



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

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

PRECIPITATION OF INTERMETALLIC PHASES IN AUSTENITIC-FERRITIC DUPLEX STEELS

ZKRÁCENÁ VERZE DIZERTAČNÍ PRÁCE

SHORTENED VERSION OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Martin Myška

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.

BRNO 2023

Klíčová slova

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

Keywords

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

OBSAH

ÚVOD	5
1 CÍLE PRÁCE A POUŽITÉ METODY.....	8
2 PRVNÍ EXPERIMENTÁLNÍ ETAPA: ANALÝZA PRECIPITÁTŮ INTERMETALICKÝCH FÁZÍ	9
2.1 Příprava materiálu pro experimenty.....	10
2.2 Chi (χ) fáze	11
2.2.1 Zhodnocení výsledků analýz χ fáze v první etapě	12
2.3 Sigma (σ) fáze	14
2.3.1 Zhodnocení výsledků analýz σ fáze v první etapě	15
3 DRUHÁ EXPERIMENTÁLNÍ ETAPA: OBRAZOVÁ ANALÝZA A KONSTRUKCE TTT DIAGRAMU	18
3.1 Obrazová analýza.....	18
3.1.1 Obrazová analýza snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu	18
3.1.2 Obrazová analýza snímků ze světelného mikroskopu.....	19
3.1.3 Obrazová analýza vylučování χ fáze	20
3.2 Konstrukce TTT diagramu	21
3.3 Johnson-Mehl-Avramiho vztah pro popis transformace σ fáze	22
3.4 Porovnání výsledků z izotermického zpracování s publikacemi	24
4 TŘETÍ EXPERIMENTÁLNÍ ETAPA: OVĚŘENÍ VLIVU OCHLAZOVÁNÍ NA PRECIPITACI INTERMETALICKÝCH FÁZÍ	26
4.1 Mechanické vlastnosti.....	27
4.2 Hodnocení obsahu intermetalických fází	29
4.2.1 Porovnání výsledků s publikacemi	31
4.3 Fraktografický rozbor lomových ploch	32
5 ZÁVĚRY.....	34
BIBLIOGRAFIE.....	37
CURRICULUM VITAE	40
ABSTRAKT.....	41

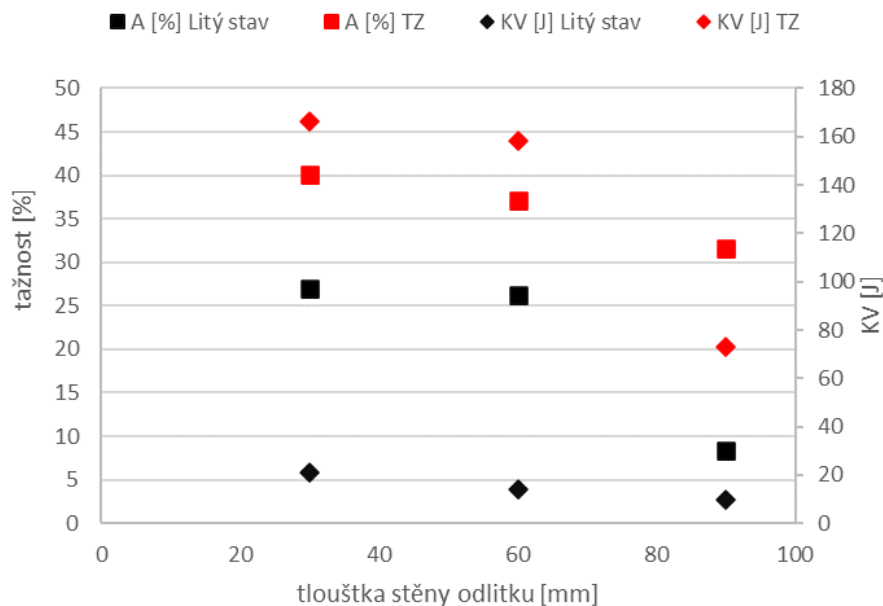
ÚVOD

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

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

Z výše uvedeného popisu je zřejmé, že se jedná o perspektivní materiály s vynikajícími korozními vlastnostmi, vysokou odolností vůči bodové a důlkové korozi v prostředí mořské vody a současně jsou to materiály s významně vyššími mechanickými vlastnostmi, než jsou např. korozivzdorné austenitické oceli. Těchto výborných užitečných vlastností duplexních ocelí se dlouhodobě využívá pro odlitky např. v oblasti těžby a zpracování ropy na moři [12]. Zajímavou aplikací tvářených duplexních materiálů jsou např. konstrukce mostů v korozně agresivních prostředích [13].

