ze světelného mikroskopu je však náročnější jak z hlediska vlastního provedení, tak i časové náročnosti.
- Při analýze izotermicky žíhaných vzorků bylo zjištěno, že podíl σ fáze se nejrychleji vylučuje při teplotách žíhání 800 až 900 °C po méně než 30 minutách. Největší a zároveň nejrychleji vyloučený podíl σ fáze byl zjištěn za teploty izotermického žíhání 800 °C, kde dochází k téměř kompletnímu rozpadu δ feritu na σ fázi a sekundární austenit γ_2 . S klesající teplotou izotermického žíhání klesá podíl σ fáze a dochází k posunu počátku její precipitace k delším časům.
- Při analýze izotermicky žíhaných vzorků bylo zjištěno, že podíl χ fáze klesá v rozmezí 600 až 1000 °C s rostoucí teplotou. S rostoucí teplotou dochází k transformaci χ fáze na σ fázi. Za nižších teplot cca 600 až 800 °C předchází χ fáze vzniku σ fáze. Maximum podílu χ fáze bylo stanoveno při teplotě 595 °C.

- Bylo zjištěno, že při řízeném ochlazování vzorků z oceli A890 Gr4A dochází s klesající rychlostí ochlazování ke zvyšování podílu intermetalických fází. V případě, že je množství vyloučených intermetalických fází při řízeném ochlazování nízké (do cca 0,25 %), pak lze pro predikci podílu těchto fází využít TTT diagramu stanoveného v rámci této dizertační práce.
- Analýzou mechanických vlastností stanovených při tahové zkoušce bylo zjištěno, že při nízkém podílu intermetalických fází nedochází k zásadním změnám pevnosti a tažnosti oceli A890 Gr4A. S rostoucím podílem intermetalických fází mírně roste mez pevnosti, a dokonce i tažnost s kontrakcí. Ale při vyšším podílu intermetalických fází 1,55 %, tj. při rychlosti ochlazování 0,5 °C/min, tažnosti klesly pod hodnoty povolené normou.
- Bylo naopak jednoznačně prokázáno, že již nízký podíl vyloučených intermetalických fází má významný vliv na houževnatost oceli A890Gr4A. Již při podílu cca 0,1 % intermetalických fází klesá nárazová práce oproti stavu po rozpouštěcím žíhání na cca třetinu.
- Fraktografickou analýzou lomových ploch těles pro zkoušku rázem v ohybu bylo zjištěno, že ve vzorcích s rychlostí ochlazování vyšší než 4 °C/min je na lomových plochách ještě určitý podíl tvárného lomu. Z hlediska přechodu od tvárného ke zcela křehkému lomu se tato rychlost ochlazování jeví jako kritická.
- Pro návrh optimální slévárenské technologie odlitků z oceli A890 G4A se jeví jako vhodné nejprve určit kritická místa odlitku pro vznik trhlin. Bude se jednat o tepelné uzly tzv. hot spoty. Potom je možné pomocí numerické simulace optimalizovat podmínky ochlazování v těchto místech tak, aby v nich bylo dosaženo minimální rychlosti ochlazování vyšší než 4 °C/min. To by mělo pomoci zachovat v materiálu odlitku v těchto místech alespoň minimální houževnatost materiálu, která by mohla pomoci snížit rizika výskytu trhlin.
- Zvýšení rychlosti ochlazování v tepelných uzlech je možné provést technologicky např. použitím větší tloušťky chromitové směsi, použitím nekontaktních chladítek nebo zvýšením rychlosti odvodu tepla z chladítka do okolní formovací směsi (ochlazovací žebra, propojením chladítka a formovacího rámu apod.).

