

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

MODELOVÁNÍ FÁZOVÉHO SLOŽENÍ ŽÁRUPEVNÝCH OCELÍ A JEJICH SPOJŮ

MODELLING OF PHASE COMPOSITION OF HEAT RESISTANT STEELS AND THEIR WELDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. ONDŘEJ DVOŘÁČEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. VÍT JAN, Ph.D.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2008/09

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Dvořáček Ondřej, Bc.

který/která studuje v **magisterském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

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

Modelování fázového složení žárupevných ocelí a jejich spojů

v anglickém jazyce:

Modelling of Phase Composition of Heat Resistant Steels and their Welds

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce kombinuje využití termodynamických výpočtů v systému Thermocalc-Dictra a klasické experimentální techniky. Cílem práce je popis vlivu tepelné expozice na strukturní stálost zadaných ocelí a jejich svaru.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce je zvládnutí ovládnání systému Thermocalc-Dictra a interpretace vypočítaných výsledků s využitím výsledků analýz získaných experimentálními metodami.

Seznam odborné literatury:

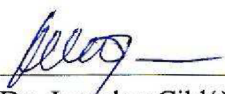
- * VODÁREK, V. Fyzikální metalurgie modifikovaných (9-12)%Cr ocelí. VŠB – Technická Univerzita Ostrava, Ostrava, 2003, 163 s. ISBN 80-248-0329-1.
- * SAUNDERS, N., MIODOWNIK, A. P. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. Cambridge: Elsevier Science Ltd., 1998. ISBN 0-08-0421296.
- * UNUCKA, P. Studium rovnovážných stavů v multikomponentních systémech C-Cr-Fe-Mo-X. Disertační práce. Brno: VUT Fakulta strojního inženýrství, 2004, 93s.
- * BORGENTAM, A., et al. DICTRA, a Tool for Simulation of Diffusional Transformations in Alloys. Journal of Phase Equilibria, 2000, vol. 21, p. 269-280.
- * PILOUS, V., STRÁNSKÝ, K. Strukturální stálost návarů a svarových spojů v energetickém strojírenství. Praha: ČSAV, 1989. ISBN 80-200-0007-0.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Vít Jan, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2008/09.

V Brně, dne 19.1.2009





prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.
Ředitel ústavu



doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce se zabývá problematikou vlivu teplotní expozice na strukturní stálost nízkolegovaných feritických žárovevných ocelí a jejich svarových spojů. Úvodní kapitola obsahuje přehled o druzích a vlastnostech těchto ocelí a o degradačních mechanismech, které v nich mohou probíhat. V další části je stručně komentována metoda CALPHAD, která se používá k získání řešení fázové rovnováhy vícesložkových soustav a její použití ve výpočtovém programu Thermo-Calc pro modelování fázových diagramů a fázového složení ocelí. V jeho nadstavbě DICTRA, umožňující simulaci difúzně řízených reakcí v materiálu, jsou pak provedeny simulace redistribuce uhlíku ve vybraném experimentálním svarovém spoji. V experimentální části práce je studován svarový spoj ocelí 15 128 a 15 313 při čtyřech různých podmínkách tepelné expozice. V závěru jsou porovnány výsledky experimentů a výpočtového modelování.

Abstract

This work deals with the effects of high temperature exposition of low alloyed creep resistant steels on their structural stability and structural stability of their weld joint. The theoretical part of this work gives an overview of creep resistant steels considering their chemical and phase composition and their connection to high temperature mechanical properties. The CALPHAD method is presented as generally accepted approach for equilibrated calculations and Thermo-Calc and DICTRA software packages are introduced as CALPHAD applications. Thermo-Calc software is used for calculation of phase composition of the examined materials and for calculation of the phase diagrams. Software DICTRA is used for simulations of diffusion controlled phase reactions in the analysed weld. Experimentally one weld joint of the steels 15 128 and 15 313 has been studied after four different annealing procedures. The experimental results include chemical profiles across the welds, microhardness profiles and metallographic analysis of significant regions of the welds. These experimental results are compared with the simulation results. The comparison shows a reasonable agreement between experimental and simulation data.

Klíčová slova:

žárovevná feritická ocel, svarový spoj, CALPHAD, Thermo-Calc, DICTRA

Key words:

ferritic creep-resistant steel, weld joint, CALPHAD, Thermo-Calc, DICTRA

Bibliografická citace VŠKP dle ČSN ISO 690

DVOŘÁČEK, O. *Modelování fázového složení žárupevných ocelí a jejich spojů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 77 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Vít Jan, Ph.D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, pod vedením vedoucího diplomové práce pana Ing. Víta Jana, Ph.D. a s použitím uvedené literatury.

V Brně dne 25. 5. 2009

.....
Ondřej Dvořáček

Poděkování

Chtěl bych tímto poděkovat vedoucímu Ing. Vítu Janovi, Ph.D. za vedení, konzultace a cenné připomínky. Děkuji také Ing. Drahomíře Janové za pomoc s experimentální částí práce a všem ostatním, kteří mi byli nápomocni při realizaci této diplomové práce.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. CÍLE PRÁCE	2
3. TEORETICKÁ ČÁST	3
3.1 ŽÁROPEVNÉ OCELI	3
3.1.1 Feritické oceli	3
3.1.2 Austenitické oceli	5
3.2 ZPEVNŮJÍCÍ MECHANISMY V OCELÍCH	6
3.2.1 Substituční a intersticiální zpevnění	6
3.2.2 Dislokační zpevnění	7
3.2.3 Precipitační zpevnění	8
3.2.4 Ostatní druhy zpevnění	9
3.3 DEGRADAČNÍ PROCESY V OCELÍCH	10
3.3.1 Creep materiálu	10
3.3.2 Koroze	16
3.3.3 Křehnutí oceli	16
3.3.4 Degradace struktury	17
3.4 NÍZKOLEGOVANÉ FERITICKÉ ŽÁROPEVNÉ OCELI	18
3.4.1 Přísadové prvky v žárovevných ocelích	18
3.4.2 Fáze v žárovevných ocelích	20
3.4.3 Tepelné zpracování žárovevných ocelí	21
3.5 SVAROVÉ SPOJE ŽÁROPEVNÝCH OCELÍ	23
3.5.1 Tepelně ovlivněná oblast svarových spojů žárovevných ocelí	24
3.5.2 Mechanické vlastnosti a tepelné zpracování svarových spojů žárovevných ocelí	25
3.5.3 Degradáční procesy a vady svarových spojů žárovevných ocelí	26
3.6 TERMODYNAMIKA FÁZOVÝCH ROVNOVÁH	28
3.6.1 Termodynamika uzavřené soustavy	28
3.6.2 Výpočet rovnovážných stavů soustav	30
3.6.3 Metoda CALPHAD	32
3.6.4 Program Thermo-Calc	34
3.7 DIFÚZE V MULTIKOMPONENTNÍCH SOUSTAVÁCH	34
3.7.1 Difúzí řízené děje	35
3.7.2 DICTRA	38
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
4.1 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL	40
4.1.1 Charakteristika použitých ocelí	40
4.1.2 Příprava vzorků	41
4.2 METODICKÁ ČÁST EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE	41
4.2.1 Experimentální metody	41
4.2.2 Software a databáze	42
4.3 VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ	44
4.3.1 Základní materiály	44
4.3.2 Svarové spoje 15 128/15 313	50
5. DISKUZE VÝSLEDKŮ	64
6. ZÁVĚR	68

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	69
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	72
9. SEZNAM PŘÍLOH.....	74
10. PŘÍLOHY	75

1. ÚVOD

Historie žárovevných ocelí sahá až do 30.let minulého století, kdy začala růst spotřeba elektrické energie. Jejich původní průmyslové použití bylo pro výrobu elektřiny v elektrárnách, které byly v té době pouze uhelné. Ekonomickou motivací k využívání těchto materiálů byla známá souvislost mezi pracovními parametry páry parního cyklu a tepelnou účinností tohoto systému. K paralelnímu, ale méně intenzivnímu použití docházelo v petrochemickém průmyslu při rozvoji rafinerií. Další velkou motivací k rozvoji tohoto druhu ocelí byl vynález plynové turbíny. Její použití jako leteckého motoru vedlo k rozvoji ocelí použitelných za vysoké teploty, pro které je nejdůležitější mechanickou vlastností pevnost při tečení spolu s přijatelnou úrovní tažnosti [1].

Další vlnou rozvoje bylo poválečné období, kde vedle rostoucí poptávky po elektrické energii roste význam také v kosmonautice. Tehdy dochází k úspěšnému rozvoji feritických a austenitických ocelí až na samé hranice technologických možností [1].

V posledních letech se klade větší důraz na prohloubení znalostí o chování metalurgicky zavedených ocelí a řízení jejich zpracování, než na vývoj nových ocelí. Tato změna v postoji částečně odráží praktické vyčerpání chemického složení ocelí pro rozsáhlé výroby. Ukazuje se v posledních letech, že nabývají u mnoha zařízení na důležitosti také další vlastnosti jako odolnost proti korozi v prostředí vodní páry, dostatečná tepelná vodivost a nízká tepelná roztažnost, které mají přímou souvislost s únavou materiálu [1, 2].

Novým aspektem je rozšíření provozní životnosti zaváděním moderních materiálů až o desítky let, jako je tomu u potrubí parní turbíny a rotorů, což má velký hospodářský význam. Dosavadní koncepce způsobu výroby elektrické energie se totiž stává do budoucna neudržitelnou a na nové koncepci probíhá intenzivní vývoj. Navíc nabývají na celosvětovém významu důsledky průmyslové činnosti, zejména v produkci emisí CO₂, které nás nutí k šetrnějšímu chování k životnímu prostředí a účinnějšímu využívání přírodních zdrojů [2]

Významnou roli v této problematice hraje výzkum žárovevných materiálů, schopných splňovat velmi náročné požadavky. V současné době je hlavním cílem zavedení nových technologických provozů, provozů s tzv. ultra-super kritickými parametry páry (USC). K naplnění těchto cílů přispívají projekty jako COST 536 (CO-operation on the Field of Science and Technology), COMTES (Component Test Facility) v Evropě či NIMS (National Institute for Materials Science) v Japonsku. S rostoucími nároky na materiál rostou o to více nároky na navazující technologie jejich spojování, především svařování [2].

Tradiční postupy vývoje nových žárovevných ocelí jsou založeny na experimentálním ověřování vlastností žárovevných ocelí, jejichž chemické složení bylo navrženo na základě empirických zkušeností. S rozvojem výpočetní techniky se hledala možnost, jak zefektivnit a usnadnit vývoj nových materiálů a jejich spojů. Jednou z těchto možností je metoda CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) na níž jsou založeny simulační programy Thermo-Calc a DICTRA. Tyto programy mají dvojí rozměr. Prvním je využití dosavadních experimentálních dat pro predikaci nových, dosud neznámých dat; druhým je porovnání modelovaných dat s experimentálními, což vede k dalšímu zpřesňování vstupních databází. Tímto způsobem přispívají simulace k hledání nových cest, ověřování a modifikování výsledků, a zejména k efektivnější práci při návrhu materiálů pro moderní energetická zařízení s vysokou účinností, provozní spolehlivostí a životností [3, 4, 5].

2. CÍLE PRÁCE

Cílem předkládané diplomové práce je v souladu se zadáním prezentovat orientaci uchazeče v materiálové oblasti žáropevných ocelí. Jednak z hlediska jejich chemického a fázového složení a jednak z hlediska zejména mikrostrukturních mechanismů, které se uplatňují při jejich výrobě a v průběhu jejich nasazení v provozu. Zvláštní pozornost je věnována oblasti svarů těchto ocelí.

Mezi hlavní cíle patří:

- Uživatelské zvládnutí ovládnutí programů Thermo-Calc a DICTRA a interpretace jimi vypočítaných výsledků pro hodnocení fázového složení studovaných ocelí a jejich svarů.
- Studium experimentálně provedených svarových spojů ocelí standardními metalografickými metodami s využitím EDS a VDS analýz vzorků v rastrovacím elektronovém mikroskopu (REM). Interpretace experimentálních výsledků z hlediska mikrostruktur a strukturních součástí.
- Provést syntézu experimentálních výsledků a simulačních výpočtů.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1 ŽÁROPEVNÉ OCELI

Žáropevné oceli musí při jejich použití za vysokých teplot splňovat několik, (často protichůdných) kritérií. Při vysokých teplotách dochází ke creepu materiálu, který se projevuje pozvolnou plastickou deformací při působícím konstantním napětí pod mezí kluzu. Žáropevné materiály tedy musí být odolné vůči dlouhodobému zatížení při vysokých teplotách. Další podmínkou je dostatečná odolnost proti korozi, která se projevuje tvorbou kompaktní oxidické vrstvy na povrchu oceli. Odlupováním vrstvy korozních zplodin dochází k porušování ochranné bariéry, jež vede k postupující oxidaci povrchu oceli. Soustavný úbytek materiálu má při dlouhodobé expozici významný negativní vliv na mechanické vlastnosti oceli. Žáropevné oceli jsou používány na konstrukci zařízení např. pro energetický nebo chemický průmysl, u nichž je hlavní spojovací technologií svařování. U těchto svařovaných konstrukcí není vždy možné provést tepelné zpracování po svařování, a proto je vhodné, aby měly žáropevné oceli zaručenou svařitelnost. Vlastnosti svarových spojů tak mají vliv na vlastnosti celého zařízení.

Rozdělení žáropevných ocelí

Žáropevné oceli lze podle chemického složení rozdělit do těchto skupin:

- nelegované (uhlíkové) oceli (použitelné do 480°C),
- nízkolegované oceli (do 580°C),
- vysokolegované chromové oceli (580÷650°C),
- austenitické oceli (do 750°C).

Oblast použitelnosti jednotlivých druhů ocelí se obvykle určuje podle rozsahu pracovních teplot. Nelegované a nízkolegované oceli jsou použitelné max. do 580°C, austenitické oceli se používají až do teplot 750°C [6].

3.1.1 Feritické oceli

Feritické oceli tvoří jednu ze základních skupin žáropevných ocelí. Jedná se o běžně používané oceli, jejichž sortiment je velmi široký. Používání feritických ocelí za vyšších provozních teplot než je obecně doporučováno, vede k neúměrně vysoké oxidaci povrchu, poklesu meze kluzu a vzrůstu nebezpečí vzniku trhlin [6].

Základní požadavky kladené na feritické oceli:

- zachování výborných creepových vlastností,
- zachování strukturní stability během celé doby životnosti,
- zachování dobré svařitelnosti.

Dobrych creepových vlastností a vysoké meze pevnosti při tečení se dosahuje optimálním legováním prvky, které:

- zpevňují tuhý roztok (W, Mo),
- vytvářejí jemně dispergované fáze – karbidy a nitridy (Cr, Mo, W, V, Ti, Nb),
- příznivě ovlivňují vlastnosti hranic zrn (např. B).

Je nutné také snižovat obsah doprovodných prvků Mn, Si a zejména P, S, Sn a Sb, které mohou při dlouhodobé expozici způsobovat snížení houževnatosti a zvýšení tranzitní teploty křehkosti [6, 7].

Nejvýznamnější skupinou feritických žárovevných ocelí jsou oceli vysokolegované, především 9-12% Cr oceli, které byly doposud používány do teplot 620 °C. Při takto vysokých teplotách se kromě žárovevnosti požaduje i korozivzdornost v prostředí vodní páry. Vývoj nových typů feritických žárovevných ocelí je v současné době zastřešován projekty jako např. COST 536 v Evropě a NIMS v Japonsku. Cílem projektu je vývoj modifikovaných 9-12% Cr ocelí schopných pracovat za teplot 650 °C a tlaku páry 35 MPa [2].

Nelegované oceli

Nelegované (uhlíkové) feritické oceli jsou v moderních zařízeních použitelné pro teploty do 480 °C. Nelegované oceli jsou často mikrolegovány vanadem nebo niobem. Žárovevnosti se dosahuje precipitačním zpevněním fázemi V(C,N) a Nb(C,N). Přestože jsou tyto oceli vhodné jen pro nižší teploty, lze jejich optimálním nasazením dosáhnout výrazného ekonomického efektu [6].

Nízkolegované oceli

Pro součásti tlakových systémů tepelných energetických zařízení pracujících do 580 °C se zpravidla používají nízkolegované oceli. Základní dva typy těchto ocelí jsou CrMo oceli a CrMoV oceli. CrMo ocel typu 2,25%Cr-1%Mo, např. ocel T22 (u nás 15 313 dle ČSN 41 5313), je v celosvětovém měřítku nejčastěji používanou nízkolegovanou žárovevnou ocelí. V ČR byla v minulosti (posledních 30 let) používaná pro konstrukce většiny energetických bloků nízkolegovaná ocel typu 0,5%Cr-0,5%Mo-0,25%V (u nás 15 128 dle ČSN 41 5128). I když je mez pevnosti při tečení CrMoV oceli vyšší než u CrMo oceli, je dávana v západní Evropě přednost CrMo oceli. Foldyna [8] (převzato z [9]) uvádí, že důvodem je především nedokonalé zvládnutí technologických problémů CrMoV oceli vyskytujících se především při svařování. CrMo oceli jsou v současnosti postupně nahrazovány moderními CrMoV oceli, jako např. T23 a T24. Chemické složení těchto a jiných ocelí je uvedeno v tab. 3.1. [1, 10].

S ohledem na zvyšování účinnosti energetických zařízení je i v oblasti nízkolegovaných ocelí stále vyvíjen tlak na zvyšování jejich žárovevnosti. Wortel [11] (převzato z [12]) uvádí, že v Japonsku a v Německu se v poslední době věnuje značná pozornost ocelím na bázi 2 až 3,5 % Cr, legovaných Mo, V, popř. W, Nb, Ti, Ta, N, B s obsahem C do 0,1 hm.%. Nízký obsah uhlíku v těchto ocelích se volí především s ohledem na podmínky svařování, u nichž nelze provádět přehřev ani žíhání svarových spojů [8].

V rozmezí teplot 450-590 °C se nízkolegované oceli vyznačují dobrou oxidační odolností a jsou i vhodnou náhradou za dražší 9-12% Cr oceli [6].

Tab. 3.1 Chemické složení nových nízkolegovaných žárovevných ocelí [1, 10].

Typ oceli	Nominální obsah prvku v [hm.%]										
	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	B	N	Jiné
0,5Cr-0,5Mo-0,25V	0,10	0,20	0,50	0,50	0,5		0,25				
1Cr-1Mo-0,25V	0,20	0,20	0,50	1,00	1,0		0,25				
2,25Cr-1Mo (T22)	0,15	0,30	0,45	2,25	1,0						
2,25Cr-1,6WVNb (T23)	0,06	0,20	0,45	2,25	0,1	1,6	0,25	0,06	0,003		
2,25Cr-1MoVTi (T24)	0,08	0,30	0,50	2,25	1,0		0,25	0,08	0,004	0,03	0,07 Ti
3Cr-3WV	0,10	0,14	0,50	3,00		3,0	0,25				
3Cr-3WVTa	0,10	0,14	0,50	3,00		3,0	0,25	0,25			0,10 Ta

Vysokolegované oceli

Nejvýznamnější skupinou žárovevných ocelí ve skupině vysokolegovaných feritických ocelí jsou modifikované 9-12% Cr oceli. Jejich hlavní výhodou oproti nízkolegovaným ocelím je posun žárupevnosti až k hranici 650°C a dobrá korozní odolnost v prostředí vodní páry. U této skupiny ocelí probíhá již od počátku 70-tých let intenzivní výzkum na poli optimalizace obsahu C, N, Mo, V, Nb a dalších legujících prvků jako Co, W a B. Důležitým mezníkem v tomto vývoji představuje ocel P91 (9Cr1MoVNbN). Další významnou ocelí je také Eurofer'97, vyvinutý pro použití v jaderné energetice [2].

Chemické složení vybraných 9-12% Cr ocelí používaných při konstrukci energetických zařízení je uvedeno v tab. 3.2.

Tab. 3.2 Chemické složení některých vysokolegovaných žárovevných ocelí [10].

Typ oceli	Nominální obsah prvku v [hm.%]										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	V	Nb	N	Jiné
HCM9M	0,07	0,3	0,45	9,0	0,20	2,0					
P/T91	0,10	0,4	0,40	9,0	0,10	1,0		0,20	0,08	0,05	
P/T92 (NF616)	0,07	0,06	0,45	9,0	0,25	0,50	1,8	0,20	0,05	0,06	0,004 B
E911	0,11	0,4	0,40	9,0	0,20	1,0	1,0	0,20	0,08	0,07	
Eurofer'97	0,11	0,05	0,50	8,5			1,0	0,25			0,005 B; 0,08 Ta
12Cr-1MoWV (HT9)	0,20	0,4	0,60	12,0	0,50	1,0	0,5	0,25			
T122 (HCM12A)	0,11	0,1	0,60	12,0	0,30	0,40	2,0	0,25	0,05	0,06	0,003 B; 1,0 Cu

3.1.2 Austenitické oceli

Austenitické oceli mají dobré mechanické vlastnosti a výbornou korozní odolnost i při teplotách 650-700°C. Výhoda vyšších provozních teplot je však u nich vyvážena nevýhodami jako jsou např. nízká tepelná vodivost a velká teplotní roztažnost. Při provozování těchto ocelí v elektrárnách v cyklických teplotních režimech hrozí nebezpečí poškození materiálu tepelnou únavou. Tyto oceli jsou také poměrně drahé, což brání jejich širšímu používání [6].

V Evropě, USA a Japonsku jsou v současné době používány austenitické oceli Super 304H, TP 347 HFG, Tempaloy A-1 pro teploty do 660°C. Moderní austenitické oceli NF 709, SAVE 25 nebo HR6W jsou použitelné pro max. provozní teploty 680°C, jak uvádí Masuyama [13] (převzato z [12]) viz tab. 3.3.

Austenitické oceli mají optimalizované obsahy Ti, Nb, W, Mo, nebo Cu a N. Důraz je zde kladen především na odolnost proti mezikrystalové korozi, které se dosahuje stabilizací ocelí prvky jako Ti a Nb. Přidáním minoritních prvků Cu a N se dosáhne zlepšení creepových vlastností [2].

Tab. 3.3 Chemické složení některých austenitických žárovevných ocelí (převzato z [12]).

Typ oceli	Nominální obsah prvku v [hm.%]										
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Ti	Nb	Jiné
Esshete 1250	0,10	6,0	0,5	15	10	1,0		0,2	0,1	1,0	
Super 304H	0,10	0,2	0,8	18	9					0,4	3,0Cu; 0,10N
ASME TP347 HFG	0,08	0,6	1,6	18	10				0,1		
Tempaloy A-1	0,12	0,6	1,6	18	10				0,1	0,1	
NF 709	0,15	0,5	1,0	20	25	1,5			0,1	0,2	
SAVE 25	0,10	0,1	1,0	23	18		1,5			0,5	3,0Cu; 0,2N

3.2 ZPEVNŮJÍCÍ MECHANISMY V OCELÍCH

Při provozu zařízení např. v energetickém nebo chemickém průmyslu jsou na jejich součásti kladeny vysoké nároky. S postupem času dochází k degradaci (snižování) vlastností těchto součástí a tím ke zkracování jejich životnosti. Abychom však dobu jejich životnosti prodloužili je třeba, aby k těmto degradačním procesům docházelo co nejpomaleji. Zpravidla není možné upravovat provozní podmínky jako jsou: teplota, mechanické zatížení, pracovní médium, provozní režim, okolní prostředí apod., a proto je nutné upravovat vlastnosti součástí. Vlastnosti součástí jsou v přímé souvislosti s vlastnostmi materiálu. Jedním z možných přístupů jak zvyšovat užité vlastnosti materiálu je měnit vlastnosti jeho struktury.

V žárovečných ocelích, které se používají za vysokých teplot, je jedním z nejvýznamnějších degradačních mechanismů creep (tečení). Ten se projevuje při působícím konstantním napětí pozvolnou plastickou deformací pod mezí kluzu.

S plastickou deformací oceli velmi úzce souvisí pohyb dislokací. Zpevnování oceli spočívá v účinném ztěžování pohybu a generování dislokací. Nesmí však dojít k jejich úplnému zablokování, neboť by došlo ke křehkému lomu součásti. Zpevnování je proces, při kterém dochází ke zvyšování pevnostních vlastností oceli a současného snižování plastických vlastností. Na vlastnostech oceli se podílí vzájemné kombinace těchto základních druhů zpevnění:

- substituční a intersticiální,
- dislokační,
- precipitační,
- ostatní (zpevnění hranicemi zrn, fázovou transformací).

Každé z těchto zpevnění je umožněno díky specifickým vlastnostem mikrostruktury. U žárovečných ocelí jsou účinky jednotlivých druhů zpevnění navzájem úzce spojeny [7].

3.2.1 Substituční a intersticiální zpevnění

Substituční zpevnění

Substituční zpevnění oceli způsobují přísady prvků, které tvoří se železem substituční tuhý roztok. Ke zpevnění dochází vlivem rozdílných atomových poloměrů železa a substitučního prvku, což vede ke změně mřížkového parametru uvažovaného tuhého roztoku v okolí substituovaného atomu. Tím se vnáší napětí v mřížce do okolí, čímž se zvýší Peierls-Nabarrovo napětí nutné k pohybu dislokace krystalovou mříží. Vliv všech substitučních prvků na zpevnění je obecně považován za aditivní [7].

Prvky jenž způsobují významné zpevnění feritu jsou Si, Cu, Mn a mírně Mo. Naopak zpevnění mírně snižuje Cr. Téměř bez vlivu je Ni. U austenitu zpevnění významně zvyšují W, Mo, V a Si, mírně zvyšují Cu, Mn, Co a snižuje Ni. Přitom platí, že zpevnění feritu prvky Si, Cu a Mn je mnohem větší než v austenitu [7].

Ve feritu dochází ke zpevnění aniž by došlo k výraznému snížení plastických vlastností a houževnatosti oceli jen do určité koncentrace substitučního prvku. S dalším nárůstem koncentrace klesá přírůstek pevnostních vlastností, zároveň klesají plastické vlastnosti a houževnatost. Další zvyšování obsahu tohoto prvku se z pohledu substitučního zpevnění jeví jako nežádoucí. Jeho obsah v reálné oceli je však obvykle větší, protože dochází zároveň k precipitačnímu zpevnování a přebytek je tak vyčerpáván z tuhého roztoku na tvorbu precipitátů [7].

Rovnoměrné rozložení zpevnění závisí přímo na rovnoměrném rozložení substitučních prvků v oceli. Zvláště ve svarových spojích se substituční zpevnění mění v pásmu tavného svaření ocelí vlivem různého chemického složení [7].

Celkově se příspěvek substitučního zpevnění k celkové pevnosti ocelí považuje za nízký. Je tomu tak proto, neboť se většina obsahu substitučních prvků cíleně spotřebovává na tvorbu precipitátů. Výjimku tvoří prvky molybden a wolfram, které mají pozitivní vliv na kohezivní pevnost hranic zrn. Proto je důležitější jejich přítomnost v tuhém roztoku než precipitátech [7].

Intersticiální zpevnění

Podstata intersticiálního zpevnění je podobná jako u zpevnění substitučního, také zde dochází k distorzi mřížky v okolí intersticiálního atomu. Intersticiální tuhé roztoky na bázi železa se tvoří tehdy, jestliže se atomy s malými atomovými poloměry umístí v meziuzlových polohách feritu v mřížce BCC nebo austenitu v mřížce FCC. Protože je však volný objem malý, mohou s železem tvořit intersticiální tuhý roztok jen tyto prvky: H, B, C, N a O [7].

Vliv vodíku je negativní, neboť již od velmi nízkých koncentrací může způsobovat tzv. vodíkovou křehkost.

Vliv kyslíku je také negativní zejména tím, že zvyšuje tranzitní teplotu křehkosti.

Vliv bóru se projevuje nepřímo, neboť zvyšuje prokalitelnost oceli. Zušlechtnuté oceli s přísadou bóru také mají ve struktuře a po hranicích zrn jemněji dispergované karbidy.

Dusík a uhlík způsobují ve feritu velká zpevnění, ale mají v něm jen velmi nízkou rozpustnost. V austenitu sice nezpůsobují tak velká zpevnění, ale jejich rozpustnost je vyšší, a proto je celkové zpevnění austenitu vyšší než feritu. Intersticiální atomy tvoří navíc překážky proti šíření dislokací, protože jsou pro ně energeticky výhodná čela dislokací. Dojde-li tedy k jejich přemístění do těchto oblastí, mohou zpomalit nebo úplně zastavit pohyb dislokací [14].

Příspěvek intersticiálního zpevnění do celkové pevnosti je podobně jako u substitučního zpevnění malý [7], [14]. Většina obsahu intersticiálních prvků se opět spotřebovává na tvorbu precipitátů. Oproti substitučním prvkům se však vyznačují schopností rychlejšího difúzního pohybu. Rozdíl v difúzních rychlostech substitučních a intersticiálních prvků navíc výrazně narůstá s rostoucí teplotou.

3.2.2 Dislokační zpevnění

Dislokační zpevnění je výsledkem interakce volných dislokací s dislokacemi v nepohyblivých konfiguracích - v dislokačních sítích, shlucích, lesích apod. Příspěvek dislokačního zpevnění k celkové pevnosti je určen hustotou dislokací. Hustota dislokací přímo souvisí s velikostí plastické deformace a tedy i s deformačním zpevněním [15].

Holub a kol. [16] (převzato z [9]) uvádí, že v žárovečných ocelích CrMoV je dislokační substruktura charakterizována obecnou trojdimenzionální sítí. Charakter dislokační sítě je stejný v průběhu sekundárního i terciálního creepu. Hustota dislokací má hodnotu v řádech 10^7 cm^{-2} na konci prvního stádia creepu a v průběhu sekundárního a terciálního creepu se již nezvyšuje.

Dislokačního zpevnění není významné z hlediska jeho velikosti, ale z hlediska přítomnosti dislokací. Snahou je, aby se hustota dislokací během expozice významně neměnila.

3.2.3 Precipitační zpevnění

Zpevnění, ke kterému dochází při rozpadu přesyceného tuhého roztoku feritické i austenitické matrice podle obecné rovnice typu $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$, je způsobeno precipitáty. Zásadní význam z hlediska odolnosti ocelí proti creepu má precipitace karbidů a karbonitridů v průběhu tepelného zpracování a dále při teplotní expozici ocelí. Rozlišujeme dva procesy precipitace:

- *Kontinuální precipitace* - dochází k ní při nižší míře přechlazení a velké hnací síle fázové přeměny. Precipitáty se vytvoří jako jemné disperzní částice nové fáze v celém objemu zrn materiálu. Přestože probíhá v celém objemu, může se její rychlost místo od místa lišit. Takto vzniklé precipitáty se nejvíce podílejí na zpevnění oceli [15].
- *Diskontinuální precipitace* - dochází k ní při vyšší míře přechlazení a nízké hnací síle fázové přeměny. Precipitáty se vylučují jako nová fáze jen v některých oblastech materiálu, nejčastěji na hranicích zrn. Nukleační fáze těchto precipitátů je obtížnější, další růst částic však bývá velmi rychlý [15].

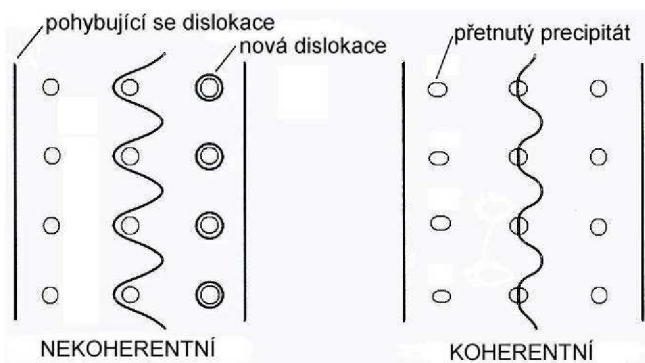
Průběh precipitace je v praxi komplikovanější, než jen nukleace-růst rovnovážné fáze. Proces precipitačního vytvrzování má několik fází. Nejdříve dochází v přesyceném roztoku ke tvorbě segregovaných oblastí s pravidelným rozdělením přísadových atomů v mřížce (G-P zóny). Potom se vylučuje přechodný koherentní precipitát, nebo postupně několik přechodových precipitátů. Nakonec se vyloučí rovnovážný precipitát, který je s maticí nekoherentní [15].

Zpevnění precipitáty je závislé na tvaru, velikosti, rozmístění precipitátů v matici a také na druhu mřížky, jež precipitáty mají [15].

Při průchodu dislokace přes tyto precipitáty může dojít ke dvěma druhům interakce. Tyto interakce se dělí podle příbuznosti mřížky precipitátu a matrice na:

a) Zpevnění koherentními precipitáty

Zvýšení skluzového napětí je dáno interakcí způsobenou rozdílem mřížkových konstant částice a krystalické mřížky matrice, rozdílem měrné energie vrstevné chyby v částici a v základní mřížce matrice, či zvětšením fázového rozhraní mezi maticí a částicí. Malé koherentní částice protne dislokace v malém úhlu a i když se postup dislokace zpomalí, dislokace přes precipitát projde (Friedlův přístup, měkké částice). Malé precipitáty jsou tedy deformovatelné a průchodem dislokací se navíc zvětšuje plocha rozhraní mezi precipitátem a maticí, viz. obr. 3.1 [15].



Obr. 3.1 Interakce precipitátů s dislokacemi [15].

b) Zpevnění nekoherentními precipitáty

Přes nekoherentní precipitáty dislokace neprojde (Orowanův přístup, tvrdé částice) a zachytí se. Vlivem narůstajícího napětí se dislokace prohýbá a dosáhne-li napětí velikosti potřebné pro funkci Orowanova mechanismu, prohnuté části dislokace se za precipitátem spojí a dislokace překoná precipitáty. Po průchodu dislokace přes nekoherentní částici zůstává kolem precipitátu nová dislokační smyčka, viz. obr. 3.1 [15].

Jako překážky pro pohyb dislokací mohou fungovat nejenom samotné precipitáty, ale také deformační pole kolem nich. Kromě precipitátů zůstávají v matici stále ještě rozpuštěny zbylá množství přísadových atomů, které přispívají ke zpevnění oceli zpevněním substitučním a intersticiálním.

3.2.4 Ostatní druhy zpevnění

Zpevnění hranicemi zrn

Hranice zrn jsou nepřekonatelnou překážkou pro pohyb dislokací a dochází zde tedy k jejich hromadění. Zvýšená koncentrace dislokací se navenek projeví napěťovým polem v okolí hranic zrn. Účinek hranic zrn na velikost meze kluzu oceli R_e vyjadřuje Hallův-Petchův vztah (platí pro statické zatěžování při teplotě 20°C):

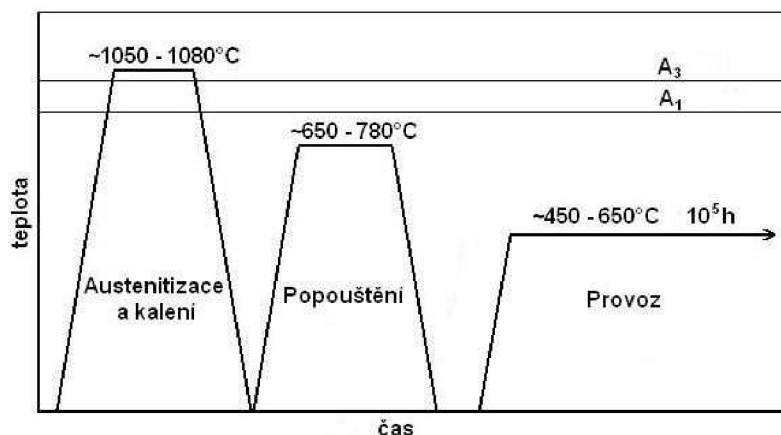
$$R_e = \sigma_i + k \cdot d^{-\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

kde σ_i je napětí potřebné pro překonání souboru napětí složeného z Peierls-Nabarrova třecího napětí mřížky, z napětí od rozpuštěných substitučních a intersticiálních atomů, z polí napětí precipitátů přítomných v matici a napětí od defektů mřížky. Dále je k materiálovou konstantou, která je měřítkem stříhového napětí potřebného pro uvolnění nahromaděných dislokací a d velikost zrna. Oba parametry rovnice σ_i a d mají přímý vztah k dislokační struktuře oceli a jsou citlivé na chemické složení, rychlost deformace, teplotu a fázové složení oceli [7], [14].

Zpevnění fázovou transformací

Tepelné zpracování žárovevných feritických ocelí má zásadní vliv na jejich žárovevnost. Pod tepelným zpracováním obvykle rozumíme tři různé procesy žíhání, kalení a popouštění. U většiny součástí ze žárovevných ocelí se provádí zušlechťování (kalení + popouštění), u některých se provádí pouze normalizační žíhání. Příklad obecného tepelného zpracování žárovevných ocelí je na obr. 3.2. Každému tepelnému zpracování s překrystalizací předchází tzv. austenitizace. Austenitizace se provádí za teplot 1050 – 1080°C a má za cíl transformaci matrice (feritické, perlitické, bainitické, martenzitické či jejich směsí) na austenit a rozpustit většinu minoritních fází, aniž by došlo k výraznému zhrubnutí austenitického zrna. Na austenitizaci navazuje kalení, které spočívá v rychlém ochlazení austenitu pod teplotu začátku příslušné přeměny, tzn. pod M_s pro martenzitické a pod B_s pro bainitické kalení. Teploty přeměn a potřebné rychlosti ochlazování lze získat z ARA (anizotermický rozpad austenitu) diagramů. Kalením je možné dosáhnout martenzitické, bainitické nebo bainiticko-martenzitické struktury. Vysokolegované oceli mají obvykle výbornou prokalitelnost a dosahují obvykle martenzitické struktury. Nízkolegované oceli mívají předsunuté křivky počátku bainitické přeměny a proto bývají struktury obvykle bainitické (horní bainit) nebo bainiticko-martenzitické (dolní bainit – martenzit). Následuje vysokoteplotní popouštění, jež se provádí za účelem získání určitého podílu minoritních fází, příznivě působících na

žáropevnost. Popouštěcí teploty se volí v rozsahu 650–780°C, snahou je dosáhnout co nejstabilnější, dále neměnné struktury. Teplota popouštění musí být vždy vyšší než teplota provozní.