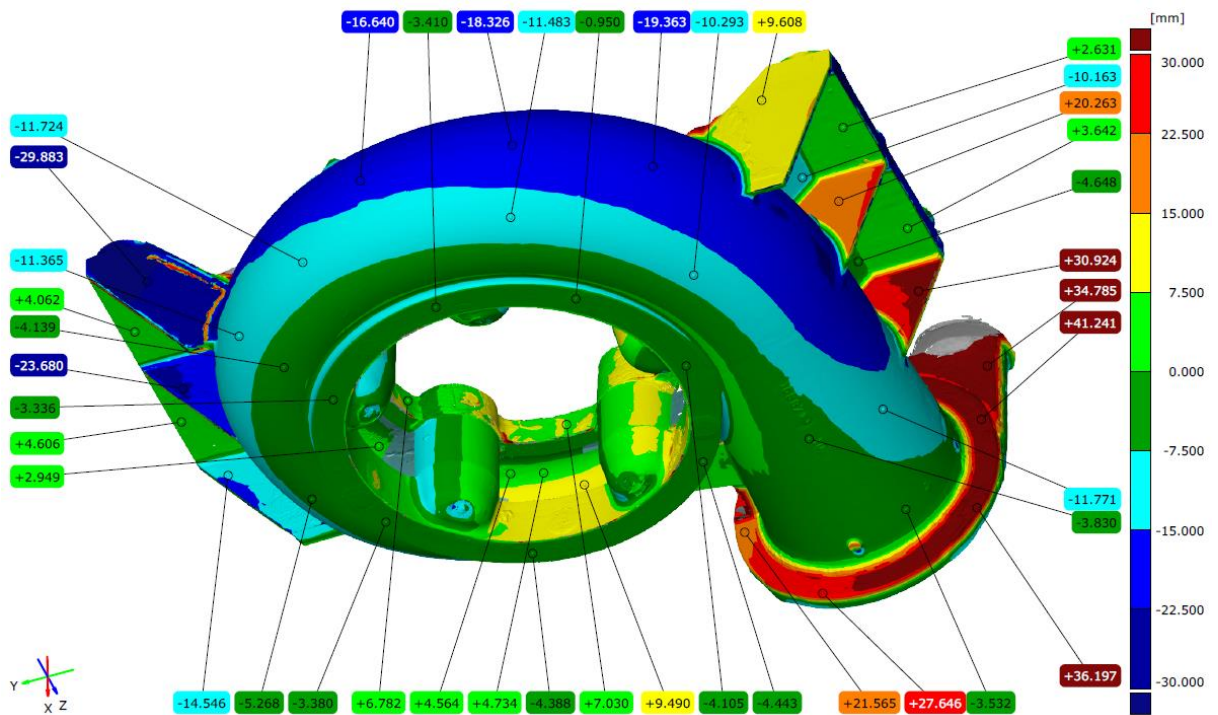
Při pomalém chladnutí ocelových odlitků v pískových formách dochází ke vzniku lící struktury základní kovové hmoty, která bývá často hrubozrnná, nerovnoměrná v různých tloušťkách stěn odlitku a má zpravidla nižší mechanické i plastické vlastnosti. Během chladnutí odlitků současně dochází při brzděném smršťování ke vzniku vnitřní napjatosti. To může vést ve spojení s nižší tažností a houževnatostí odlitku ke vzniku porušení souvislosti, tj. ke vzniku trhlin v odlitku. V případě chladnutí odlitků z austeniticko-feritických korozivzdorných ocelí ve formách dochází navíc k precipitaci intermetalických fází, které silně snižují houževnatost a tažnost odlitku. Pokles tažnosti i houževnatosti u oceli A890 GR4A v odlitcích zkušebních klínů tloušťky 30, 60 a 90 mm je uveden na **obr. 1**. Tento graf byl získán v průběhu řešení výzkumného úkolu TH02020076 [14] pro stejnou jakost oceli, jaká byla zvolena i pro výzkum v rámci této dizertační práce.



Obr. 1 Vliv tloušťky stěny na tažnost a nárazovou práci oceli A890 GR4A v litém stavu a po rozpouštěcím žíhání [14].

Výsledky tohoto výzkumu ukázaly, že s rostoucí tloušťkou stěny odlitku v litém stavu i po tepelném zpracování (rozpouštěcí žíhání) dochází k poklesu jak tažnosti, tak zejména houževnatosti vyjádřené hodnotou nárazové práce (**obr. 1**). Z výsledků je dále patrné, že po tepelném zpracování se hodnota nárazové práce pohybuje v rozmezí 73 až 166 J. V litém stavu se hodnota nárazové práce pohybuje v rozmezí pouze 10 až 21 J. Takto zkrhlý materiál by měl během chladnutí odlitku odolávat zbytkové napjatosti způsobené jak tepelným pnutím v důsledku heterogenního teplotního pole v odlitku, tak i brzděnému smrštění v důsledku odporu formy proti smršťování odlitku. Napjatost způsobená teplotními rozdíly v místech odlitků s rozdílnou tloušťkou stěny je možné řešit optimalizací teplotního pole odlitku a formy

pomocí numerické simulace. Druhou příčinu napjatosti, tj. brzděné smrštění odlitku lze řešit zejména technologicky konstrukcí a tuhostí formy. Příklad změny rozměrů finálního odlitku vůči původnímu 3D modelu v důsledku napjatosti a brzděného smršťování u odlitku z duplexní oceli odlitku spirálové skříně je uveden na **obr. 2**. U duplexních ocelí je nutné řešit i změnu plasticity materiálu odlitku v důsledku precipitace intermetalických fází během chladnutí, která doposud nebyla v odborné literatuře popsána.



Obr. 2 Změna rozměrů odlitku vůči 3D modelu v důsledku napjatosti a brzděného smršťování u odlitku spirálové skříně z materiálu A890 GR4A [14].

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

1 CÍLE PRÁCE A POUŽITÉ METODY

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

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

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

2 PRVNÍ EXPERIMENTÁLNÍ ETAPA: ANALÝZA PRECIPITÁTŮ INTERMETALICKÝCH FÁZÍ

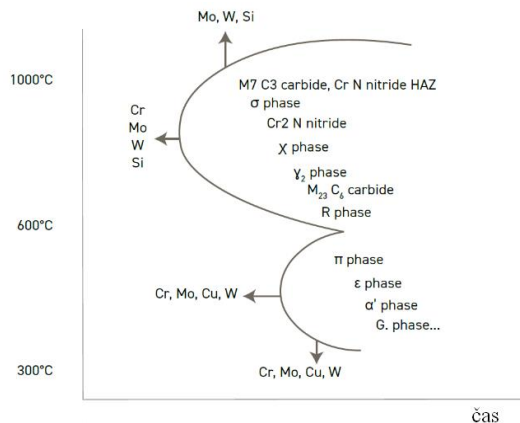
Obecně intermediální fáze nebo též intermediární fáze vznikají v mnoha systémech dvou, nebo více kovů, nebo kovů s nekovy. Fáze mohou vznikat již v binárních, ale samozřejmě i ve vícesložkových soustavách. V jedné soustavě může současně vznikat vícero intermediálních fází. Tyto fáze vznikají, pokud je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

- typické valenční sloučeniny založené na rozdílné elektronegativitě konstituentů (Z fáze),
- elektronové sloučeniny s charakteristickým poměrem počtu valenčních elektronů k počtu atomů, tzv. elektronová koncentrace (Hume-Rotherfordovy fáze),
- intersticiální fáze tvořené kovem a malými atomy příměsi (karbidy, nitridy, sulfidy, boridy),
- Lavesovy fáze nebo σ fáze tvořené železem a chromem vznikající v korozivzdorných ocelích [16; 17; 18].