8 BIBLIOGRAFIE

- [1] ALVAREZ-ARMAS, Iris. a Suzanne. DEGALLAIX-MOREUIL, ed. *Duplex stainless steels*. Hoboken, NJ: Wiley, 2009. ISBN 978-1-84821-137-7.
- [2] LEE, Kwang Min, Hoon Sung CHO a Dap Chun CHOI. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 1999, **285**(1-2), 156-161. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-8388(99)00014-6
- [3] VIJAYALAKSHMI, K., V. MUTHUPANDI a R. JAYACHITRA. Influence of heat treatment on the microstructure, ultrasonic attenuation and hardness of SAF 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2011, **529**, 447-451. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2011.09.059
- [4] A HOSSEINI, Vahid, Leif KARLSSON, Dirk ENGELBERG a Sten WESSMAN. Time-temperature-precipitation and property diagrams for super duplex stainless steel weld metals. *Welding in the World* [online]. 2018, **62**(3), 517-533. ISSN 0043-2288. Dostupné z: doi:10.1007/s40194-018-0548-z
- [5] LUO, Jian, Yaling DONG, Longfei LI a Xiaoming WANG. Microstructure of 2205 duplex stainless steel joint in submerged arc welding by post weld heat treatment. *Journal of Manufacturing Processes* [online]. 2014, **16**(1), 144-148. ISSN 15266125. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmapro.2013.06.013
- [6] BADJI, Riad, Mabrouk BOUABDALLAH, Brigitte BACROIX, Charlie KAHLOUN, Brahim BELKESSA a Halim MAZA. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. *Materials Characterization* [online]. 2008, **59**(4), 447-453. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2007.03.004
- [7] CUI, Shuwan, Shuwen PANG, Dangqing PANG a Zhiqing ZHANG. Influence of Welding Speeds on the Morphology, Mechanical Properties, and Microstructure of 2205 DSS Welded Joint by K-TIG Welding. *Materials* [online]. 2021, **14**(12). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14123426
- [8] LUCHINI GROUP RS. *Forging and Casting* [online]. In: . [cit. 2023-02-06]. Dostupné z: https://lucchinimame.com/wp-content/uploads/2019/12/2020FC_ENG_web.pdf
- [9] Corrosion resistant alloys. In: *Fondinox* [online]. [cit. 2023-02-06]. Dostupné z: <https://fondinox.it/en/corrosion-resistant-alloys/>

- [10] Cast products. In: *Manoir industries* [online]. [cit. 2023-02-06].
- [11] *Thyssenkrupp steel General product range* [online]. In: . 2022 [cit. 2023-02-06].
- [12] WALNER, Erik. Press release: ThyssenKrupp Nirosta supplies special steels for offshore oil production. In: *Thyssenkrupp* [online]. 2007 [cit. 2023-02-06]. Dostupné z: <https://www.thyssenkrupp.com/en/newsroom/press-releases/thyssenkrupp-nirosta-supplies-special-steels-for-offshore-oil-production-3471.html>
- [13] ZILLI, G., J. PEULTIER a E. MAIORANA. *Application of duplex stainless steel for welded bridge construction in an aggressive environment* [online]. Luxembourg: Publications Office, 2009 [cit. 2023-02-06]. ISBN 978-92-79-09948-9. Dostupné z: doi:10.2777/16262
- [14] ZÁDĚRA, A., et. al. *Odborná zpráva o postupu prací a dosažených výsledků. Průběžná zpráva k řešení projektu TH02020076 za rok 2018*. Brno, 2018, 28 s.
- [15] ZÁDĚRA, A., et. al. *Odborná zpráva o postupu prací a dosažených výsledků. Průběžná zpráva k řešení projektu TH02020076 za rok 2019*. Brno, 2019, 28 s.
- [16] KNYAZEVA, Marina a Michael POHL. Duplex Steels: Part I. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2013, **2**(2), 113-121. ISSN 2192-9262. Dostupné z: doi:10.1007/s13632-013-0066-8
- [17] HSIEH, Chih-Chun, Dong-Yih LIN a Tao-Chih CHANG. Microstructural evolution during the $\delta/\sigma/\gamma$ phase transformation of the SUS 309LSi stainless steel after aging under various nitrogen atmospheric ratios. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2008, **475**(1-2), 128-135. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2007.04.028
- [18] BRÓZDA, J. a J. MADEJ. Cracking of the mixing chamber caused by sigma phase precipitation in austenitic steel welded joints. *Engineering Failure Analysis* [online]. 2008, **15**(4), 368-377. ISSN 13506307. Dostupné z: doi:10.1016/j.engfailanal.2007.01.017
- [19] ZHANG, Shucui, Jiangtao YU, Huabing LI, Zhouhua JIANG, Yifeng GENG, Hao FENG, Binbin ZHANG a Hongchun ZHU. Refinement mechanism of cerium addition on solidification structure and sigma phase of super austenitic stainless steel S32654. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2022, **102**, 105-114. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2021.06.033
- [20] NIEWOLAK, L., L. GARCIA-FRESNILLO, G.H. MEIER a W.J. QUADAKKERS. Sigma-phase formation in high chromium ferritic steels at 650°C. *Journal of Alloys*