Obr. 3.2 Graf tepelného zpracování žárovevných ocelí a jejich následného provozu.

3.3 DEGRADAČNÍ PROCESY V OCELÍCH

Při provozu součástí dochází s postupem času k degradaci (snižování) jejich užitných vlastností a tím ke snižování jejich životnosti. Největší vliv na životnost součástí mají provozní podmínky jako jsou: teplota, zatížení, pracovní médium, provozní režim, okolní prostředí apod. Při různých provozních podmínkách se na degradaci vlastností součásti mohou podílet různé degradační procesy, a nebo působit společně.

Nejdůležitějším degradačním procesem v žárovevných ocelích je creep (tečení) materiálu. Spolu s creepem působí také koroze (vysokoteplotní oxidace) materiálu. Mezi další procesy negativně působící na vlastnosti ocelí řadíme degradaci struktury (strukturní stability) oceli, vysokoteplotní popouštěcí křehkost, aj.

3.3.1 Creep materiálu

Při pokojových teplotách jsou mechanické vlastnosti konstrukčních materiálů prakticky nezávislé na teplotě, při zvýšených teplotách může docházet k jevu nazývanému creep (tečení), což představuje nárůst plastické deformace za podmínek konstantního zatížení pod úrovní meze kluzu materiálu při dané teplotě. Teplota při níž se creep začíná uplatňovat bývá $T \geq 0,25 \div 0,3 \cdot T_{\text{TAVENÍ}} [K]$. Velké tepelné stroje jako kotle, parní turbíny, tryskové a raketové motory, nukleární reaktory, tlakové nádoby apod. pracují dlouhodobě za vyšších teplot a jsou tak vystaveny nebezpečí vzniku creepu. Creep může vést k lomu součásti po určité době provozu, která závisí na velikosti působícího zatížení a teploty. Obecně platí, že rychlost creepu se zvyšuje a čas do lomu se zkracuje s vyšší teplotou a větším zatížením [1, 14, 15, 17, 18].

Creepové charakteristiky kovů jsou ovlivňovány teplotou tavení, modulem pružnosti a velikostí zrna. Obecně platí, že čím vyšší je teplota tavení daného kovu nebo slitiny, čím vyšší je jeho modul pružnosti a čím větší je střední velikost zrna, tím lepší je odolnost materiálu vůči creepu [17].

Creepová křivka

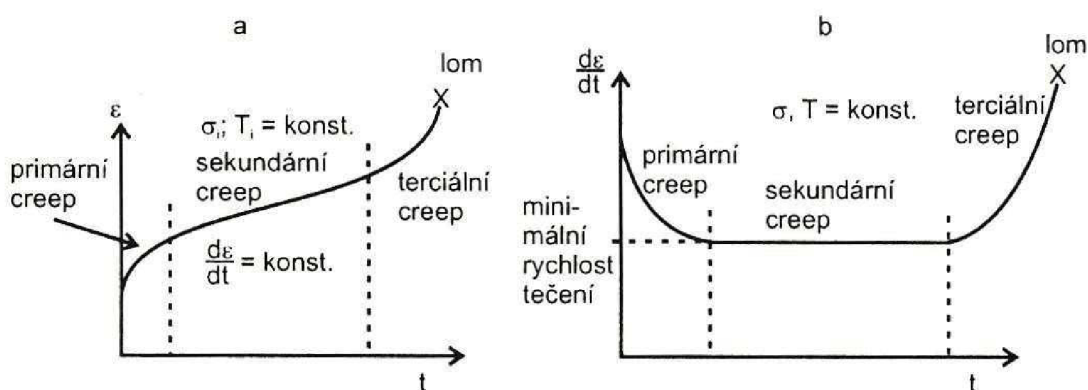
Chování materiálu při creepu vyjadřuje creepová křivka, viz. obr. 3.3, v souřadném systému deformace – čas, která má obvykle čtyři oblasti:

- Úsek okamžité (elastické) deformace ε_{el} je výsledkem prodloužení zkušební tyče vlivem působícího zatížení σ . Velikost prodloužení lze určit z Hookeova zákona:

$$\sigma = E_T \cdot \varepsilon_{el} \rightarrow \varepsilon_{el} = \frac{\sigma}{E_T}, \quad (2)$$

kde E_T je modul pružnosti v tahu při teplotě T . Tato elastická složka pak zůstává v průběhu další deformace konstantní [1, 14, 15, 17, 18].

- Poté následuje přechodová fáze, tzv. *primární creep*, kdy rychlost creepu pozvolna klesá na určitou minimální hodnotu, danou pro daný materiál velikostí teploty a napětí. Materiál vykazuje vzrůstající odpor vůči creepové deformaci, dochází k deformačnímu zpevnění, přičemž rozhodující roli v této fázi hraje pohyb a nárůst hustoty dislokací (dislokační creep).



Obr. 3.3 Creepová křivka (a) a rychlost creepu v závislosti na čase (b) [17].

Celkovou deformaci v primárním stádiu lze vyjádřit vztahem:

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + B \cdot t_1^n, \quad (3)$$

kde t_1 je doba trvání deformace v úseku primárního creepu, B a n jsou materiálové konstanty [1, 14, 15, 17, 18].

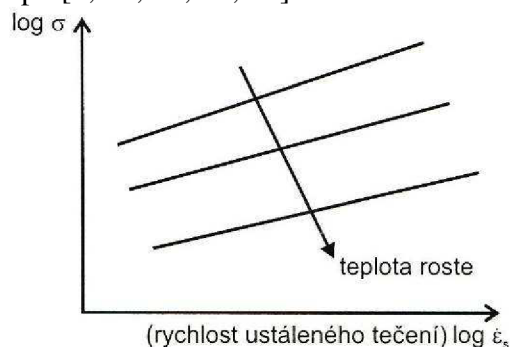
- Dále následuje fáze ustáleného (stacionárního) creepu označovaná jako *sekundární creep*, kdy rychlost creepu $d\varepsilon/dt$ zůstává konstantní, a závislost deformace na čase je tak lineární. Délka tohoto úseku opět závisí na velikosti působícího zatížení a na výši teploty. V této fázi dochází v materiálu k rovnováze mezi zpevněním materiálu a jeho zotavováním v důsledku tepelně aktivovaných procesů. Nejdůležitějším mechanismem zotavení je šplhání a anihilace hranových dislokací. Během tohoto stádia probíhají procesy dislokačního skluzu a pokluzů podél hranic zrn. S vyšší úrovní teploty a zatížení se doba sekundárního creepu zkracuje a může tak degenerovat až do jediného inflexního bodu. Ve většině případů však tato doba představuje podstatnou část života provozovaných součástí. Závislost mezi rychlostí sekundárního creepu a působícím napětím při dané teplotě je na obr. 3.4 a lze ji popsat empirickým vztahem:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = C \cdot \sigma^m, \quad (4)$$

kde C a m jsou materiálové konstanty. Přírůstek deformace lze vyjádřit rovnicí:

$$\varepsilon = \dot{\varepsilon}_s \cdot (t_{II} - t_I), \quad (5)$$

kde $\dot{\varepsilon}_s$ je rychlost stacionárního creepu, t_I a t_{II} jsou doby trvání primárního resp. sekundárního stádia creepu [1, 14, 15, 17, 18].

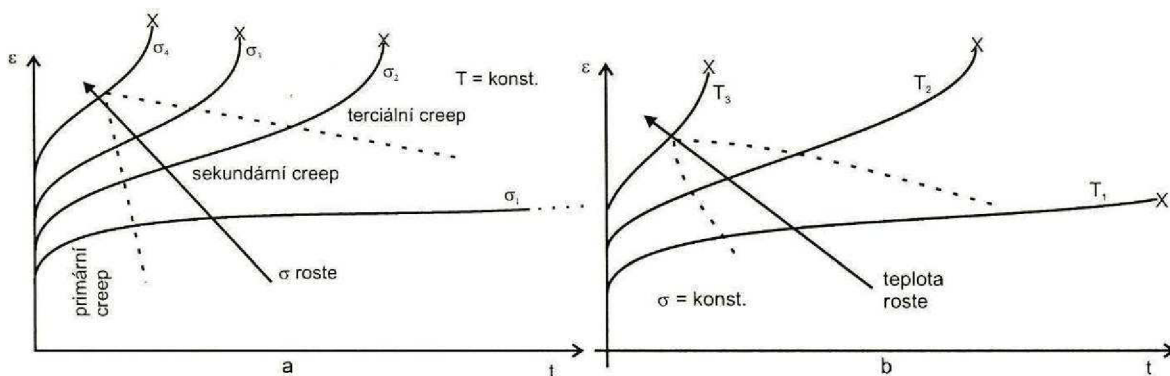


Obr. 3.4 Závislost rychlosti sekundárního creepu na působícím napětí a teplotě [17].

- Konečnou fázi předcházející lomu součástí představuje úsek *terciálního creepu*, ve kterém rychlost creepu monotónně vzrůstá až do konečného lomu. Vzrůst rychlosti vyplývá buď ze vzrůstu napětí nebo z fyzikálně metalurgických změn struktury. Pro popis deformace se uvádí tento vztah:

$$\varepsilon_{III} = K(\sigma, T) \cdot (t_{III} - t_{II})^{\frac{4}{3}}, \quad (6)$$

kde $K(\sigma, T)$ je empirická funkce a t_{III} doba do lomu. Terciální stádium končí creepovým lomem součástí. Vliv působícího napětí při konstantní teplotě, resp. vliv teploty při konstantním zatížení jsou na obr. 3.5 a) a b) [1, 14, 15, 17, 18].



Obr. 3.5 Creepová křivka - vliv zatížení (a) vliv teploty (b) [17].

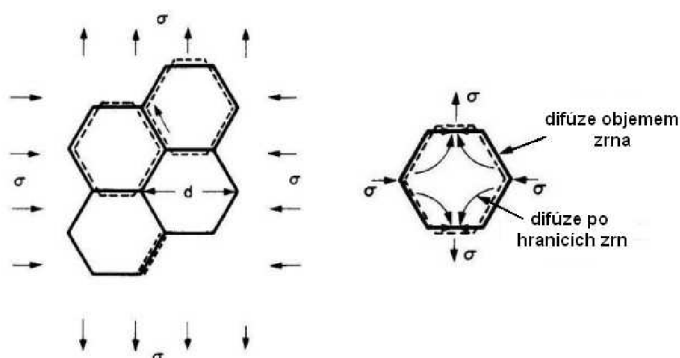
Mechanismy tečení

Plastická deformace při creepu je důsledkem součinnosti dvou creepových mechanismů: difúzního a dislokačního [18].

Difúzní creep

K tomu, aby se zrno polykrystalu deformovalo difúzí, je zapotřebí dvou procesů: především musí fungovat zdroje a nory vakancí na hranicích zrn a dále se musí uskutečňovat difúzní tok mezi zdroji a norami. Tyto dva procesy operují v sérii, proto je rychlost creepu řízena pomalejším z nich. Nabarrova-Herringova a Cobleova teorie je založena na předpokladu, že hranice zrn jsou dokonalými zdroji a norami vakancí, a že procesem řídicím rychlost creepu je tedy napětím usměrněná difúze vakancí od zdrojů k norám [18].

Difúzní creep tedy vyžaduje poměrně vysokou teplotu. V zatíženém tělese v okolí hranic zrn, které jsou orientovány kolmo k tahovému napětí dochází k tahové deformaci a v okolí hranic rovnoběžných s vektorem vnějšího napětí k deformaci tlakové. Difúzí se vakance přemísťují z oblastí tlakových napětí do oblastí s tahovým napětím a tím dochází k transportu materiálu. Zrna se ve směru tahového napětí prodlužují, což vede k trvalé creepové deformaci, viz. obr. 3.6 [18], [19].



Obr. 3.6 Mechanismus difúzního creepu [19].

Dochází-li k difúzi vakancí krystalovou mřížkou, pak hovoříme o *Nabarrově-Herringově creepu*. Pro tento mechanismus je charakteristická závislost rychlosti creepu:

$$\dot{\epsilon} \approx \frac{\sigma}{d^2}, \quad (7)$$

kde d je průměr zrna [14, 15, 18, 19].

V případě difúze atomů podél hranic zrn, pak hovoříme o *Cobleově creepu*. Pro tento mechanismus je charakteristická závislost rychlosti creepu:

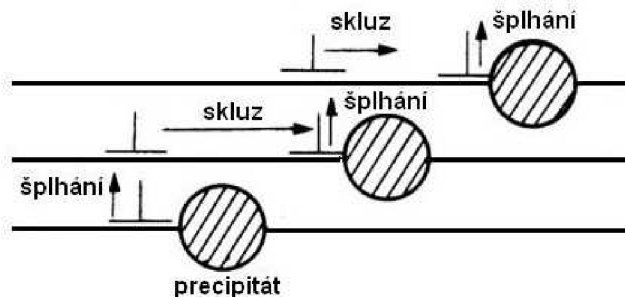
$$\dot{\epsilon} \approx \frac{\sigma}{d^3}, \quad (8)$$

kde d je průměr zrna [14, 15, 18, 19].

Dislokační creep

Plastická deformace materiálů s krystalovou mřížkou je podmíněna pohybem dislokací. Napětí pro skluzový pohyb dislokací musí překonat jednak odpor krystalové mřížky - tzv. třecí napětí, jednak napětí od distorze krystalové mřížky vyvolané překážkami, tj. atomy v tuhém roztoku, precipitáty, dislokačními sítěmi apod. Difúze atomů může vyvolat uvolnění

dislokací a umožnit tzv. šplhání dislokací a tak usnadnit plastickou deformaci, viz. obr. 3.7. Protože je tento proces podmíněn difúzí dochází k němu za teplot vyšších než $0,3 \cdot T_M$. Za teplot $(0,3 \div 0,5) \cdot T_M$ je dominantní difúze jádry dislokací, a při teplotách vyšších se jedná o objemovou difúzi. Z hlediska struktury v případě dislokačního creepu nehrají roli hranice zrna, ale je zde výrazná závislost na napětí [14, 15, 18, 19].

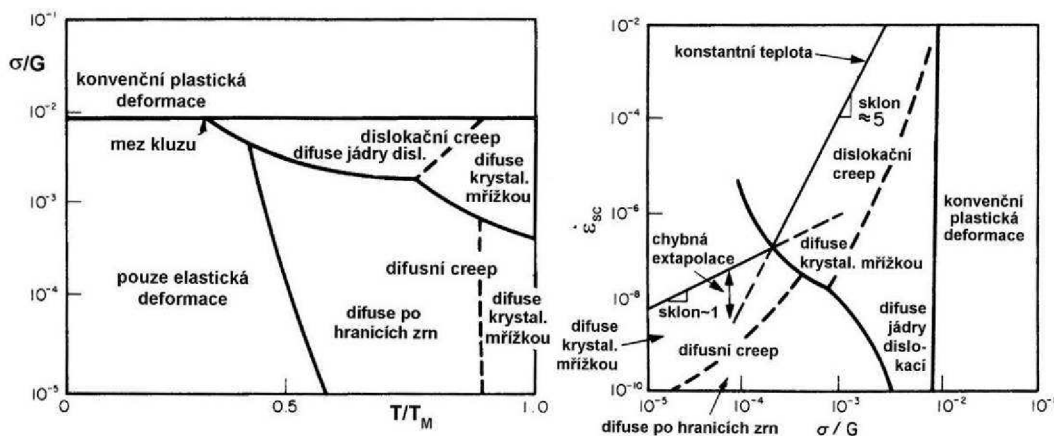


Obr. 3.7 Mechanismus dislokačního creepu [19].

Deformační mapy

Uplatnění různých deformačních mechanismů v případě jednoho materiálu se zpracovává ve formě tzv. deformačních map. V těchto mapách jsou vyznačeny oblasti napětí a teploty (obr. 3.8 vlevo) nebo rychlosti stacionárního creepu a napětí (obr. 3.8 vpravo), ve kterých probíhá určitý mechanismus creepové deformace. Je zde také vyznačena oblast, kde dochází k plastické deformaci a kde je pouze deformace elastická. Diagramy tohoto typu byly experimentálně proměřeny pro řadu technických materiálů (kovů i keramiky) a slouží jako podklady pro volbu materiálu pro součásti, jež pracují za zvýšených teplot [19].

Zvláště u zpevněných typů ocelí (např. žárovevných ocelí) umožňují odhadnout mechanismus, který bude za daných vnějších podmínek rozhodovat o rychlosti creepu. Přitom se předpokládá, že tyto mechanismy jsou navzájem nezávislé (operují paralelně). Praktický význam deformačních map lze spatřovat také v tom, že podávají „návod“ na případné zásahy do struktury, které mohou vést ke zvýšení creepové odolnosti [19].



Obr. 3.8 Deformační mapy [19].

Creepový lom

Creepový lom žárovevných ocelí je charakteristický creepovým porušováním, které má několik stádií a může nastat následujícími způsoby:

- a) „kavitační“ porušování za vzniku interkrystalického kavitačního lomu. V prvním stádiu creepového kavitačního porušování se nukleují kavity na hranicích zrn, které ve druhém stádiu rostou izolovaně. Ve třetím stádiu dochází ke koalescenci (propojování)

kavit a tím ke vzniku trhlin. Ve čtvrtém stádiu se trhlinky spojují v magistrální trhlinu, která záhy vede k lomu součásti. Mechanismus růstu kavit může být dislokační, difúzní, difúzně-dislokační nebo kombinovaný skluz hraničních dislokací a difúze [17, 18].

- b) „trhlinové“ porušování za vzniku interkrystalického trhlinového lomu. V prvním stádiu creepového trhlinového porušování vznikají trhliny na styku tří zrn, které ve druhém stádiu rostou podél hranic zrn. Ve třetím stádiu dochází ke vzájemnému spojování trhlin, které se ve čtvrtém stádiu zformují do magistrální trhliny, jež poté vede k lomu součásti [17, 18].
- c) „dutinové“ porušování za vzniku transkrystalického creepového lomu. Za velkých rychlostí creepu se mohou nukleovat dutiny na inkluzích v matici, jež následně rostou a spojují se. Dojde-li ke kontrakci můstků, které tyto dutiny navzájem oddělují, nastane lom. Tento druh porušování je pro většinu praktických případů netypický [17, 18].

Většina teorií popisujících creepové chování materiálu se soustřeďuje na vysvětlení stádia stacionárního creepu. Je však zapotřebí rozlišovat přínos jednotlivých mechanismů plastické deformace za různých podmínek zatěžování σ a T . Stádium stacionárního creepu tvoří podstatnou část životnosti provozované součásti a proto je jeho studiu věnována velká pozornost [17].

Charakteristiky creepové životnosti

Mezi dobou do lomu t_f a rychlostí stacionárního creepu $d\varepsilon_s/dt$ (tj. minimální rychlostí tečení za daných podmínek) platí vztah:

$$t_f \cdot \left(\frac{d\varepsilon_s}{dt} \right)^m = C, \quad (9)$$

kde m a C jsou materiálové parametry [17].

V případech, kdy se rozvoj creepové deformace stává praktickým problémem, se používají následující charakteristiky:

- *Mez pevnosti při tečení* představuje napětí, které při dané teplotě způsobí porušení/lom za stanovenou dobu. Označuje se R_{mT} a doplňuje se údaji o času do lomu t_f [h] a zkušební teplotě T [°C], např. $R_{mT} 10^5/680$.
- *Mez tečení* představuje napětí, při kterém se při dané teplotě dosáhne předepsané deformace za stanovenou dobu. Označuje se R_T a doplňuje se údajem o délce trvání zkoušky t [h] do dosažení deformace ε_p [%] a zkušební teplotě T [°C], např. $R_T 10^4/1/550$ [17].

Creep zpevněných ocelí

Při creepovém zatěžování žárovevných ocelí mohou být účinnými překážkami v pohybu dislokací částice minoritních fází ve struktuře. Postup zpevnování materiálu, při němž dochází ke vzniku nových minoritních fází nazýváme precipitační zpevnování. Účinnost precipitačního zpevnění je přímo závislá na tom, zda jsou precipitující částice:

- dostatečně stabilní vzhledem ke koalescenci (spojování), takže střední vzdálenost mezi nimi vzrůstá v průběhu creepu jen velmi zvolna,

- tvořeny fází, která má v uvažovaném intervalu teplot výrazně vyšší smykový modul pružnosti než matrice, tj. jsou prakticky nedeformovatelné,
- vhodně dispergovány v matici vzhledem k vnějším podmínkám, za nichž creep probíhá. Při difúzním creepu jsou částice umístěny mimo hranice zrn neefektivní, naopak při dislokačním creepu hrají jen druhořadou úlohu částice na hranicích zrn [18].

Tak jako u konvenčních materiálů je i u precipitačně zpevněných žárovevých ocelí rychlost creepu řízena procesy závislými na difúzi. Při dostatečných napětích překonávají dislokace dispergované částice Orowanovým mechanismem. Při nízkých napětích, jež nejsou dostatečná k průchodu dislokací mezerami mezi částicemi, překonávají dislokace dispergované částice šplháním. Za určitých podmínek mohou dominovat pokluzy po hranicích zrn nebo difúzní creep. Protínáním mohou dislokace překonávat částice, jen když jsou tyto částice s maticí koherentní, a mají vhodně orientované skluzové systémy pro průchod dislokací [18].

3.3.2 Koroze

Ve vysokolegovaných žárovevých ocelích má koroze téměř stejnou důležitost jako creep, ale v nízkolegovaných žárovevých ocelích je její význam oproti creepu podstatně menší. V technické praxi se dává přednost vyšší creepové pevnosti před vyšší korozní odolností. Žárovzdornost je korozní odolnost v plynech při teplotách okolo 600°C, která je charakteristická tvorbou kompaktní ochranné oxidické vrstvy. Pro uplatnění tohoto ochranného mechanismu musí být ale splněny dvě podmínky:

- kovová matrice musí obsahovat dostatečně vysokou koncentraci prvku, který se selektivně oxiduje,
- difúzní rychlost tohoto prvku v kovové matici musí být dostatečně vysoká, aby se pod rostoucí oxidickou vrstvou nevytvářel velký koncentrační gradient [2].

Uvedené podmínky splňuje chrom, který tvoří při oxidaci na vzduchu vysoce přilnavou a kompaktní oxidickou vrstvu s oxidy Cr_2O_3 a FeCr_2O_4 (izomorfní s Fe_3O_4) [2]. Existují i další prvky, které splňují obě podmínky, ale jejich obsah v oceli je jen velmi omezený. Například hliník tvoří s kyslíkem velmi stabilní oxidy Al_2O_3 . Tyto oxidy jsou ale velmi křehké a mají rozdílnou tepelnou roztažnost, než povrch oceli a dochází tak k porušování ochranného povlaku. Navíc je obsah hliníku z technologického hlediska omezený, neboť by docházelo k porušování oceli lasturovými lomy.

U nízkolegovaných žárovevých ocelí pracujících do teploty 570°C je žárovzdornost dostačující. U vysokolegovaných 9%Cr ocelích se při pracovních teplotách kolem 650°C ukázala žárovzdornost nedostačující, což vedlo ke zvyšování obsahu chrómu v těchto ocelích nad 11% [2].

3.3.3 Křehnutí oceli

Důležitý problém z hlediska spolehlivé exploatace žárovevých ocelí v energetickém průmyslu představuje křehnutí oceli. Křehnutí může být vyvoláno více mechanismy. Obecně lze zkřehnutí oceli rozdělit podle účinků na dva typy:

- zkřehnutí způsobující pokles vrubové houževnatosti při pokojové teplotě,
- zkřehnutí způsobující pokles creepové tažnosti [2].

Některé mechanismy vyvolávají oba typy zkřehnutí, tzn. při zvýšené i pokojové teplotě. Typickým představitelem je popouštěcí křehkost. Ta může být způsobena segregací atomů povrchově aktivních prvků, především fosforu a cínu a vlivem hrubého austenitického zrna, které vzniklo během vysokoteplotní austenitizace [2].

Fosfor má velmi vysokou segregáční schopnost, a proto se soustřeďuje na hranicích zrn, kde snižuje jejich kohezní pevnost. Síra má také vysokou segregáční schopnost a váže se v oceli na mangan, s nímž tvoří sulfidy MnS. Precipitace jemných sulfidů na hranicích austenitických zrn se děje v důsledku „přehřátí“ během tepelného zpracování. K precipitaci může docházet také při expozici na pracovní teplotě. Je to dáno tím, že v průběhu vysokoteplotního popouštění může síra přecházet do tuhého roztoku a po ochlazení tak vznikne přesycený tuhý roztok. Během následné expozice na pracovní teplotě může dojít k pozvolnému vylučování přebytků síry ve formě jemných částic sulfidů MnS na hranicích původních austenitických zrn [2].

Pro snížení náchylnosti oceli ke zkřehnutí je třeba snižovat obsahy fosforu, antimonu, cínu a síry. Segregační procesy jsou nejintenzivnější při teplotě $\sim 500^{\circ}\text{C}$. Při nižších teplotách je pohyblivost atomů příměsí malá a při vysokých teplotách dochází ke zpomalení kinetiky segregace na hranice zrn v důsledku termodynamických faktorů. Další možností je přítomnost prvků, které potlačují vliv nečistot. Jedná se hlavně o bór a molybden. Vliv bóru je nepřímý a jeho obsah v oceli relativně malý. Jeho nevýhodou je vysoká difúzní pohyblivost. Molybden přímo zvyšuje kohezní pevnost hranic zrn a jeho obsah v oceli může být relativně vysoký. Nevýhodou je, že se jeho množství v tuhém roztoku značně vyčerpává na tvorbu karbidů [2].

3.3.4 Degradace struktury

Strukturní změny materiálu jsou spojené se změnami mechanických vlastností a tím významně souvisí s provozní spolehlivostí součástí. Během dlouhodobé vysokoteplotní expozice probíhají v materiálu mikrostrukturní změny, které vedou ke snížení účinku precipitačního zpevnění a zpevnění tuhého roztoku, čímž dochází k degradaci žárovevých vlastností. Mechanismy degradace mikrostruktury lze rozdělit na tyto procesy:

- hrubnutí částic sekundárních fází,
- rozpouštění jemných karbonitridů (MX a M_2X) za současné precipitace nových fází,
- zotavení mikrostruktury v oblasti hranic původních austenitických zrn,
- zotavení dislokační sítě [2].

Hrubnutím částic se snižuje účinek precipitačního zpevnění, protože pro svůj růst rozpouští mnoho jemných precipitátů, které postupně zanikají. Hrubnutím částic se zvětšuje jejich střední vzdálenost a klesá jejich počet v jednotce objemu při zachování podílu vytvrzujících fází. Proces těchto změn je řízen jednak termodynamickými podmínkami a jednak difúzí prvků tuhým roztokem. Na rychlosti hrubnutí částic se může podílet také plastická deformace během teplotní expozice [2].

Rozpouštění vytvrzujících částic typu MX (V_4C_3 , $\text{V}(\text{C},\text{N})$, VN , NbX) způsobuje ve všech feritických ocelích dodatečnou precipitaci termodynamicky stabilnějších, avšak rychle hrubnoucích fází M_6C nebo M_6X , bohatých molybdenem [2].

Zotavení se řadí mezi odpevňovací procesy, které probíhají při tepelné expozici součástí. Probíhají v celém rozsahu teplot od pokojové až po rekrystalizační, mění se však jejich rychlost. Hlavním cílem zotavovacích procesů je snížení nerovnovážnosti struktury, které se projevuje snižováním počtu bodových poruch a přeskupováním dislokací. Některé dislokace anihilují, jiné se uspořádávají do tzv. stěn, které představují termodynamicky výhodnější uspořádání. Navenek se tyto procesy projevují snížením zpevnění materiálu [15].

3.4 NÍZKOLEGOVANÉ FERITICKÉ ŽÁROPEVNÉ OCELI

S ohledem na experimentální materiál, oceli typu CrMo a CrMoV, budou následující kapitoly věnované pouze nízkolegovaným feritickým žárovevným ocelím. Nejprve budou rozebrány chemické prvky a jejich vliv na vlastnosti ocelí. Na ně navazuje přehled fází, které se v těchto ocelích vyskytují. Na konci je uvedené tepelné zpracování těchto typů ocelí.

3.4.1 Přísadové prvky v žárovevných ocelích

Základními prvky v ocelích jsou železo a uhlík, doprovodnými prvky jsou mangan, křemík, síra, fosfor, hliník, aj. V nízkolegovaných ocelích jsou základními přísadovými prvky chrom, molybden a vanad. S současné době se do moderních typů ocelí navíc přidávají prvky jako wolfram, niob, titan, tantal, dusík a bór [10].

Uhlík, dusík

Tyto prvky pozitivně ovlivňují žárovevné vlastnosti ocelí, především díky tvorbě precipitátů. Obsah uhlíku v moderních žárovevných ocelích se pohybuje v rozsahu 0,08 – 0,2 hm.%. S rostoucím obsahem C však klesají v ARA diagramu teploty M_S a M_F a tím vytváří předpoklady pro stabilizaci velkého množství zbytkového austenitu A_{zb} . Spolu s karbidotvornými prvky (Cr, Mo, V, W, Ti, Nb, aj.) tvoří karbidy, základní typy minoritních fází, které se podílejí na vytvrzování tuhého roztoku (matrice). Dusík tvoří nitridy nebo spolu s uhlíkem karbonitridy, které jsou jemnější a stabilnější než karbidy. Obsah dusíku je obvyklých typech ocelí nízký, ale v moderních typech ocelí se jeho obsah zvyšuje a pohybuje se v rozsahu 0,04 – 0,08 hm.%. Vyšší koncentrace těchto prvků zhoršuje svařitelnost, současně klesá houževnatost a korozní odolnost. U heterogenních svarových spojů může redistribuce těchto prvků mít výrazný degradační účinek.

Chrom

Chrom je základním legujícím prvkem v oceli, který má zajistit odolnost proti korozi. Dále pronikavě zvyšuje prokalitelnost oceli (posouvá transformační křivky v ARA diagramu doprava). U nízkolegovaných ocelí se jeho obsah může pohybovat v širokém rozmezí od 0,5 až po 3 hm.%. Spolu s uhlíkem vytváří základní karbidy typu $M_{23}C_6$ a M_7C_3 .

Molybden, wolfram

Tyto prvky mají větší atomový poloměr oproti železu. Jejich přítomnost v oceli vede ke změně mřížkového parametru uvažovaného tuhého roztoku a tím zpevňují tuhý roztok. Molybden má navíc pozitivní vliv na kohezní pevnost hranic zrn. Rozpustnost těchto prvků v tuhém roztoku je ale omezena, při překročení meze rozpustnosti těchto prvků dochází ke tvorbě karbidů typu M_6C [2]. Vzhledem k podobnému působení obou prvků se jejich celkový obsah vyjadřuje pomocí vztahu:

$$Mo_{ekv} = hm.\%Mo + 0,5(hm\%W). \quad (10)$$

Foldyna [8] uvádí, že optimální hodnota $Mo_{ekv} = 1$.

Vanad, niob

Tyto prvky vytváří velmi jemné precipitáty typu MX, jež se účinně podílejí na precipitačním zpevnění tuhého roztoku a působí proti růstu austenitického zrna během zušlechťování. Intenzita precipitace částic typu MX, bohatých na vanad, je závislá na obsahu

dusíku v oceli. Může docházet také k tvorbě precipitátů M_2X , jejichž výskyt je však spojen s degradací strukturních vlastností. Fremunt [6] uvádí, že optimální obsah vanadu je v poměru k uhlíku:

$$C : V = 1 : 3 \text{ až } 1 : 4 . \quad (11)$$

Fremunt [6] doporučuje minimální obsah niobu ve stabilizovaných ocelích dle vztahu:

$$\text{Hm.}\% \text{ Nb} = 7,75 \cdot [\text{hm.}\% \text{ C}] + 6,64 \cdot [\text{hm.}\% \text{ N}] . \quad (12)$$

Mangan

Mangan má větší atomový poloměr oproti železu. Jeho přítomnost v oceli vede ke změně mřížkového parametru uvažovaného tuhého roztoku a tím zpevňují tuhý roztok. Příznivě ovlivňuje prokalitelnost oceli. Mangan se v oceli váže se sírou a tvoří sulfidy typu MnS. Jeho obsah v ocelích však nebývá vysoký, neboť u ocelí legovaných vanadem způsobuje rychlé hrubnutí karbidů typu V_4C_3 . Obvyklý obsah manganu je do 0,50 hm.% [6].

Křemík

Křemík má menší atomový poloměr oproti železu. Jeho přítomnost v oceli vede ke změně mřížkového parametru uvažovaného tuhého roztoku a tím zpevňuje tuhý roztok. Příznivě působí také na odolnost proti oxidaci. Nepříznivě však ovlivňuje chemickou heterogenitu a strukturní stabilitu. Obsah křemíku je obvykle do 0,40 hm.% [6].

Hliník

Velmi negativně ovlivňuje žárovevnost, zvláště u ocelí obsahujících dusík. Jeho obsah se ocelích minimalizuje jen na nezbytně nutný (dezoxidace hliníkem) [2].

Nikl

Nikl je austenitotvorný a grafitotvorný prvek, který působí negativně na stabilitu precipitátů. Dále výrazně snižuje teplotu A_1 a transformační teploty, proto bývá jeho obsah v nově vyvíjených ocelích co nejnižší [2].

Bór

Bór se podílí na zvyšování meze tečení nízkolegovaných ocelí. Protože se hromadí na hranicích austenitických zrn a zvětšuje prokalitelnost, transformuje austenit na bainit za nižších teplot. Bór pozitivně působí proti vzniku trhlinek a kavit při creepu [5]. Dále zvyšuje stabilitu precipitátů a snižuje rychlost jejich hrubnutí, ale přesný mechanismus působení bóru není dosud zcela jasný. Pro dosažení dobré úrovně houževnatosti, tvažitelnosti a svažitelnosti se obecně doporučuje používat pouze do 100 ppm bóru [2].

V rámci hledání možností jak zvýšit žárovevné nízkolegovaných ocelí se studuje vliv nekonvenčních prvků jako např. titan a tantal. Výše uvedené mechanismy působení jednotlivých prvků v diskutovaných ocelích jsou sice obecně platné, ale příspěvek konkrétního prvku k úrovni žárovevnosti oceli o daném složení je závislý na složitých interakcích mezi přítomnými prvky, které mohou výrazně modifikovat mechanismy zpevnění a degradace mikrostruktury. To je příčinou skutečnosti, že relativně malé změny chemického složení těchto ocelí mohou způsobit významné rozdíly v úrovni jejich žárovevnosti [2].

3.4.2 Fáze v žárovevných ocelích

Fázi, která má v tuhém roztoku nejvyšší zastoupení nazýváme maticí. V nízkolegovaných feritických ocelích je jí ferit. Chemické složení oceli však umožňuje tepelné zpracování a tak se ferit tepelně zpracovává kalením na bainit. Je tomu tak proto, že má v transformačním ARA diagramu předsunutou oblast bainitické přeměny a není tedy možné docílit martenzitické struktury. Bainit je možné definovat jako nelamelární feriticko-perlitickou směs vzniklou přeměnou přechlazeného austenitu na za teplot 550°C až M_S . Mechanismus vzniku bainitu je možné definovat jako „střihový, kontrolovaný difúzí“. Podle podmínek vzniku rozlišujeme bainit horní a dolní. Horní bainit vzniká při vyšších teplotách přeměny a dolní bainit při nižších teplotách přeměny. Nízkolegované žárovevné oceli se zpravidla tepelně zpracovávají na horní bainit.

Kromě matrice obsahuje struktura žárovevných ocelí také určitý podíl minoritních fází, viz. tab. 3.4. Některé fáze jako jsou určité druhy karbidů a karbonitridů, které precipitačně zpevňují ocel a současně brání růstu zrn, čímž zvyšují žárovevnost oceli a jsou přímo ve struktuře požadovány. Kromě těchto prospěšných fází se však mohou ve struktuře vyskytovat také fáze nežádoucí, např. M_6C nebo M_2X , které rychle hrubnou a snižují tak zpevnění.

Vysoká stabilita částic disperzní fáze proti koagulaci a růstu je základním předpokladem využití precipitačně zpevněných ocelí. Provozní zatížení může výrazně urychlovat hrubnutí některých minoritních fází, jako např. M_6C .

Karbidy

Nejdůležitější minoritní fází v žárovevných ocelích obecně jsou karbidy. Vyskytují se ve všech typech žárovevných ocelí. Jejich vyloučení brání pohybu dislokací, hranic zrn a hranic subzrn. Precipitační zpevnění karbidickými částicemi představuje základ pro creepovou odolnost ocelí.

M_3C karbidy mají mřížku ortorombickou. Při precipitaci karbidů dochází k významnému přerozdělení substitučních prvků. Analýzy ocelí 0,5Cr-0,5Mo-0,25V a Cr-0,5Mo ukazují složení v popuštěném stavu nad 5 % Cr, 5 % Mn, 4 % Mo a 2 % V [at.%]. Legurami bohatý M_3C je termodynamicky stabilnější než Fe_3C (cementit), který se vyskytuje v nelegovaných ocelích. V Cr-Mo-V ocelích může být stálý i po 150 000 hod. na 540°C [20] (převzato z [9]).