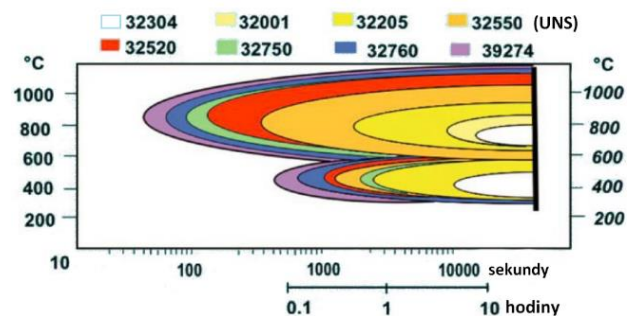
Lavesovy a σ fáze spadají do topologicky těsně uspořádaných fází neboli TCP fáze (z angl. topologically close packed phase). TCP fáze mají těsně uspořádané atomy ve vrstvách, mezi kterými se vytváří velké meziatomové vzdálenosti. Intermetalické fáze s TCP strukturou jsou známy také jako Frank-Kasper fáze [17].

Na **obr. 2.1** je kinetický transformační (TTT) diagram, který zobrazuje typické počáteční precipitační křivky různých fází v duplexních ocelích při tepelné expozici. V tomto diagramu jsou rovněž uvedeny legující prvky, které mají vliv na posun precipitační linie. Precipitační křivka je křivka, na které se objevují první precipitáty při dané teplotě a době expozice. Na **obr. 2.2** jsou již v TTT diagramu vyobrazeny precipitační křivky, které odpovídají značkám duplexní oceli podle norem UNS.

Duplexní ocel podle normy UNS 32205 (žlutá barva) svým chemickým složením nejlépe odpovídá duplexní oceli dle normy ASTM A890 Gr4A zkoumané v dizertační práci. Jak vyplývá z **obr. 2.2**, z uvedených duplexních ocelí, tato ocel A890 Gr4A vykazuje nejdelší doby pro počátek precipitace intermetalických fází. Od této oceli se směrem doleva ke kratším časům precipitace vyskytují duplexní oceli se zvyšujícím se poměrem legujících prvků. Kde například super duplexní ocel podle normy UNS 32760 (modrá barva) svým chemickým složením nejlépe odpovídá duplexní oceli dle normy ASTM A890 Gr6A.



Obr. 2.1 Vliv legujících prvků na kinetiku precipitace různých fází [19].



Obr. 2.2 Kinetika precipitace různých typů duplexních ocelí podle normy UNS [19].

2.1 Příprava materiálu pro experimenty

Ocel dle normy ASTM A890 Gr4A byla pro experimenty v rámci dizertační práce tavena na vakuové indukční peci Consarc s neutrální vyzdívkou s využitím vakuové metalurgie. Tato ocel byla odlita z pánve o lící teplotě přibližně 1570 °C do pískových forem Y bloků s tloušťkou stěny 60 mm. Chemické složení oceli bylo voleno vzhledem ke zmíněné normě přibližně na střední hodnoty pro většinu prvků viz **tab. 2.1**. Zkoumaná duplexní ocel A890 Gr4A měla hodnotu PREN pro první a druhou etapu 35,7, což ji řadí mezi standardní duplexní oceli [20].

Tab. 2.1 Nominální chemické složení v hm. % normy ASTM A890 Gr4A a chemické složení v hm. % duplexní oceli A890 Gr4A použité v dizertační práci (spektrometrická analýza).

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

Aby bylo možné získat data pro jednotlivé dílčí části experimentů, byl zvolen následující postup. Celý odlitek bloku Y o tloušťce 60 mm byl vystaven rozpouštěcímu žíhání na teplotě 1150 °C s následným ochlazením ve vodě. Poté byly ze spodní „zdravé“ části bloku pod nálitkem odebrány vzorky o rozměrech přibližně 20×20×20 mm. Jednotlivé vzorky (celkem 49 ks) byly podrobeny izotermickému žíhání na určených teplotách po různou dobu výdrže viz **tab. 2.2**. Vzorky byly po určené době izotermického žíhání vyjmuty z pece a vždy okamžitě ochlazeny ve vodě pro zabránění vzniku dalších intermetalických fází, případně karbidů, karbonitridů a nitridů. Následně byly z jednotlivých vzorků zhotoveny metalografické výbrusy konvenčním postupem, tj. broušením za mokra na brusných papírech s následným leštěním diamantovými suspenzemi.

Tab. 2.2 Provedené doby výdrže na teplotě a teploty izotermického zpracování.

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

Doby a teploty izotermického žíhání byly voleny na základě předpokladů z literatury např. z **obr. 2.2** S nižší teplotou byly voleny delší doby výdrže, protože zde probíhá kinetika precipitace pomaleji.

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

Výsledky z provedených analýz EDS (Energiově Disperzní Spektroskopie) chemického složení nejsou ve zkrácené verzi práce uvedeny.