- and Compounds* [online]. 2015, **638**, 405-418. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2015.03.076
- [21] LU, Hui-Hu, Hong-Kui GUO, Wang-Gang ZHANG, Wei LIANG a Yi-Ming LIU. Effects of prior deformation on precipitation behavior and mechanical properties of super-ferritic stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2020, **281**. ISSN 09240136. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmatprotec.2020.116645
- [22] LU, Hui-Hu, Hong-Kui GUO, Ling-Yun DU, Zhen-Guang LIU, Jian-Chun LI a Wei LIANG. Formation of intermetallics and its effect on microstructure and mechanical properties of 27Cr-4Mo-2Ni super ferritic steels. *Materials Characterization* [online]. 2019, **151**, 470-479. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2019.03.028
- [23] TSAI, Ming-Hung, Keng-Che CHANG, Jian-Hong LI, Ruei-Chi TSAI a An-Hung CHENG. A second criterion for sigma phase formation in high-entropy alloys. *Materials Research Letters* [online]. 2016, **4**(2), 90-95. ISSN 2166-3831. Dostupné z: doi:10.1080/21663831.2015.1121168
- [24] WANG, X J, M XU, N LIU a L X LIU. The formation of sigma phase in the CoCrFeNi high-entropy alloys. *Materials Research Express* [online]. 2021, **8**(7). ISSN 2053-1591. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1591/ac0a5c
- [25] HOU, Junhua, Jianjun LI a Wenjun LU. Twin boundary-assisted precipitation of sigma phase in a high-entropy alloy. *Materials Letters* [online]. 2021, **300**. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2021.130198
- [26] ŠENBERGER, Jaroslav et al. *Metalurgie oceli na odlitky*. Vyd. 1. V Brně: VUTIUM, 2008. ISBN 978-80-214-3632-9.
- [27] BALCAR, Martin, Ludvík MARTÍNEK, Pavel FILA, Jaroslav NOVÁK, Jiří BAŽAN, Ladislav SOCHA, Danijela Anica SKOBIR BALANTIČ a Matjaž GODEC. The quality of super-clean steels produced at ŽĐAS, inc. *Materiali in Tehnologije* [online]. 2012, **46**(2), 169-175. ISSN 1580-3414. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10084/90522>
- [28] ŠENBERGER, J. a V. PERNICA. Contribution to Deoxidation of Austenitic Steels in a Vacuum Induction Furnace with Carbon. *Archives of Foundry Engineering* [online]. 2015, **15**(2), 105-109 [cit. 2022-03-21]. ISSN 2299-2944. Dostupné z: doi:10.1515/afe-2015-0048
- [29] ZÁDĚRA, A., V. KAŇA, V. KRUTIŠ, V. PERNICA a M. DULAVA. *MANUFACTURING OF CORROSIVE-RESISTANT Cr-Ni STEELS AND Ni-*

BASED ALLOYS IN VACUUM FURNACES: 73rd World Foundry Congress "Creative Foundry". Congress Proceedings. Krakow, Poland: World Foundry Society, 2018, s. 451-452. ISBN 978-83-904306-3-8.