$M_{23}C_6$ karbidy mají mřížku kubickou plošně středěnou (FCC) a přednostně nukleuje na hranicích zrn. Základním typem jsou karbidy $Cr_{23}C_6$. Omezeně rozpouští také prvky jako Fe, V, W i Mo. V Cr-Mo-V ocelích je obvykle pokládán za stabilní, ale studie ukazují, že při žhání na teplotách 500 – 600°C po čase 103 000 h je stabilnější karbid M_7C_3 (převzato z [9]). Bór má stabilizující účinek na karbidy $M_{23}C_6$, ale mechanismus působení není zatím zcela jasný. Negativní vliv na rozměrovou stabilitu karbidů $M_{23}C_6$ má nikl, který urychluje difúzní pochody [2].

M_7C_3 karbidy mají mřížku hexagonální a nukleují podobně jako karbidy $M_{23}C_6$ na hranicích zrn. V nízkolegovaných ocelích se vyskytuje na chrom bohatý karbid M_7C_3 [21], [22]. Rozpouští 30 až 50 at.% železa $(Cr, Fe)_7C_3$, molybdenu a wolframu kolem 2 at.% a obsah vanadu může dosahovat až 6,5 at.%, přičemž nahrazuje především Fe. Během vysokoteplotního zatížení dochází k jeho hrubnutí [9].

M_6C karbidy mají mřížku kubickou. Nukleují na částicích karbidů $M_{23}C_6$, dále na hranicích původních austenitických zrn a na hranicích latěk bainitického feritu. Tvoří ternární karbidy typu Fe_3W_3C , Fe_2W_4C , Fe_3Mo_3C , Fe_2Mo_4C , v nichž se mohou wolfram a molybden

vzájemně nahrazovat. Rozpustnost chrómu dosahuje v soustavě Fe-Cr-Mo-C nejvíce jen 5 at. % a nahrazuje W, Mo i Fe. Jsou zpravidla nežádoucí, protože je jejich precipitace spojena s ochuzováním matrice o molybden, takže výrazně klesá substituční zpevnění. Navíc při provozních teplotách rychle hrubnou, přičemž pro svůj růst rozpouští jemné MX karbidy [9].

Karbonitridy typu MX

Jeden z největších příspěvků ke creepové pevnosti mají karbonitridy MX jako jsou např. Nb(C,N) nebo V(N,C), které precipitují jako drobné, hustě dispergované částice. Ukazuje se, že MX precipitáty jsou stabilní vůči hrubnutí [7]. V literatuře bylo popsáno, že karbonitridy MX nemusí mít stechiometrické složení (at.% C + at.% N < 50), protože obsahují velké množství vakancí. Z tohoto důvodu může být podíl kovových prvků v karbonitridech vyšší [2, 9]. Protože však je obsah dusíku v ocelích zpravidla nízký, vyjma ocelí s jeho zvýšeným obsahem, budou dále popisovány pouze karbidy.

MC karbidy mají kubickou plošně středěnou (FCC) a nukleují hlavně na dislokacích bainitických látek. Základní typy karbidů jsou VC (V_4C_3) a přítomnost již malého množství niobu vede ke vzniku karbidů NbC (Nb_4C_3). Vzhledem k jeho izomorfii s VC karbidem se předpokládá značná vzájemná rozpustnost obou karbidů. U ocelí mikrolegovaných Ti a Ta se tvoří karbidy TiC a TaC. Rozpouští v sobě až 50 % molybdenu, chrómu max. 6 % a železo prakticky vůbec nerozpouští [9].

M_2C karbidy mají mřížku hexagonální s nejtěsnějším uspořádáním. Nukleuje na hranicích látek karbidu M_3C i na částicích karbidu MC a vytváří charakteristický „H“ karbid. Tento typ karbidu byl Unuckou [9] experimentálně ověřen v oceli 1,5Cr-1Mo-0,3V po expozici při 510°C po 76000 h. Nejčastěji je typu Mo_2C resp. W_2C nebo Ta_2C . Přestože je označován jako Mo_2C karbid, obsahuje také množství chrómu, železa a vanadu. V Cr-Mo-V ocelích nukleuje M_2C kolem teploty 610°C. Pod touto teplotou rozpouští MC karbid značné množství molybdenu, což vede k nukleaci právě karbidu M_2C [9].

Tab. 3.4 Fázové složení některých nízkolegovaných žárovevných ocelí (převzato z [9]).

Typ oceli	Žihání		Fáze						Literatura
	Teplota [°C]	Čas [h]	M_3C	M_6C	M_2C	$M_{23}C_6$	M_7C_3	MC	
0,5Cr-0,5Mo-0,3V	625	10000				+		+	Foret a kol. [23]
0,5Cr-0,5Mo-0,3V	575 - 625	10000				+		+	Holub a kol. [16]
0,5Cr-0,5Mo-0,3V	510 - 520	111059	+			+		+	Hakl a kol. [20]
0,5Cr-1Mo-0,3V	510	106159	(+)		+			+	Foret a kol. [24]
1Cr-1Mo-0,3V	510	51959			(+)	(+)	+	+	
1Cr-1Mo-0,3V	630	3640				+	+		Ryu a kol. [25]
2,25Cr-1Mo	500 - 600	10000		(+)	(+)	+			Foret a kol. [23]

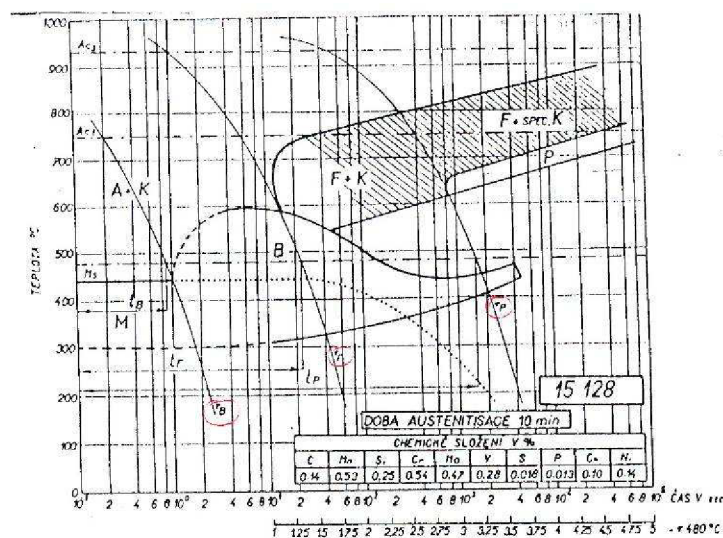
Legenda: + výskyt fáze potvrzen, (+) výskyt fáze potvrzen jen pro některé tavby.

3.4.3 Tepelné zpracování žárovevných ocelí

Tepelné zpracování žárovevných ocelí se skládá z ohřevu na kalící teplotu (austenitizace), zakalení do oleje, ve vodní mlze nebo proudem vzduchu (podle velikosti a složitosti součástí) a popouštění na teplotách vyšších než jsou teploty pracovní. Již při těchto teplotách popouštění dochází k precipitaci speciálních karbidů.

Purmenský [26] při studiu CrMo a CrMoV ocelí zjistil, že optimální teplota austenitizace je v rozmezí 950 – 980°C. Při austenitizaci se rozpouští karbidické fáze a homogenizuje se austenit. Legující prvky zpomalují rychlost transformace feritu na austenit a snižují koeficient difúze uhlíku v austenitu. Rozpouštění karbidů a dalších minoritních fází je tedy výrazně ovlivněno rychlostí difúze uhlíku a legujících prvků v austenitické matici, přičemž rychlost difúze uhlíku je v austenitu o 3 až 4 řády větší než rychlost difúze legur (substitučních prvků). Austenitizace při delších prodlevách vede k významnému hrubnutí austenitického zrna, které významně snižuje odolnost proti creepu. Naopak při nedostatečně dlouhé prodlevě na austenitizační teplotě vzniká v CrMoV oceli austenit s malým obsahem legur, jež jsou vázány v nerozpuštěných minoritních fázích nebo v jejich těsné blízkosti, čímž vznikají příznivé podmínky pro heterogenní nukleaci těchto fází již při ochlazování austenitu [26].

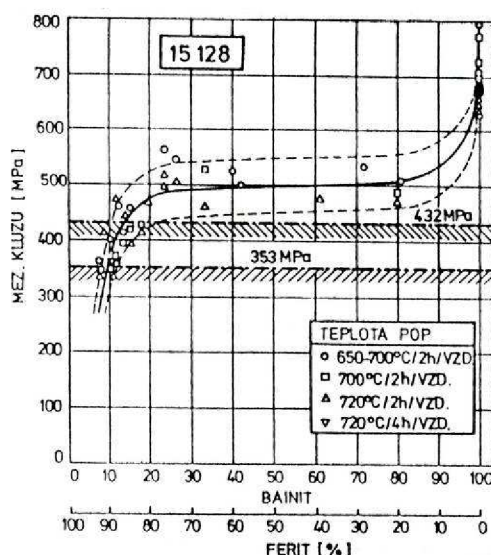
Při ochlazování z austenitizační teploty prakticky nelze dosáhnout oblast martenzitu, neboť křivka B_S je značně vysunuta doleva, viz. obr. 3.9. Při obvyklé rychlosti ochlazování vznikají struktury bainitické, v některých případech za zhoršených podmínek ochlazování vznikají struktury feriticko-bainitické. Pro žárovevné CrMoV oceli je nejvhodnější strukturou po kalení horní bainit [26].



Obr. 3.9 ARA diagram pro ocel 15 128 (typ 0,5Cr-0,5Mo-0,25V) [26].

Popouštěním této struktury se dosáhne velmi dobrých mechanických i žárovevných vlastností. Vliv podmínek popouštění na mechanické vlastnosti Cr-Mo-V oceli je na obr. 3.10, kde se jako nejvýhodnější ukazuje popouštěcí teplota v intervalu 600 – 680°C. Pro Cr-Mo oceli jsou vhodnější nižší popouštěcí teploty a to v intervalu 500 – 625°C [26].

Purmenský se dále zabývá vlivem meze kluzu na žárovevnost nízkolegovaných ocelí, která přímo souvisí s podmínkami tepelného zpracování. Uvádí, že u oceli 0,5Cr-0,5Mo-0,25V byl pozorován vliv meze kluzu na mez pevnosti při tečení. Zvýšení meze kluzu při 20°C z 275 na 550 Mpa zdvojnásobí mez pevnosti při tečení oceli za 100 000 h při 575°C. Zvýšení meze kluzu lze dosáhnout zvýšením rychlosti ochlazování z austenitu, kdy vzniká struktura s větší hustotou dislokací. Protože při popouštění oceli precipitují karbidy V(C,N) především na dislokacích, vznikne tak větší počet jemných částic, klesne jejich vzdálenost a tím se dále zvýší mez kluzu. U oceli 2,25Cr-1Mo má Re také vliv na žárovevnost, ale jen při nižších teplotách kolem 500°C. Příčinou rozdílného vlivu Re na žárovevnost je rozdílná rozměrová stálost sekundárních fází. U oceli typu 0,5Cr-0,5Mo-0,25V jsou to karbidy VC, pro 2,25Cr-1Mo jsou to karbidy Mo_2C a Cr_7C_3 . Vyšší rychlost hrubnutí Cr_7C_3 i Mo_2C vede ke snížení počtu částic, zvětšení vzájemné vzdálenosti a tím ke snížení žárovevnosti [26].



Obr. 3.10 Statistická závislost meze kluzu oceli 15 128 (typ 0,5Cr-0,5Mo-0,25V) v popuštěném stavu na obsahu feritu resp. bainitu ve struktuře [26].

3.5 SVAROVÉ SPOJE ŽÁROPEVNÝCH OCELÍ

Svařování je jedním ze základních způsobů spojování materiálu a u žárovevných ocelí představuje způsob nejpoužívanější. Používá se často jak při stavbě nových tak při rekonstrukci stávajících zařízení, tlakových nádob či potrubí např. v energetickém či chemickém průmyslu. Žárovevné oceli jsou proto navrhovány tak, aby měly relativně dobrou svařitelnost. Ve spojení s vhodně zvolenou technologií svařování vytváří základní předpoklady pro jejich využití při konstrukci energetických zařízení. Požadavky na technologii svařování žárovevných ocelí jsou:

- zabránění vzniku trhlin ve svarovém spoji a jejich šíření;
- zajištění vyhovujících základních mechanických vlastností svarového spoje při pokojové teplotě;
- zaručení vyhovujících žárovevných vlastností celého svarového spoje [2].

Souběžně s vývojem žárovevných ocelí probíhá i vývoj přídatných materiálů. Hlavní důraz je přitom kladen na dosažení vysokých hodnot creepové pevnosti spolu s vyhovující úrovní nárazové práce svarového kovu.

V žárovevných ocelích dochází při jejich expozici na pracovních teplotách k degradaci jejich vlastností. Tato degradace vlastností je umocněna v případě jejich svarových spojů. Proto nestačí pouze vyhovující žárovevnost svařovaných ocelí, ale je třeba zajistit dostatečnou strukturní stabilitu celého svarového spoje při jeho dlouhodobé expozici na pracovních teplotách. Strukturní stabilita svarových spojů ocelí je výrazně závislá na difúzních procesech probíhajících již při procesu svařování, ale zejména během následného tepelného zpracování a exploatace. Nejvýznamnějším difúzním procesem, snižujícím strukturní stabilitu svarových spojů, je redistribuce intersticiálních prvků, především uhlíku a dusíku, v důsledku rozdílného chemického složení spojovaných ocelí, resp. oceli a svarového kovu [7].

Podle toho, zda jde o svařence ocelí se stejným, nebo rozdílným chemickým složením se svarové spoje dělí na:

- homogenní – základní spojované materiály mají podobné chemické složení;
- heterogenní – základní spojované materiály mají rozdílné chemické složení (např. svarové spoje nízkolegovaných a vysokolegovaných žárovevných ocelí).

Homogenní svarové spoje

Homogenní svarové spoje mají tedy stejné nebo podobné chemické složení. Mají-li podobné chemické složení, lze předpokládat, že budou podobné i jejich mechanické vlastnosti. Vlastnosti svarových spojů lze ovlivnit volbou vhodné technologie svařování a volbou přídatných materiálů. V případě homogenních svarových spojů se volí chemické složení přídatného materiálu podobné jako u materiálu základního. Musí přitom platit, že přídatný materiál má lepší plastické vlastnosti než materiál základní.

Heterogenní svarové spoje

Technická praxe s sebou často nese požadavek na svařování materiálů s rozdílným chemickým složením. Spolehlivost těchto svarových spojů je závislá na konstrukčních, technologických a provozních podmínkách. Jsou potenciálními kritickými místy konstrukcí a proto je nutno věnovat velkou pozornost změnám jejich vlastností. Častým typem heterogenních svarových spojů bývá kombinace nízkolegované a vysokolegované oceli.

3.5.1 Tepelně ovlivněná oblast svarových spojů žáropevných ocelí

Proces svařování výrazně ovlivňuje mikrostrukturu a vlastnosti základního materiálu. Výsledkem několika tepelných cyklů, způsobených svařovacím procesem, je mikrostruktura základního materiálu změněna a vzniká tzv. tepelně ovlivněná oblast (Heat Affected Zone – HAZ). HAZ se dělí na několik podoblastí, viz. obr. 3.11. Mezi jednotlivými podoblastmi není ostrá hranice, ale plynulý přechod od pásma ztavení u přídatného kovu až po neovlivněný základní materiál. Každá z podoblastí představuje charakteristickou mikrostrukturu a vlastnosti [28].

Oblast částečného natavení (Liquid-solid transition zone)

Oblast přímo sousedí s oblastí svarového kovu s maximální teplotou (Peak temperature) T_{\max} . Je oblastí koexistence taveniny a austenitu, takže dochází k natavení základního materiálu a jeho promíchávání se svarovým kovem.

Hrubozrnná oblast (Coarse-grained zone)

Hrubozrnná oblast sousedící s pásmem ztavení se nazývá přehřátá oblast, neboť v ní dochází ke tvorbě nežádoucího δ -feritu. Oblast se nazývá hrubozrnná, protože jsou již rozpuštěny precipitáty bránící růstu austenitického zrna za nižších teplot. Důsledkem je výrazné zhrubnutí austenitických zrn. Ochlazením vzniká v ocelích s nízkým obsahem chrómu bainiticko-martenzitická mikrostruktura a v 9–12% Cr ocelích mikrostruktura martenzitická. Hrubozrnná oblast je typická nejvyšší tvrdostí a nejnižší houževnatostí v HAZ [28].

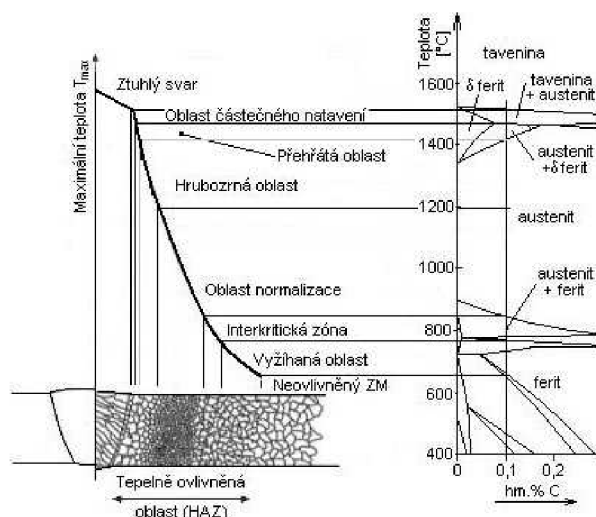
Oblast normalizace (Grain refined zone)

Při nižších T_{\max} v intervalu okolo 1200°C až blízko nad A_{C3} , je struktura tvořena austenitem a malým podílem precipitátů omezujících růst zrn austenitu. Během chladnutí vzniká jemnozrnná bainitická nebo martenzitická struktura. Tato oblast je považována za nejslabší část svarových spojů během creepové expozice. Během delších provozních časů při nižších stupních zatížení často vznikají v této oblasti trhliny IV typu [27].

Interkritická oblast (Intercritical zone)

T_{\max} leží mezi teplotami A_{C1} a A_{C3} a důsledkem toho je částečná transformace feritu na austenit během ohřevu. Austenit nukleuje na hranicích primárních austenitických zrn a na

hranicích martenzitických latěk. Netransformovaný bainit a martenzit je v podstatě podruhé vyžíhán během následného tepelného cyklu svařování. Část precipitátů se rozpouští a během následného tepelného zpracování po svařování (Post Weld Heat Treatment – PWHT) dochází k hrubnutí nerozpuštěných částic. Po ochlazení je struktura tvořena směsí nově vytvořeného čerstvého bainitu nebo martenzitu a vyžíhané a rekrystalizované původní mikrostruktury. Jemnozrnná interkritická oblast vykazuje nejnižší hodnoty tvrdosti svarového spoje. Tato oblast je podobně jako oblast normalizace náchylná ke vzniku trhlin IV typu [27].



Obr. 3.11 Schéma tepelně ovlivněné oblasti odpovídající rovnovážnému diagramu oceli 15 128 (typ 0,5Cr-0,5Mo-0,25V), vypočteném v systému Thermo-Calc [28].

Vyžíhaná oblast (Over-tempered zone)

Pokud je T_{max} blízko pod A_{C1} mikrostruktura sice neprodělá fázovou transformaci, ale struktura je lokálně přehřátá oproti chladnějšímu základnímu materiálu. Výsledkem je hrubnutí precipitátů v důsledku vyššího koeficientu difúze při dané teplotě. Některé slitiny vykazují v této oblasti nižší tvrdost [27].

Neovlivněný základní materiál (Unaffected base material)

Oblast neovlivněného základního materiálu je zhruba do teplot 700°C, kde jsou změny morfologie nevýrazné. Nicméně i v této oblasti mohou v případě nízkolegovaných ocelí být pozorovatelné změny, podobně jako v oblasti žíhání, které snižují creepovou pevnost [27].

3.5.2 Mechanické vlastnosti a tepelné zpracování svarových spojů žárovevných ocelí

Nejslabším místem svarového spoje je zpravidla svarový kov nebo tepelně ovlivněná oblast (Heat Affected Zone - HAZ). Doposud zjištěné hodnoty meze pevnosti při tečení homogenních a heterogenních spojů žárovevných ocelí, měřené na vzorcích svařených napříč (Cross Weld Samples - CWS), leží v blízkosti nebo pod spodní hranicí $\pm 20\%$ rozptylového pásma křivky meze pevnosti při tečení pro základní materiál. Pro úspěšný provoz heterogenních spojů musí jejich žárovevnost dosahovat žárovevnosti homogenních svarových spojů nízkolegovaných ocelí. Svarový kov progresivních nízkolegovaných ocelí (např. T23 a T24) aplikovaný v energetice musí splňovat minimální hodnoty nárazové práce $KV = 27$ J za pokojové teploty a tvrdost v HAZ nesmí přesáhnout 350 HV, resp. 300 HV. U spojů nízkolegovaných ocelí určených pro petrochemický průmysl je podmínkou tvrdosti v HAZ

maximální hodnota 248 HV a minimální hodnota nárazová práce svarového kovu $KV = 54 \text{ J}$ při teplotě $-18 \text{ }^\circ\text{C}$. Pro svarový kov 9–12% Cr ocelí je minimální hodnota $KV = 41 \text{ J}$ při pokojové teplotě a tvrdost HAZ maximálně 350 HV [2].

Teplotní režim svařování homogenních svarů martenzitických 9–12% Cr ocelí, resp. jejich heterogenních spojů s nízkolegovanými ocelmi se stanovuje s ohledem na základní a přídatný materiál. Při svařování se nejčastěji využívají tyto dvě základní varianty tepelných režimů:

- svařování s přehřevem a mezivrstvou teplotou nad $M_S = 350^\circ\text{C}$. Svar obsahuje velké množství zbytkového austenitu, který se po následném žhání rozpadne na feriticko-karbidickou směs;
- svařování pod M_S , které je v současnosti dávána přednost [2].

Pro zajištění požadovaných mechanickým vlastností a houževnatosti se většina svarových spojů žáropevných ocelí bezprostředně po svaření žhává (Post Weld Heat Treatment – PWHT). Základním účelem je snížit zbytková napětí ve svarovém spoji, dosáhnout požadované struktury a stabilizovat rozměry svařence. Pokud se žhávají heterogenní svarové spoje, pak platí zásada, že se teplota žhání volí podle oceli s vyšším obsahem legujících prvků. Strukturu vysokolegovaných ocelí pak tvoří popuštěný martenzit, karbidy a karbonitridy. Teplota žhání se pohybuje v rozmezí $700 - 760^\circ\text{C}$ po dobu 2 – 4 hodin, ojedinele až 10 hodin [2].

3.5.3 Degradční procesy a vady svarových spojů žáropevných ocelí

Svarové spoje jsou často považovány za kritické místo součásti, a to i v důsledku výskytu vad. Vady a degradační procesy ve svarových spojích žáropevných ocelí se člení do těchto základních skupin:

- vrubové účinky povrchu svarových spojů (vruby, přesazení, převýšení svarové housenky apod.);
- heterogenity svarových spojů (vměstky, bubliny, řediny atd.);
- trhliny ve svarových spojích (typ I až IV);
- snížení strukturní stability (nehomogenita v důsledku přerozdělení intersticiálních prvků jako C a N);
- korozní a oxidační poškození [2].

S degradací svarového spoje, vlivem provozních podmínek, souvisí zejména poslední tři jmenované body. Dále však budou rozebrány pouze dvě skupiny, a to:

- a) trhliny ve svarových spojích;
- b) snížení strukturní stability.

a) Trhliny ve svarových spojích

Lomy svarových spojů vznikají obvykle v HAZ, nejčastěji v interkritické oblasti HAZ. V průběhu tepelného cyklu svařování zde dochází k částečné re-austenitizaci matrice (vyvolává zjemnění austenitického zrna), k zotavení, k rekrystalizaci netransformovaného podílu matrice (martenzit, bainit) a částečnému rozpuštění částic precipitátu. Následné PWHT způsobí intenzivní precipitaci v čerstvé kovové matici a výsledná heterogenní struktura je tvořena směsí jedenkrát a dvakrát vyžháného martenzitu, resp. bainitu. Příčinou snížení žáropevnosti v interkritické oblasti HAZ je rychlejší kinetika zotavení a rekrystalizace kovové matrice oproti ostatním částem svarového spoje [2].

Ve svarových spojích feritických ocelí se během PWHT a při provozní vysokoteplotní exploataci vyskytují čtyři základní typy trhlin:

Typ I a typ II

Tento typ trhlin vzniká v přídavném kovu a příp. v hrubozrnné oblasti HAZ. Zpravidla vznikají během tuhnutí přídavného materiálu a jejich příčinou je kombinace vlivu nečistot, vysokého přehřátí při svařování a nekvalitního PWHT. Jedná se zpravidla o interkrystalické trhliny za tepla. Užitím kvalitního přídavného materiálu, správného postupu svařování a PWHT se dá jejich vzniku téměř úplně zamezit. V současné době se vyskytují ve větší míře u austenitických ocelí [28].

Typ III

Vznikají jako interkrystalické trhliny v hrubozrnné oblasti svarového spoje během PWHT nebo během exploatace v případě, že provozní napětí superponované se zbytkovým napětím od svařování lokálně překročí houževnatost materiálu. Příčinou zkrěnutí je buď segregace nečistot a doprovodných prvků na hranice zrn (interkrystalická dekoheze) nebo reprecipitace a následné rychlé hrubnutí nekoherentních karbidů M_3C , $M_{23}C_6$, M_6C (původně rozpuštěných v důsledku svařování) na hranicích primárních austenitických zrn (interkrystalické tvárné porušení). 9–12% Cr oceli nejsou náchylné ke vzniku trhlin tohoto typu. Vysokou náchylnost ke vzniku trhlin typu III vykazují nízkolegované 2,25% Cr oceli. Náchylnost ke vzniku trhlin III typu se snižuje nanášením přídavného kovu ve více vrstvách, kdy každá další vrstva má normalizační účinek na vrstvu předchozí [28].

Typ IV

K jejich vzniku dochází v jemnozrnné nebo interkritické oblasti HAZ během creepové expozice. Mechanismus lomu je řízen vznikem kavit a jejich růstem při creepu. V jemnozrnné a interkritické oblasti probíhá během vysokoteplotní expozice rychlejší zotavení a rekrytalizace oproti zbytku svarového spoje a dochází zde také k podstatně rychlejšímu hrubnutí precipitátů. Tyto oblasti také vykazují nižší hustotu dislokací. V důsledku těchto mikrostrukturních jevů má jemnozrnná a interkritická oblast podstatně nižší creepovou pevnost ve srovnání se základním materiálem. Ke vzniku trhlin typu IV jsou náchylné jak nízkolegované, tak 9–12% Cr oceli po svaření. Pro omezení výskytu těchto trhlin je vhodné používat technologie svařování, které minimalizují šířku HAZ [28].

b) Snížení strukturní stability

Hlavní příčiny degradace struktury a vlastností svarových spojů a návarů spočívají ve snížené strukturní stabilitě. Na strukturní stabilitu působí negativně redistribuce uhlíku. Ta vede k následné tvorbě oduhličených a nauhličených zón spoje, k tzv. tvorbě makroheterogenit ve spojích a návarech (v ocelích se zvýšeným obsahem dusíku může docházet také k redistribuci dusíku, viz. Hodis [12], v této práci však není redistribuce dusíku dále studována)[7].

Redistribuce uhlíku

Strukturní stálost svarových spojů heterogenních ocelí je ve své podstatě určována zejména redistribucí uhlíku ve svarovém spoji. Rozdílné chemické složení ocelí způsobuje v heterogenních svarových spojích gradient chemického potenciálu. Během vysokoteplotní expozice pak dochází k difúzi intersticiálních atomů uhlíku ve směru gradientu jejich chemického potenciálu. Protože většina legujících prvků snižuje chemický potenciál uhlíku v oceli, dochází k difúzi uhlíku z méně legované oceli do oceli více legované. Uhlík tak difunduje i proti jeho koncentračnímu spádu, tzv. „up-hill“ difúze. V oblasti svarového rozhraní jedné a druhé oceli se tak může vytvořit značná strukturní heterogenita. Na jedné

straně rozhraní je oblast s lokálním nauhličením (Carbon Enriched Zone – CEZ) a na druhé straně rozhraní je oblast s lokálním oduhličením (Carbon Depleted Zone – CDZ). Oblasti s lokálním nauhličením, resp. oduhličením vytvářejí nejslabší místa svarového spoje. Zpravidla vzniká ve vysokolegované oceli zóna nauhličená a v nízkolegované oceli vzniká zóna oduhličená. V případě heterogenních svarových spojů nízkolegovaných CrMoV ocelí s progresivními chromovými ocelemi na bázi 9–12% Cr, které navíc obsahují až 0,07% dusíku, je nutno vedle chemického potenciálu uhlíku věnovat pozornost i chemickému potenciálu dusíku, a to s přihlédnutím k rozdílným obsahům chrómu. Vlivem redistribuce uhlíku dochází ke změnám v množství, morfologii, typu a chemickém složení minoritních fází v okolí svarového spoje. Tyto změny se mohou navenek projevit ve změně mechanických, korozních a jiných vlastností oceli [27].

3.6 TERMODYNAMIKA FÁZOVÝCH ROVNOVÁH

Termodynamika fázových rovnováh zkoumá a následně poskytuje informace o fázovém chování soustav. Současně platí, že vlastnosti fází přítomných ve struktuře materiálu spolu určují fyzikální vlastnosti celého materiálu. Fázové informace jsou důležité pro porozumění jevům v materiálech používaných pro konstrukce, tepelné zpracování materiálů a zejména pro jejich kvalifikované navrhování [5].

Termodynamickým řešením fázové rovnováhy oceli můžeme získat základní informace o fázích vyskytujících se v její struktuře. Pokud nalezneme za sledované teploty a chemického složení materiálu toto řešení, pak získáme informaci o tom, jaké fáze se ve stavu blízkém termodynamické rovnováze tvoří a jaký je jejich podíl. Fázový podíl určí převládající fázi, která bude matricí, v níž pak budou rozptýleny ostatní minoritní fáze. Termodynamické řešení dále poskytuje informace o aktivitách a chemických potenciálech prvků, z nichž je soustava tvořena, a Gibbsově energii jednotlivých fází i celé soustavy. Z těchto informací lze velmi dobře predikovat chování žárovevých ocelí z hlediska strukturní stability a souvisejících degračních procesů [5].

Zpravidla není nutné uvažovat z hlediska přesnosti výpočtu o všech chemických prvcích, které jsou v konkrétní oceli přítomny. Aproximace dané oceli termodynamickou soustavou, která zahrnuje pouze prvky rozhodující pro popis termodynamického chování oceli, umožňuje provádět termodynamické výpočty v reálném čase s dostatečnou přesností. Jako postačující a ve svém důsledku urychlující výpočet se využívá aproximace celkového chemického složení žárovevých ocelí soustavou Fe-C-Cr-Mo-V-N-(W-Ni-Mn-Si- ...) [5, 12, 9, 29].

3.6.1 Termodynamika uzavřené soustavy

Termodynamika fázových rovnováh se zabývá fázovým chováním především uzavřených soustav, v nichž sice nedochází k výměně hmoty mezi soustavou a okolím, ale soustava reaguje na teplotu a tlak vnějšího okolí. Nejčastěji je sledováno chování soustav v teplotní a tlakové rovnováze s okolím, tedy za konstantního tlaku a teploty. Z toho vyplývá, že vhodným kritériem termodynamické rovnováhy soustavy je hodnota Gibbsovy energie soustavy G [14, 15, 17]. Lze ji vyjádřit vztahem:

$$dG = -SdT + Vdp, \quad (13)$$

kde S je entropie [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$], T teplota [K], V objem [m_3] a p tlak [Pa] [30].

Další veličinou, kterou lze použít pro hodnocení termodynamické rovnováhy soustavy je chemický potenciál μ , který je definován jako parciální molární Gibbsova energie:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p,n} , \quad (14)$$

kde n je látkové množství [mol] [30].

Termodynamickou soustavu tvoří složky. Složky soustavy jsou vzájemně nezávislá chemická individua – prvky nebo sloučeniny zahrnující atomy nebo molekuly jednoho druhu. Fáze jsou stejnorodé, fyzikálně a chemicky odlišitelné části soustavy, tvořené jednou či více složkami a oddělené od ostatních oblastí mezifázovým rozhraním. Mezifázové rozhraní je úzká oblast, která se významně liší svými vlastnostmi od jednotlivých fází a na níž se vlastnosti soustavy mění skokově. Fáze může být tvořena jednou, dvěma i více složkami o různém množství. Podle počtu fází rozhodujeme, zda je soustava homogenní (jedna fáze) nebo heterogenní (směs dvou a více fází). Podle fyzikální podstaty mohou být fáze představovány prvky, roztoky a chemickými sloučeninami. Základním kritériem pro rozřídění fází je jejich skupenství – plynné (g), kapalné (l) a pevné (s) [30].

Největší počet fází, které spolu mohou za určitých vnějších podmínek existovat v rovnováze (tj. mohou vedle sebe existovat beze změny svého složení nebo množství) není libovolný. Je určen fázovým pravidlem neboli Gibbsovým zákonem fází, vyjadřujícím vztah mezi stupněm volnosti soustavy k , počtem složek (komponent) s , počtem fází f a počtem vnějších proměnných činitelů c , které uvažujeme; z nich má na rovnováhu největší vliv teplota a tlak, proto je obecně $c = 2$ [30]. Gibbsův zákon lze vyjádřit ve tvaru:

$$k + f = s + c , \quad (15)$$

Termodynamické soustavy se však v praxi často v rovnovážném stavu nenachází, proto pro ně nemusí být Gibbsovo fázové pravidlo dodrženo. Stav látky je okamžitý způsob její existence. Existují dva hlavní termodynamické stavy látky: rovnovážný a nerovnovážný. Z dalšího hlediska, které spojuje přístup termodynamický s kinetickým, rozeznáváme stavy: stabilní, metastabilní a nestabilní [30].

Látkové množství fáze v soustavě se obvykle vyjadřuje pomocí fázového molárního podílu:

$$p^j = \frac{n^j}{\sum_{j=1}^f n^j} = \frac{\sum_{i=1}^s n_i^j}{\sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^f n_i^j} , \quad (16)$$

kde n_i^j je látkové množství složky i ve fázi j a n^j látkové množství všech složek ve fázi j . Hodnoty konstant proměnných a funkcí, které nabývají pro různé složky odlišných hodnot, budou označovány indexem i , kde $i = 1, 2, \dots, s$ [5]. Složení uzavřené soustavy může být vyjádřeno molárním zlomkem celkového složení [5]:

$$X_i^C = \frac{\sum_{j=1}^f n_i^j}{\sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^f n_i^j} . \quad (17)$$

Složení fáze soustavy může být vyjádřeno fázovým molárním zlomkem [5]:

$$x_i^j = \frac{n_i^j}{\sum_{i=1}^s n_i^j}. \quad (18)$$

Rovnovážný stav uzavřené soustavy je jednoznačně určen dle zákonů termodynamiky, celkovým chemickým složením soustavy a dvojicí stavových proměnných. Stavové veličiny jsou absolutní teplota soustavy T [K], vnější tlak p [Pa] a objem V [m³]. Při změně jedné či více těchto proměnných dochází k ustavení nového rovnovážného stavu soustavy provázenému redistribucí složek v soustavě spojenému se změnami fázového podílu p^j . Dochází tedy ke změně chemického složení fází x_i^j ($i = 1, 2, \dots, s$; $j = 1, 2, \dots, f$) a nezdědka i ke změně počtu koexistujících fází [5].

3.6.2 Výpočet rovnovážných stavů soustav

Pro určení rovnovážného stavu soustavy je možno použít integrální nebo diferenciální podmínku rovnováhy. Integrální podmínka rovnováhy využívá hodnotu celkové Gibbsovy energie soustavy a předpokládá, že za daných podmínek je soustava v rovnováze tehdy, je-li její Gibbsova energie v globálním minimu. Diferenciální podmínka rovnováhy používá pro posouzení rovnovážnosti stavu hodnotu chemického potenciálu. Tato podmínka předpokládá, že v rovnovážném stavu soustavy bude mít každá složka ve všech fázích stejnou hodnotu chemického potenciálu [5].

Hodnota chemického potenciálu je jednoznačně matematicky svázána s hodnotou Gibbsovy energie, viz. vztah (14), a proto jsou obě podmínky ekvivalentní. Kterou z podmínek použijeme pro výpočet rovnováh soustav v případě modelování, závisí na dostupnosti vnitřních parametrů a jednoduchosti matematického řešení. Z tohoto porovnání vychází výhodněji integrální podmínka rovnováhy [5].

Integrální podmínku fázové rovnováhy je možno vyjádřit pro celkovou molární Gibbsovu energii soustavy za konstantního tlaku, teploty a celkového chemického složení vztahem:

$$G_m^C = \sum_{j=1}^f p^j \cdot G_m^j(p, T, X_{i=1,s}^C), \quad G_m^C \rightarrow \min., \quad (19)$$

kde G_m^j je molární Gibbsova energie fáze j závislá na teplotě, tlaku a chemickém složení fáze, která obsahuje složky $i = 1, 2, \dots, s$. Její hodnotu modelujeme vhodnými termodynamickými modely fáze. Rovnovážný stav vykazuje nejnižší možnou hodnotu Gibbsovy energie soustavy, proto řešení rovnováhy získáme hledáním podmíněného minima pro celkovou molární Gibbsovu energii soustavy G_m^C dle vztahu (19). Řešení je možné s použitím matematických metod a je podmíněno zákony zachování hmotnosti, el. náboje a stechiometrie fází [5].