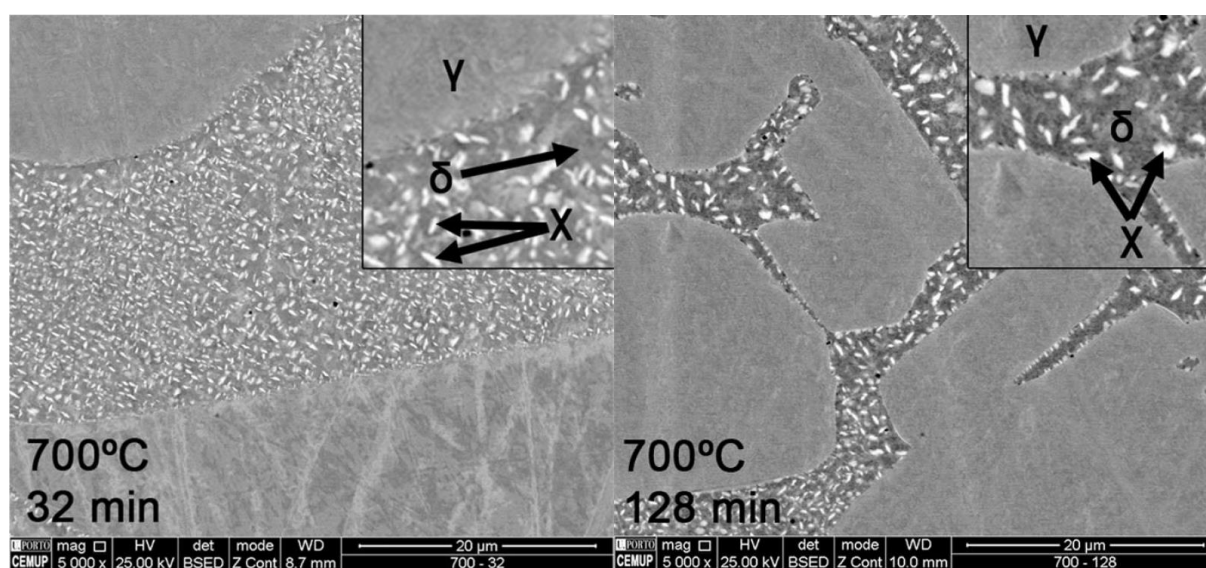
2.2 Chi (χ) fáze

Chi (χ) fáze se v duplexní oceli vyskytují v mnohem menším rozsahu než σ fáze, nicméně jejich přítomnost má nepříznivý vliv na vlastnosti oceli. Vliv χ fáze na vlastnosti oceli lze jen velmi těžko separátně analyzovat, protože se vyskytují společně se σ fází. Dle [21] χ fáze precipituje v rozmezí teplot 700 až 900 °C a rychleji precipituje při teplotách 800 až 850 °C. Autoři [22] předpokládají, že v duplexní oceli Gr4A při teplotě

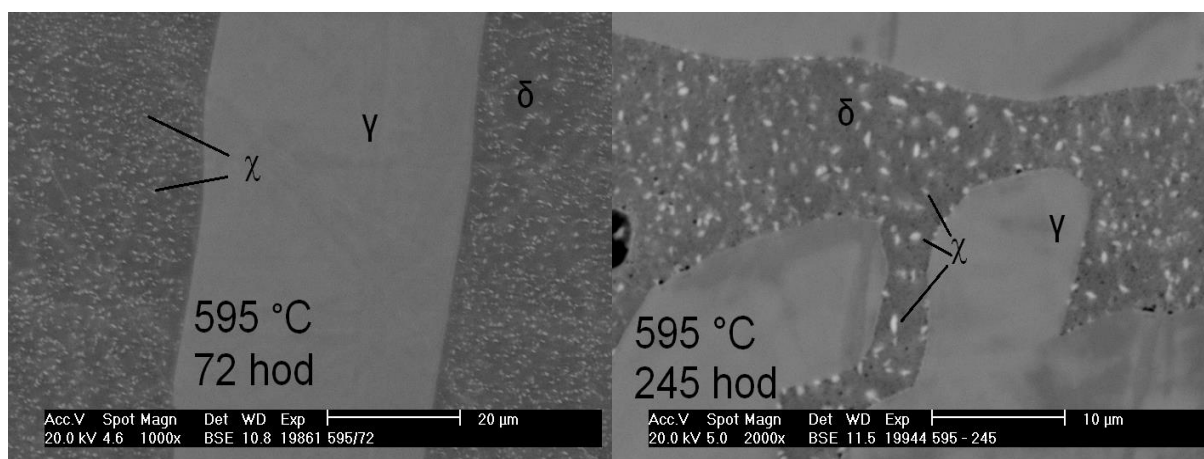
okolo 600 °C dochází k vylučování χ fáze přibližně po 2 hodinách výdrže na teplotě, při 700 °C už je to 1 hodina. Jak prokázaly provedené analýzy v rámci této dizertační práce, χ fáze se vyskytovala na vzorcích už při méně než 600 °C. χ fáze je považována za metastabilní, protože předchází formování σ fáze a později se na σ fázi transformuje. Výše zmíněná fakta jsou důvodem, proč jsou χ fáze podrobeny studiím mnohem méně než σ fáze. χ fáze se vyskytuje pouze u Fe-Cr-Mo ocelí, které mají minimální obsah molybdenu 2 %, dále se vyznačují kubickou prostorově centrovanou mřížkou s 58 atomy na buňku. V porovnání se σ fází je χ fáze obohacena o molybden a ochuzena o chrom. Z toho důvodu jsou χ fáze na SEM a s pomocí zpětně odražených elektronů (BSE - backscattered electron) pozorovatelné jako výrazně světlejší oproti σ fázím a lze je od sebe bez dodatečných analýz poměrně snadno odlišit [21; 23; 24].

2.2.1 Zhodnocení výsledků analýz χ fáze v první etapě

Autoři studie [25] zkoumali intermetalické fáze v super duplexní oceli A890 Gr6A v rozmezí teplot 700 až 1000 °C. χ fáze u oceli A890 Gr6A vykazovala podobnou morfologii při teplotě výdrže 700 °C (**obr. 2.3**) jako ocel A890 Gr4A použitá v této dizertační práci při teplotě výdrže 595 °C (**obr. 2.4**). V případě oceli A890 Gr4A použité v této dizertační práci bylo vzhledem k nižší teplotě žhánání a také i chemickému složení potřeba delší doby výdrže pro dosažení podobné morfologie. V obou duplexních ocelích nedošlo při daných teplotách k precipitaci σ fáze. U obou duplexních ocelí jsou pozorovatelné χ fáze ve feritu a také na rozhraní feritových zrn. S prodlužováním doby výdrže na teplotě docházelo u obou ocelí k hrubnutí χ fáze a k precipitaci dalších nespecifikovaných černých fází (možné karbidy, karbonitridy a nitridy), na **obr. 2.3 vpravo** a **obr. 2.4 vpravo**.