- [30] ZÁDĚRA, A., M. DULAVA, V. PERNICA a V. KAŇA. Oxygen Activity in Melts of Fe-C-Cr-Ni Based Alloys. *Archives of Foundry Engineering* [online]. 2016, **16**(4), 181-186. ISSN 2299-2944. Dostupné z: doi:10.1515/afe-2016-0106
- [31] MYŠKA, M., A. ZÁDĚRA a J. ČECH. Hodnocení technologických vlastností vysokolegovaných chromniklových ocelí. In: *Sborník přednášek XXIII. celostátní konference Výroba a vlastnosti oceli na odlitky a litiny*. Brno: Česká slévárenská společnost, 2018, s. 26-35, 11 s. ISBN 978-80-02-02818-5.
- [32] MYŠKA, M., A. ZÁDĚRA a J. ČECH. Vliv licí teploty na zabíhavost a vlastností austenitických Cr-Ni ocelí. *Slévárenství*. **2018**(1-2), 33-38. ISSN 0037-6825.
- [33] MYŠKA, M. a V. JANSKÝ. *Evaluation of technological properties of high-alloyed chromium-nickel steels: Zeszyty Studenckich Prac Naukowych "SFEROID"*. Gliwice: Archives of Foundry Engineering, 2019, 77-82. ISSN 978-83-63605-42-1.
- [34] LEVÍČEK, Petr a Karel STRÁNSKÝ. *Metalurgické vady ocelových odlitků: (příčiny a odstraňování)*. Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1984.
- [35] ELBEL, Tomáš et al. *Vady odlitků ze slitin železa*. Brno: Matecs, 1992.
- [36] MÜLLER, P., V. PERNICA a V. KAŇA. Corrosion Resistance of Cast Duplex Steels. *Archives of Foundry Engineering*. The Katowice Branch of the Polish Academy of Sciences, 2022, **22**(3), 5. Dostupné z: doi:10.24425/afe.2022.140230
- [37] ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1999. ISBN 80-200-0671-0.
- [38] KAŇA, V., V. PERNICA, A. ZADERA a V. KRUTIŠ. Comparison of Methods for Determining the Ferrite Content in Duplex Cast Steels. *Archives of Foundry Engineering*. 2019, **19**(2), 85. Dostupné z: doi:10.24425/afe.2019.127121
- [39] ŠMRHA, Lubomír. *Tuhnutí a krystalizace ocelových ingotů*. 1. Praha: SNTL, 1983, 305 s.
- [40] OSTRATICKÝ, Marek. *Makrosegregace a mikrosegregace v austenitických CrNi ocelích*. 2017. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie.

- [41] OSTRATICKÝ, M., O. AMBROŽ, M. MYŠKA a P. BOŘIL. Makrosegregace oceli v masivním odlitku z austenitické oceli. In: *Sborník přednášek 24. konference Výroba a vlastnosti oceli na ingoty a odlitky*. Brno: Česká slévárenská společnost, 2020, s. 90-97, 11 s. ISBN 978-80-02-02915-1.
- [42] KEJHA, Richard. *Segregace při tuhnutí v austeniticko-feritických korozivzdorných ocelích*. 2019. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie.
- [43] OH, Y.J. et al. Effect of Cooling Rate on Microstructural and Mechanical Properties of SAF 2205 Duplex Stainless Steel. *Journal of the Korean Society for Heat Treatment*. 2013, **26**(1), 14-20, 14-20 s. ISSN 1225-1070. Dostupné z: doi:10.12656/JKSHT.2013.26.1.14
- [44] ELMER, J., T. PALMER a E. SPECHT. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2007, **38**(3), 464-475. ISSN 1073-5623. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-006-9076-3
- [45] CHO, Hoon-Sung a Kwangmin LEE. Effect of cold working and isothermal aging on the precipitation of sigma phase in 2205 duplex stainless steel. *Materials Characterization* [online]. 2013, **75**, 29-34. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2012.10.006
- [46] HAGHDADI, Nima, Majid LALEH, Ali KOSARI, M.H. MOAYED, Pavel CIZEK, Peter D. HODGSON a Hossein BELADI. The effect of phase transformation route on the intergranular corrosion susceptibility of 2205 duplex stainless steel. *Materials Letters* [online]. 2019, **238**, 26-30. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2018.11.143
- [47] MAKI, T., T. FURUHARA a K. TSUZAKI. Advances in Physical Metallurgy and Processing of Steels. Microstructure Development by Thermomechanical Processing in Duplex Stainless Steel. *ISIJ International* [online]. 2001, **41**(6), 571-579. ISSN 0915-1559. Dostupné z: doi:10.2355/isijinternational.41.571
- [48] SIEURIN, Henrik a Rolf SANDSTRÖM. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. *Materials Science and Engineering: A*. 2007, **444**(1-2), 271-276. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2006.08.107
- [49] SOUSA, R. O. et. al. On the Precipitation of Sigma and Chi Phases in a Cast Super Duplex Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2019, **50**(10), 4758-4778. ISSN 1073-5623. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-019-05396-6