Molární Gibbsovu energii fáze G_m^j je možno vyjádřit jako součet následujících příspěvků:

$$G_m^j = G_{ref}^j + G_{id}^j + G_E^j + G_{mg}^j + G_p^j + \dots, \quad (20)$$

kde G_{ref}^j je referenční hladina molární Gibbsovy energie fáze (součet Gibbsových energií složek se strukturou fáze f před smíšením), G_{id}^j příspěvek ideálního mísení, G_E^j dodatková Gibbsova energie vyjadřující termodynamickou neidealitu, G_{mg}^j příspěvek magnetických vlastností fáze a G_p^j dodatkový tlakový člen [5].

Rozhodující význam pro řešení fázové rovnováhy mají hodnoty molární dodatkové Gibbsovy energie a magnetického příspěvku, pokud fáze vykazuje magnetické vlastnosti. K celkové Gibbsově energii fáze přispívají i další členy jako: energie mezifázového rozhraní, energie plastické deformace, energie poruch krystalové mřížky, aj. Velikost těchto příspěvků je však řádově nižší než uvažované příspěvky a nejsou tedy z hlediska termodynamické stability fáze významné. Neuvažování těchto příspěvků ale vylučuje možnost získat v rámci výsledků výpočtů informace o velikosti zrn fází, distribuci a velikosti precipitátů apod. [5].

Dodatková Gibbsova energie

Dodatková Gibbsova energie zahrnuje vzájemnou termodynamickou interakci složek fáze, tzn. neideální chování fáze. Tento příspěvek lze rozdělit dle počtu interagujících složek na příspěvky binární ($Z=1$), ternární ($Z=2$) a vyšší ($Z>2$). Pro interakční příspěvek platí:

$$G_E = \sum_{Z \geq 1} \sum_{IZ} P_{IZ}(Y) \cdot L_{IZ}, \quad (21)$$

kde IZ je identifikátor interakce a P_{IZ} je součin mřížkových molárních podílů y_i^k , specifikovaných identifikátorem IZ . L_{IZ} je interakční termodynamický parametr interakce IZ , vyjadřovaný obvykle ve formě Redlichova-Kisterova rozvoje (převzato z [3]):

$$L_{IZ} = \sum_{v=0}^k L_{IZ}^v \cdot (y_m^k - y_n^k)^v, \quad (22)$$

kde L_{IZ}^v je koeficient Redlichova-Kisterova rozvoje a y_m^k , y_n^k jsou podmřížkové podíly složky m , n v podmřížce k . Koeficient Redlichova-Kisterova rozvoje je závislý na teplotě dle vztahu (převzato z [3]):

$$L_{IZ}^v = \alpha + \beta \cdot T + \gamma \cdot T \ln T, \quad (23)$$

kde α , β , γ jsou konstanty specifické pro danou interakci. Hodnoty interakčních parametrů L_{IZ} (sloužící k vyjádření členů pro popis dodatkové Gibbsovy energie G_E) a mřížkové stability G_I se obecně nazývají termodynamické parametry popisu fáze [3, 5].

Magnetický příspěvek

Magnetický příspěvek je třeba do vztahu (20) zahrnout, pokud fáze vykazuje magnetické vlastnosti. Příspěvek magnetických vlastností fáze totiž výrazně ovlivňuje Gibbsovu energii feromagnetických fází a je dán vztahem:

$$G_{mg} = RT \cdot \ln(\beta + 1) \cdot f(\tau), \quad (24)$$

kde β je průměrný atomární magnetický moment, $f(\tau)$ je funkce závislá na Curieho teplotě, skutečné teplotě a na charakteristickém magnetickém příspěvku fáze [3, 5].

Podmřížkový model fáze

Pro termodynamický popis fází obsahujících větší množství složek se často používá tzv. podmřížkový model fáze. Je založen na představě, že v krystalové struktuře fáze se vyskytují složky v několika typech poloh, které nejsou krystalograficky ekvivalentní. Soubor ekvivalentních poloh jednoho typu tvoří tzv. podmřížku. Z tohoto pohledu lze na skutečnou krystalografickou mřížku pohlížet jako na superpozici několika podmřížek, neboť není nutná přímá geometrická vazba na určitou mřížku ve smyslu krystalografických úhlů a vzdáleností. Vzhledem k odlišnostem v elektronové struktuře složek, různé velikosti atomů složek a rozdílné vzájemné interakce dochází k obsazování podmřížek složkami zjednodušeně takovým způsobem, že složky často preferují jen určitý typ podmřížky [5].

Obsah složek včetně neobsazených pozic (vakancí) v podmřížce lze vyjádřit molárním zlomkem, který se nazývá molární podmřížkový podíl y_i^k nebo též mřížkový podíl:

$$y_i^k = \frac{n_i^k}{\sum_{i=1}^s n_i^k}, \quad (25)$$

kde n_i^k je počet molů složky i (nebo vakancí) v podmřížce k . Pro molární podmřížkový podíl y_i^k dále platí [5]:

$$\sum_{i=1}^s y_i^k = 1. \quad (26)$$

Fázový diagram

Nalezením minima Gibbsovy energie se získá řešení fázové rovnováhy pro konkrétní chemické složení a termodynamické podmínky. Jeho nedílnou součástí je rovnovážné chemické složení koexistujících fází v termodynamické rovnováze za konstantní teploty a tlaku. Opakovaným řešením fázové rovnováhy pro jiné teploty, tlaky a celkové složení soustavy, tedy pro $s+1$ proměnných, získáme sady hodnot. Grafickým vyjádřením tohoto souboru hodnot je tzv. obecný fázový diagram. Ten je $s+1$ dimenzionálním objektem s fázovými hranicemi a fázovými poli. Pro přehlednost jsou však používány jen 2D řezy tímto „obecným fázovým diagramem“. Ty vzniknou zavedením $s-1$ konstantních podmínek a nejčastěji se volí konstantní tlak a obsah vybraných složek. Vzniklý 2D řez je pro představu názornější a k jeho označení se také používá názvu „fázový diagram“ [5].

V reálných soustavách někdy nemusí dojít k nukleaci některé termodynamicky stabilní fáze, třebaže by její přítomnost vedla ke snížení celkové Gibbsovy energie soustavy. Příčinnou obvykle bývá nesplnění kinetických podmínek pro vznik nové fáze. Může dojít k zablokování difúze substitučních složek, např. při nízkých teplotách, kdy dochází k bezdifúzním transformacím, nebo zamezení nukleace jinak stabilní fáze, např. vysokou energetickou bariérou při vzniku nového fázového rozhraní. V těchto případech se ve fázovém diagramu setkáváme s hranicemi fázových polí, které nemají původ v rovnovážném stavu soustavy. Potom se výsledný fázový diagram označuje jako metastabilní [5].

3.6.3 Metoda CALPHAD

Jedna z metod navržených pro řešení fázové rovnováhy vícesložkových soustav, využívající integrální podmínku fázové rovnováhy a některého obecně přijímaného

termodynamického modelu pro popis fáze soustavy se je metoda CALPHAD (dříve CALculation of PHase Diagrams [3, 4], dnes nově také Computer Coupling of Phase Diagrams) [3, 5].

Kořeny této metody sahají až k počátkům 20. století, kdy van Laar poprvé použil koncept Gibbsovy energie pro výpočet fázové rovnováhy [3]. Rozvoj této metody však přišel až s rozvojem výpočetní techniky v 80. letech, kdy byl CALPHAD akceptován jako jeden z nástrojů pro modelování v materiálových vědách. V současné době jde o uznávanou metodu používanou při počítačových simulacích, jež je implementována v komerčních programech jako jsou ALLOYDATA, MTDATA, GIBBS 5.0, Thermodata a Thermo-Calc [3, 4, 5].

Významnou výhodou metody CALPHAD je, že na základě omezené experimentálně naměřené množiny termodynamických dat umožňuje výpočtem snadno získat informace, kterých lze použít k sestavení fázových diagramů, diagramů průběhu chemických potenciálů, Pourbaixových diagramů, průběhů plochy likvidu, průběhů změn chemického složení jednotlivých fází v průběhu transformací apod. [3, 5].

Gibbsova energie je zde vyjádřena jako funkce teploty, chemického složení a někdy také tlaku. Pro určení rovnovážných stavů využívá algoritmy, které numericky hledají minimum hodnoty Gibbsovy energie tak, že pro zadané podmínky mění kombinaci fází a jejich složení [3, 5].

Modely pro výpočet Gibbsovy energie obsažené v metodě CALPHAD používají databáze termodynamických parametrů, které jsou ověřeny na základě dostupných termodynamických měření. K získání hodnot experimentálně nedostupných termodynamických parametrů se používá tzv. assessment (sesouhlasení), který je založen na optimalizaci termodynamických parametrů s použitím příslušných experimentálně naměřených hodnot [3, 5].

Výhodou použití Gibbsovy energie pro popis soustavy je, že není nutná znalost rovnovážných koeficientů všech reakcí a změn, které mohou při fázových transformacích probíhat. Metoda CALPHAD proto hledá fázovou rovnováhu pouze s ohledem na Gibbsovu energii jednotlivých fází a rovnováhy tak dosahuje minimalizací Gibbsovy energie celé soustavy. Tento přístup tedy nemusí zohledňovat, zda ke snížení Gibbsovy energie soustavy došlo vlivem změny poměru molárního množství v soustavě již existujících fází a jejich složení, a nebo jestli stabilizujícím procesem byl vznik či zánik fáze chemickou reakcí. Díky tomu dojde k výraznému snížení počtu neznámých a nutných parametrů v celém výpočtu [3, 5].

Přestože je tato koncepce poměrně jednoduchá, je výpočet fázové rovnováhy multikomponentní multifázové soustavy komplexním procesem vyžadujícím komplikovaný program. Ten představuje z obecného hlediska řešení problému minimalizace funkce s mnoha proměnnými, podmíněné zákony zachování hmotnosti, náboje a stechiometrie fází [3, 5].

V současnosti nejvíce používanou variantou metody CALPHAD je užití podmřížkového modelu, s uvažováním magnetického příspěvku ke Gibbsově energii. Tato kombinace má rozsáhlé použití pro široké spektrum fází s proměnným složením a silně neideálním chováním. Nejvýznamnější vlastností této metody je, že umožňuje interpolaci a extrapolaci fázových a termodynamických dat. Lze také výpočtem predikovat chování složitých soustav na základě znalostí získaných z podsoustav, jejichž všechny složky jsou přítomny i v predikované soustavě. Tak je možné úspěšně vypočítat, extrapolovat, interpolovat či predikovat široké spektrum soustav na základě experimentální znalosti fázových a termodynamických dat omezeného počtu soustav nižšího řádu [3, 5].

Zpětně je možno predikci ověřit experimentem, který může mít však jen omezený rozsah a je možno jej provést pro zajímavé nebo sporné oblasti koncentračního oboru soustavy [3, 5].

3.6.4 Program Thermo-Calc

Programový systém Thermo-Calc je založen na metodě CALPHAD. Je tvořen podprogramy tzv. moduly a aplikačními databázemi, které obsahují parametry pro výpočet termodynamických dat. Výpočtový program umožňuje práci s rovnovahami, fázovými diagramy nebo s diagramy různých termodynamických charakteristik až pro dvacet prvků a dvě stě fází v soustavě. Kvalita výpočtů přímo závisí na kvalitě a experimentální ověřenosti použitých databází termodynamických parametrů [3, 5].

Databáze obsahují termodynamické parametry složek a fází soustav, které byly získány pomocí metody CALPHAD z experimentálně naměřených hodnot termodynamických veličin nebo experimentálních fázových dat. Databáze jsou zpracovány v podobě strukturovaných textových souborů, což usnadňuje orientaci v databázi. Všeobecnou snahou je sjednotit experimentální výsledky od různých autorů v databáze pro jednotlivé aplikace a jejich modifikace v obecně platné databáze. Tato iniciativa je vedena skupinou SGTE (Scientific Group Thermochemical Data Europe) [3, 5].

Databáze tedy obsahují pro definované fáze semiempirické koeficienty, které umožňují vypočítat pro každou fázi Gibbsovu energii v závislosti na teplotě, tlaku a chemickém složení fáze. Gibbsova energie tedy slouží jako základní termodynamická funkce pro výpočet dalších termodynamických charakteristik soustavy a jejích složek. Data pokrývají obvykle teplotní rozsah od 298,15 K do 2000 K, za běžný tlak je pokládána hodnota 101,325 kPa [3, 5].

Při definování úlohy je nutno zadat vnější podmínky: teplotu, tlak a chemické složení soustavy. Vlastní výpočet je možno provádět v prostoru vymezeném intervaly dvou veličin, např. teploty a obsahu jedné složky, pak bude výsledkem řez fázovým diagramem. Je také možno sledovat jednu termodynamickou veličinu v závislosti na jiném parametru, např. Gibbsovu energii fáze v závislosti na teplotě nebo obsahu složky v soustavě.

Výsledek výpočtu rovnováhy je zásadně ovlivněn tím, jaké fáze jsou v zadání povoleny. Program vždy najde minimum Gibbsovy energie soustavy s použitím povolených fází. Nejsou-li povoleny vhodné fáze, odpovídá výsledek metastabilní rovnováze, nebo se výpočet komplikuje, v některých případech dochází k předčasnému ukončení výpočtu bez nalezení řešení.

Pro optimalizaci a určení koeficientů termodynamických parametrů tzv. assessment používá Thermo-Calc modul PARROT. Tento modul umožňuje získat hodnoty termodynamických parametrů pro databáze metodou optimalizace sesouhlasení experimentálních a vypočtených dat s použitím metody nejmenších čtverců [3, 5].

3.7 DIFÚZE V MULTIKOMPONENTNÍCH SOUSTAVÁCH

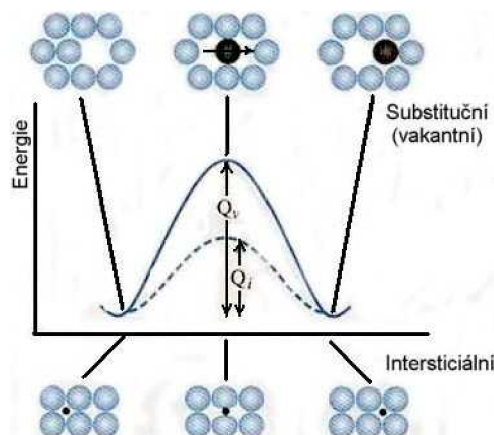
Difúze je mechanismus přenosu hmoty, při kterém dochází k pohybu částic (atomů, iontů, molekul, ale i vakancí) vzhledem k sousedním částicím. K difúzi dochází v látkách v každém skupenství, v tuhé fázi je to však jediný způsob přenosu hmoty. Protože většina pevných látek je ve formě krystalické, dochází k přenosu hmoty krystalovou mřížkou. Podstatou difúze je tepelný pohyb částic hmoty, a proto je intenzita difúze výrazně závislá na teplotě [14, 15, 17, 30].

Mechanismy difúze v tuhé fázi lze rozdělit na:

- intersticiální;
- vakantní.

Při difúzi atomů substitučních prvků v kovových materiálech se uplatňuje objemová difúze, která upřednostňuje vakantní mechanismus. Difúzi intersticiálních atomů (např. C, N) lze v podstatě považovat analogicky za vakantní mechanismus v mřížce intersticiálních poloh

tvořenou převážně volnými polohami, tedy intersticiálními vakancemi. Difúzní pohyblivost intersticiálních prvků je o několik řádů vyšší než u prvků substitučních (Fe, Cr, Mo, W, V). Platí, že aktivační energie substitučního mechanismu je vyšší než u mechanismu intersticiálního, viz obr. 3.12. Je tomu tak proto, neboť je potřeba u substitučního mechanismu navíc uvažovat i energii pro vytvoření a migraci vakancí [30].



Obr. 3.12 Aktivační energie substitučního a intersticiálního mechanismu difúze [31].

K problematice difúze lze přistupovat ze dvou různých pohledů:

- fenomenologický – vycházející z obecných zákonů přenosových jevů, které popisují kinetiku, aniž by se předpokládal nějaký vnitřní mechanismus;
- fyzikální – vycházející z podrobných představ o pohybu částic hmoty, zabývající se neuspořádaným pohybem částic [14, 15, 17, 30].

3.7.1 Difúzí řízené děje

Difúze je obvykle základním omezujícím faktorem pro průběh fázových transformací v pevné fázi. Obecně se pro popis difúze užívá Fickových zákonů. Tyto zákony popisují velikost toku sledovaných atomů a velikost změny jejich koncentrace v čase. První Fickův zákon má tvar:

$$\mathbf{J}_i = -D_i \cdot \text{grad } c_i, \quad (27)$$

kde vektor \mathbf{J}_i je tok atomů i jednotkovou plochou, kolmou ke směru gradientu koncentrace c_i atomů prvku i , D_i je difúzní koeficient atomů prvku i obecně závislý na složení soustavy a teplotě. Pokud je to možné, zjednodušuje se tento obecně prostorový přístup na jednorozměrný případ difúze. Je-li z směr, ve kterém difúzní tok J_i vyšetřujeme, pak se za hnací sílu difúze považuje průmět gradientu koncentrace atomů prvku i do směru osy z [14, 15, 17, 30].

V dalším textu se popis difúze omezuje na jednorozměrný případ vyjádřený vztahem:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dz}. \quad (28)$$

Kombinací prvního Fickova zákona s rovnicí kontinuity dostáváme druhý Fickův zákon:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_i \frac{\partial c_i}{\partial z} \right], \quad (29)$$

kde $\frac{\partial c_i}{\partial t}$ je rychlost změny koncentrace sledovaných atomů v čase. Popis difúzních rovnic gradientem koncentrace $\frac{\partial c_i}{\partial z}$ platí jen pro ideální chování tuhých roztoků. Ve skutečnosti je hnací silou difúze gradient chemického potenciálu $\frac{\partial \mu_i}{\partial z}$. Chemický potenciál je definován jako parciální molární volná entalpie, resp. Gibbsova energie, viz. vztah (14 a 30). Rovnovážný stav je charakteristický nejnižší Gibbsovou energií a tedy i nejnižším chemickým potenciálem složek [13, 14, 16, 29, 30]:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{\text{celk}}} , \quad (30)$$

Tok atomů pak probíhá ve směru gradientu chemického potenciálu. Tato skutečnost vysvětluje nejen pozorování toku atomů příměsi z místa s vyšší koncentrací do místa s nižší koncentrací, ale i obrácenou difúzi, tzv. up-hill difúzi, kdy naopak dochází k přesunu atomů do míst s jejich vyšší koncentrací [14, 15, 17, 30].

Většina soustav obsahuje víc než dvě složky a je tedy vícesložková neboli multikomponentní. V takových případech nezávisí difúzní koeficient D_i pouze na koncentraci sledovaného prvku i , ale také na koncentraci všech ostatních složek a na jejich koncentračních gradientech. První Fickův zákon je v uvedeném tvaru nevhodný pro výpočet difúze v multikomponentních soustavách. [5, 15].

Pomocí Onsagerových vztahů lze provést zobecnění prvního Fickova zákona pro multikomponentní soustavy. Z nich vyplývá, že každý termodynamický tok je lineárně závislý na každé termodynamické síle, resp. každém gradientu chemického potenciálu. Pro soustavu s konstantní teplotou, tlakem a polem lze první Fickův zákon pro soustavu s celkem s složkami psát ve tvaru:

$$J_i = - \sum_{k=1}^s L'_{ik} \frac{\partial \mu_k}{\partial z} , \quad (31)$$

kde L'_{ik} je fenomenologická obdoba difúzních koeficientů jednotlivých složek, μ_k jsou chemické potenciály všech složek soustavy a mohou být považovány za funkce složení, tedy $\mu_k = f(c_1, c_2, \dots, c_s)$ [14, 27].

S použitím řetězového pravidla lze psát [5]:

$$J_i = - \sum_{k=1}^s L'_{ik} \sum_{j=1}^s \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial z} , \quad (32)$$

$$J_i = - \sum_{j=1}^s D_{ij} \frac{\partial c_j}{\partial z} , \quad (33)$$

$$D_{ij} = \sum_{k=1}^s L'_{ik} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} . \quad (34)$$

Z toho je patrné, že difúzní koeficienty D_{ij} jednotlivých složek je možno rozdělit na dvě oddělené části, tj. část termodynamickou $\sum_{k=1}^s \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j}$ tzv. termodynamický faktor a část kinetickou $\sum_{k=1}^s L'_{ik}$ tzv. kinetický faktor [5].

Pro praktické výpočty je možno omezit počet uvažovaných koncentračních gradientů o jeden na hodnotu $s-1$, protože jsou mezi sebou vázány rovnicí kontinuity:

$$\sum_{i=1}^s \bar{J}_i = 0. \quad (35)$$

Uvažujeme-li difúzi v soustavě s konstantním objemem, kde všechny substituční přísady mají totožné parciální molární objemy a intersticiální přísady se na celkovém objemu nepodílí, můžeme psát je-li j substituční přísadou a m závislou složkou:

$$D_{ij}^m = D_{ij} - D_{im}, \quad (36)$$

nebo je-li j intersticiální přísadou a m závislou složkou:

$$D_{ij}^m = D_{ij}, \quad (37)$$

kde D_{ij}^m je interdifúzní koeficient složky i za gradientu složky j v soustavě; obecně se za m volí ta složka, která tvoří většinu matrice materiálu, v případě oceli je jí železo. Nakonec lze první Fickův zákon pro multikomponentní soustavy o s složkách psát [5]:

$$J_i = -\sum_{j=1}^{s-1} D_{ij}^m \frac{\partial c_j}{\partial z}. \quad (38)$$

Tento vztah v kombinaci s rovnicí kontinuity poskytuje systém parciálních diferenciálních rovnic, které umožňují praktické výpočty pro multikomponentní soustavy. Protože interdifúzní koeficienty D_{ij}^m nejsou obecně konstantní vzhledem k teplotě i prostoru, provádí se tyto výpočty numerickými metodami [5].

Pro popis difúze ve vícesložkových soustavách je nutná znalost velkého počtu difúzních koeficientů, včetně jejich závislosti na vnějších podmínkách a vzájemných vztahů mezi nimi. Z hlediska přehlednosti je proto výhodnější užití tzv. atomárních mobilit, které jsou funkcí teploty, tlaku a chemického složení. Tím dojde ke zmenšení počtu nutných parametrů a uchovávané parametry jsou navíc na sobě nezávislé [5].

Výpočtové metody simulace fázového složení a transformací v materiálech využívají znalosti difúzních charakteristik popsaných mobilitami složek. Metodu CALPHAD je možné použít nejen k výpočtu rovnovážného stavu celé soustavy ale i k výpočtu lokální rovnováhy v heterogenních soustavách. Výsledků řešení lokální rovnováhy lze použít k získání lokálních gradientů chemického potenciálu. Takto lze simulovat děje čistě difúzní, ale i děje difúzí řízené, jako např. homogenizace materiálů, karbidické reakce v heterogenním svarovém spoji apod. [5].

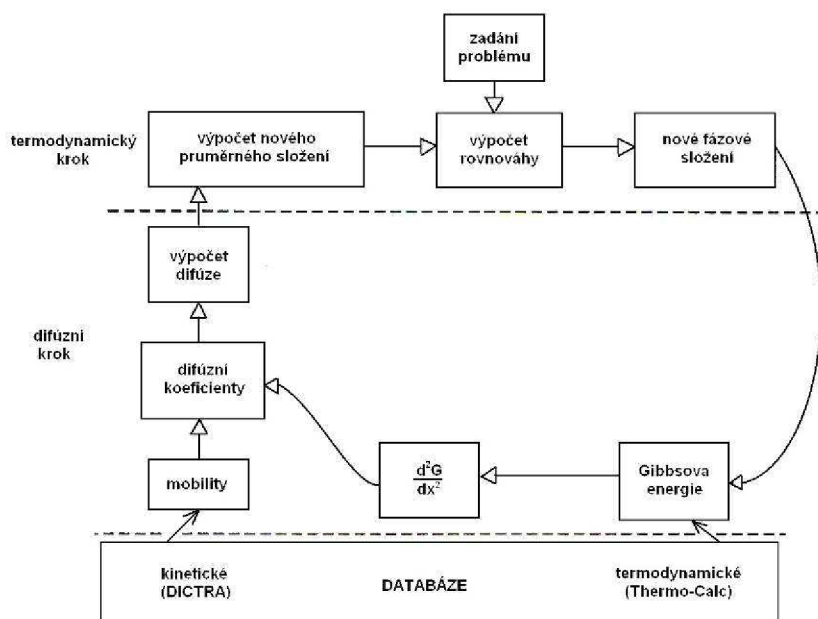
Tohoto přístupu je využito i u simulačního programu DICTRA [3, 4].

3.7.2 DICTRA

Program DICTRA (Diffusion Controlled TRAnsformation) je nadstavbou k programovému systému Thermo-Calc. Je navržen pro řešení difúzních rovnic s použitím mobility složek za předpokladu lokální podmínky rovnováhy a objemové difúze [3, 4, 5].

Skládá se z modulů umožňujících načtení kinetických a termodynamických parametrů, definování difúzního problému, realizaci vlastního výpočtu a grafický výstup. Pro výpočet fázových dat obsahuje jako svou součást Thermo-Calc spolu s příslušnými databázemi termodynamických parametrů. Dále používá také databáze systému Thermo-Calc k výpočtu gradientu chemických potenciálů. Jeho přesnost je podobně jako u systému Thermo-Calc závislá na kvalitě databází. Kromě termodynamických koeficientů pro výpočet rovnováh jsou to navíc kinetické databáze pro výpočet mobilit difundujících složek. Kinetické parametry difundujících složek pro databáze lze získat jako již ověřené hodnoty z literatury, nebo optimalizací (assessmentem) dat získaných experimentálně [3, 4, 5].

Při definování problému je třeba definovat výchozí stav soustavy, globální podmínky (teplota, tlak) a okrajové podmínky problému. Struktura vstupních dat je na počátku stejná jako pro programový systém Thermo-Calc a dále pak rozšířená o informace o průběhu chemického složení v objemu simulovaného materiálu a rozměrech sledované oblasti. Problém se řeší numericky, metodou jednorozměrné (1D) sítě, a proto musí být v zadání specifikováno, na kolik buněk je sledovaná oblast rozdělena a konečný čas simulovaného procesu. Pomocí okrajových podmínek je možno simulovat otevřenou nebo uzavřenou soustavu, reakci povrchu sledovaného materiálu s okolím apod. [3, 4, 5].



Obr. 3.13 Obecné schéma výpočtů v programu DICTRA [29].

Obecný postup výpočtu pomocí programu DICTRA je naznačen na obr. 3.13. Z počátečního zadání se programovým systémem Thermo-Calc vypočítá rovnováha soustavy, určí se stabilní fáze, Gibbsova energie jednotlivých složek v každé fázi a buňce soustavy a zjistí se gradienty chemických potenciálů všech složek přes hranice sousedících buněk. Následně se vypočte mobilita jednotlivých složek v každé buňce numerické sítě. Další krok představuje určení difúzních koeficientů a vyřešení difúze všech složek přes hranice sousedících buněk s použitím časového kroku určeného uživatelem, nebo řízeného programem. Z řešení difúzního kroku vyplyne nové složení v jednotlivých buňkách sítě, pro které je opět nutno určit Gibbsovy energie složek, nové rovnováhy atd., tím se opakuje první

krok a celý cyklus pokračuje buď do úplného vyrovnání chemických potenciálů, a nebo do zadaného časového okamžiku [3, 4, 5].

Po celou dobu výpočtu udržuje program podmínku lokální rovnováhy. Na buňky sítě ve sledované oblasti je v termodynamickém kroku výpočtu nahlíženo jako na izolované soustavy, ve kterých existuje rovnovážný stav. V případě existence mezifázové hranice se udržuje na této hranici rovnost chemických potenciálů z obou stran [3, 4, 5].

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL

4.1.1 Charakteristika použitých ocelí

Za experimentální materiály byly zvoleny žárovevné konstrukční oceli standardně používané v energetickém průmyslu, oceli 15 128 a 15 313. Obě oceli byly dodány ve stavu, normalizačně žíhaném a popuštěném (stav .5).

Ocel 15 128

Ocel je v materiálové normě ČSN 41 5128 označovaná jako žárovevná Cr-Mo-V s chemickým složením dle tab. 4.1. Vyznačuje se zvláštními vlastnostmi, pro práci za vyšších teplot, žárovevná pro namáhání při zvýšených teplotách v oblasti meze kluzu i meze tečení. Použití pro součásti energetických a chemických zařízení, pracující při teplotách do 580°C. Je ekvivalentem oceli 11CrMo9-10 dle normy EN 43, oceli P33 dle normy ISO 2604-75 nebo oceli P24 dle normy ASTM A405-76.

Tab. 4.1 Směrné chemické složení oceli 15 128.

Směrné chemické složení v [hm.%]	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	Al	P	S
	0,10	0,45	0,15	0,50	0,40	0,22	max.	max.	max.
	0,18	0,70	0,40	0,75	0,60	0,35	0,025	0,040	0,040

Ocel 15 313

Ocel je v materiálové normě ČSN 41 5313 označovaná jako žárovevná nízkolegovaná s chemickým složením dle tab. 4.2. Vyznačuje se zvláštními vlastnostmi, pro práci za vyšších teplot, žárovevná pro namáhání při zvýšených teplotách v oblasti meze kluzu i meze tečení. Má zvýšenou odolnost proti negativnímu působení vodíku. Vhodná pro použití na tlakové součásti energetických a chemických zařízení, pracujících při teplotách 540°C. Je ekvivalentem oceli 10CrMo9-10 dle normy EN 10028/2-92, oceli P34 dle normy ISO 2604-75 a oceli P22 dle normy ASTM A335-75.

Tab. 4.2 Směrné chemické složení oceli 15 313.

Směrné chemické složení v [hm.%]	C	Mn	Si	Cr	Mo	P	S
	0,08	0,40	0,15	2,00	0,90	max.	max.
	0,15	0,80	0,40	2,50	1,00	0,035	0,035

U ocelí použitých v experimentu bylo na zařízení Spectrumat GDS 750 zjištěno konkrétní chemické složení uvedené v tab. 4.3. Protokoly o měření chemického složení jsou vloženy v příloze č.1.

Tab. 4.3 Chemické složení ocelí použitých pro experiment.

Ocel	Chemické složení v [hm.%]	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Al	Sn
15 128		0,11	0,58	0,25	0,008	0,001	0,55	0,09	0,51	0,31	0,08	0,015	0,01
15 313		0,10	0,64	0,29	0,010	0,005	2,33	0,17	0,92	0,01	0,15	0,026	0,01

4.1.2 Příprava vzorků

Z masivních kusů obou ocelí byly vyrobeny dvě sady válcovitých vzorků po deseti kusech ve tvaru „tablet“ o průměru 10 mm a výšce 5 mm. Pro experiment bylo vybráno osm kusů od každé oceli. Pro získání spojů dvou vzorků z různých materiálů s co nejtenčím pásmem ztavení a s co největší spojenou plochou bylo nutno připravit vzorky s kvalitním povrchem. Proto byly vzorky nejprve zalisovány do pryskyřice v metalografickém lisu Primopres. Dále byly broušeny za mokra na brusných papírech na přístroji Discotom. Dokončeny byly leštěním na stejném přístroji pomocí sady kotoučů, potažených speciální tkaninou, na něž byla nanášena vrstva diamantové pasty různé zrnitosti (7, 3 a 0,7 μm), a smáčena lihem. Takto upravené vzorky byly vyjmuty z lisovací hmoty. Pro odstranění případných zbytků pevných částic z povrchu „tablet“ bylo použito ultrazvukové čističky s pracovní kapalinou lihem. Vzorky byly spojeny difúzním svarem na zařízení vyvinutým na ÚFM AV ČR v Brně. Vzorky byly v zařízení přitlačeny konstantní silou leštěnými plochami k sobě a zahřáty průchodem elektrického proudu na teploty okolo 1100°C na dobu několika sekund. Vzniklé heterogenní svarové spoje byly dále jednotlivě zataveny do ampulí z křemenného skla a evakuovány na zařízení v laboratořích na FCH VUT v Brně. Takto upravené difúzní články byly uloženy do pece a žháný podle předem stanovených podmínek uvedených v tab. 4.4. Po ukončení žhání byly vzorky vyjmuty z pece a prudce ochlazeny ve vodě. Také bylo vyrobeno několik náhradních vzorků v různých stádiích vyhotovení pro případné kontrolní nebo navazující zkoušky.

Tab. 4.4 Teploty a doby žhání vzorků použitých v experimentu.

Vzorek č.	Spoj typu	Podmínky žhání	Poznámka
6	II. / III.	900°C / 16h	II. označuje ocel 15 313 III. označuje ocel 15 128
7	II. / III.	625°C / 160h	
8	II. / III.	575°C / 320h	
9	II. / III.	500°C / 1000h	

4.2 METODICKÁ ČÁST EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE

4.2.1 Experimentální metody

Metalografie

Svarové spoje ocelí 15 128 a 15 313 byly rozřezány kolmo k rovině svarového spoje na diamantové řezačce Leco VC-50. Jedna z polovin každého spoje byla zalisována do pryskyřice na metalografickém lise Leco PR-4X. Metalografické výbrusy byly připraveny broušením vzorků za mokra na poloautomatickém přístroji Struers Abramin. Broušení se provedlo na kotouči, na němž se postupně střídaly brusné papíry různých zrnitostí. Vzorky byly vyleštěny na stejném přístroji pomocí sady kotoučů potažených speciálním plátnem za pomoci diamantové pasty různé zrnitosti a líhu jako smáčedla.

Měření mikrotvrdomosti

Pro kvalitativní hodnocení změn v mikrostruktuře ocelí a jejich svarových spojů bylo provedeno měření mikrotvrdomosti. Pro měření mikrotvrdomosti byla zvolena metoda podle Vickerse a prováděna na poloautomatickém přístroji Leco LM 247 AT. Na vyleštěném

nenaleptaném povrchu bylo provedeno několik zkušebních vtisků pro nastavení optimální zátěžné síly. Bylo zvoleno zatížení 0,05 kg, jež odpovídá zátěžné síle 0,4904 N. Měření probíhalo v oblasti svarového spoje kolmo na svarové rozhraní a to do vzdálenosti 2 mm na obě strany. Ve vzdálenosti 0,5 mm od rozhraní bylo zvoleno 50 vtisků v trojřadě s krokem 40 μm , a dále od 0,5 mm do 2 mm 30 vtisků v trojřadě s krokem mezi jednotlivými vtisky 150 μm , vzdálenost řad byla vždy 40 μm . Pro každý vzorek bylo provedeno jedno měření.

Světelná mikroskopie

Pro vyvolání mikrostruktur na vyleštěných vzorcích bylo použito leptadla Nital o koncentraci 2 %. Struktury byly pozorovány na metalografickém mikroskopu Olympus GX51. Fotografie struktur byly získány pomocí kamery připojené k mikroskopu a PC. Pozorování bylo prováděno ve třech oblastech a to: ve svarovém spoji a v základních materiálech ve vzdálenosti 2/3 šířky vzorku každé oceli směrem od svaru. Byla použita zvětšení: 50x, 100x, 200x a 500x.

Rastrovací elektronová mikroskopie (REM)

Vzorky byly po světelné mikroskopii znovu vyleštěny a naleptány. Poté vloženy do vakuové komory pro nanesení tenké vrstvy uhlíku na zvodivění vzorku. Pozorování a hodnocení mikrostruktury bylo provedeno na REM Philips XL30 operátorem Ing. Drahomírou Janovou. Byly analyzovány zejména oblasti rozhraní svaru a ovlivněných oblastí a také základní struktury. Byla použita zvětšení: 500, 1500 a 3000, vše v módu sekundárních elektronů (SE).

Pro vzorek č.8 (575°C/320h) byla provedena analýza profilu uhlíku přes rozhraní spoje metodou VDS (analyzátor Microspec WDX 400). Nejprve byla vybrána vhodná oblast pro analýzu a vymezena pomocí vtisků na mikrotvrdoměru. Dále byl vzorek opětovně vyleštěn a následně citlivě vyjmut ze zalisovací hmoty. Nakonec byla provedena analýza do vzdálenosti 1 mm od rozhraní na obě strany. Výsledkem této analýzy byl soubor hodnot koncentrace uhlíku v závislosti na vzdálenosti od rozhraní spoje.

4.2.2 Software a databáze

K simulacím fázových diagramů a aktivit prvků byl použit software Thermo-Calc verze Q s termodynamickými databázemi ALLO2. Difúzní a fázové profily prvků byly simulovány pomocí programu DICTRA v.23 s kinetickou databází DIF2.

Skutečné chemické složení ocelí uvedené v tab. 3.3 bylo ve výpočtech aproximováno zjednodušenými soustavami Fe-C-Cr-Mo-V-Mn-Ni-Si. U simulace byly vynechány doprovodné prvky jako S a P, které nejsou v databázích zahrnuty [3, 4].

Data získaná počítačovou simulací umožnila vytvoření základní představy o charakteru fázového složení použitých ocelí a eventuálních změn ve struktuře svaru v průběhu tepelné expozice. Získané informace byly poté ověřovány také experimentálně. Výsledky získané jednak simulací a jednak experimentem byly navzájem srovnány a doplněny o data publikovaná v literatuře.

Tab. 4.5 Zkratky fází používaných při výpočtech v programech Thermo-Calc a DICTRA a zkratky používané pro popis grafů.

Fáze	Austenit	Ferit	M ₃ C	M ₆ C	M ₇ C ₃	M ₂₃ C ₆	MC	Lavesova f.	M ₂ C
Zkratka	FCC	BCC	M3C	M6C	M7C3	M23C6	MC	LAVES	M2C
Databáze	FCC_A1	BCC_A2	M3C	M6C	M7C3	M23C6	FCC_MX	LAVES	HCP_A3

Programový systém Thermo-Calc

Provádění výpočtů v programu Thermo-Calc může probíhat dvěma způsoby. První je interaktivně postupným zadáváním příkazů, nebo pomocí souboru příkazů - tzv. makra. V praxi se používá kombinace obou způsobů, tj. na začátku spuštěním makra a poté interaktivní úpravou výsledků.