Obr. 2.3 Precipitace χ fáze při 700 °C v Gr6A vlevo po 32 min., vpravo po 128 min. [25].

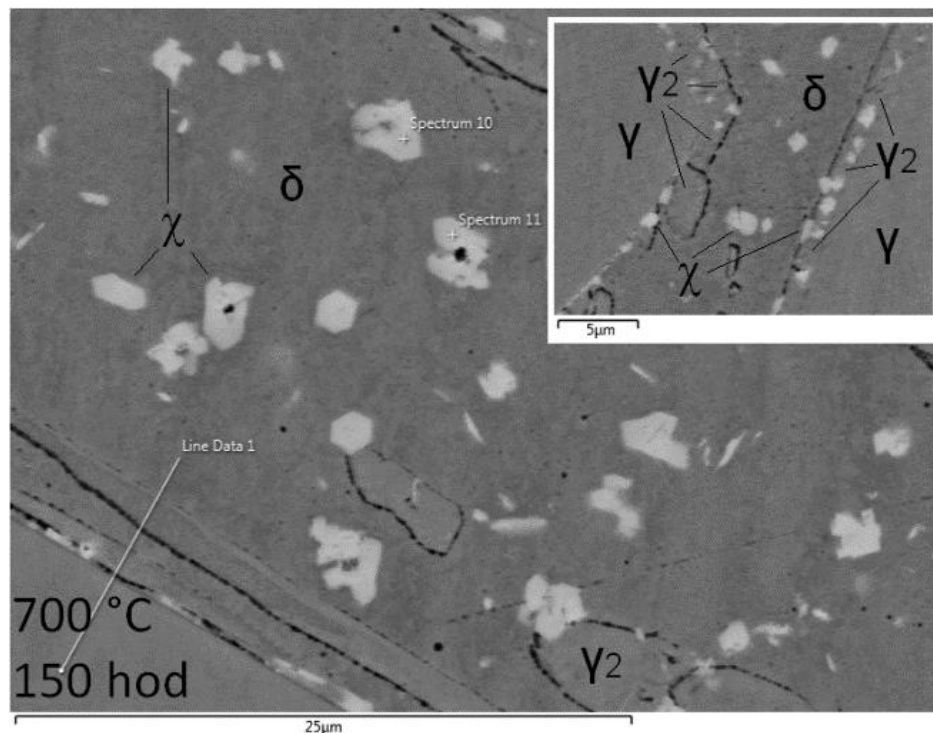


Obr. 2.4 Precipitace χ fáze při 595 °C v Gr4A vlevo po 72 hod., vpravo po 245 hod.

Teplota žihání 595 °C. Vzhledem k tomu, že χ fáze dosahují za této teploty žihání průměrné velikosti 0,5 μm , nebyly bodové analýzy EDS (Energiově Disperzní Spektroskopie) chemického složení průkazné. Bodová analýza EDS proniká do hloubky vzorku a poté chemické složení odpovídá více okolní feritické matici, a nikoliv χ fázi.

Při výdrži na teplotě 700 °C jsou vyskytující se χ fáze v duplexní oceli A890 Gr4A objemnější, jejich velikost je až 4 μm a početně jich je méně než při 595 °C. Detailněji zhodnoceno níže ve druhé etapě dizertační práce. Mají tvar n-úhelníků nebo jsou tvořeny jejich shluky. Vyskytují se pouze ve feritu δ a v rostoucím sekundárním austenitu, který vzniká zároveň s χ fázemi z původní hranice γ/δ . Jejich příklady jsou uvedeny na **obr. 2.5**, který odpovídá 150 hodinové výdrži na teplotě 700 °C. Na tomto obrázku je patrné, jak některé χ fáze percipovaly na zárodku jiné fáze. Dále je na detailu v **obr. 2.5** vpravo nahoře zřejmé seskupení částic χ fází podél hranic austenitu a feritu, které jsou menší než χ fáze ve feritu δ , a rostou společně se sekundárním austenitem směrem do původního feritického δ zrna.

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



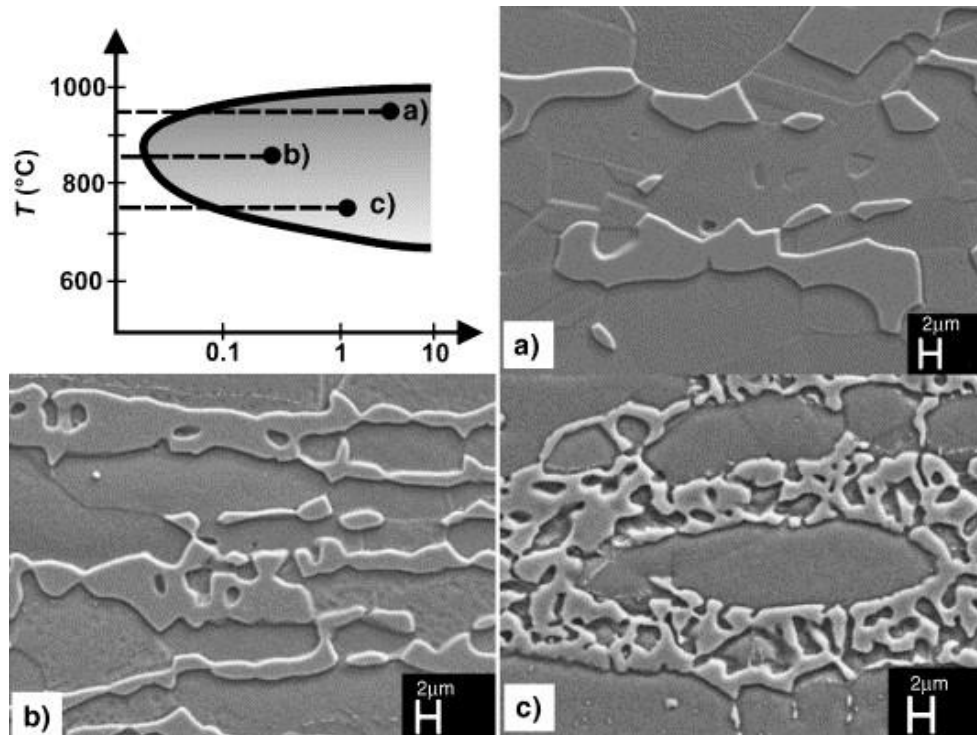
Obr. 2.5 χ fáze ve feritu (žíháno při 700 °C 150 hodin, SEM).