- [50] JEPSON, Mark A. E., Matthew ROWLETT a Rebecca L. HIGGINSON. The Effect of Surface Preparation on the Precipitation of Sigma During High Temperature Exposure of S32205 Duplex Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2017, **48**(3), 1491-1500. ISSN 1073-5623. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-016-3914-8
- [51] CRONEMBERGER, Maria Eurenice Rocha, Sandra NAKAMATSU, Carlos Alberto DELLA ROVERE, Sebastião Elias KURI a Neide Aparecida MARIANO. Effect of Cooling Rate on the Corrosion Behavior of As-Cast SAF 2205 Duplex Stainless Steel After Solution Annealing Treatment. *Materials Research* [online]. 2015, **18**(2), 138-142. ISSN 1980-5373. Dostupné z: doi:10.1590/1516-1439.352114
- [52] KIM, Yoon-Jun, L. Scott CHUMBLEY a Brian GLEESON. Determination of isothermal transformation diagrams for sigma-phase formation in cast duplex stainless steels CD3MN and CD3MWCuN. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2004, **35**(11), 3377-3386. ISSN 1073-5623. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-004-0174-9
- [53] JOHNSON, Eric, Yoon-Jun KIM, L. SCOTT CHUMBLEY a Brian GLEESON. Initial phase transformation diagram determination for the CD3MN cast duplex stainless steel. *Scripta Materialia* [online]. 2004, **50**(10), 1351-1354. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2004.02.014
- [54] MBURU, Sarah et al. Effect of aging temperature on phase decomposition and mechanical properties in cast duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2017, **690**, 365-377. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2017.03.011
- [55] KIM, Young-Jae et al. Effects of the precipitation of secondary phases on the erosion-corrosion of 25% Cr duplex stainless steel. *Corrosion Science* [online]. 2019, **152**, 202-210. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2019.03.006
- [56] BRODZIAK-HYSKA, A., Z. STRADOMSKI a C. KOLAN. Kinetics of the σ Phase Precipitation in Respect of Erosion-corrosion Wear of Duplex Cast Steel. *Archives of Foundry Engineering* [online]. 2014, **14**(1), 17-20. ISSN 1897-3310. Dostupné z: doi:10.2478/afe-2014-0004
- [57] FARGAS, G., A. MESTRA a A. MATEO. Effect of sigma phase on the wear behavior of a super duplex stainless steel. *Wear*. 2013, **303**(1-2), 584-590. ISSN 00431648. Dostupné z: doi:10.1016/j.wear.2013.04.010

- [58] MAGNABOSCO, Rodrigo. Kinetics of sigma phase formation in a Duplex Stainless Steel. *Materials Research*. 2009, **12**(3), 321-327. ISSN 1516-1439. Dostupné z: doi:10.1590/S1516-14392009000300012
- [59] MAGNABOSCO, Rodrigo et. al. Use of composition profiles near sigma phase for assessment of localized corrosion resistance in a duplex stainless steel. *Calphad*. 2019, **64**, 126-130. ISSN 03645916. Dostupné z: doi:10.1016/j.calphad.2018.12.004
- [60] STRADOMSKI, G., M. NADOLSKI, A. ZYSKA, B. KANIA a D. RYDZ. Physical and Numerical Modeling of Duplex Cast Steel Thin-Walled Castings. *Archives of Metallurgy and Materials*. Institute of Metallurgy and Materials Science of Polish Academy of Sciences, 2019, **64**(4), 1449. Dostupné z: doi:10.24425/amm.2019.130112
- [61] AKISANYA, Alfred, Udoka OBI a Neill RENTON. Effect of ageing on phase evolution and mechanical properties of a high tungsten super-duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2012, **535**, 281-289. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2011.12.087
- [62] FUJII, K. a K. FUKUYA. Effects of radiation on spinodal decomposition of ferrite in duplex stainless steel. *Journal of Nuclear Materials* [online]. 2013, **440**(1-3), 612-616. ISSN 00223115. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnucmat.2013.04.072
- [63] MICHALSKA, Joanna a Maria SOZAŃSKA. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel. *Materials Characterization* [online]. 2006, **56**(4-5), 355-362. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2005.11.003
- [64] PORTER, David A., K. E. EASTERLING a Mohamed Y. SHERIF. *Phase transformations in metals and alloys*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. ISBN 978-1-4200-6210-6.
- [65] VODÁREK, Vlastimil. *Fázové přeměny: studijní opora*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2014. ISBN 978-80-248-3594-5.
- [66] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I. 2.*, opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003. ISBN 80-720-4283-1.
- [67] MÜNSTEROVÁ, Eva. *Obecné údaje o fázových přeměnách: studijní opora*. Brno, 2005.