Makro pro výpočet rovnovážného fázového diagramu se skládá ze sady příkazů. Nejprve je třeba vybrat databázi termodynamických dat, zadat chemické prvky přítomné v soustavě a povolit vybrané fáze. Pro výpočet je zapotřebí zadat obsahy jednotlivých prvků a vnější podmínky teploty a tlaku. Je třeba zadat proměnné, které budou v průběhu výpočtu měněny, aby mohly být vyneseny na osy výsledného diagramu. Vznikne tak prostor, ve kterém bude výpočet probíhat, např. pro běžně používaný fázový diagram to mohou být teplota a koncentrace jedné složky systému (např. uhlíku). Interval, ve kterém budou tyto proměnné měněny, startovní body a velikost kroku výpočtu, jsou zásadní pro jeho správnost. Vypočítané výsledky se obvykle vykreslují v grafech, jejichž rozsahy a velikost lze pohodlně měnit v rámci vypočítaných výsledků. Je možné dále vkládat popisky, měnit barvu čar apod. Grafické výstupy jsou ve formátu .emf.

Obecný postup výpočtu fázových diagramů ocelí je možný v několika krocích. Na začátku je vhodné začínat čistě s diagramem Fe – Fe₃C a s příslušnými fázemi. Poté dále rozšiřovat o hlavní legující prvky jako je Cr, Mo, V a povolit jim příslušné fáze. Některé fáze je však třeba zjednodušit v modulu G-E-S z hlediska prvků, které mohou obsahovat, protože jsou velmi obecné. Krok pro postupnou změnu daného prvku v průběhu výpočtu je třeba volit s ohledem na jeho výsledný obsah. Sledujeme vliv změny chemického složení prvků na tvar fázového diagramu a existenci fázových polí, čímž se můžeme vyvarovat zásadních chyb ve výpočtech. S doprovodnými prvky typu Mn, Ni, Si, Al je třeba zacházet zvláště opatrně, a proto se často do výpočtů nezahrnují. Máme-li k dispozici makro pro podobný fázový diagram oceli příbuzného složení, je možné přímo zadat nové chemické složení a povolit příslušné fáze.

Programová nadstavba DICTRA

Provádění výpočtů v programu DICTRA probíhá pomocí souboru příkazů - tzv. makra. Makro pro výpočet přerozdělení uhlíku v heterogenním svarovém spoji se skládá ze sady příkazů, podobně jako v programu Thermo-Calc, a výstupem je soubor hodnot. Výpočty mohou trvat řádově několik minut, hodin nebo dokonce i dní. Velikost výstupních souborů je potom zvláště u dlouhých výpočtů velká (řádově 100MB až GB). Grafický výstup se provádí v jiném modulu po ukončení výpočtů. V tomto modulu je možno si zvolit libovolný parametr jako proměnnou závislou na lineárním rozměru simulovaného materiálu. Vzniká tak mnoho možností, např. průběh termodynamické aktivity daného prvku, profil přerozdělení daného prvku, fázový profil napříč rozhraním apod.

4.3 VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ

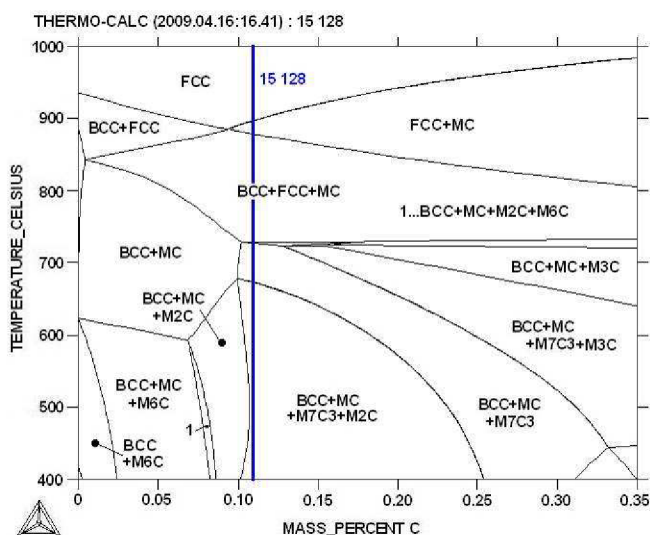
4.3.1 Základní materiály

Ocel 15 128

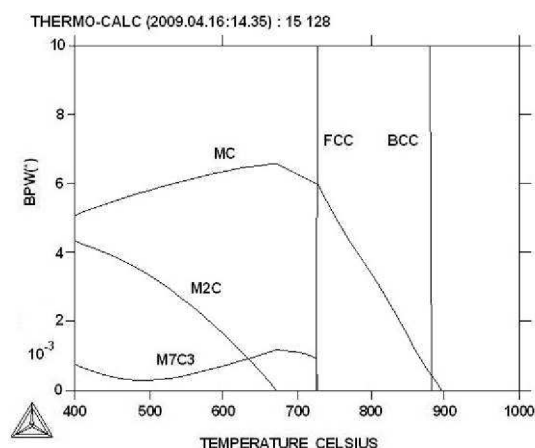
Tato ocel patří do skupiny nízkolegovaných feritických ocelí typu 0,5Cr-0,5Mo-0,25V s dostatečnou žáropevností do teplot 580°C. V programovém systému Thermo-Calc byla tato ocel simulována soustavou Fe-C-Cr-Mo-V-Mn-Ni-Si o chemickém složení, viz. tab. 4.6. Pro výpočet byla použita databáze ALLO2 a byly povoleny fáze: BCC_A2, FCC_A1, FCC_MX, HCP_A3, LAVES, LIQUID:L, M3C, M6C, M7C3, M23C6, viz. příloha tab. 10.1. Na základě těchto údajů byl vypočítán rovnovážný fázový diagram této oceli, který je obr. 4.1. Dále byl vypočítán graf hmotnostního podílu fází v závislosti na teplotě, viz. obr. 4.2. Pro příslušné experimentální teploty, viz. tab. 4.4, byly vypočítány podíly minoritních fází a jejich chemické složení, viz. tab. 4.7.

Tab. 4.6 Chemické složení simulované oceli 15 128.

Chemické složení v [hm. %]	C	Cr	Mo	V	Mn	Ni	Si
	0,11	0,55	0,51	0,31	0,58	0,09	0,25



Obr. 4.1 Rovnovážený fázový diagram oceli 15 128 aproximovaný soustavou Fe-C-Cr-Mo-V-Mn-Ni-Si.



Obr. 4.2 Hmotnostní podíl fází v oceli 15 128 vyjádřený v závislosti na teplotě.

Z diagramu na obr. 4.2 a tab. 4.7 je patrné, že při běžných provozních teplotách do 680°C by měly být ve struktuře převážně karbidy MC a dále karbidy M_7C_3 a M_2C . Od teploty 680°C do teploty 730°C by měly být ve struktuře přítomny karbidy MC a M_7C_3 . Nad teplotou 730°C až do teploty téměř 900°C by měly být stabilní jen karbidy MC. Nejméně stabilní by měly být karbidy M_2C a to jen do teploty 680°C, přičemž jejich podíl by měl s rostoucí teplotou prudce klesat. Karbidy M_7C_3 by měly být stabilní až do teploty 730°C a jejich obsah ve struktuře by se neměl výrazně měnit. Podíl karbidů MC by se měl s růstem teploty měnit jen málo. Při teplotě 680°C byl měl být jeho podíl maximální. Nad teplotou 730°C se jeho podíl prudce snižuje až na nulu při teplotě téměř 900°C. Výpočty byl dále číselně stanoven podíl minoritních fází a jejich chemické složení, obojí v atomových procentech, viz. tab. 4.7. Z tabulky je vidět, jaký by měl být celkový podíl fází ve struktuře a jaké fáze by se měli při daných teplotách ve struktuře vyskytovat. Vypočítané chemické složení jednotlivých fází bylo porovnáváno s experimentálně zjištěnými daty uvedenými v literatuře [9, 23, 24].

Tab. 4.7 Vypočítané minoritní fáze v oceli 15 128, jejich podíl a chemické složení.

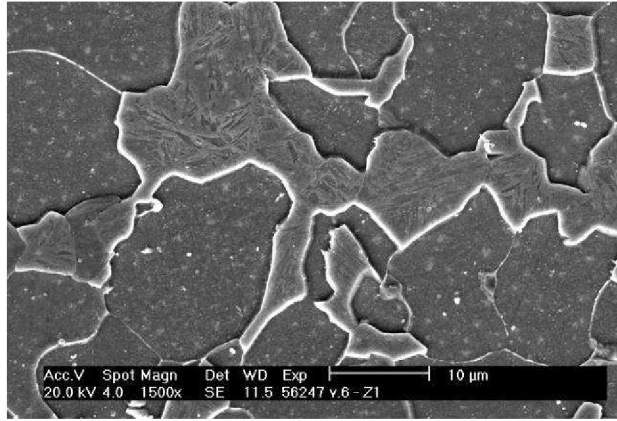
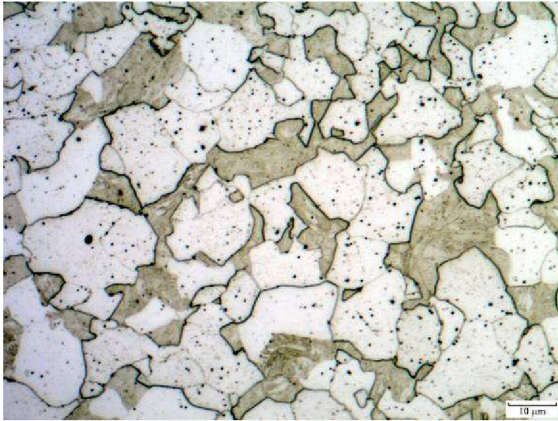
Teplota	podíl fáze v [at.%]		C	Fe	Cr	Mo	V	Mn	Ni	Si
500°C	MC	0,82	47,10	0,002	0,42	14,56	37,84	0,08	-	-
	M ₇ C ₃	0,04	30,00	12,94	46,15	0,87	0,73	9,30	0,007	-
	M ₂ C	0,33	33,33	0,38	13,10	40,28	7,32	5,59	-	-
575°C	MC	0,88	47,31	0,013	1,00	15,03	36,52	0,12	-	-
	M ₇ C ₃	0,07	30,00	21,00	37,87	1,77	0,74	8,61	0,017	-
	M ₂ C	0,21	33,33	1,20	11,81	42,53	6,10	5,03	-	-
625°C	MC	0,91	47,40	0,030	1,51	15,12	35,80	0,13	-	-
	M ₇ C ₃	0,11	30,00	26,61	32,20	2,71	0,73	7,73	0,026	-
	M ₂ C	0,11	33,33	2,05	10,18	44,51	5,63	4,30	-	-
900°C	Jen FCC									-

Před započítáním experimentů byla matrice tvořená směsí feritu a bainitu, vzhled struktury je na obr. 4.3. Matrice všech experimentálních vzorků byla po ukončení žhánání tvořena feritem a popuštěným bainitem, viz. obr. 4.5, 4.6 a 4.7, kromě vzorků s nejvyšší teplotou expozice, jejichž matrice je tvořena feritem a nepopuštěným bainitem, viz. obr. 4.4. Je tomu tak proto, neboť teplota 900°C je již nad teplotou A_{C3}, při níž dochází k austenitizaci. Při austenitizaci byly rozpuštěny karbidy typu M₂C a M₇C₃. Karbidy MC jsou podle výpočtu stabilní až do teploty 900°C a brání růstu austenitického zrna. Z mikrostruktury je patrné, že došlo jen k částečné austenitizaci, což je možno vysvětlit teplotou expozice na spodní hranici existence homogenního austenitu v rovnovážném diagramu a tím malou hnací silou pro difúzní transformaci feritické matrice na austenit. Rychlým ochlazením do vody transformoval vzniklý austenit na bainit, viz. obr. 4.4 vpravo.

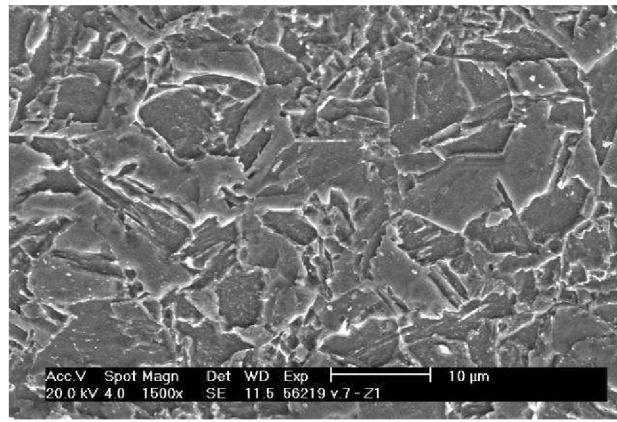
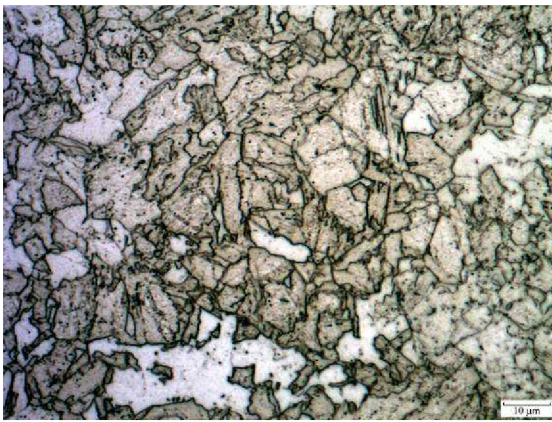
Nejvyšší podíl minoritních fází by měl být podle tab. 4.7 při teplotě 500°C. Za teploty 500°C byly pozorovány velmi jemné částice vyloučené po hranicích původních austenitických zrn a shluky jemných částic byly vyloučeny uprostřed zrn, viz obr. 4.7. Při teplotě 575°C došlo k úbytku určitého podílu částic zevnitř zrn (zmenšení shluků), jemné částice vyloučené po hranicích zrn zůstaly stabilní, viz. obr. 4.6. Při teplotě 625°C došlo již k částečné rekrytalizaci. Částice zůstaly relativně jemné, ale vzrostla jejich vzájemná vzdálenost, viz. obr. 4.5. Všechny struktury obsahují velmi jemné zrnité částice rozmístěné na celé ploše vzorku, jež nejsou téměř vidět. Je možné, že se jedná o karbidy typu M₇C₃, ale pro jejich jednoznačný důkaz je třeba provést pozorování na extrakční replice v transmisním elektronovém mikroskopu (TEM). Částice karbidů MC jsou zpravidla tak jemné, že je možné je pozorovat pouze v transmisním elektronovém mikroskopu.



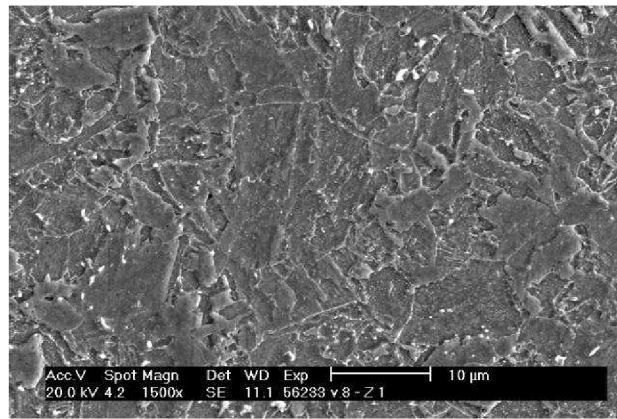
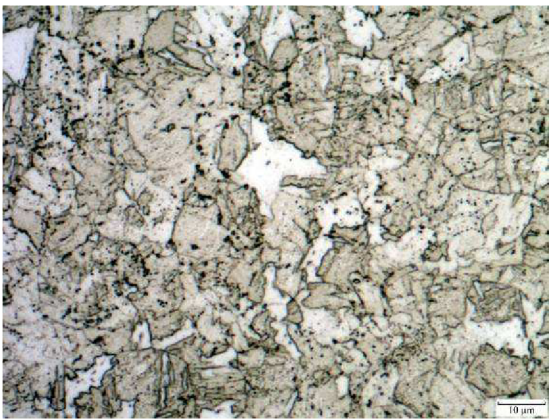
Obr. 4.3 Bainiticko-feritická struktura oceli 15 128 před započítáním experimentů, 2% Nital, měřítko vlevo 20 µm, vpravo 10 µm.



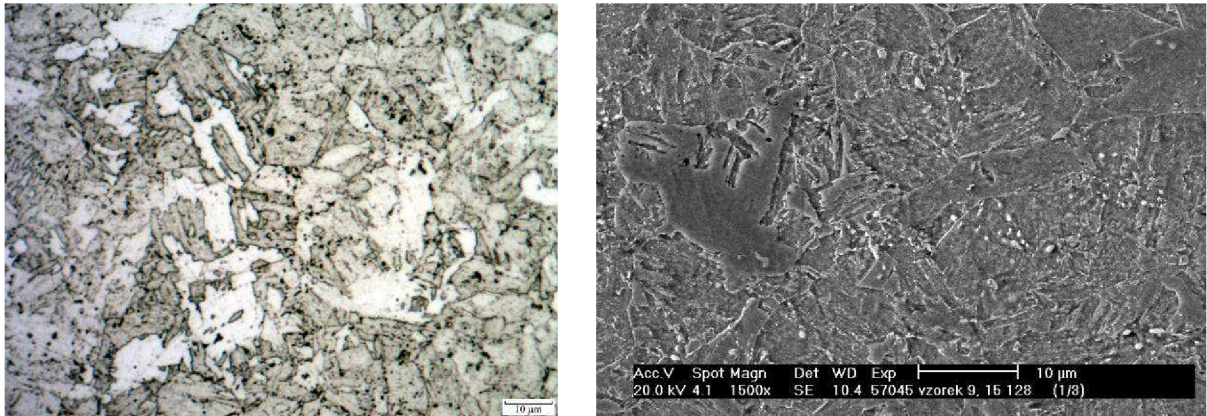
Obr. 4.4 Bainiticko-feritická struktura oceli 15 128 vzorku č.6 (900°C/16h), 2% Nital, vlevo světelná mikroskopie a vpravo REM, měřítko 10 µm.



Obr. 4.5 Bainiticko-feritická struktura oceli 15 128 vzorku č.7 (625°C/16h), 2% Nital, vlevo světelná mikroskopie, vpravo REM, měřítko 10 µm.



Obr. 4.6 Bainiticko-feritická struktura oceli 15 128 vzorku č.8 (575°C/320h), 2% Nital, vlevo světelná mikroskopie, vpravo REM, měřítko 10 µm.



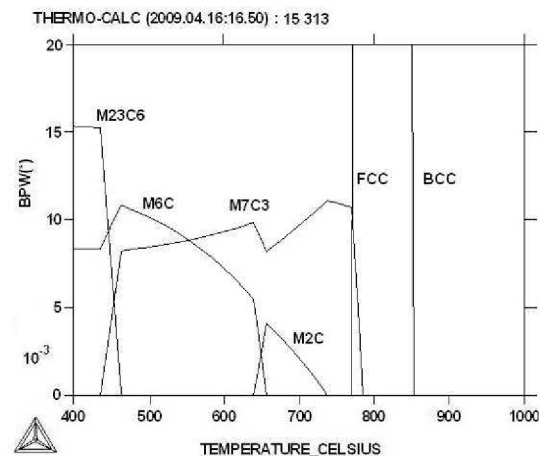
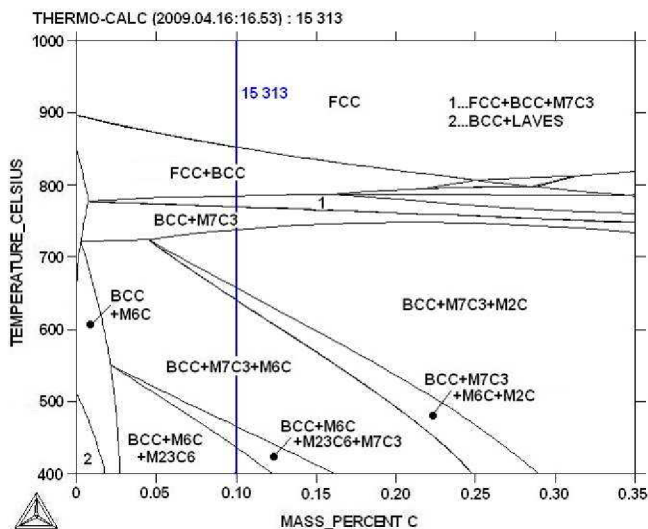
Obr. 4.7 Bainiticko-feritická struktura oceli 15 128 vzorku č.9 (500°C/1000h), 2% Nital, vlevo světelná mikroskopie, vpravo REM, měřítko 10 µm.

Ocel 15 313

Řadí se do skupiny nízkolegovaných feritických ocelí typu 2,25Cr-1Mo s dostatečnou žáropevností do teplot 560°C. V programovém systému Thermo-Calc byla tato ocel simulována soustavou Fe-C-Cr-Mo-V-Mn-Ni-Si o chemickém složení, viz. tab. 4.8. Pro výpočet byla použita databáze ALLO2 a byly povoleny fáze: BCC_A2, FCC_A1, FCC_MX, HCP_A3, LAVES, LIQUID:L, M3C, M6C, M7C3, M23C6, viz. příloha tab. 10.2. Na základě těchto údajů byl vypočítán rovnovážný fázový diagram této oceli, který je obr. 4.8. Dále byl vypočítán graf hmotnostního podílu fází v závislosti na teplotě, viz. obr. 4.9. Pro příslušné experimentální teploty, viz. tab. 4.4, byly vypočítány podíly minoritních fází a jejich chemické složení, viz. tab. 4.9.

Tab. 4.8 Chemické složení simulované oceli 15 313.

Chemické složení v [hm. %]	C	Cr	Mo	V	Mn	Ni	Si
	0,11	0,55	0,51	0,31	0,58	0,09	0,25



Obr. 4.8 Rovnovážný fázový diagram oceli 15 313 Obr. 4.9 Hmotnostní podíl fází v oceli 15 313 vyjádřený v závislosti na teplotě.

Z diagramu na obr. 4.9 a tab. 4.9 je patrné, že při nízkých provozních teplotách okolo 450°C by měly být ve struktuře převážně karbidy M_6C , dále karbidy $M_{23}C_6$ a M_7C_3 , které si

navzájem konkurují. V intervalu teplot od 470°C až do 640°C, který pokrývá celý interval pracovních teplot, by se měly ve struktuře vyskytovat karbidy M_6C a M_7C_3 . V intervalu teplot 640°C až 740°C by se měly ve struktuře tvořit karbidy M_2C , které tak nahrazují karbidy M_6C . V tomto intervalu teplot by měla být struktura tvořena karbidy M_7C_3 a M_2C . V úzkém intervalu teplot od 740°C do 780°C by měly být ve struktuře pouze karbidy M_7C_3 , které by se při dalším zvýšení teploty měly velmi rychle rozpustit. Nejméně stabilní by měly být karbidy $M_{23}C_6$ a to jen do teploty 470°C, přičemž jejich podíl by měl s rostoucí teplotou velmi prudce klesat. Karbidy M_6C by měly být stabilní až do teploty 650°C, nad níž by se měly výrazně rozpouštět ve prospěch karbidů M_2C . Karbidy M_2C jsou stabilní jen do teploty 740°C a jejich obsah ve struktuře s rostoucí teplotou nejprve rychle naroste a poté pozvolna klesá. Jejich výskyt se projeví také v poklesu podílu karbidů M_7C_3 . Podíl karbidů M_7C_3 by měl s růstem teploty pozvolna narůstat až do teploty 780°C, nad níž dochází jeho rychlému rozpouštění. Výpočty byl dále číselně stanoven podíl minoritních fází a jejich chemické složení, obojí v atomových procentech, viz. tab. 4.9. Z tabulky je vidět, jaký by měl být celkový podíl fází ve struktuře a jaké fáze by se měly při daných teplotách ve struktuře vyskytovat. Vypočítané chemické složení jednotlivých fází bylo porovnáváno s experimentálně zjištěnými daty uvedenými v literatuře [9, 23].

Tab. 4.9 Vypočítané minoritní fáze v oceli 15 313, jejich podíl a chemické složení.

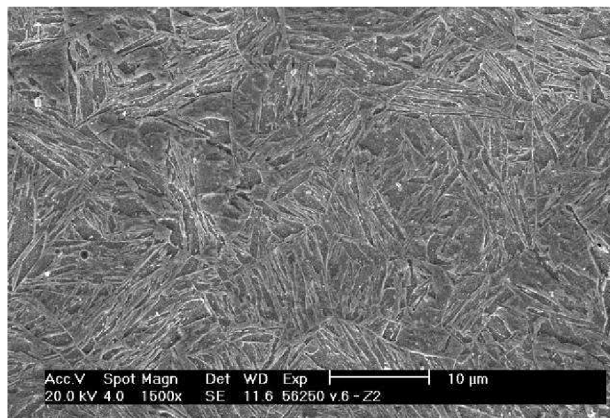
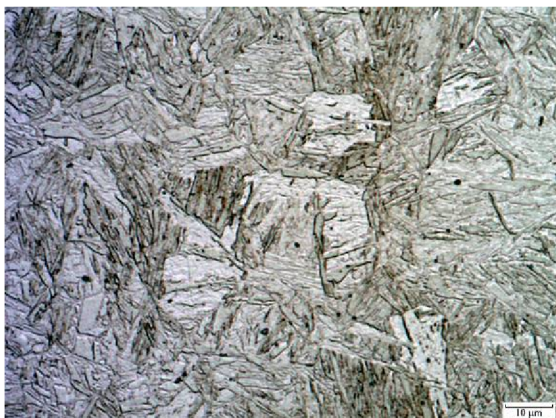
Teplota	Podíl fáze v [at.%]		Obsah prvku v [at.%]							
			C	Fe	Cr	Mo	V	Mn	Ni	Si
500°C	M_6C	0,66	14,29	29,63	4,18	51,17	0,74	-	-	-
	M_7C_3	1,16	30,00	4,77	61,22	0,44	0,26	3,31	0,002	-
575°C	M_6C	0,66	14,29	31,02	4,73	49,26	0,71	-	0,001	-
	M_7C_3	1,23	30,00	9,11	56,41	0,92	0,30	3,26	0,006	-
625°C	M_6C	0,50	14,29	32,30	4,83	47,90	0,68	-	0,002	-
	M_7C_3	1,30	30,00	12,76	52,41	1,41	0,33	3,09	0,010	-
900°C	jen FCC									

Před započítáním experimentů byla matrice tvořena směsí bainitu a feritu, vzhled struktury je na obr. 4.10. Matrice všech experimentálních vzorků byla po ukončení žhání tvořena směsí popuštěného bainitu a feritu, viz. obr. 4.12, 4.13 a 4.14, kromě vzorků s nejvyšší teplotou expozice, jejichž matrice je tvořena nepopuštěným bainitem, viz. obr. 4.11. Je tomu tak proto, neboť teplota 900°C je již nad teplotou A_{C3} , při níž dochází k austenitizaci. Při austenitizaci byly rozpuštěny všechny minoritní fáze a po ochlazení se austenit znovu transformoval na bainit, viz. obr. 4.11 vpravo.

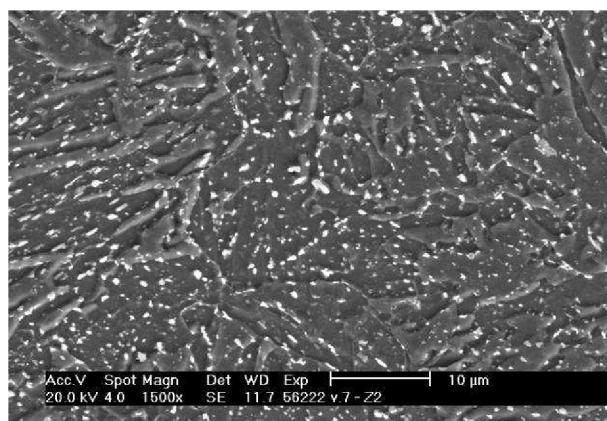
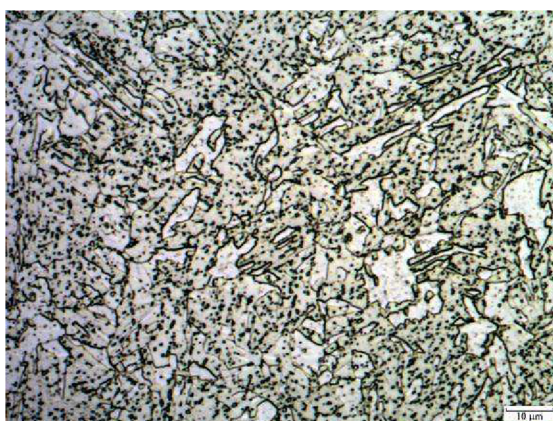
Nejvyšší podíl minoritních fází by měl být podle obr. 4.9 při teplotě 450°C. Protože však je tato oblast mimo obvyklé pracovní teploty této oceli, měl by být nejvyšší podíl minoritních fází okolo teploty 550°C. Za teploty 500°C byly pozorovány velmi jemné částice vyloučené po hranicích původních austenitických zrn a shluky jemných částic byly vyloučeny uprostřed zrn, viz obr. 4.14. Při teplotě 575°C došlo k úbytku určitého podílu částic zevnitř zrn (zmenšení shluků), jemné částice vyloučené po hranicích zrn zůstaly stabilní, viz. obr. 4.13. Při teplotě 625°C zůstaly částice relativně jemné, ale vzrostla jejich vzájemná vzdálenost, viz. obr. 4.12. Všechny struktury obsahují velmi jemné zrnité částice rozmístěné na celé ploše vzorku a také řetězky částic po hranicích původního austenitického zrna. Je pravděpodobné, že se jedná o karbidy typu M_7C_3 , ale pro jejich jednoznačnou identifikaci je třeba provést pozorování na extrakční replice v transmisním elektronovém mikroskopu (TEM).



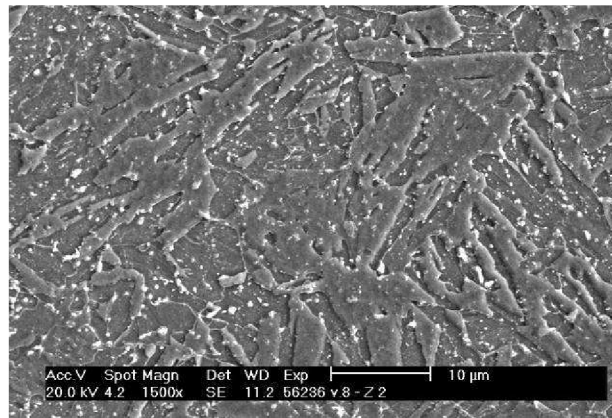
Obr. 4.10 Bainitická struktura oceli 15 313 před započítím experimentů, 2% Nital, měřítko vlevo 20 μm, vpravo 10 μm.



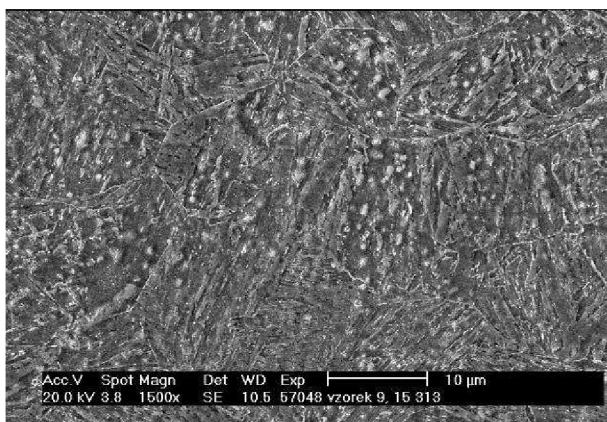
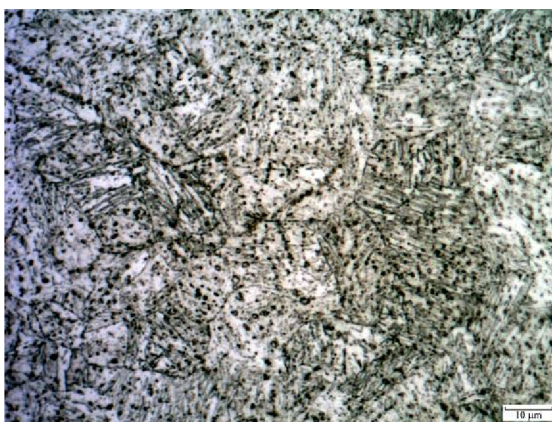
Obr. 4.11 Bainitická struktura oceli 15 313 vzorku č.6 (900°C/16h), 2% Nital, vlevo světelná mikroskopie, vpravo REM, měřítko 10 μm.



Obr. 4.12 Bainitická struktura oceli 15 313 vzorku č.7 (625°C/160h), 2% Nital, vlevo světelná mikroskopie, vpravo REM, měřítko 10 μm.



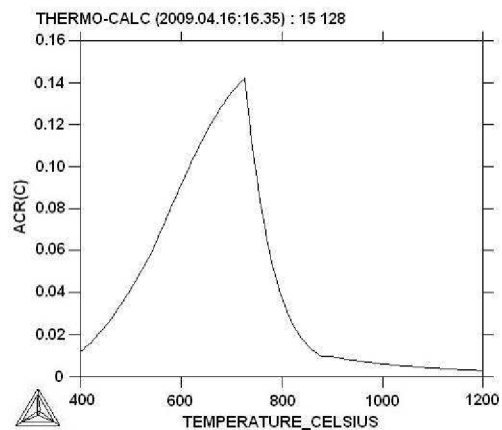
Obr. 4.13 Bainitická struktura oceli 15 313 vzorku č.8 (575°C/320h), 2% Nital, vlevo světelná mikroskopie, vpravo REM, měřítko 10 µm.



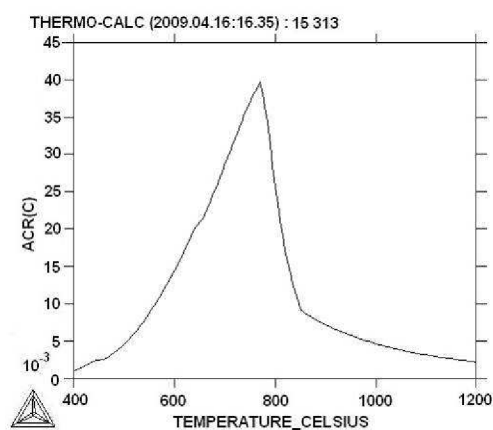
Obr. 4.14 Bainitická struktura oceli 15 313 vzorku č.9 (500°C/1000h), 2% Nital, vlevo světelná mikroskopie, vpravo REM, měřítko 10 µm.

4.3.2 Svarové spoje 15 128/15 313

V práci byla studována strukturální stabilita heterogenního svarového spoje ocelí 15 128/15 313. Pro základní úvahu o chování svarového spoje během tepelné expozice byla použita aktivita uhlíku spočítaná v programu Thermo-Calc pro obě oceli tvořící svarový spoj, viz. obr. 4.15 a 4.16.



Obr. 4.15 Vypočtená závislost aktivity uhlíku na teplotě v oceli 15 128.

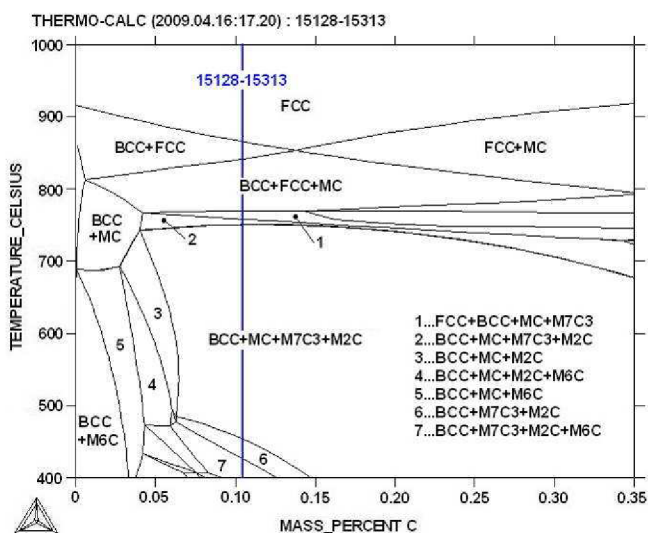


Obr. 4.16 Vypočtená závislost aktivity uhlíku na teplotě v oceli 15 313.

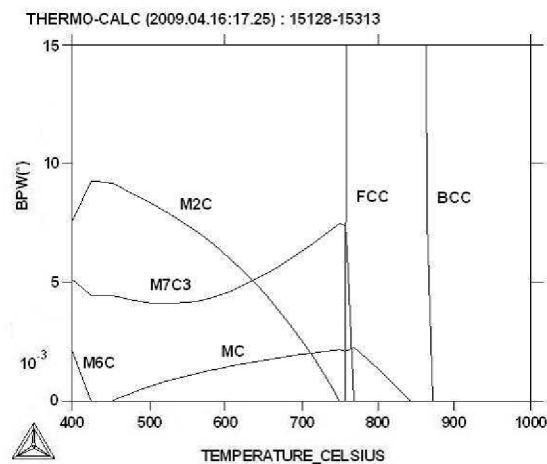
V experimentálních difúzních člancích studovaných v této práci je pásmo ztavení velmi úzké a nedochází tudíž k promíchání kovů. V reálných svarových spojích je však tato oblast poměrně široká (závisí na metodě svařování) a má významný vliv na jeho vlastnosti. Z toho důvodu byl simulován také materiál s chemickým složením odpovídající průměru obou materiálů. Mohl by být vhodným výchozím materiálem pro návrh přídatného materiálu pro svary těchto typů ocelí. V programovém systému Thermo-Calc byla tato ocel simulována soustavou Fe-C-Cr-Mo-V-Mn-Ni-Si o chemickém složení, viz. tab. 4.10. Na základě těchto údajů byl vypočítán rovnovážný fázový diagram této oceli, který je obr. 4.17. Dále byl vypočítán graf hmotnostního podílu fází v závislosti na teplotě, viz. obr. 4.18. Také byl vypočítán průběh aktivity uhlíku v oceli a byl navíc doplněn průběhy aktivit uhlíku ve výchozích ocelích, viz. obr. 4.19. Nakonec byly provedeny výpočty izotermických řezů pro jednotlivé materiály při teplotě 575°C, obr. 4.20, 4.21 a 4.22.