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

2.3 Sigma (σ) fáze

Sigma (σ) fáze se vyskytuje v austenitických, feritických a austeniticko-feritických duplexních korozivzdorných ocelích. V závislosti na chemickém složení základního materiálu se může σ fáze tvořit v širokém rozmezí teplot 600 až 1000 °C. Tato fáze na bázi Fe-Cr-Mo precipituje s tetragonální prostorově středěnou mřížkou a s 30 atomy na buňku. Způsobuje ztrátu houževnatosti, tažnosti, korozní odolnosti, zvyšuje tvrdost a mění typ lomu z transkrystalického na interkrystalický. Snížení mechanických vlastností je zprvu způsobeno ochuzením feritické matrice o chrom a molybden, které přechází do σ fáze. Avšak vlivem ochuzení těchto feritotvorných prvků na růst σ fáze se původní ferit transformuje na sekundární austenit γ_2 . Reakci je možno popsat jako eutektoidní transformaci: $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. Precipitace začíná na fázovém rozhraní γ/δ a roste směrem do původního feritického zrna [21; 23].

V závislosti na teplotě precipitace se σ fáze podle [26] vylučuje s rozdílnou morfologií viz **obr. 2.6**. Za nižších teplot má σ fáze morfologii typu „korál“ viz **obr. 2.6 c)**. Se zvyšující se teplotou precipitující σ fáze ztrácí svou korálovitou morfologii a přechází v hrubozrnnou morfologii, postupně **obr. 2.6 b)** až **obr. 2.6 a)**.

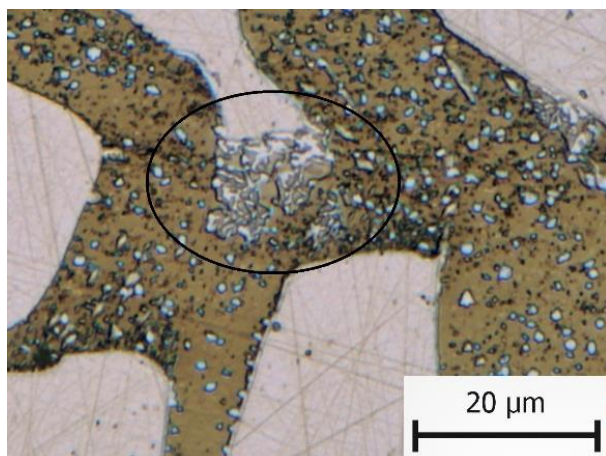


Obr. 2.6 Rozdílná morfologie σ fáze podle teploty, za které precipituje [26].

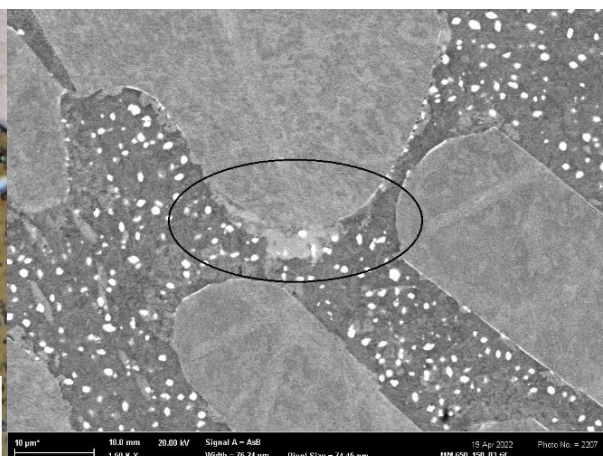
2.3.1 Zhodnocení výsledků analýz σ fáze v první etapě

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

Teplota žíhání 650 °C. První σ fáze byla prvně nalezena na vzorku po 24 hodinách výdrže na teplotě. Tyto první σ fáze byly protáhlejší než χ fáze a vycházely z hranice γ/δ , avšak v jejich okolí se ještě nevyskytoval γ_2 . σ fáze s typickou morfologií bylo nalezeno až na vzorku po 50 hodinách, ale ještě bez γ_2 . Až při 100 hodinách výdrže (**obr. 2.7**) je σ fáze na SM pozorovatelná společně s γ_2 jakožto eutektoid. Po 150 hodinách výdrže byl provedeny snímky na SEM (**obr. 2.8**), avšak tyto snímky nejsou prokazatelné pro přesnou analýzu množství σ fáze. Protože byla σ fáze v počáteční fázi růstu, nemá prozatím ostré okraje na snímcích pořízených na SEM. Z tohoto důvodu bylo dále v druhé etapě analyzováno množství vyloučené σ fáze primárně na základě snímků ze světelného mikroskopu.