- [68] MARTIN, John Wilson et al. *Stability of microstructure in metallic systems*. Second edition. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. ISBN 0-521-42316-3.
- [69] SOPOUŠEK, Jiří. *Fázové rovnováhy a difúzí řízené procesy ve vybraných soustavách kovů a jejich slitin*. Brno, 2002. Habilitační práce. MU Přírodovědecká fakulta.
- [70] KROUPA, Ales. Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method – Development of thermodynamic databases. *Computational Materials Science* [online]. 2013, **66**, 3-13. ISSN 09270256. Dostupné z: doi:10.1016/j.commatsci.2012.02.003
- [71] NOVÁK, Pavel. Příprava, vlastnosti a použití intermetalických sloučenin. *Chemické listy* [online]. 2012, **106**, 884-889. Dostupné také z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_10_884-889.pdf
- [72] SAUTHOFF, Gerhard. *Intermetallics*. Weinheim: VCH, 1995. ISBN 35-272-9320-5.
- [73] MATIAS, João Vitor Silva, Sérgio Souto Maior TAVARES, Juan Manuel PARDAL a Ruan Stevan de Almeida RIBEIRO. Embrittlement and Corrosion Decay of a Cast Duplex Stainless Steel. *Materials Research* [online]. 2017, **20**(2), 279-283. ISSN 1980-5373. Dostupné z: doi:10.1590/1980-5373-mr-2017-0138
- [74] SHAMANTH, V. a K.S. RAVISHANKAR. Dissolution of alpha-prime precipitates in thermally embrittled S2205-duplex steels during reversion-heat treatment. *Results in Physics* [online]. 2015, **5**, 297-303. ISSN 22113797. Dostupné z: doi:10.1016/j.rinp.2015.10.004
- [75] SAHU, J.K., U. KRUPP, R.N. GHOSH a H.-J. CHRIST. Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2009, **508**(1-2), 1-14. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2009.01.039
- [76] SHAMANTH, V. Effect of Alpha Prime (A') Precipitate on the Mechanical Properties of Thermally Embrittled S2205 Duplex Stainless Steels. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*. 2015, **2**.
- [77] GUNN, Robert N. *Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications*. Cambridge: Abington Publishing, 1997. ISBN 18-557-3318-8.