Tab. 4.10 Chemické složení simulované průměrné oceli 15128-15313.

Chemické složení v [hm. %]	C	Cr	Mo	V	Mn	Ni	Si
	0,105	1,44	0,72	0,16	0,58	0,13	0,26



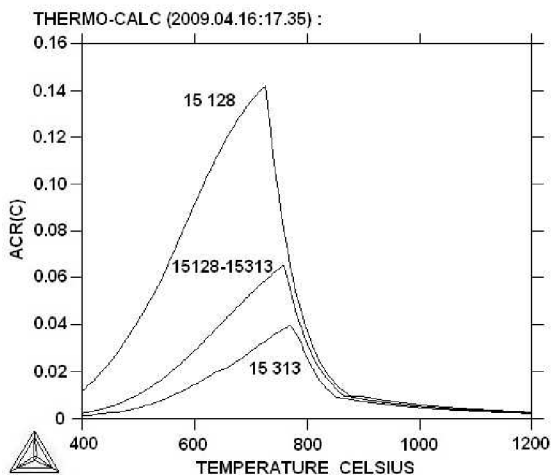
Obr. 4.17 Fázový diagram průměrného materiálu 15128-15313 aproximovaného soustavou Fe-C-Cr-Mo-V-Mn-Ni-Si.



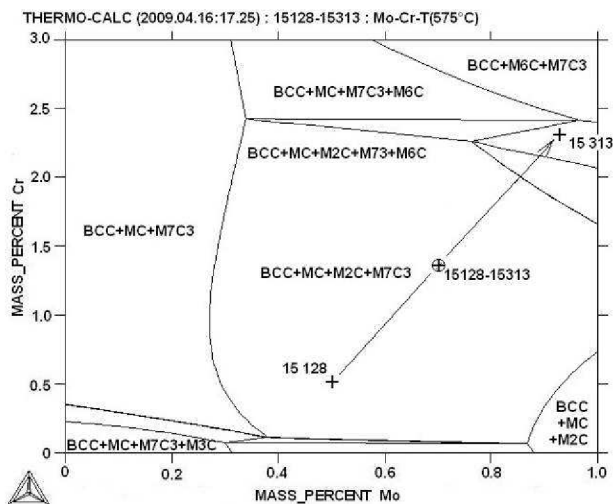
Obr. 4.18 Hmotnostní podíl fází v průměrném materiálu 15128-15313 v závislosti na teplotě.

Předpokládanou výchozí maticí této oceli po tepelném zpracování by byl bainit. Předpokládaná struktura všech experimentálních vzorků by byla tvořena bainitem a karbidy M_7C_3 , M_2C a MC . Zatímco množství karbidů MC a M_7C_3 s rostoucí teplotou pozvolna roste, podíl karbidů M_2C výrazně klesá. Došlo také k posunu teploty, při níž se ve struktuře vyskytuje největší obsah minoritních fází z teploty 500°C u oceli 15 128 a z teploty 550°C u oceli 15 313 na 640°C.

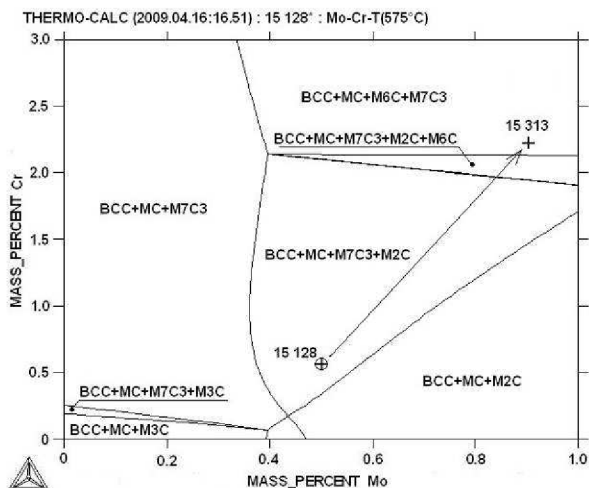
Z průběhu aktivit uhlíku na obr. 4.19 je patrné, že u průměrné oceli 15128-15313 je aktivita uhlíku níže než v předpokládané polovině. Tento gradient aktivity by mohl být stále nežádoucí zvláště u spojů součástí z těchto ocelí při dlouhodobé expozici řádově 100 000 hodin. Vypočítané izotermické řezy, viz obr. 4.20, 4.21 a 4.22, slouží jako základní vodítko pro zjištění oblastí, ve kterých se budeme při výpočtu svarového spoje pohybovat. Pro jednoduchost je šipkou zobrazena předpokládaná „přímá cesta“ z jedné oceli do druhé. V programu DICTRA je možno při simulaci svarového spoje vypočítat křivku difúzní cesty. Doplněním těchto řezů o tuto difúzní cestu by bylo názorně ukázáno, přes jaká fázová pole se tato difúzní cesta realizuje.



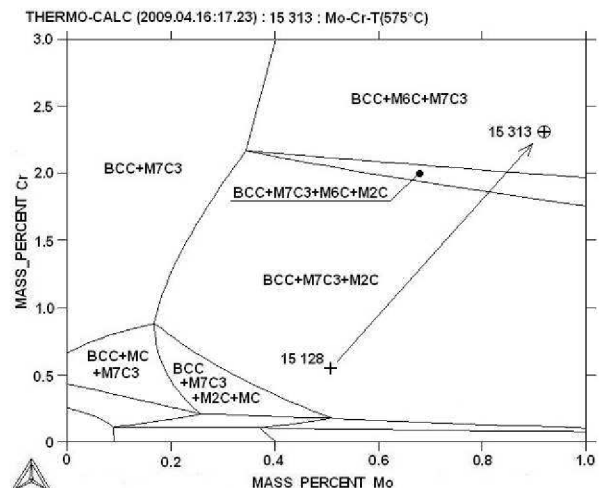
Obr. 4.19 Vypočtená závislost aktivity uhlíku na teplotě pro oceli 15 128, 15 313 a průměrný materiál 15128-15313.



Obr. 4.20 Izotermický řez rovn. fáz. diagramem průměrného materiálu 15128-15313 aproximované soustavou Fe-C-Cr-Mo-V-Mn-Ni-Si při 575°C.



Obr. 4.21 Izotermický řez rovn. fázovým digramem oceli 15 128 aproximované soust. Fe-C-Cr-Mo-V-Mn-Ni-Si při 575°C.



Obr. 4.22 Izotermický řez rovn. fázovým diagramem oceli 15 313 aproximované soust. Fe-C-Cr-Mo-V-Mn-Ni-Si při 575°C.

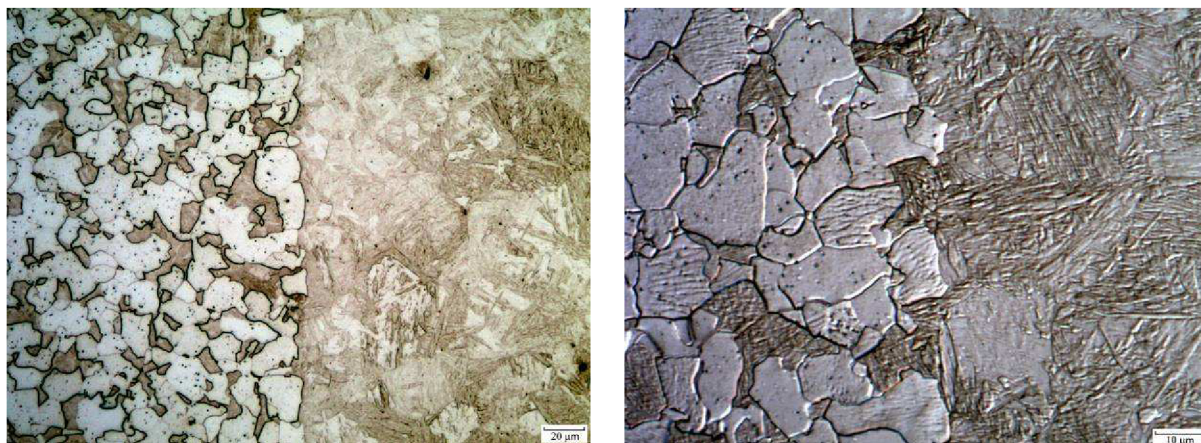
Vzorek č.6 (900°C/16h)

U obou ocelí je teplota 900°C již nad teplotou A_{C3} a tak došlo u obou ocelí k austenitizaci. Austenitizace však probíhala u každé oceli rozdílnou rychlostí. Zatímco u oceli 15 313 došlo prakticky k úplné austenitizaci, u oceli 15 128 došlo k austenitizaci pouze částečně. To může souviset s přítomností velmi jemných částic karbidů MC, které jsou hustě dispergované a brání tak růstu austenitického zrna. Dále se mohou projevit nepřesnosti v databázích, které mohou ovlivnit polohu teploty A_{C3} .

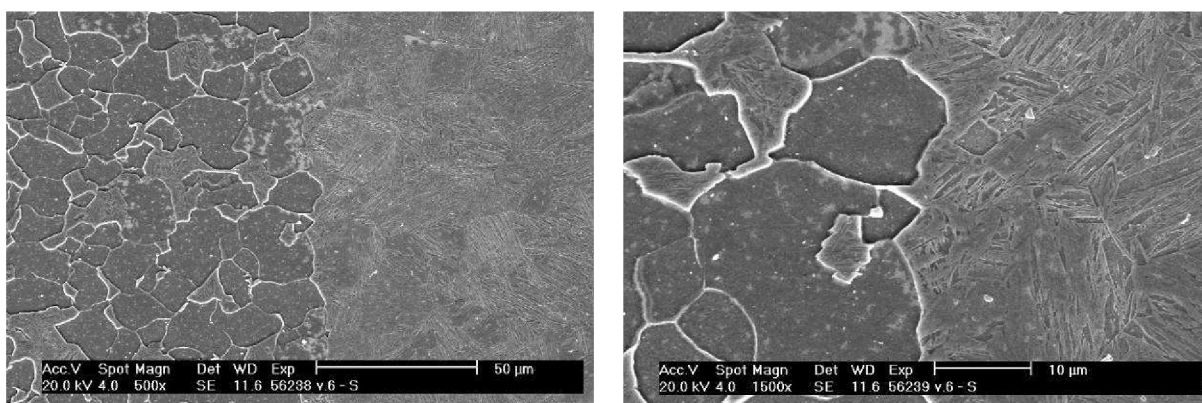
Struktura matrice oceli 15 128 se ve vzorku č.6 změnila ze směsi feritu a popuštěného bainitu na směs feritu a nepopuštěného bainitu. Struktura matrice oceli 15 313 se změnila ze směsi feritu a popuštěného bainitu na nepopuštěný bainit, viz. obr. 4.23, 4.24 a 4.25.

Při teplotě 900°C je aktivita uhlíku v obou ocelích nízká a je nízký i gradient aktivity uhlíku, viz. obr. 4.15, 4.16 a 4.19. Difúzní procesy v oblasti svarového spoje by neměly způsobovat výrazné přerozdělení uhlíku v této oblasti. Studium mikrostruktury potvrdilo, že nedošlo k její změně v oblasti svarového rozhraní, viz. obr. 4.24 a 4.25.

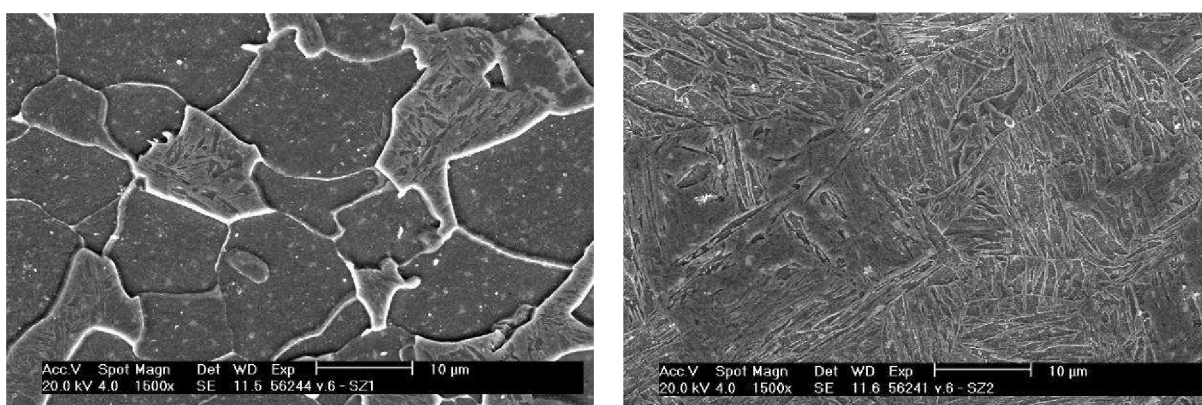
Hodnocení struktury je doplněno měřením mikrotvrdomosti přes rozhraní svarového spoje, viz. obr. 4.26. V oblasti svarového spoje dochází k výraznému zlomu v hodnotách mikrotvrdomosti, viz. obr. 4.27. U obou ocelí dochází k mírnému zvýšení mikrotvrdomosti směrem ke svarovému rozhraní. U oceli 15128 je to přibližně 30 HV 0,05 a u oceli 15 313 asi 40 HV 0,05. Při měření mikrotvrdomosti se v oblasti oceli 15 128 náhodně vyskytly enormně vysoké hodnoty mikrotvrdomosti. Tyto rozdíly zřejmě souvisí s heterogenní strukturou tvořenou směsí feritu a nepouštěného bainitu, viz. obr. 4.28.



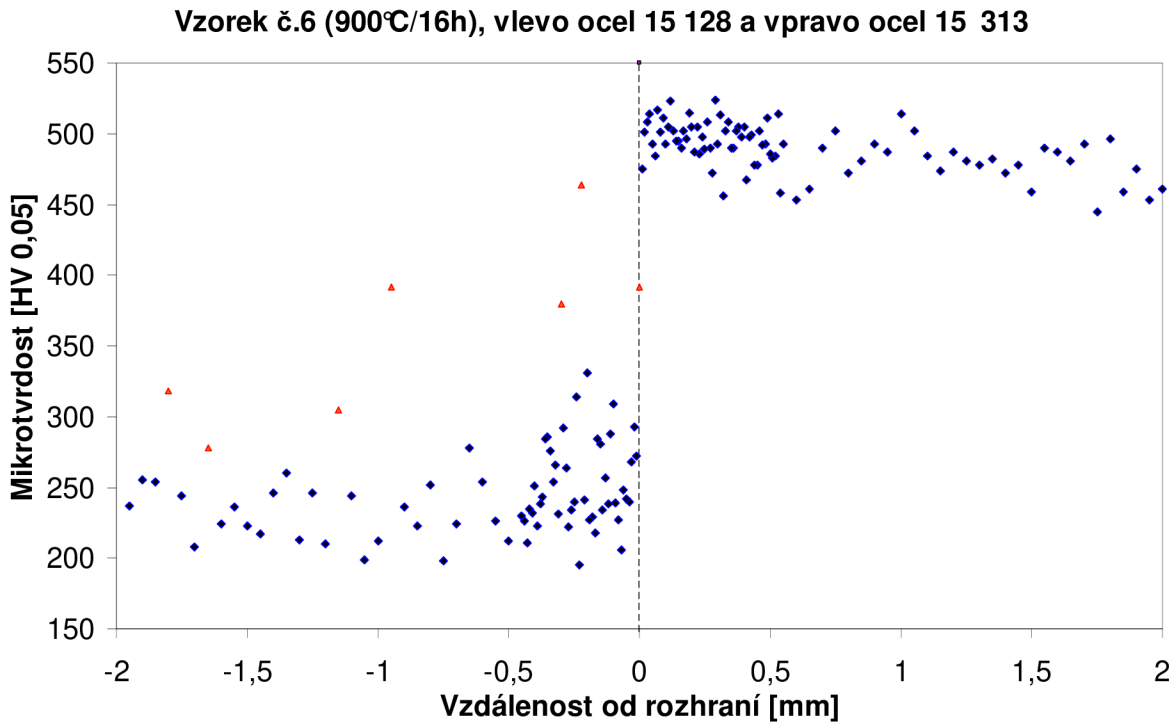
Obr. 4.23 Rozhraní svarového spoje vzorku č.6 (900°C/16h), 2% Nital, optická mikroskopie, měřítko vlevo 20 µm, vpravo 10 µm.



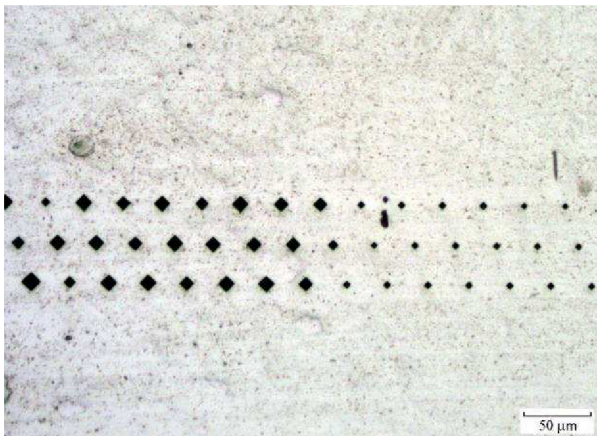
Obr. 4.24 Rozhraní svarového spoje vzorku č.6 (900°C/16h), 2% Nital, REM, měřítko vlevo 50 µm, vpravo 10 µm.



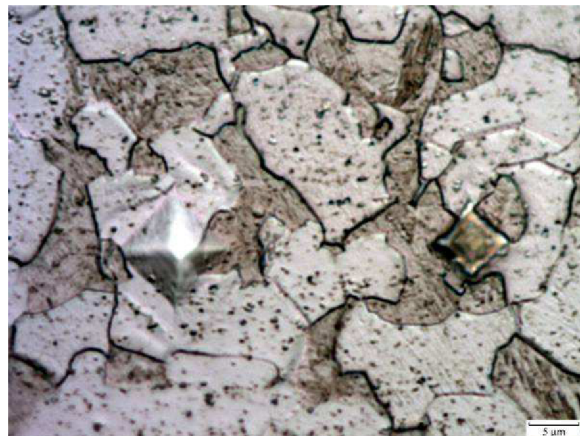
Obr. 4.25 Přilehlé oblasti rozhraní svarového spoje vzorku č.6 (900°C/16h), 2% Nital, vlevo ocel 15 128, vpravo ocel 15 313, REM, měřítko 10 µm.



Obr. 4.26 Průběh mikrotvrlosti přes svarové rozhraní vzorku č.6.



Obr. 4.27 Měření mikrotvrlosti přes svarové rozhraní vzorku č.6 (900°C/16h) vlevo ocel 15 128 a vpravo 15 313, měřítko 50 μm.



Obr. 4.28 Rozdílné hodnoty mikrotvrlosti při měření mikrotvrlosti oceli 15 128 ve vzorku č.6, 2% Nital, měřítko 5 μm.

Vzorek č.7 (625°C/160h)

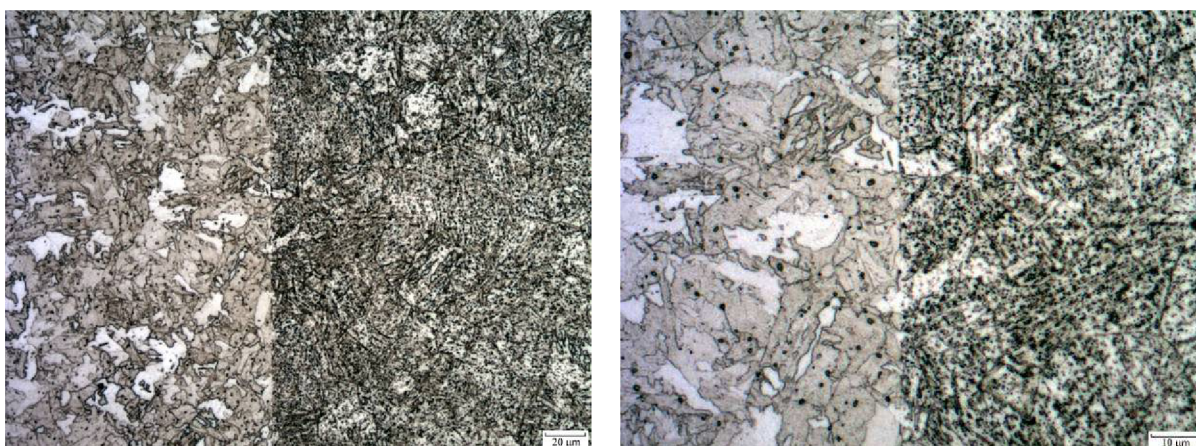
Při teplotě 625°C je aktivita uhlíku v oceli 15 128 velmi vysoká a v oceli 15 313 nízká, a proto je velký i gradient aktivity uhlíku, viz. obr. 4.15, 4.16 a 4.19. Tento gradient je ze všech čtyř studovaných podmínek žíhání nejvyšší. Lze tedy předpokládat velmi intenzivní difúzní procesy v oblasti svarového spoje, jež by se měly projevit ve výrazném přerozdělení uhlíku v této oblasti a v tvorbě nahlíčených a oduhličených oblastí. Za této teploty lze dále předpokládat intenzivní precipitaci částic minoritních fází.

Při studiu mikrostruktury svarového spoje bylo zjištěno, že došlo k rozpadu bainitu v obou ocelích, přičemž v oceli 15 313 je tento rozpad doprovázen intenzivní precipitací částic minoritních fází. Na obr. 4.29 až 4.32 je patrné, že dochází k významnému přerozdělení uhlíku v oblasti rozhraní svarového spoje a následné tvorbě karbidických částic. Toto

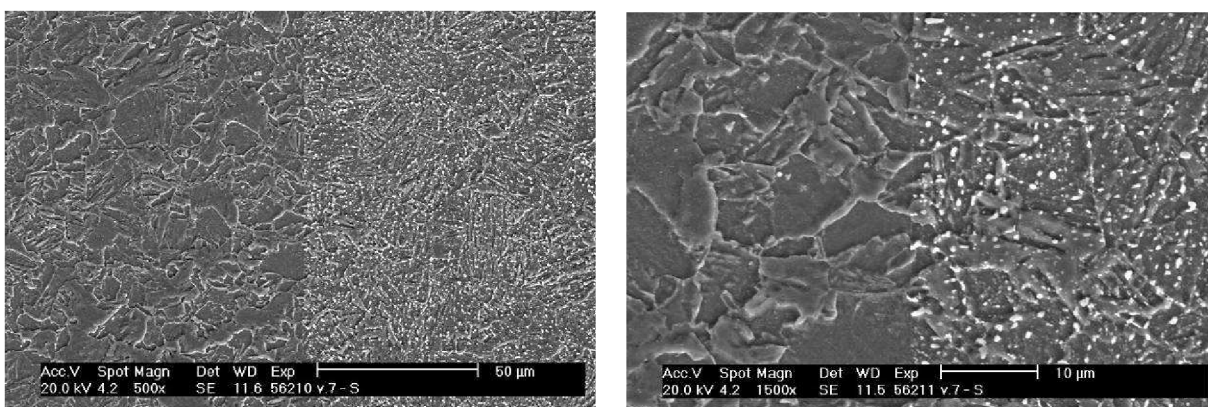
přerozdělení lze dokázat také nepřímo z měření mikrotvrdomosti napříč svarovým spojem, viz. obr. 4.33. Při pozorování svarového rozhraní v metalografickém mikroskopu se nauhličená oblast oceli 15 313 jeví jako tmavý pruh.

Ve struktuře oceli 15 128 jsou patrné řídkce rozptýlené a relativně velké zrnité částice, viz. obr. 4.29 a 4.31. Je možné, že se jedná o karbidy typu M_2C nebo M_7C_3 . Dále lze vidět ve struktuře velmi jemné zrnité částice rozptýlené rovnoměrně. Je možné, že jsou to částice karbidů MC , ale toto i předchozí tvrzení by bylo vhodné podložit analýzou v TEM. Struktura v oblasti svarového rozhraní a ve středové oblasti této poloviny vzorku (tj. oblast neovlivněná difúzními pochody ve svarové oblasti) je prakticky stejná. Měření mikrotvrdomosti ale prokázalo, že došlo k pozvolnému poklesu tvrdosti směrem ke svarovému spoji. V těsné blízkosti svarového rozhraní je oduhlíčená oblast, která je široká asi 200 μm a v níž klesá tvrdost asi o 15 HV 0,05.

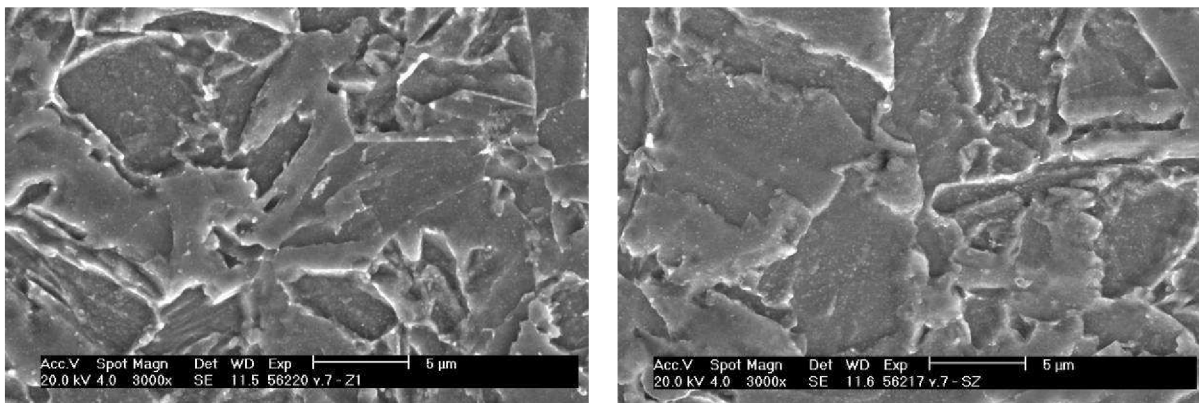
Ve struktuře oceli 15 313 na obr. 4.29 jsou patrné drobné a velmi hustě rozptýlené částice. Při velkém zvětšení lze na obr. 4.32 rozeznat dvě skupiny částic. Jednou skupinou jsou velmi jemné částice rozmístěné rovnoměrně a druhou skupinou jsou hrubší částice, které se vyskytují nahodile nebo na hranicích původních austenitických zrn. Ve svarové oblasti dochází k nauhličováním oceli, které se projevuje ve větším počtu karbidických částic ve struktuře, viz. obr. 4.32 vpravo. Tuto změnu mikrostruktury dokazuje nepřímo i měření mikrotvrdomosti, viz. obr. 4.33. Nauhličená oblast v oceli 15 313 je široká asi 300 μm a nárůst tvrdosti je asi 30 HV 0,05.



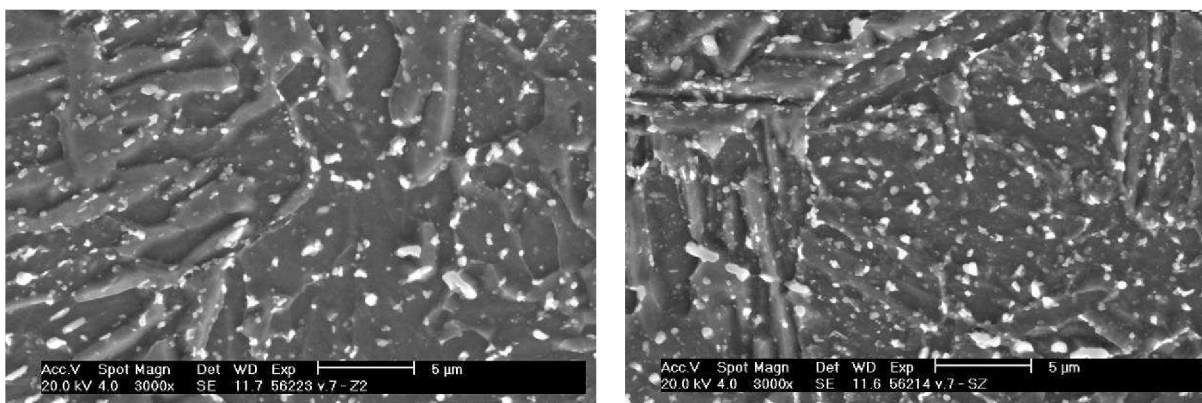
Obr. 4.29 Rozhraní svarového spoje vzorku č.7 (625°C/160h), 2% Nital, optická mikroskopie, měřítko vlevo 20 μm , vpravo 10 μm .



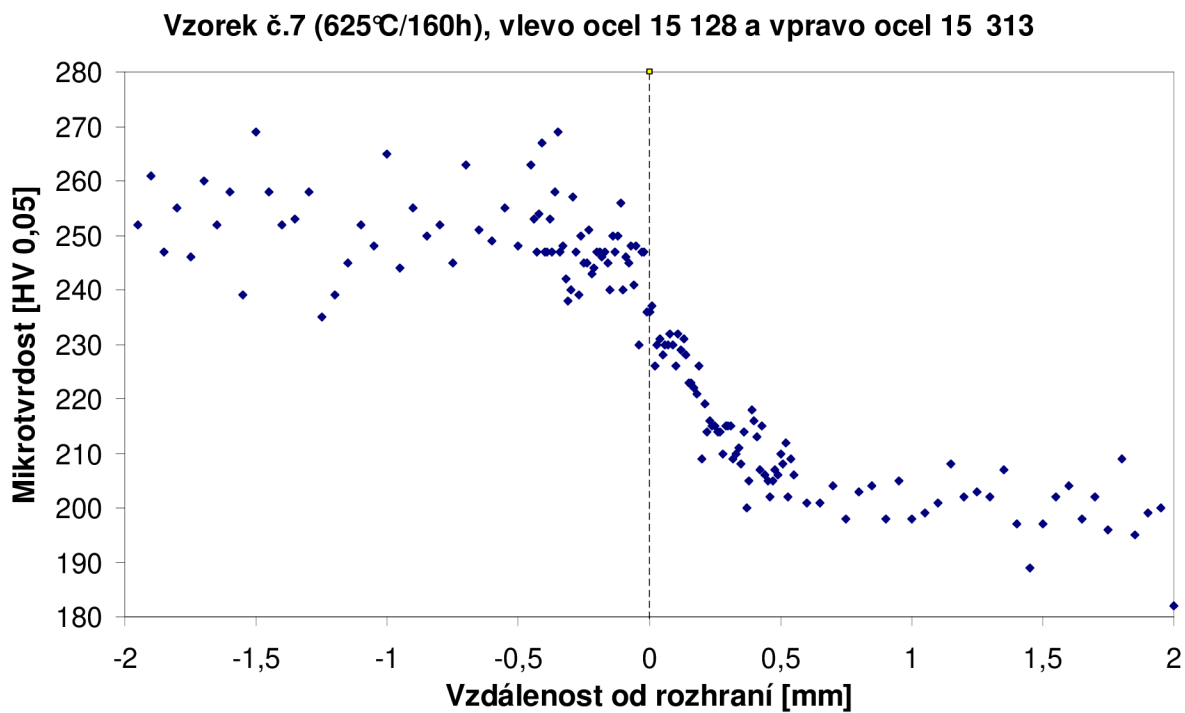
Obr. 4.30 Rozhraní svarového spoje vzorku č.7 (625°C/160h), 2% Nital, REM, měřítko vlevo 50 μm , vpravo 10 μm .



Obr. 4.31 Struktura oceli 15 128 vzorku č.7 (625°C/160h), vlevo neovlivněná struktura a vpravo přilehlá oblast svarového rozhraní, 2% Nital, REM, měřítko 5 µm.



Obr. 4.32 Struktura oceli 15 313 vzorku č.7 (625°C/160h), vlevo neovlivněná struktura a vpravo přilehlá oblast svarového rozhraní, 2% Nital, REM, měřítko 5 µm.



Obr. 4.33 Průběh mikrotvrdosti přes svarové rozhraní vzorku č.7.

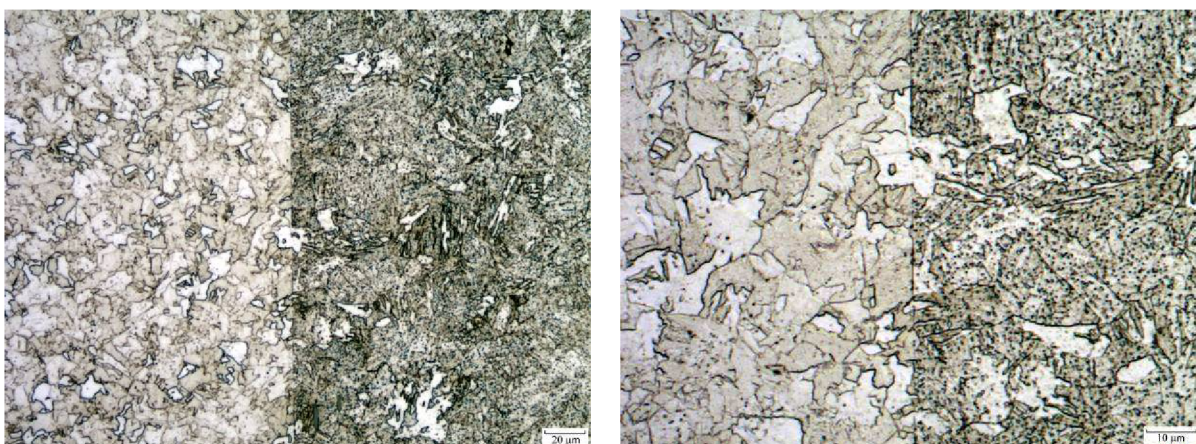
Vzorek č.8

Při teplotě 575°C je aktivita uhlíku v oceli 15 128 stále velmi vysoká a v oceli 15 313 relativně nízká, a proto je velký i gradient aktivity uhlíku, viz. obr. 4.15, 4.16 a 4.19. Tento gradient je jen o něco málo menší než za podmínek vzorku č.7. Lze předpokládat velmi intenzivní difúzní procesy v oblasti svarového spoje, jež by se měly projevit ve výrazném přerozdělení uhlíku v této oblasti a v tvorbě nauhličených a oduhličených oblastí. Za této teploty lze také předpokládat intenzivní precipitaci částic minoritních fází.

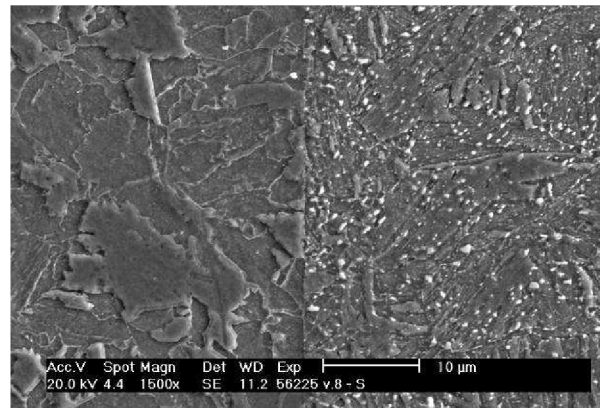
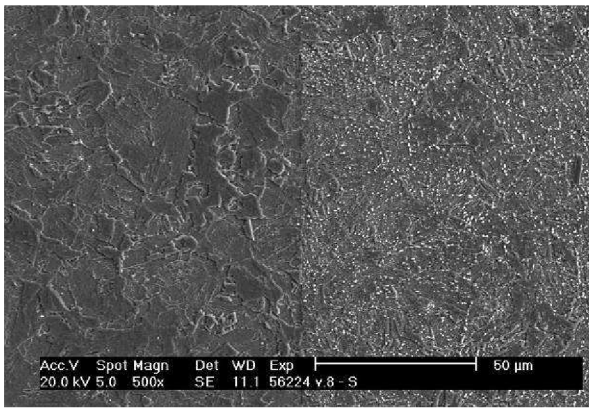
Při studiu mikrostruktury svarového spoje bylo zjištěno, že došlo k rozpadu bainitu v obou ocelích, přičemž v oceli 15 313 je tento rozpad doprovázen intenzivní precipitací částic minoritních fází, viz. obr. 4.34 a 4.35. Na obr. 4.36 a 4.37 je patrné, že dochází k významnému přerozdělení uhlíku v oblasti rozhraní svarového spoje a následné tvorbě karbidických částic. Toto přerozdělení lze dokázat také nepřímo z měření mikrotvrlosti napříč svarovým spojem, viz. obr. 4.38. Při pozorování svarového rozhraní v metalografickém mikroskopu se nauhličená oblast oceli 15 313 jeví jako tmavý pruh. Na obr. 4.34 je patrné dobré spojení mezi oceli, projevující se vzájemným „prorůstáním“ obou struktur.