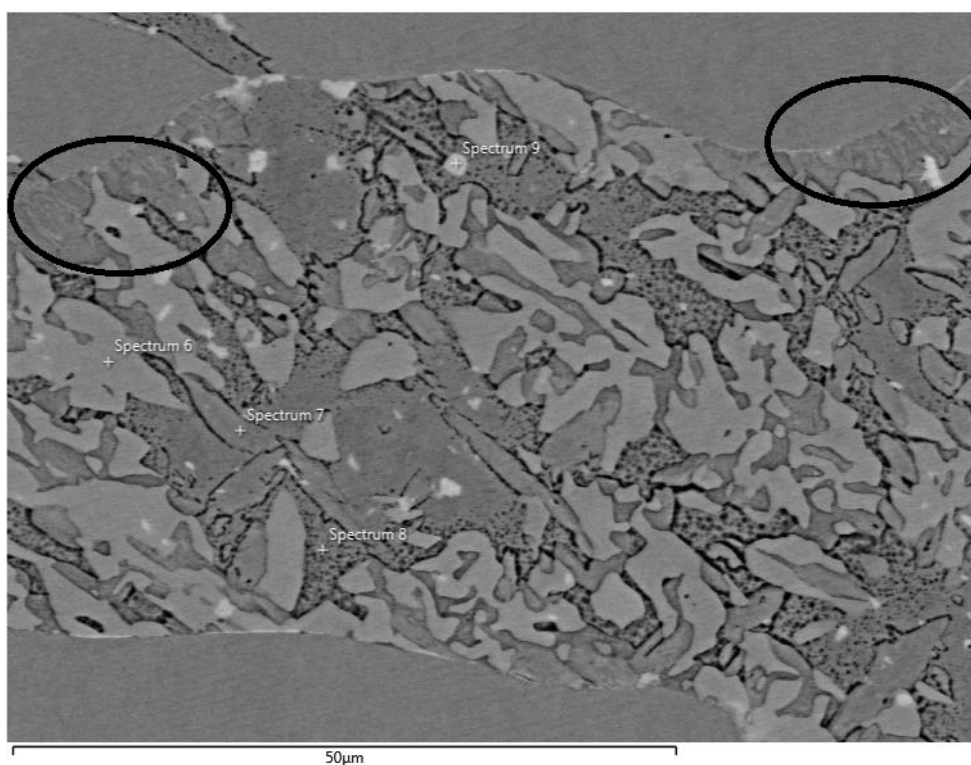


Obr. 2.7 Mikrostruktura (žiháno při 650 °C 100 h, SM).



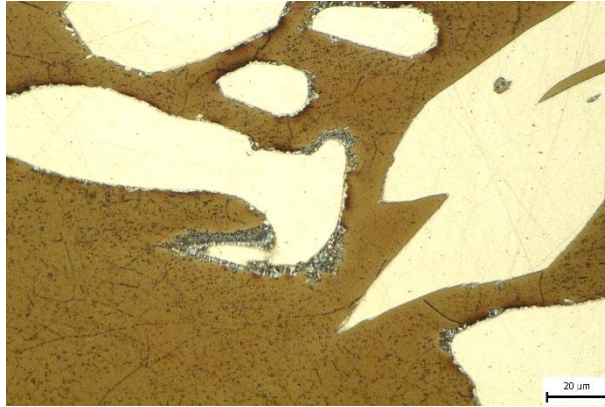
Obr. 2.8 Mikrostruktura (žiháno při 650 °C 150 h, SEM).

Teplota žihání 700 °C. Pro krátké doby výdrže (2 a 4 h) bylo obtížné na světelném mikroskopu identifikovat, zda se jedná o σ fázi, nebo o χ fázi. V tomto časovém rozmezí byly fáze vyloučeny primárně na rozhraní γ/δ . První σ fáze byly analyzovány na vzorku po 4 hodinách výdrže. Po delších dobách výdrže 80 a 150 hodin na teplotě 700 °C byly provedeny detailnější analýzy pomocí SEM, kde se již σ fáze vyskytuje společně se sekundárním austenitem jako eutektoid vzniklý z $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. Názorný příklad σ fáze (světlejší fáze označená Spectrum 6) po 150 hodinách výdrže viz **obr. 2.9**. V tomto obrázku jsou zvýrazněny dvě elipsy, které znázorňují velmi jemný eutektoid. Tento jemný eutektoid vznikl v počáteční fázi růstu a nemá ostré hranice.

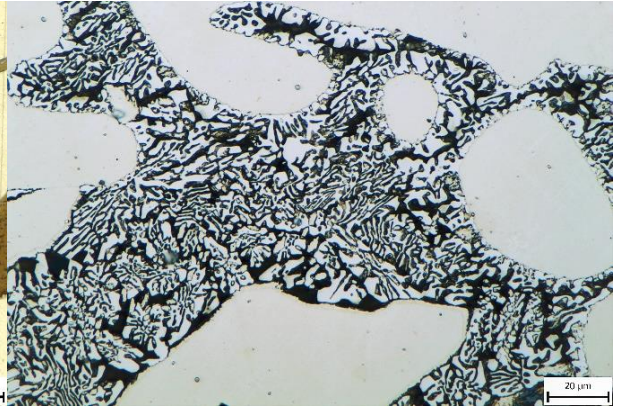


Obr. 2.9 Mikrostruktura (žiháno při 700 °C 150 h, SEM).

Teplota žihání 800 °C. Vzorky zpracované na této teplotě vykazovaly nejrychleji rostoucí σ fázi. Malé množství σ fáze se vyloučilo již po 30 minutách. Po 1 hodině výdrže měla σ fáze typickou, však velmi jemnou morfologii viz **obr. 2.10**. Velmi zajímavá je skutečnost, že za této teploty je spotřebován téměř celý δ ferit na tvorbu σ fáze do 50 hodin výdrže viz **obr. 2.11**.