- [78] DE ANDRADE, Thiago Fontoura et al. Precipitation of Laves phase in a 28%Cr–4%Ni–2%Mo–Nb superferritic stainless steel. *Materials Characterization*. 2008, **59**(5), 503-507. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2007.03.006
- [79] KRAUS, Ivo. *Struktura a vlastnosti krystalů*. Praha: Academia, 1993. ISBN 80-200-0372-X.
- [80] MACHADO, Izabel a Angelo PADILHA. Aging Behaviour of 25Cr-17Mn High Nitrogen Duplex Stainless Steel. *ISIJ International*. 2000, **40**(7), 719-724. ISSN 0915-1559. Dostupné z: doi:10.2355/isijinternational.40.719
- [81] ISSF. *Duplex Stainless Steels* [online]. In: . ISSF, s. 64 [cit. 2020-11-29]. Dostupné z: https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF_Duplex_Stainless_Steels.pdf
- [82] PONÍŽIL, Ondřej. *Studium intermetalických fází v lité duplexní oceli*. Brno, 2019. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Bohumil Pacal.
- [83] SANDVIK SAF 2205™. In: *Sandvik* [online]. Dostupné také z: <https://www.materials.sandvik/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-saf-2205/>
- [84] WEIDMANN, Elisabeth et. al. *Application Notes: Metallographic preparation of stainless steel*. 2019. Dostupné také z: <https://www.struers.com/-/media/Library/Brochures/English/Application-Note-Stainless-Steel.pdf?lm=20200211T153429Z>
- [85] VARBAI, Balázs, Timothy PICKLE a Kornél MÁJLINGER. Development and Comparison of Quantitative Phase Analysis for Duplex Stainless Steel Weld. *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering* [online]. 2018, **62**(3), 247-253. ISSN 1587-379X. Dostupné z: doi:10.3311/PPme.12234
- [86] LLORCA-ISERN, Núria et al. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. *Materials Characterization* [online]. 2016, **112**, 20-29. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2015.12.004
- [87] ESCRIBA, D.M. et.al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. *Materials Characterization* [online]. 2009, **60**(11), 1214-1219. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2009.04.013
- [88] WEN, Songqing et al. *Final Report, Volume 1, Metallurgical Evaluation of Cast Duplex Stainless Steels and their Weldments*. United States, 2005. Dostupné z: doi:10.2172/861930

- [89] KIM, YOON-JUN et. al. Microstructural Evolution of Secondary Phases in the Cast Duplex Stainless Steels CD3MN and CD3MWCuN. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2007, **38**(2), 203-211. ISSN 1073-5623. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-006-9049-6
- [90] PADIHA, Angleo et al. Stainless steels heat treatment (Chapter 12). In: *Steel Heat Treatment Handbook*. Second Edition. 2007, s. 695-739.
- [91] POHL, Michael et. al. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials Characterization* [online]. 2007, **58**(1), 65-71. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2006.03.015
- [92] NILSSON, J.-O. Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology* [online]. 2013, **8**(8), 685-700. ISSN 0267-0836. Dostupné z: doi:10.1179/mst.1992.8.8.685
- [93] REDJAIÏMIA, A. et al. Microstructural and analytical study of heavily faulted Frank-Kasper R-phase precipitates in the ferrite of a duplex stainless steel. *Journal of Materials Science*. 2002, **37**(19), 4079-4091. ISSN 00222461. Dostupné z: doi:10.1023/A:1020023500133
- [94] OHMORI, Yasuya et al. Mechanism of Widmanstaetten Austenite Formation in a delta/gamma Duplex Phase Stainless Steel. *ISIJ International*. 1995, **35**(8), 969-975. ISSN 0915-1559. Dostupné z: doi:10.2355/isijinternational.35.969
- [95] MENEZES, Abtibol J. W. et al. Crystallography of Widmanstätten austenite in duplex stainless steel weld metal. *Science and Technology of Welding and Joining*. 2013, **14**(1), 4-10. ISSN 1362-1718. Dostupné z: doi:10.1179/136217108X341166
- [96] VODÁREK, Vlastimil et al. Microstructure Evolution in Belt-Casted Strip of Grain Oriented Electrical Steel. *Key Engineering Materials*. 2019, **810**, 82-88. ISSN 1662-9795. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.810.82
- [97] KNYAZEVA, Marina a Michael POHL. Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2013, **2**(5), 343-351. ISSN 2192-9262. Dostupné z: doi:10.1007/s13632-013-0088-2
- [98] CALLIARI, I., M. ZANESCO a E. RAMOUS. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. *Journal of Materials Science* [online]. 2006, **41**(22), 7643-7649. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-006-0857-2