Ve struktuře oceli 15 128 jsou patrné řídkce rozptýlené a relativně velké zrnité částice, viz. obr. 4.35 a 4.36. Je možné, že se jedná o karbidy typu M_7C_3 . Dále lze vidět ve struktuře velmi jemné zrnité částice rozptýlené rovnoměrně. Je možné, že jsou to částice karbidů MC, ale toto i předchozí tvrzení by bylo vhodné podložit analýzou v TEM. Struktura v oblasti svarového rozhraní je odlišná od struktury v oblasti vzdálené od svarového rozhraní v této polovině vzorku (tj. oblast neovlivněná difúzními pochody ve svarové oblasti). Ve svarové oblasti dochází k oduhličování oceli, které se projevuje ve sníženém počtu karbidických částic ve struktuře, viz. obr. 4.36 vpravo. Tuto změnu mikrostruktury dokazuje i měření mikrotvrlosti přes svarové rozhraní, viz. obr. 4.38. Ve vzdálenosti 2 mm od svaru směrem ke svarovému rozhraní dochází k pozvolnému poklesu tvrdosti, který v oduhličené oblasti nabírá na intenzitě. Oduhličená oblast je široká asi 250 μm a pokles tvrdosti je asi 15 HV 0,05.

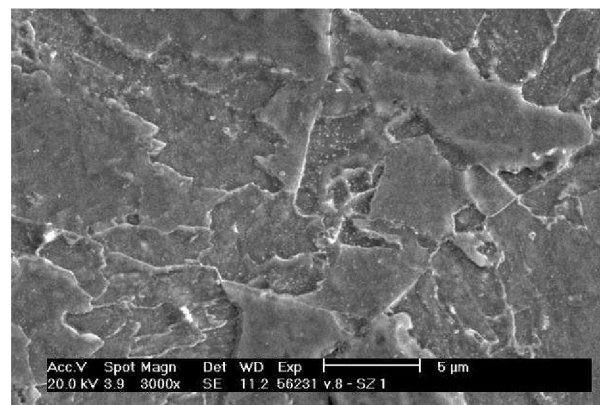
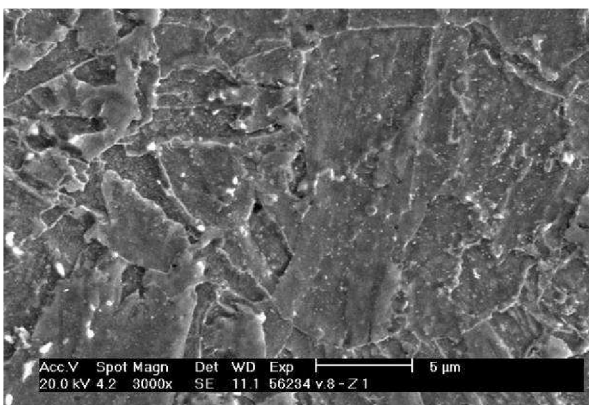
Ve struktuře oceli 15 313 na obr. 4.34 jsou patrné drobné a velmi hustě rozptýlené částice. Při velkém zvětšení lze na obr. 4.37 rozeznat dvě skupiny částic. Jednou skupinou jsou velmi jemné částice rozmístěné ve struktuře rovnoměrně a druhou skupinou jsou hrubší částice, které se vyskytují nahodile nebo na hranicích bainitických a původních austenitických zrn. Ve svarové oblasti dochází k nauhličování oceli, které se projevuje ve větším počtu karbidických částic ve struktuře, viz. obr. 4.37 vpravo. Toto nauhličení dokazuje i měření mikrotvrlosti nárůstem hodnot mikrotvrlosti v této oblasti. viz. obr. 4.38. Nauhličená oblast je široká asi 350 μm a zvýšení tvrdosti je asi 35 HV 0,05.



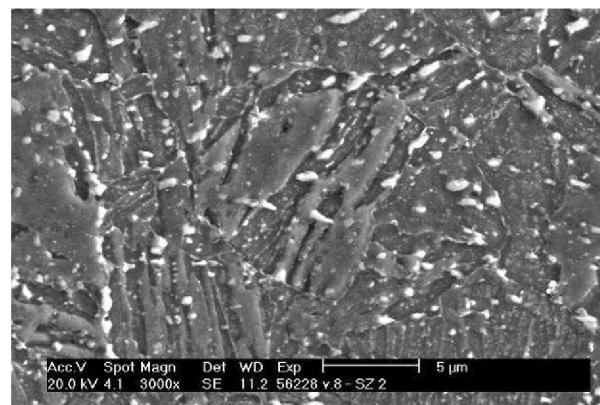
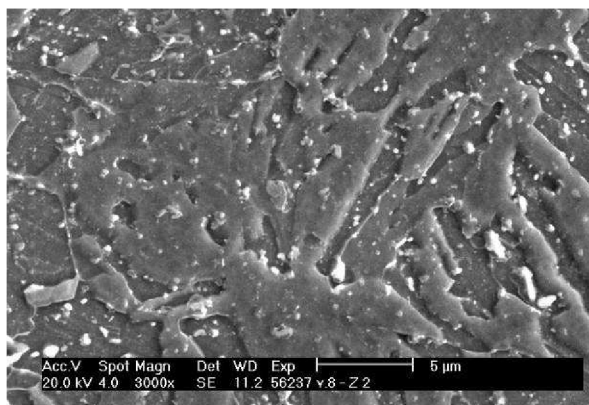
Obr. 4.34 Rozhraní svarového spoje vzorku č.8 (575°C/320h), 2% Nital, optická mikroskopie, měřítko vlevo 20 μm , vpravo 10 μm .



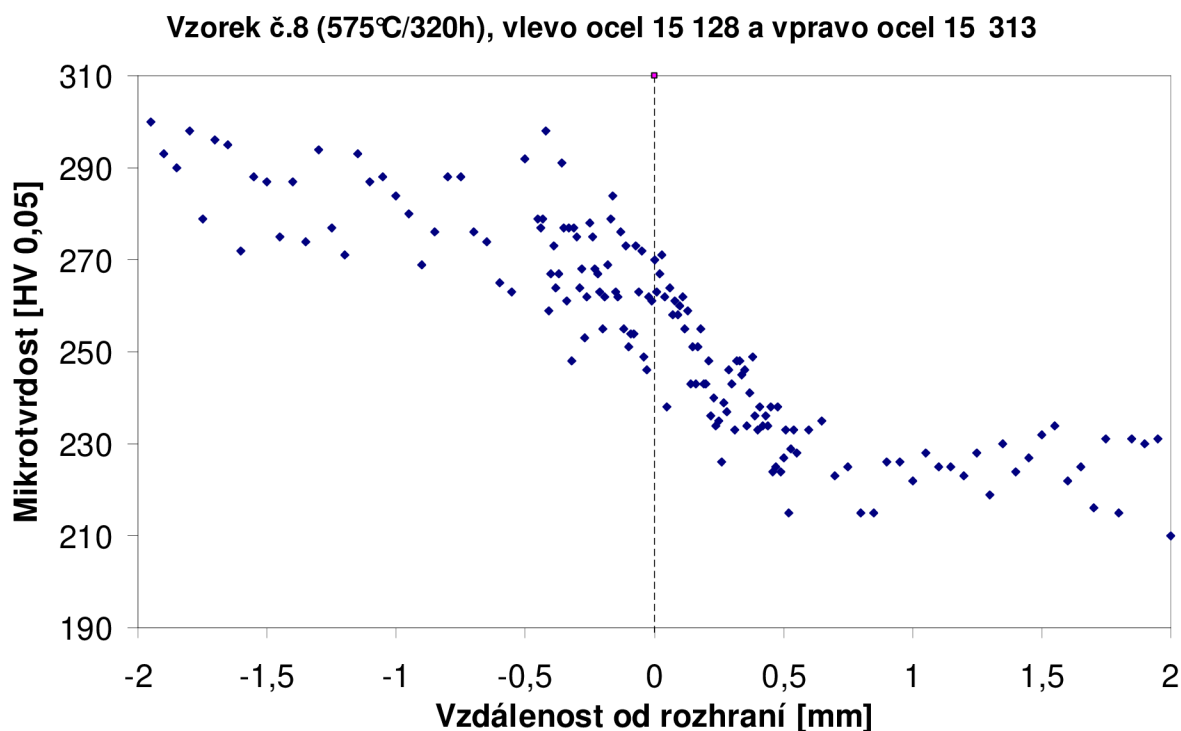
Obr. 4.35 Rozhraní svarového spoje vzorku č.8 (575°C/320h), 2% Nital, REM, měřítko vlevo 50 μm, vpravo 10 μm.



Obr. 4.36 Struktura oceli 15 128 vzorku č.8 (575°C/320 h), vlevo neovlivněná struktura a vpravo přilehlá oblast svarového rozhraní, 2% Nital, REM, měřítko 5 μm.



Obr. 4.37 Struktura oceli 15 313 vzorku č.8 (575°C/320 h), vlevo neovlivněná struktura a vpravo přilehlá oblast svarového rozhraní, 2% Nital, REM, měřítko 5 μm.



Obr. 4.38 Průběh mikrotvrdości přes svarové rozhraní vzorku č.8.

Pro tento vzorek byla provedena experimentální analýza profilu uhlíku přes svarové rozhraní, viz. obr. 4.43. Změna v koncentraci uhlíku je v tomto spoji v řádech setin hm.%. V oceli 15 128 je oduhličení poměrně malé, jen asi 0,01 hm.% a je patrné cca do vzdálenosti 400 μm od spoje. V oceli 15 313 je nauhličení vysoké až na hodnotu 0,150 hm.% C, ale prudce klesá a je patrné jen do vzdálenosti asi 200 μm .

Průběh redistribuce uhlíku byl také simulován výpočtově v programové nadstavbě DICTRA systému Thermo-Calc. Obě oceli byly simulovány systémem Fe-C-Cr-Mo-V o chemickém složení v tab. 4.6 a 4.9. Na základě těchto údajů byl proveden výpočet. Soubor s uloženými výsledky byl dále zpracováván a jeho výstupy jsou grafy:

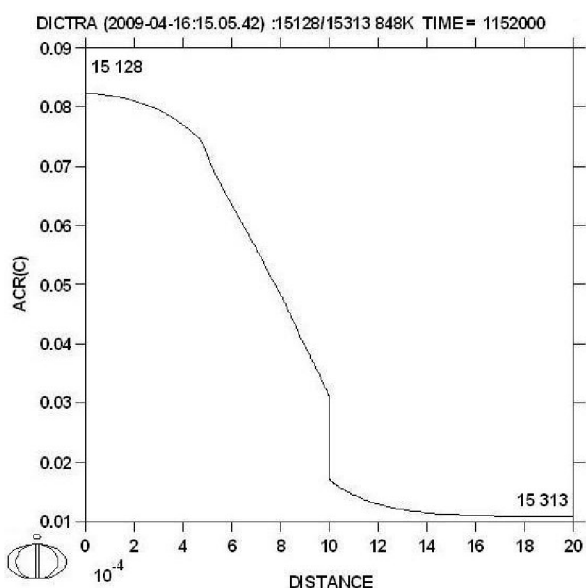
- průběhu aktivity uhlíku přes svarové rozhraní,
- rozložení chrómu přes svarové rozhraní,
- přerozdělení uhlíku ve svarovém spoji,
- průběh fázového složení přes svarové rozhraní.

Na obr. 4.39 je zobrazen průběh aktivity uhlíku po svarovém profilu a celkové šířce 2 mm, na každou stranu 1 mm, přičemž svarové rozhraní je na ose v bodě 10×10^{-4} m. Nespojitosť v průběhu aktivity uhlíku je dána především skokovou změnou chemického složení, tzn. absencí zóny ztavení. Z grafu je vidět velký aktivní gradient, který je hnací silou pro difúzi uhlíku přes svarové rozhraní.

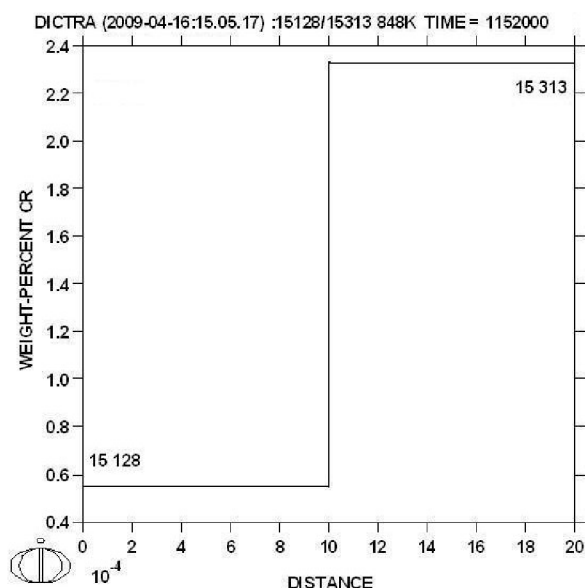
Na obr. 4.40 je průběh rozložení chrómu v blízkosti svarového rozhraní. Jeho změna je skoková a lze říci, že k jeho difúzi prakticky nedochází.

Na obr. 4.41 je průběh redistribuce uhlíku ve svarovém spoji. Pro názornost je průběh přidán do grafu s experimentálními výsledky na obr. 4.43. Z něj je patrná poměrně dobrá shoda s experimentálně naměřenými daty. Nesoulad je však patrný zejména v šířce nauhličené zóny (CEZ) oceli 15 313 a v poměrně hlubokém oduhličení a šířce oduhličené zóny (CDZ) oceli 15 128. Tento nesoulad může být způsobený tím, že výpočet klade důraz více na výši difúzního píku než na hloubku oduhličení a šířku ovlivněných oblastí.

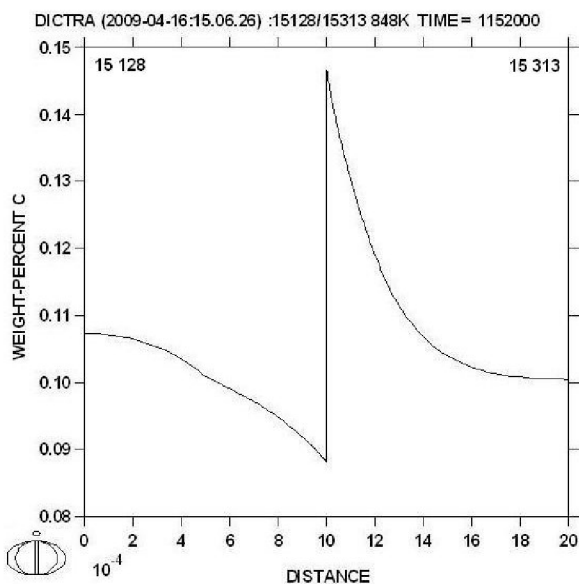
Na obr. 4.42 je průběh fázového složení přes rozhraní svarového spoje. V oceli 15 128 došlo k oduhlíčení, které vedlo k úplnému rozpuštění karbidů typu M_7C_3 a k částečnému rozpuštění karbidů typu MC. V oceli 15 313 došlo na nauhličení, které vedlo k výraznému zvýšení podílu karbidů typu M_7C_3 , přičemž obsah karbidů M_6C zůstal prakticky nezměněn.



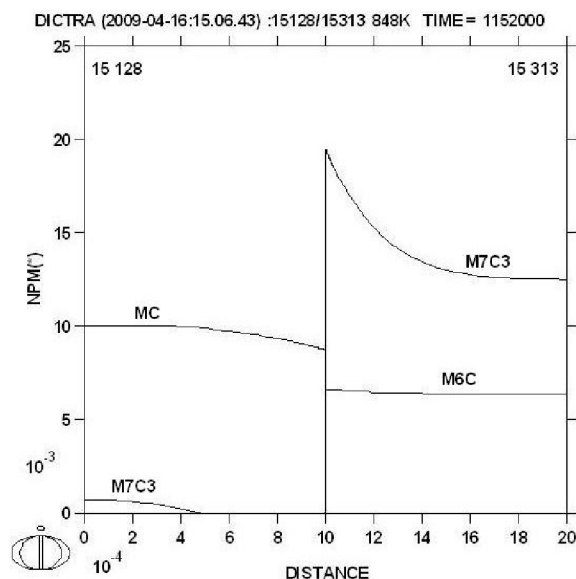
Obr. 4.39 Průběh aktivity uhlíku přes svarové rozhraní simulovaného svarového spoje pro podmínky vzorku č.8 ($575^{\circ}C/320h$), vlevo ocel 15 128 a vpravo ocel 15 313, aproximované systémem Fe-C-Cr-Mo-V.



Obr. 4.40 Graf rozložení chrómu po délce simulovaného svarového spoje pro podmínky vzorku č.8 ($575^{\circ}C/320h$), vlevo ocel 15 128 a vpravo ocel 15 313, aproximované systémem Fe-C-Cr-Mo-V.

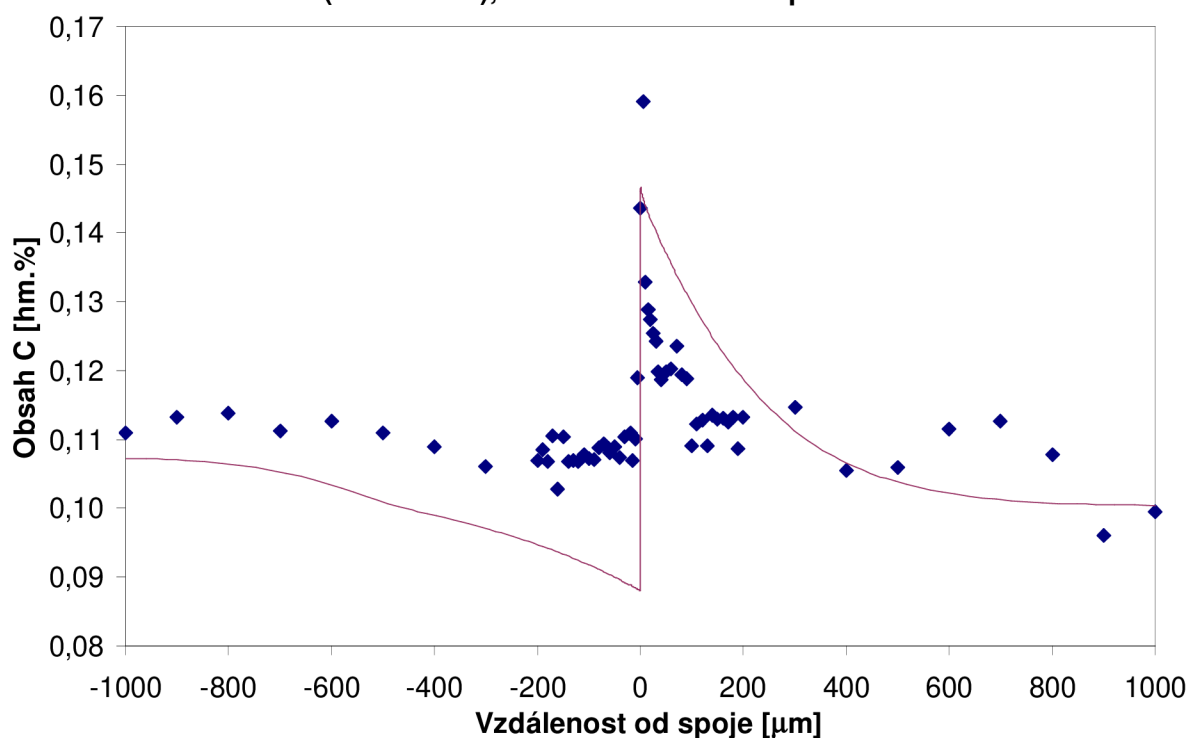


Obr. 4.41 Graf redistribuce uhlíku přes svarové rozhraní simulovaného svarového spoje pro experimentální podmínky vzorku č.8 ($575^{\circ}C/320h$), vlevo ocel 15 128 a vpravo ocel 15 313, aproximované systémem Fe-C-Cr-Mo-V.



Obr. 4.42 Průběh fázového složení přes svarové rozhraní simulovaného svarového spoje pro experimentální podmínky vzorku č.8 ($575^{\circ}C/320h$), vlevo ocel 15 128 a vpravo ocel 15 313 aproximované systémem Fe-C-Cr-Mo-V.

Vzorek č.8 (575°C/320h), vlevo ocel 15 128 a vpravo ocel 15 313



Obr. 4.43 Průběh přerozdělení uhlíku přes svarové rozhraní vzorku č.8 (575°C/320h), body zobrazují data získaná experimentálně, křivka zobrazuje data simulovaná výpočtem.

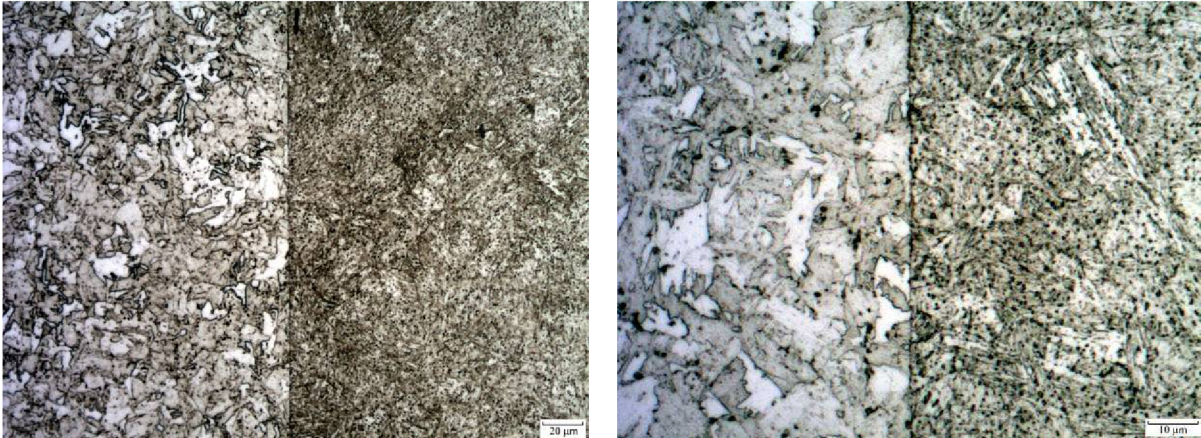
Vzorek č.9 (500°C/1000h)

Při teplotě 500°C je aktivita uhlíku v oceli 15 128 zvýšená a v oceli 15 313 nízká, viz. 4.15, 4.16 a 4.19. Přestože není gradient aktivity uhlíku vysoký, lze předpokládat, že budou probíhat difúzní pochody, i když podstatně pomaleji, než při podmínkách expozice vzorků č. 7 a 8. Ve spojení s poměrně dlouhou dobou žhání může docházet k poměrně intenzivním difúzním procesům v oblasti svarového spoje. Tyto procesy by se měly projevit v přerozdělení uhlíku v této oblasti a v tvorbě nauhličených a oduhličených oblastí. Za této teploty lze rovněž předpokládat precipitaci částic minoritních fází.

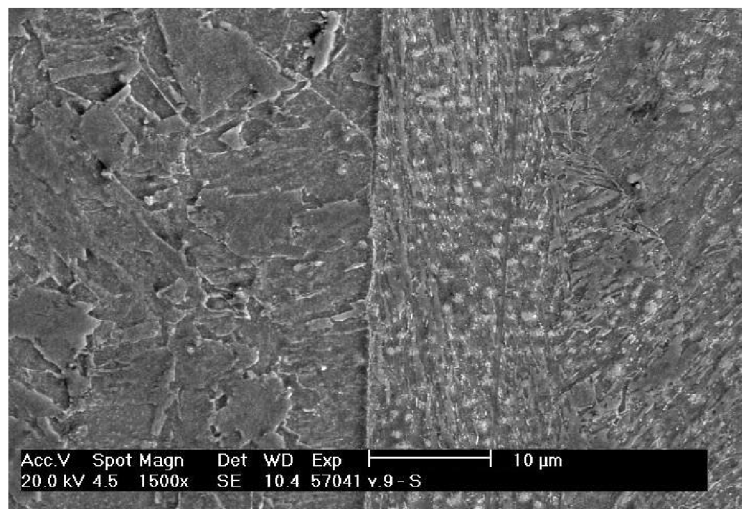
Při studiu mikrostruktury svarového spoje bylo zjištěno, že došlo k rozpadu bainitu v obou ocelích, přičemž v oceli 15 313 je tento rozpad doprovázen intenzivní precipitací částic minoritních fází, viz. obr. 4.44 a 4.45. Na obr. 4.46 a 4.47 je patrné, že dochází k přerozdělení uhlíku v oblasti rozhraní svarového spoje a následné tvorbě karbidických částic. Toto přerozdělení lze dokázat také z měření mikrotvrdomosti napříč svarovým spojením, viz. obr. 4.48. Při pozorování svarového rozhraní v metalografickém mikroskopu se nauhličená oblast oceli 15 313 jeví jako tmavý pruh.

Ve struktuře oceli 15 128 jsou patrné řídkce rozptýlené a relativně velké zrnité částice, viz. obr. 4.46. Je možné, že se jedná o karbidy typu M_7C_3 . Dále lze vidět ve struktuře velmi jemné zrnité částice rozptýlené rovnoměrně. Je možné, že jsou to částice karbidů MC, ale toto i předchozí tvrzení by bylo vhodné podložit analýzou v TEM. Struktura v oblasti svarového rozhraní je odlišná od struktury v oblasti vzdálené od svarového rozhraní v této polovině vzorku (tj. oblast neovlivněná difúzními pochody ve svarové oblasti). Ve svarové oblasti dochází k oduhličování oceli, které se projevuje ve sníženém počtu karbidických částic ve struktuře, viz. obr. 4.46 vpravo. Tuto změnu mikrostruktury dokazuje i měření mikrotvrdomosti přes svarové rozhraní, viz. obr. 4.48. Oduhličená oblast je široká asi 250 μm a pokles tvrdosti je asi 15 HV 0,05.

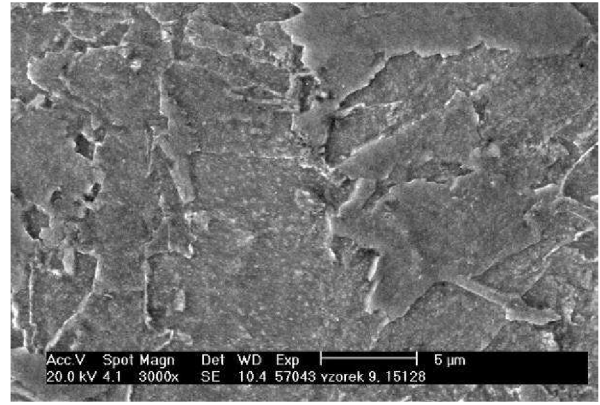
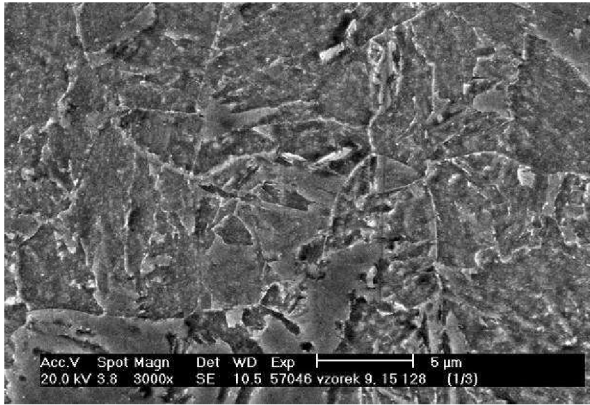
Ve struktuře oceli 15 313 na obr. 4.44 jsou patrné drobné a velmi hustě rozptýlené částice. Při velkém zvětšení lze na obr. 4.47 rozeznat dvě skupiny částic. Jednou skupinou jsou velmi jemné částice rozmístěné po hranicích zrn a druhou skupinou jsou shluky hrubých částic uvnitř bainitických zrn. Ve svarové oblasti dochází k nauhličování oceli, které se projevuje ve větším počtu karbidických částic ve struktuře, viz. obr. 4.37 vpravo. Toto nauhličení dokazuje i měření mikrotvrdomosti nárůstem hodnot mikrotvrdomosti v této oblasti, viz. obr. 4.48. Nauhličená oblast je široká asi 400 μm a zvýšení tvrdosti je asi 35 HV 0,05. V těsné blízkosti svarového rozhraní je velmi úzký pík tvrdosti. Tento pík je široký jen asi 100 μm a dochází zde ke zvýšení mikrotvrdomosti až o dalších 25 HV 0,05. Tuto precipitačně zpevněnou oblast je možné pozorovat na obr. 4.45.



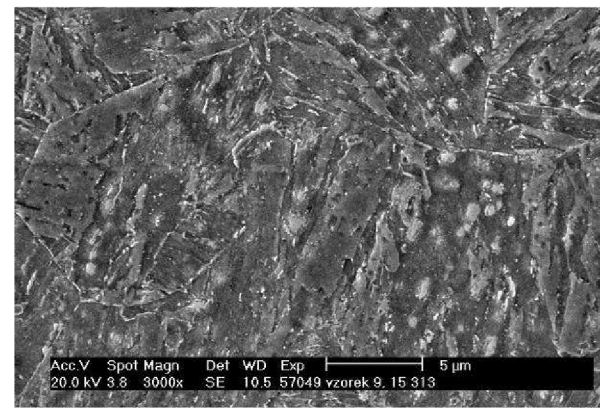
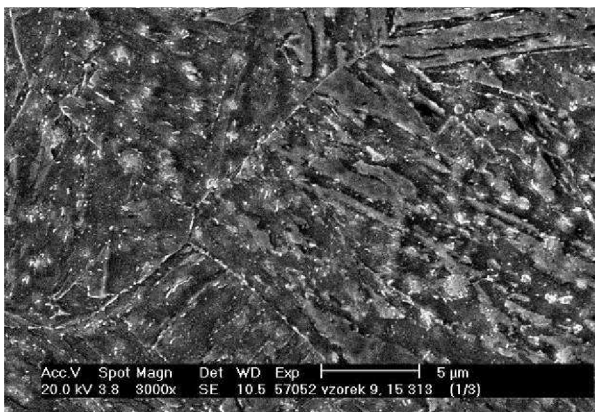
Obr. 4.44 Rozhraní svarového spoje vzorku č.9 (500°C/1000h), 2% Nital, světelná mikroskopie, měřítko vlevo 20 μm , vpravo 10 μm .



Obr. 4.45 Rozhraní svarového spoje vzorku č.9 (500°C/1000h), 2% Nital, vlevo ocel 15 128 a vpravo ocel 15 313, REM, měřítko 10 μm .

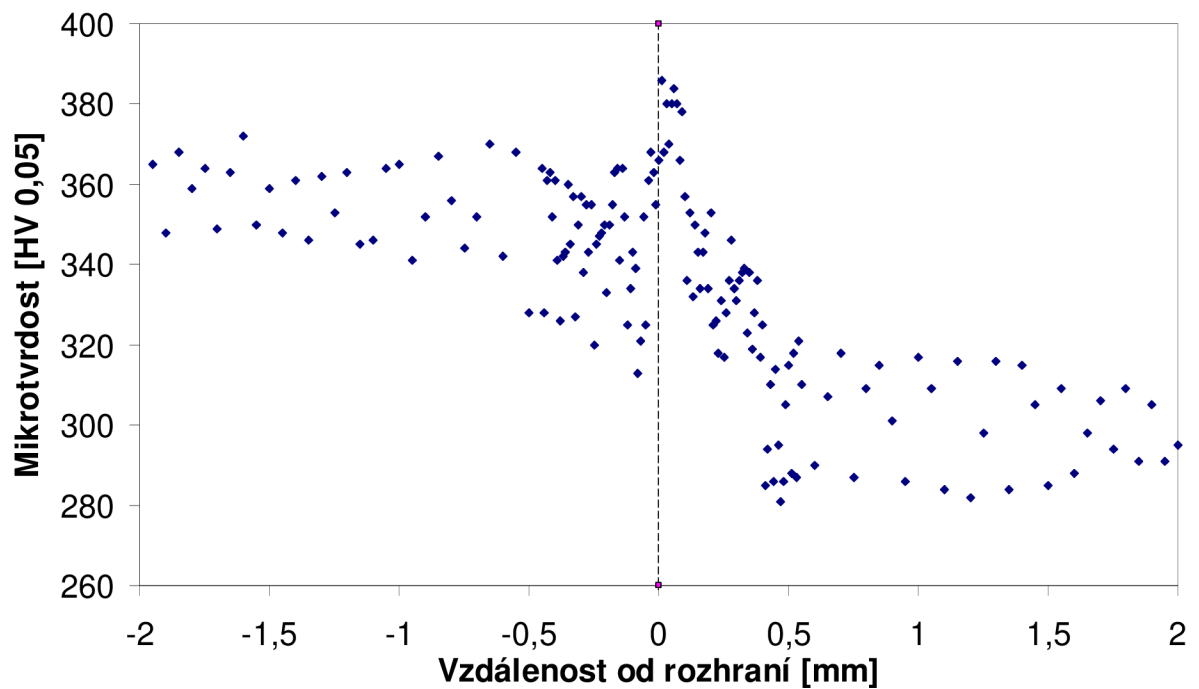


Obr. 4.46 Struktura oceli 15 128 vzorku č.8 (500°C/1000h), vlevo neovlivněná struktura a vpravo přilehlá oblast svarového rozhraní, 2% Nital, REM, měřítko 5 μm.



Obr. 4.47 Struktura oceli 15 313 vzorku č.8 (500°C/1000h), vlevo neovlivněná struktura a vpravo přilehlá oblast svarového rozhraní, 2% Nital, REM, měřítko 5 μm.

Vzorek č.9 (500°C/1000h), vlevo ocel 15 128 a vpravo ocel 1 5 313



Obr. 4.48 Průběh mikrotvrdości přes svarové rozhraní vzorku č.9.

5. DISKUZE VÝSLEDKŮ

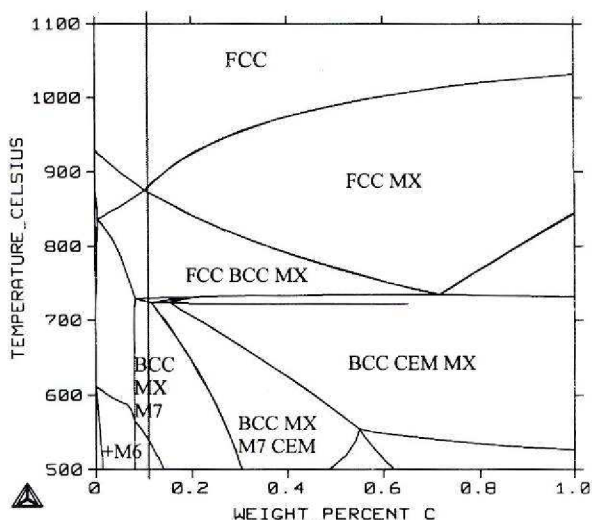
V programovém systému Thermo-Calc byly simulovány oceli 15 128 a 15 313. Byly aproximovány shodnou soustavou Fe-C-Cr-Mo-V-Mn-Ni-Si, ale s příslušným chemickým složením, viz. tab. 4.6 a 4.8. Pro výpočet byly použity shodné databáze ALLO2 a byly povoleny shodné fáze: BCC_A2, FCC_A1, FCC_MX, HCP_A3, LAVES, LIQUID:L, M3C, M6C, M7C3, M23C6. V příloze v tab. 10.1 a 10.2 jsou přiloženy makra použitá pro výpočty. Výsledky simulací byly pro každou ocel:

- rovnovážný fázový diagram oceli (obr. 4.1, 4.8 a 4.17),
- graf hmotnostního podílu fází v oceli v závislosti na teplotě (obr. 4.2, 4.8 a 4.18),
- graf závislosti aktivity uhlíku v oceli na teplotě (obr. 4.15, 4.16 a 4.19),
- podíl a chemické složení minoritních fází v oceli pro dané teploty (tab. 4.7 a 4.9),
- izotermický řez rovnovážným fázovým diagramem při teplotě 575°C (obr. 4.20, 4.21 a 4.22).

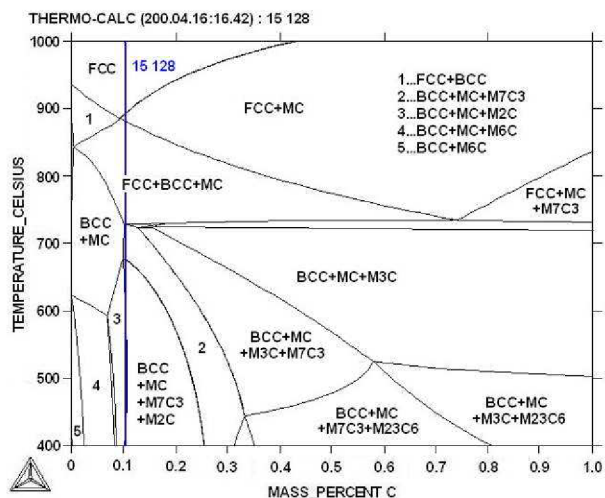
Je třeba zdůraznit, že program Thermo-Calc počítá pouze termodynamicky nejrovnovážnější stav, zatímco stav v reálném materiálu může být od tohoto stavu více či méně vzdálený. Přesto lze výpočty provedené v programu Thermo-Calc používat pro posouzení strukturní stability žáropevných ocelí za vysokých teplot.

Ocel 15 128

Rovnovážený fázový diagram oceli 15 128 simulovaný v programovém systému Thermo-Calc v práci Jana [29] byl použit jako cílový diagram, viz. obr. 5.1. Fází MX jsou v případě oceli 15 128 karbidy MC. V tomto diagramu se nevyskytuje fáze M_2C (HCP_A3), přestože byla pro výpočet povolena. Je tomu tak proto, že byly pro tuto fázi v databázi ALLO2 povoleny v podmínce kromě uhlíku a dusíku i vakance, takže karbidy mohly mít nestechiometrické složení. Unucka [9] ale provedl úpravu této fáze, vakance zakázal a prováděl výpočty s fází M_2C zachovávajícími stechiometrii. V této oceli se mu sice nepodařilo tento typ fáze ve struktuře experimentálně prokázat, ale v jiných nízkolegovaných ocelích ano. Z provedených analýz chemického složení karbidů zjistil, že tyto karbidy stechiometrii zachovávají. Tím bylo potvrzeno, že výpočet se stechiometrickými karbidy M_2C byl správný.