9 VLASTNÍ PUBLIKAČNÍ ČINNOST

Publikace s impakt faktorem ve Web of Science

- 1) M. MYŠKA, BOŘIL, P., V. KAŇA, V. KRUTIŠ. a ZÁDĚRA A. Precipitation of sigma and chi phases in cast standard duplex stainless steel. *Archives of Foundry Engineering*. The Katowice Branch of the Polish Academy of Sciences, In print 2023, **23**(No 2), **Q4**
- 2) BOŘIL, P., V. KAŇA, M. MYŠKA a V. KRUTIŠ. Improvement of Mechanical Properties of Cast Ceramic Cores Based on Ethyl Silicate. *Archives of Foundry Engineering*. The Katowice Branch of the Polish Academy of Sciences, 2022, **22**(No 4), 47-52. Dostupné z: doi:10.24425/afe.2022.143949. **Q4**

Ostatní publikace

- 1) MYŠKA, M.; BOŘIL, P.; KRUTIŠ, V.; ZÁDĚRA, A. *Precipitation of intermetallics in the cast duplex stainless steel*. Zeszyty Studenckich Prac Naukowych "SFEROID". Katowice-Gliwice 2021: Archives of Foundry Engineering, 2021. p. 179-189. ISBN: 978-83-63605-52-0.
- 2) ZÁDĚRA, A., V. PERNICA a M. MYŠKA. Termodynamika roztoků a aplikace termodynamického výpočtu v ocelářské praxi. In: *Sborník přednášek 24. konference Výroba a vlastnosti oceli na ingoty a odlitky*. Brno: Česká slévárenská společnost, 2020, s. 20-31. ISBN 978-80-02-02915-1.
- 3) OSTRATICKÝ, M., O. AMBROŽ, M. MYŠKA a P. BOŘIL. Makrosegregace oceli v masivním odlitku z austenitické oceli. In: *Sborník přednášek 24. konference Výroba a vlastnosti oceli na ingoty a odlitky*. Brno: Česká slévárenská společnost, 2020, s. 90-97. ISBN 978-80-02-02915-1.
- 4) RIMKO, M., A. ZÁDĚRA, M. OSTRATICKÝ, M. MYŠKA a P. BOŘIL. Mechanické vlastnosti martenzitické oceli COR 13.4 v závislosti na podmínkách tepelného zpracování. In: *Sborník přednášek 24. konference Výroba a vlastnosti oceli na ingoty a odlitky*. Brno: Česká slévárenská společnost, 2020, s. 78-88. ISBN 978-80-02-02915-1.
- 5) ČAMEK, L., KAŇA, V., ZÁDĚRA, A., MYŠKA, M. Vliv tepelného zpracování na vlastnosti martenzitických korozivzdorných ocelí na odlitky. In *Sborník přednášek z 56. slévárenských dnů® – Blok A – Blok F*. Brno: Česká slévárenská společnost, z.s., 2019. s. 170-176. ISBN: 978-80-02-02882-6.

- 6) ČAMEK, L.; KAŇA, V.; ZÁDĚRA, A.; MYŠKA, M. Ovlivňování vlastností martenzitických korozivzdorných ocelí na odlitky. *Slévárství*, 2019, č. 9-10, s. 299-302. ISSN: 0037-6825.
- 7) MYŠKA, M.; JANSKÝ, V. Evaluation of technological properties of high-alloyed chromium-nickel steels. In *Zeszyty Studenckich Prac Naukowych "SFEROID"*. Gliwice 2019: Archives of Foundry Eng, 2019. p. 77-82. ISBN: 978-83-63605-42-1.
- 8) MYŠKA, M., A. ZÁDĚRA a J. ČECH. Hodnocení technologických vlastností vysokolegovaných chromniklových ocelí. In: *Sborník přednášek XXIII. celostátní konference Výroba a vlastnosti oceli na odlitky a litiny*. Brno: Česká slévárenská společnost, 2018, s. 26-35. ISBN 978-80-02-02818-5.
- 9) MYŠKA, M.; ZÁDĚRA, A.; ČECH, J. Vliv licí teploty na zabíhavost a vlastností austenitických Cr-Ni ocelí. *Slévárství*, 2018, č. 1-2, s. 33-38. ISSN: 0037-6825.
- 10) ČAMEK, L.; KAŇA, V.; ZÁDĚRA, A.; MYŠKA, M. Influence of heat treatments and Ni content on properties of martensitic stainless steel. *Archives of foundry engineering*, 2018, **18**(No 2), p. 220-225. Dostupné z: doi:10.24425/122532.