Obr. 5.1 Rovnovážený fázový diagram oceli 15 128 aproximovaný soustavou Fe-C-Cr-Mo-V bez upravené fáze M_2C [29].



Obr. 5.2 Rovnovážený fázový diagram oceli 15 128 aproximovaný soustavou Fe-C-Cr-Mo-V-Ni-Si s upravenou M_2C (HCP_A3) fází.

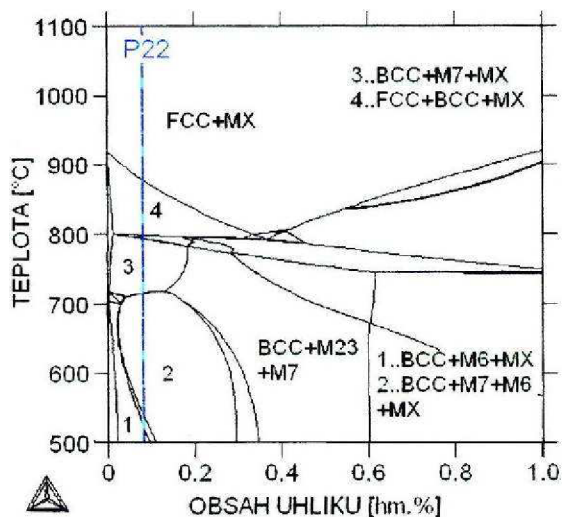
Foldyna (převzato z Purmenský [26]) uvádí, že v této oceli se vyskytují karbidy MC a M_7C_3 , ale připouští také výskyt karbidů M_2C a M_6C . Existenci karbidů M_2C ve struktuře oceli 0,5Cr-0,5Mo-0,3V prokázal až do teplot 650°C. Dále uvádí, že ocel obsahuje chromové karbidy typu $M_{23}C_6$. Tyto karbidy byly v řadě nízkolegovaných CrMoV ocelí experimentálně prokázány [16, 20, 23]. Hrivňák [21] ukázal, že existence karbidů typu $M_{23}C_6$ ve struktuře nízkolegovaných ocelí je důsledkem karbidických reakcí. S ohledem na rozsah práce však již nebylo dále zkoumáno proč se tyto karbidy ve struktuře ocelí zachovávají i při velmi dlouhých expozičních dobách.

Výsledný rovnovážný fázový diagram oceli 15 128 je na obr. 5.2. Výpočty provedené pro ocel 15 128 vykazují dobrou shodu s výše uvedenými publikovanými výsledky. Dle výpočtů lze předpokládat dobrou strukturní stabilitu této oceli až do teplot 600°C. Při vyšších teplotách bude již docházet k rychlému hrubnutí částic karbidů M_7C_3 v důsledku rozpouštění termodynamicky méně stabilních karbidů M_2C . Na hrubnutí částic minoritních fází se podle Foldyna (převzato z Purmenského [26]) podílí významně i mechanické zatížení. Protože se tato ocel používá v zařízeních, které jsou dlouhodobě mechanicky zatěžovány a provozovány na vysokých teplotách, bude dostatečná žárovevnost zaručena do teplot poněkud nižších, asi 550°C. Foldyna doporučuje pro tuto ocel tepelné zpracování složené z austenitizace při 950 – 980°C, následného kalení za vzniku bainiticko-feritické struktury a popouštění při 600 – 680°C.

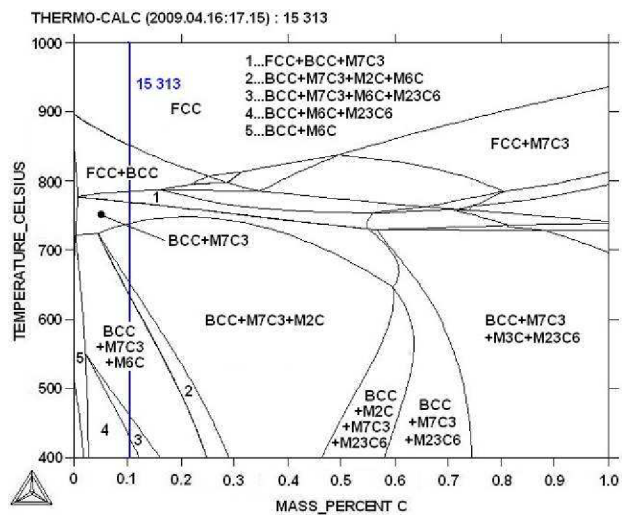
Ocel 15 313

Základní představu o tvaru fázového diagramu této oceli poskytuje práce Hodise [12], viz. obr. 5.3. Ocel P22 se svým chemickým složením velmi blíží oceli 15 313. Pro výpočet oceli 15 313 bylo použito stejné makro jako pro výpočet oceli 15 128 s upraveným chemickým složením dle tab. 4.8. Výsledný rovnovážný fázový diagram oceli 15 128 je na obr. 5.4. Oproti rovnovážnému fázovému diagramu uváděnému Hodisem byly zjištěny odlišnosti zejména ve výskytu fází MX a $M_{23}C_6$. Hodis uvádí výskyt fáze MX, ale tato fáze při výpočtech prokázána nebyla. Dále uvádí podstatně širší pásmo výskytu karbidů $M_{23}C_6$ do teploty A_1 i při obsazích 0,2 hm.% uhlíku. Protože však nebylo k dispozici výpočetní marko, nelze s jistotou říci jaké podmínky byly v makru nastaveny. Foldyna (převzato z Purmenského [26]) uvádí, že se v CrMo oceli vyskytují karbidy M_7C_3 , M_2C a $M_{23}C_6$, ale připouští také výskyt karbidů M_6C . Existenci karbidů M_2C a M_6C ve struktuře oceli 2,25Cr-1Mo byla prokázána v práci Foreta a kol. [23]. Hrivňák [21] ukázal, že karbidy typu M_2C nejsou stabilní a při dlouhých expozičních časech bývají nahrazovány karbidy typu M_6C . S ohledem na rozsah práce však již nebylo dále zkoumáno zda jsou termodynamicky stabilnější karbidy M_2C nebo M_6C .

Výsledný rovnovážný fázový diagram oceli 15 313 je na obr. 5.4. Výpočty provedené pro ocel 15 313 vykazují dobrou shodu s výše uvedenými publikovanými výsledky. Dle výpočtů lze předpokládat dobrou strukturní stabilitu této oceli až do teplot 550°C. Při vyšších teplotách bude již docházet k rychlému hrubnutí částic karbidů M_7C_3 v důsledku rozpouštění termodynamicky méně stabilních karbidů M_6C . Na hrubnutí částic minoritních fází se podobně jako u oceli 15 128 podílí významně i mechanické zatížení. Proto ve spojení s dlouhodobým zatížením a teplotní expozicí bude dobrá žárovevnost zaručena při teplotách poněkud nižších, asi 520°C. Foldyna (převzato z Purmenského [26]) doporučuje pro tuto ocel tepelné zpracování složené z austenitizace při 950 – 980°C, následného kalení za vzniku bainitické struktury a popouštění při 550 – 625°C.



Obr. 5.3 Rovnovážný fázový diagram oceli P22 aproximovaný soustavou Fe-C-Cr-Mo-V bez fáze M2C (HCP_A3) [12].



Obr. 5.4 Rovnovážný fázový diagram oceli 15 313 aproximovaný soustavou Fe-C-Cr-Mo-V-Ni-Si s upravenou fází M2C (HCP_A3).

Svarové spoje

Při žhání svarového spoje ocelí 15 128/15 313 v rozsahu teplot 500 – 900°C dochází k přerozdělování uhlíku, tzv. uh-hill difúzí z oceli 15 128 do oceli 15 313. V oblasti svarového rozhraní vzniká oduhličená (Carbon Depleted Zone - CDZ) a nauhličená (Carbon Enhanced Zone - CEZ) oblast. Míra nauhličení a šířka CDZ a CEZ závisí především na gradientu aktivit uhlíku ve svařených ocelích, teplotě a době žhání. Na aktivitu uhlíku v oceli má z chemických prvků největší vliv chrom [7].

Výpočet a srovnání termodynamické aktivity uhlíku pro obě svařované oceli tvořící svarový spoj 15 128/15 313 se ukázalo jako vhodný nástroj pro predikci chování svarového spoje během jeho vysokoteplotní expozice. Průběh aktivit viz. obr. 4.19.

Při teplotě 900°C byla aktivita uhlíku v obou ocelích vzorku č.6 nízká a nízký byl i gradient aktivity uhlíku, proto došlo jen k minimálnímu přerozdělení uhlíku mezi oběma oceli. Za teploty 625°C byla ve vzorku č.7 aktivita uhlíku i její gradient ze všech čtyř podmínek žhání nejvyšší. Ze studia struktury bylo patrné, že došlo k výraznému přerozdělení uhlíku. Při této teplotě došlo ve struktuře k rozpadu bainitu a tento rozpad byl doprovázen intenzivní precipitací částic minoritních fází z přesycené feritu. O něco nižší gradient aktivity uhlíku byl ve vzorku č. 8 za teploty 575°C, který vedl rovněž k přerozdělení uhlíku. Ve struktuře oceli 15 313 byly dobře patrné hustě rozložené precipitáty minoritních fází. Při teplotě 500°C byl sice gradient aktivity poloviční velikosti než ve vzorku č.7, ale vlivem dlouhé expoziční doby došlo k nejvýraznějšímu přerozdělení uhlíku, viz. obr 4.45.

Proběhlé procesy byly dobře patrné jak ze světelné a elektronové mikroskopie, tak z měření mikrotvrdomosti. Přerozdělování uhlíku se projevilo změnou hodnot mikrotvrdomosti v okolí svarového rozhraní. Při teplotě 900°C nedošlo ve vzorku č.6 k výraznému přerozdělení uhlíku, proto nebyly pozorovány změny v oblasti svarového rozhraní. Došlo však u obou ocelí k austenitizaci, přičemž v každé z nich probíhala různou rychlostí. Ocel 15 313 byla téměř úplně austenitizovaná a po ochlazení došlo k zakalení oceli na bainit. U oceli 15 128 došlo po kalení ke tvorbě bainitu jen částečně. Tvrdomost nepopuštěného bainitu je přibližně 500 HV 0,05 a odpovídá hodnotám tvrdosti uvedeným v literatuře. Ve vzorcích č.7, 8 a 9 je větší tvrdost v oceli 15 128, než oceli 15 313. Tato skutečnost je důsledkem

sekundární tvrdosti v oceli 15 128. Vlivem rozdílné kinetiky precipitace částic minoritních fází z feritu a bainitu [26]. Za teploty 625°C se ve vzorku č.7 výrazně projevilo přerozdělení uhlíku a došlo k plynulému přechodu hodnot tvrdosti z jedné oceli do druhé. Oduhličení v CDZ se projevilo poklesem hodnot tvrdosti o 15 HV 0,05 do vzdálenosti asi 200 µm a nauhličení v CEZ se projevilo v nárůstu hodnot tvrdosti o 30 HV 0,05 do vzdálenosti 300 µm. Výraznější změna tvrdosti se projevila ve vzorku č.8 při teplotě 575°C. Také zde hodnoty tvrdosti plynule měnily z jedné oceli do druhé. Oduhličení v CDZ se projevilo poklesem hodnot tvrdosti o 15 HV 0,05 do vzdálenosti asi 250 µm a nauhličení v CEZ se projevilo v nárůstu hodnot tvrdosti o 35 HV 0,05 do vzdálenosti 350 µm. Při teplotě 500°C se ve vzorku č.9 projevilo nejvýrazněji přerozdělení uhlíku. Podobně jako v předchozích vzorcích, tak i zde přechází hodnoty tvrdosti plynule z jedné oceli do druhé. Oduhličení v CDZ se projevilo poklesem hodnot tvrdosti o 15 HV 0,05 do vzdálenosti asi 250 µm a nauhličení v CEZ se projevilo v nárůstu hodnot tvrdosti o 35 HV 0,05 do vzdálenosti 400 µm. Navíc se v těsné blízkosti svarového rozhraní vytvořil velmi úzký pík tvrdosti, viz. obr. 4.48. Tento pík je široký jen asi 100 µm a dochází zde ke zvýšení mikrotvrdosti až o dalších 25 HV 0,05.

Pro vzorek č.8 (575°C/320h) byla provedena experimentální analýza profilu uhlíku přes svarové rozhraní, viz. obr. 4.43. Změna v koncentraci uhlíku je v tomto spoji v řádech setin hm.%. V oceli 15 128 je oduhličení poměrně malé, jen asi 0,01 hm.% a je patrné cca do vzdálenosti 400 µm od spoje. V oceli 15 313 je nauhličení vysoké až na hodnotu 0,150 hm.% C, ale prudce klesá a je patrné jen do vzdálenosti asi 200 µm. Při těchto podmínkách je toto přerozdělení v nízkolegovaných ocelích 15 128 a 15 313 sice dobře patrné, ale nemá nijak razantní dopad na vlastnosti svarového spoje. Po technicky reálných expozicích, tj. řádově roky až desítky let lze očekávat, že ve spoji tohoto typu budou popsané reakce probíhat i nadále a jejich vliv bude nabývat na významu.

V programové nadstavbě DICTRA systému Thermo-Calc byl výpočtově simulován průběh redistribuce uhlíku pro podmínky žhání vzorku č.8 (575°C/320h). Oceli byly simulovány zjednodušeným systémem Fe-C-Cr-Mo-V a příslušným chemickým složením v tab. 4.6 a 4.8. Pro obě oceli byly použity shodné databáze ALLO2 a byly povoleny pouze fáze: BCC_A2, FCC_MX, M6C, M7C3 a M23C6. Výsledkem simulace byly:

- průběh aktivity uhlíku přes svarové rozhraní (obr. 4.39),
- graf rozložení chrómu přes svarové rozhraní (obr. 4.40),
- graf přerozdělení uhlíku ve svarovém spoji (obr. 4.41),
- průběh fázového složení přes svarové rozhraní (obr. 4.42).

Porovnáním výsledků přerozdělení uhlíku ve svarovém spoji z experimentálního měření a z výpočtového modelování lze konstatovat, že došlo k poměrně dobré shodě výsledků.

Uvedené výsledky umožnily dostatečně posoudit strukturní stabilitu sledovaných typů žárovevých ocelí.

Ocel 15 128 vykazuje dostatečnou strukturní stabilitu do teplot okolo 600°C. S ohledem na zajištění dlouhodobé životnosti součástí však bude teplota použitelnosti poněkud nižší.

Ocel 15 313 vykazuje dostatečnou strukturní stabilitu do teplot 550°C. S ohledem na zajištění dlouhodobé životnosti součástí však bude teplota použitelnosti nižší.

Studovaný heterogenní svarový spoj ocelí typu 15 128/15 313 se ukázal jako vhodný, strukturně stabilní a bezpečně použitelný do teploty 500°C.

Výpočtové simulace byly prováděny pouze na laboratorních svarových spojkách. V technické praxi má na vlastnosti ocelí a jejich svarových spojků také vliv nečistot, vměstků, atd.

6. ZÁVĚR

Experimentální ověření výsledků získaných počítačovým modelováním umožnilo získat komplexní pohled na strukturní stabilitu sledovaných ocelí 15 128 a 15 313 během teplotní expozice. Z výsledků vyplývá dostatečná strukturní stabilita oceli 15 128 do teploty 600°C a oceli 15 313 do teploty 550°C.

V literatuře se uvádí obvyklé použití těchto ocelí do teplot 520°C. Avšak již při teplotě 500°C a délce žhání 1000 h bylo prokázáno, že došlo k přerozdělení uhlíku up-hill difúzí. To vedlo k nauhličení oceli 15 128 a oduhličení oceli 15 313. Nauhličení oceli 15 313 se ve struktuře projevilo pásmem s výrazně zvýšenou koncentrací částic karbidů. Přítomnost karbidů se projevila také ve výrazně zvýšených hodnotách mikrotvrlosti v této oblasti. Dá se předpokládat, že procesy přerozdělování uhlíku v těchto spojích budou probíhat i při delších expozičních časech.

Počítačové modelování pomocí software Thermo-Calc se ukázalo jako vhodný nástroj pro posouzení strukturní stability žárovevných ocelí. Pro získání kvalitních výsledků je nutné mít dostatečně obsáhlé a přesné databáze termodynamických dat. Volba vstupních parametrů vyžaduje také určité zkušenosti. Výsledky získané počítačovým modelováním se vyznačovaly dobrou shodou s experimentálně zjištěnými a publikovanými daty.

Předmětem dalšího výzkumu v této oblasti by mělo být další experimentální ověřování výsledků získaných počítačovým modelováním pro rozšíření a zkvalitnění doposud používaných termodynamických databází.

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] CAHN, R. W., HAASAEN, P., KRAMER, E. J. *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. Vol. 7. Constitution and Properties of Steels*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1992, 824 s. ISBN 3-527-26813-8.
- [2] VODÁREK, V. *Fyzikální metalurgie modifikovaných (9-12)%Cr ocelí*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2003. 163s. ISBN 80-248-0329-1.
- [3] SAUDERS, N., MIODOWNIK, A. P. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. Cambridge: Elsevier Science Ltd., 1998, 479 s. ISBN 0-08-0421296.
- [4] BORGESTAM, A., et al. DICTRA, a Tool for Simulation of Diffusional Transformations in Alloys. *Journal of Phase Equilibria*, 2000, vol. 21, s. 269-280.
- [5] SOPOUŠEK, J. *Fázové rovnováhy a difúzí řízené procesy ve vybraných soustavách kovů a slitin*. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 2002. Habilitační práce.
- [6] FREMUNT, P., PODRÁBSKÝ, T. *Konstrukční oceli*. Brno: Cerm, 1996. 267 s. ISBN 80-85867-95-8.
- [7] PILOUS, V., STRÁNSKÝ, K. *Strukturní stálost návariů a svarových spojů v energetickém strojírenství*. Praha: Academia, 1989. 206 s. ISBN 80-200-0007-0.
- [8] FOLDYNA, V., et al. Precipitace sekundárních fází v ocelích obsahujících 2 až 3,5% Cr s ohledem na strukturní stabilitu a žárovečnost. In *METAL 2001*. Ostrava: Tanger spol. s r.o., 2001. [CD-ROM].
- [9] UNUCKA, P. *Studium rovnovážných stavů v multikomponentních systémech C-Cr-Fe-Mo-X*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2004. 93s. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Rudolf Foret, CSc.
- [10] KLUEH, R.L., NELSON, A.T. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors. *Journal of Nuclear Materials*. September 2007, vol. 371, s. 37-52.
- [11] WORTEL, K. P23 and P24 for Power generation and hydrogen service. In *Super-High Strength Steels*. Roma, 2005. [CD-ROM].
- [12] HODIS, Z. *Difúze uhlíku a dusíku ve svarových spojích žárovečných feritických ocelí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 88 s. Vedoucí disertační práce doc. RNDr. Jiří Sopoúšek, CSc. (obhajoba: červen 2009).
- [13] MASUYAMA, F. Advanced power plant developments and materials experiences in Japan. In *Materials for Advanced Power Engineering 2006*. Liege, 2006, Part I/175. ISBN 3-89336-436-6.

- [14] KRATOCHVÍL, P., LUKÁČ, P., SPRUŠIL, B. *Úvod do fyziky kovů I*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1984. 243 s.
- [15] PLUHAŘ, J., PUŠKÁR, A., MACEK, K. *Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1987. 420 s.
- [16] HOLUB, J., KUDRMAN, J., PECH, R. Stanovení kvantitativních strukturních parametrů k hodnocení žárovevnosti materiálů: část II. Kvantitativní stereologická analýza a žárovevnost nízkolegované CrMoV ocele. *Kovové materiály*. 1979, vol. 17, no. 4, s. 442-457.
- [17] FIALA, J., MENTL, V., ŠUTTA, P. *Struktura a vlastnosti materiálů*. 1. vyd. Praha: Academia, 2003. 572 s. ISBN 80-200-1223-0.
- [18] ČADEK, J. *Creep kovových materiálů*. Praha: Academia, 1984. 271 s.
- [19] VLACH, B. *Creep a lom při creepu* [ke stažení]. Brno : [cit. 2009-05-25]. Dostupný z WWW: <<http://ime.fme.vutbr.cz/files/vyuka/GS0/09 - Creep.doc>>.
- [20] HAKL, J., BÍNA, V., KUDRMAN, J., PECH, R., POTUŽÁK, L. Vlastnosti materiálu turbínové skříně z Cr-Mo-V oceli po provozu 110 000 h. *Strojírenství*. 1983, vol. 33, no. 11, s. 637-642.
- [21] HRIVŇÁK, I., YASUDA, K. SHIGA, C. Vplyv vanádu na karbidické reakcie v oceli typu 21/4Cr1Mo. *Kovové materiály*. 1995, vol. 33, no. 2, s. 65-81.
- [22] THOMSON, R.C., BHADESHIA, H.K. Changes in chemical composition of carbides in 2.25Cr-1Mo power plant steel. *Material Science nad Technology*. 1994, no. 10, s. 193-208.
- [23] FORET, R., MILLION, B., SVOBODA, M., STRÁNSKÝ, K. Structural stability of Dissimilar Weld Joints of Steel P91. *Science and Technology of Welding and Joining*. 2001, vol. 6, no. 6, s. 405-411.
- [24] FORET, R., KRUMPOS, J., SOPOUŠEK, J., SVOBODA, M., VŘEŠTÁL, J. Phase Analysis of Creep-Resistant Fe-C-Cr-Mo-V(W) Steels After Long-Term Service Exposure. *Zeitschrift für Metallkunde*. 2001, vol. 92, no. 3, s. 307-310.
- [25] RYU, K. S., NAHM, S.H., KIM, Y. B., YU, K. M., SON, D. Dependence of Magnetic Properties on Isothermal Heat Treatment Time for 1Cr-1Mo-0,25V Steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000, vol. 222, s. 128-132.
- [26] PURMENSKÝ, J. *Strukturní stabilita CrMo a CrMoV ocelí a její vliv na životnost energetických a chemických zařízení*. Brno: Akademie věd České republiky, Ústav fyziky materiálů, 1992. Disertační práce.
- [27] MILLION, B., FORET, R., REK, A., STRÁNSKÝ, K. Redistribuce uhlíku během dlouhodobého provozu svarových spojů chromových žárupevných ocelí. *Kovové materiály*. 1999, vol. 37, no. 5, s. 314-323.

- [28] ABE, F., KERN, T.U., VISWANATHAN, R. *Creep-resistant steels*. Cambridge: Woodhead publishing, 2008. ISBN 978-1-84569-178-3.
- [29] JAN. V. *Kinetika precipitace karbidů v žárupevných ocelích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2003. 83 s. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Rudolf Foret, CSc.
- [30] PTÁČEK, L., a kol. *Nauka o materiálu I*. 2. rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2003. 520 s. ISBN 80-7204-283-1.
- [31] CALLISTER, W. D. *Material science and engineering: an Introduction*. 6th. ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2003. 820 s.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratky

BCC	mřížka kubická prostorově centrovaná (Body Centred Cubic)
CALPHAD	simulační metoda (CALculation of PHase Diagrams)
CDZ	pásmo oduhličení (Carbon Depleted Zone)
CEZ	pásmo nauhličení (Carbon Enhanced Zone)
DICTRA	nadstavba programového systému Thermo-Calc (Diffusion Controlled TRAnsformation)
EDS	energieově disperzní rentgenová spektroskopie (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
FCC	mřížka kubická plošně centrovaná (Face Centred Cubic)
PZ	pásmo ztavení
HAZ	tepelně ovlivněná oblast (Heat Affected Zone)
HCP	mřížka šesterečná (Hexagonal Close Packed)
HV	tvrdost podle Vickerse
PWHT	tepelné zpracování svarového spoje po svaření (Post Weld Heat Treatment)
REM	rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
TEM	transmisní elektronová mikroskopie (Transmission Electron Microscopy)
Thermo-Calc	simulační programový systém
USC	ultra-super kritické parametry páry
VDS	vlnově disperzní rentgenová spektroskopie (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy)

Symboly

a_i^j	aktivita složky i ve fázi j [-]
α, β, γ	konstanty specifické pro danou interakci
B, C	materiálové konstanty
c, c_i	molární koncentrace (složky i) [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
d	střední velikost částice nebo zrna [m]
D, D_i	difúzní koeficient (složky i) [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
E	modul pružnosti v tahu při teplotě T [MPa]
ε	celková poměrná deformace [-]
ε_{el}	okamžitá elastická deformace [-]
ε_p	dosažená deformace [%]
$\dot{\varepsilon}_s$	rychlost stacionárního creepu [s^{-1}]
G	Gibbsova energie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
G_E^j	dodatková Gibbsova energie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
G_{id}^j	příspěvek ideálního mísení [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
G_{ij}^m	interdifúzní koeficient složky i při gradientu složky j v matici m [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
G_I^0	molární Gibbsova energie láky I [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
G_{mg}^j	příspěvek magnetických vlastností fáze [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
G_p^j	dodatkový tlakový člen [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
G_m^C	celková molární Gibbsova energie soustavy [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]

G_m^j	molární Gibbsova energie fáze j [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
J, J_k	měrný difúzní tok [$\text{mol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
\mathbf{L}	matice kinetických koeficientů [-]
G_{IZ}^V	koeficient Redlichova-Kisterova rozvoje [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
L_{IZ}	interakční termodynamický parametr interakce IZ [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
G'_{ki}	fenomenologický kinetický difúzní koeficient [$\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
Mo_{eq}	molybdenový ekvivalent [hm.%]
m, n	materiálové konstanty
n_i^k	látkové množství složky i v podmínce k [mol]
N_V	počet částic v jednotce objemu [m^{-3}]
p	tlak [Pa]
$P_{IZ}(Y)$	součin molárních mřížkových podílů interakce IZ [-]
Q	aktivační energie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
R	univerzální plynová konstanta [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
R_c	mez kluzu [MPa]
R_m	mez pevnosti v tahu [MPa]
R_{mT}	mez pevnosti při creepu [MPa]
R_T	mez tečení [MPa]
σ, σ_i	napětí normálové [MPa]
t_f	čas do lomu [s]
t_b, t_{II}, t_{III}	čas trvání deformace v úseku primárního, sekundárního, terciálního creepu [s]
T	termodynamická teplota [K]
T_{TAVENI}	teplota tavení [K]
y_i^k, y_m^k, y_n^k	podmřížkové podíly [-]
μ, μ_i	chemický a standardní chemický potenciál složky i [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
Φ	matice termodynamických faktorů [-]
V	objem [m^{-3}]
z	souřadnice ve směru z
Z	počet interagujících složek

9. SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č.1 Protokoly o měření chemického složení (obr. 10.1 a 10.2).

Příloha č.2 Zdrojové kódy (makra) použité pro výpočet ocelí 15 128 a 15 313 v Thermo-Calc (tab. 10.1 a 10.2).

10. PŘÍLOHY

Příloha č.1



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství
Ústav materiálových věd a inženýrství
Technická 2896/2
616 69 Brno

Protokol o chemickém složení

Materiál: 15 128
Zadavatel: Ing. Vít Jan, Ph.D.
Označ. vzorku: tyč 15 128
Protokol č.: 012/2009
Poř. číslo knihy: 018/2009
Zkušební stroj: Spectrumat GDS 750

Výsledné chemické složení:

Ozn. vzorku	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	W	Cu	Al
tyč 15 128	0,11	0,58	0,25	0,008	0,001	0,55	0,09	0,51	0,31	0,00	0,08	0,015

Ozn. vzorku	Ti	Co	B	Sn	Sb	Nb	Pb					
tyč 15 128	0,00	0,00	0,000	0,01	0,00	0,00	0,00					

Zpracoval: Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

V Brně 10. února 2009

Prof. Ing. Jiří Švejcár, CSc.

Prof. Ing. Jiří Švejcár, CSc. tel.: 5 4114 3102, E-mail: svejcar@fme.vutbr.cz
Ing. Pavel Doležal, Ph.D. tel.: 5 4114 3189 E-mail: pavdol@email.cz

Obr. 10.1 Chemická analýza složení oceli 15 128



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství
Ústav materiálových věd a inženýrství
Technická 2896/2
616 69 Brno

Protokol o chemickém složení

Materiál: 15 313
Zadavatel: Ing. Vít Jan, Ph.D.
Označ. vzorku: tyč 15 313
Protokol č.: 013/2009
Poř. číslo knihy: 019/2009
Zkušební stroj: Spectrumat GDS 750

Výsledné chemické složení:

Ozn. vzorku	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	W	Cu	Al
tyč 15 313	0,10	0,64	0,29	0,010	0,005	2,33	0,17	0,92	0,01	0,00	0,15	0,026

Ozn. vzorku	Ti	Co	B	Sn	Sb	Nb	Pb					
tyč 15 313	0,00	0,00	0,000	0,01	0,00	0,00	0,00					

Zpracoval: Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

V Brně 10. února 2009

Prof. Ing. Jiří Švejcár, CSc.

Prof. Ing. Jiří Švejcár, CSc. tel.: 5 4114 3102, E-mail: svejcar@fme.vutbr.cz
Ing. Pavel Doležal, Ph.D. tel.: 5 4114 3189 E-mail: pavdol@email.cz

Obr. 10.2 Chemická analýza složení oceli 15 313.

Příloha č.2

Tab. 10.1 Zdrojové kódy (makra) použité pro výpočet oceli 15 128 v Thermo-Calc.

Rovnovázný fázový diagram	Průběh aktivity uhlíku	Izotermický řez rov. fáz. dia.
<pre> go data sw allo2 def-el C Cr Fe Mn Mo Ni Si V rej-ph * res-ph BCC_A2 FCC_A1 FCC_MX res-ph HCP_A3 LAVES LIQUID:L res-ph M3C M6C M7C3 M23C6 get go g-e-s am_ph BCC_A2 ma-or -1 .4 @?continue am-ph FCC_A1 ma-or -3 .28 am-ph FCC_MX com-set 2 Cr,Mn,Mo,V C,VA am-ph HCP_A3 com-set 2 Mo,Cr,V C ch-st phases FCC_MX#1 HCP_A3#1 sus go poly s-c t=1173 p=1E5 n=1 s-c w(C)=0.0011 w(Cr)=0.0055 s-c w(Mn)=0.0058 w(Mo)=0.0051 s-c w(Ni)=0.0009 w(Si)=0.0025 s-c w(V)=0.0031 c-e l-e SCREEN VXCS add 2 @?continue s-a-v 1 w(C) 0 0.03 0.0005 s-a-v 2 T 573 1473 5 map post s-d-a x w-p C s-d-a y t-c s-p-f 1 s-d-t n s-t-s 0 s-sc x n 0 1 s-sc y n 400 1000 s-a-l x 14 s-a-l y 14 s-lab b s-f 1 0.35 set-title 15128 plot SCREEN set-inter </pre>	<pre> go data sw allo2 def-el C Cr Fe Mn Mo Ni Si V rej-ph * res-ph BCC_A2 FCC_A1 FCC_MX res-ph HCP_A3 LAVES LIQUID:L res-ph M3C M6C M7C3 M23C6 get go g-e-s am_ph BCC_A2 ma-or -1 .4 @?continue am-ph FCC_A1 ma-or -3 .28 am-ph FCC_MX com-set 2 Cr,Mn,Mo,V C,VA am-ph HCP_A3 com-set 2 Mo,Cr,V C ch-st phases FCC_MX#1 HCP_A3#1 sus go poly s-c t=848 p=1E5 n=1 s-c w(C)=0.0011 w(Cr)=0.0055 s-c w(Mn)=0.0058 w(Mo)=0.0051 s-c w(Ni)=0.0009 w(Si)=0.0025 s-c w(V)=0.0031 c-e l-e SCREEN VXCS add 2 @?continue s-a-v 1 T 473 1473 5 step post s-d-a x t-c s-d-a y acr(C) s-p-f 1 s-d-t n s-t-s 3 s-sc x n 400 1200 s-sc y n 0 0.16 s-a-l x 10 s-a-l y 10 s-lab n s-f 1 0.35 set-title 15128 plot SCREEN set-inter </pre>	<pre> go data sw allo2 def-el C Cr Fe Mn Mo Ni Si V rej-ph * res-ph BCC_A2 FCC_A1 FCC_MX res-ph HCP_A3 LAVES LIQUID:L res-ph M3C M6C M7C3 M23C6 get go g-e-s am_ph BCC_A2 ma-or -1 .4 @?continue am-ph FCC_A1 ma-or -3 .28 am-ph FCC_MX com-set 2 Cr,Mn,Mo,V C,VA am-ph HCP_A3 com-set 2 Mo,Cr,V C ch-st phases FCC_MX#1 HCP_A3#1 sus go poly s-c t=848 p=1E5 n=1 s-c w(C)=0.0011 w(Cr)=0.0055 s-c w(Mn)=0.0058 w(Mo)=0.0051 s-c w(Ni)=0.0009 w(Si)=0.0025 s-c w(V)=0.0031 c-e l-e SCREEN VXCS add 2 @?continue s-a-v 1 w(Mo) 0 0.06 0.0005 s-a-v 2 w(Cr) 0 0.06 0.0005 map post s-d-a x w-p Mo s-d-a y w-p Cr s-p-f 1 s-d-t n s-t-s 0 s-sc x n 0 1 s-sc y n 0 3 s-a-l x 14 s-a-l y 14 s-lab b s-f 1 0.35 set-title 15128 plot SCREEN set-inter </pre>

Tab. 10.2 Zdrojové kódy (makra) použité pro výpočet oceli 15 313 v Thermo-Calc.

Rovnovážný fázový diagram	Průběh aktivity uhlíku	Izotermický řez rov. fáz. dia.
<pre> go data sw allo2 def-el C Cr Fe Mn Mo Ni Si V rej-ph * res-ph BCC_A2 FCC_A1 FCC_MX res-ph HCP_A3 LAVES LIQUID:L res-ph M3C M6C M7C3 M23C6 get go g-e-s am_ph BCC_A2 MA_ORD -1 .4 @?continue am-ph FCC_A1 ma-or -3 .28 am-ph FCC_MX com-set 2 Cr,Mn,Mo,V C,VA am-ph HCP_A3 com-set 2 Mo,Cr,V C ch-st phases FCC_MX#1 HCP_A3#1 sus go poly s-c t=848 p=1E5 n=1 s-c w(C)=0.001 w(Cr)=0.0233 s-c w(Mn)=0.0064 w(Mo)=0.0092 s-c w(Ni)=0.0017 w(Si)=0.0029 s-c w(V)=0.0001 c-e l-e SCREEN VXCS add 1 @?continue s-a-v 1 w(C) 0 0.03 .0005 s-a-v 2 t 623 1823 5 map post s-d-a x w-p C s-d-a y t-c s-p-f 1 s-d-t n s-sc x n 0 1 s-sc y n 400 1000 s-a-l x 14 s-a-l y 14 s-lab b s-f 1 0.35 set-title 15313 plot SCREEN set-inter </pre>	<pre> go data sw allo2 def-el C Cr Fe Mn Mo Ni Si V rej-ph * res-ph BCC_A2 FCC_A1 FCC_MX res-ph HCP_A3 LAVES LIQUID:L res-ph M3C M6C M7C3 M23C6 get go g-e-s am_ph BCC_A2 MA_ORD -1 .4 @?continue am-ph FCC_A1 ma-or -3 .28 am-ph FCC_MX com-set 2 Cr,Mn,Mo,V C,VA am-ph HCP_A3 com-set 2 Mo,Cr,V C ch-st phases FCC_MX#1 HCP_A3#1 sus go poly s-c t=848 p=1E5 n=1 s-c w(C)=0.001 w(Cr)=0.0233 s-c w(Mn)=0.0064 w(Mo)=0.0092 s-c w(Ni)=0.0017 w(Si)=0.0029 s-c w(V)=0.0001 c-e l-e SCREEN VXCS add 1 @?continue s-a-v 1 T 473 1473 5 step post s-d-a x t-c s-d-a y acr(C) s-p-f 1 s-d-t n s-t-s 3 s-sc x n 400 1200 s-sc y n 0 0.16 s-a-l x 10 s-a-l y 10 s-lab n s-f 1 0.35 set-title 15313 plot SCREEN set-inter </pre>	<pre> go data sw allo2 def-el C Cr Fe Mn Mo Ni Si V rej-ph * res-ph BCC_A2 FCC_A1 FCC_MX res-ph HCP_A3 LAVES LIQUID:L res-ph M3C M6C M7C3 M23C6 get go g-e-s am_ph BCC_A2 MA_ORD -1 .4 @?continue am-ph FCC_A1 ma-or -3 .28 am-ph FCC_MX com-set 2 Cr,Mn,Mo,V C,VA am-ph HCP_A3 com-set 2 Mo,Cr,V C ch-st phases FCC_MX#1 HCP_A3#1 sus go poly s-c t=848 p=1E5 n=1 s-c w(C)=0.001 w(Cr)=0.0233 s-c w(Mn)=0.0064 w(Mo)=0.0092 s-c w(Ni)=0.0017 w(Si)=0.0029 s-c w(V)=0.0001 c-e l-e SCREEN VXCS add 1 @?continue s-a-v 1 w(Mo) 0 0.06 0.0005 s-a-v 2 w(Cr) 0 0.06 0.0005 map post s-d-a x w-p Mo s-d-a y w-p Cr s-p-f 1 s-d-t n s-sc x n 0 1 s-sc y n 0 3 s-a-l x 14 s-a-l y 14 s-lab b s-f 1 0.35 set-title 15313 plot SCREEN set-inter </pre>