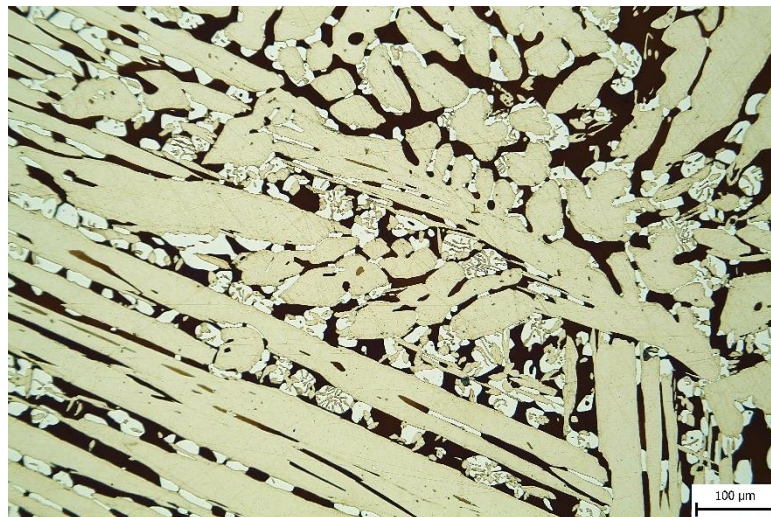


Obr. 2.10 Mikrostruktura (žiháno při 800 °C 1 h, SM).



Obr. 2.11. Mikrostruktura (žiháno při 800 °C 50 h, SM).

Teplota žihání 900 °C. Za této teploty probíhaly ve vzorcích precipitace podobnou rychlostí, ale růst byl pomalejší. Po 1 hodině výdrže je σ fáze rozlišitelná, ale projevuje se zde její shlukování do klastrů. Pro porovnání s předchozí teplotou žihání 800 °C (**obr. 2.11**) se zde po stejné době žihání, tedy po 50 hodinách, objevuje méně σ fáze s hrubší morfologií a je zde více δ feritu viz **obr. 2.12**.



Obr. 2.12 Mikrostruktura (žiháno při 900 °C 50 h, SM).

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

3 DRUHÁ EXPERIMENTÁLNÍ ETAPA: OBRAZOVÁ ANALÝZA A KONSTRUKCE TTT DIAGRAMU

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

3.1 Obrazová analýza

Pro provedení obrazové analýzy byly nejprve posouzeny vzorky z izotermického žíhání (**tab. 2.2**) pomocí pozorování na SM (světelném mikroskopu). Z pozorování vzorků na SM byly pro provedení obrazové analýzy vybrány vzorky (**tab. 3.1**), na kterých se vyskytovaly intermetalické fáze, a byly z nich pořízeny sady snímků na SM. Pro vybrané vzorky byly pořízeny snímky na SEM (skenovacím elektronovém mikroskopu), které jsou uvedeny a tučně zvýrazněny v **tab. 3.1**. Snímky mikrostruktury z obou typů mikroskopů byly pořízeny tak, aby byly reprezentativní z hlediska výskytu intermetalických fází pro dané podmínky. Na snímcích byla následně provedena obrazová analýza v programu ImageJ. Obrazová analýza byla provedena jak na snímcích ze SM, tak i na snímcích ze SEM.

Tab. 3.1 Provedené obrazové analýzy na snímcích ze SM a zároveň ze SEM (tučně).

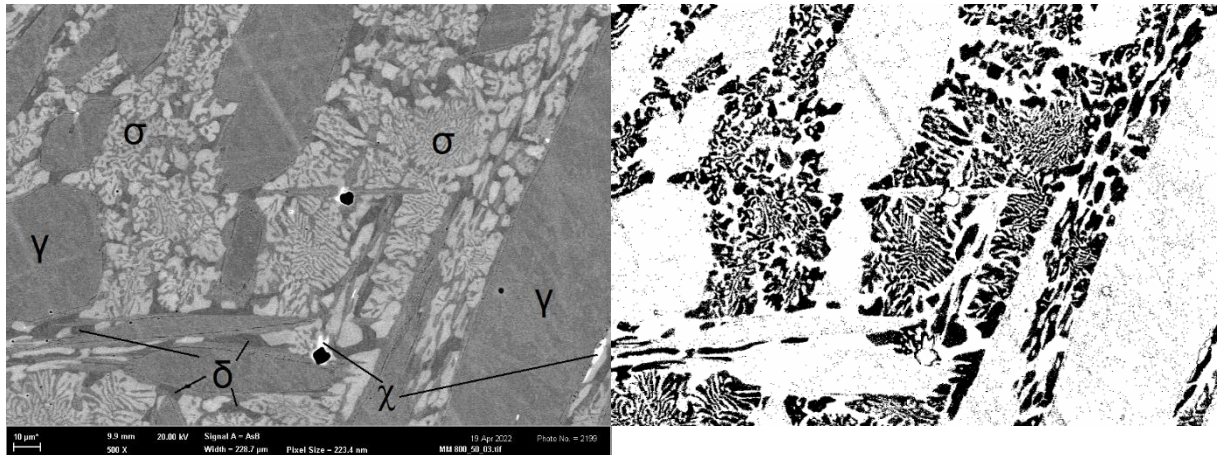
Teplota	Doba výdrže [hodiny]													
595 °C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	72	-	168	245
650 °C	-	-	-	-	-	10	24	50	-	100	150			
700 °C	-	-	-	-	4	10	20	40	60	80	-	150		
800 °C	2/4	3/4	1	2	5	10	24	50						
900 °C	2/4	3/4	1	2	5	10	24	50						

3.1.1 Obrazová analýza snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu

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

Nyní bude názorně popsáno určení podílu σ fází na příkladu hodnoceného snímku v programu ImageJ pro snímek ze SEM (**obr 3.1**). Na tomto obrázku se vyskytuje

austenit γ (šedé největší plochy), δ ferit (tmavý v meziprostorech), světle bílá χ fáze, světle šedivá σ fáze a černé jsou vměstky.



Obr. 3.1 Mikrostruktura (žíháno při 800 °C 50h, SEM).

Obr. 3.2 Binární snímek po prahování σ fáze z obr. 3.1.

Na **obr. 3.2** je vidět snímek po prahování a úpravě původního snímku (**obr. 3.1**) pomocí nástroje „Threshold“. Při prahování se hledají prahové hodnoty analyzované fáze v rozmezí 0 až 255, to odpovídá 256 odstínům šedi. Na **obr. 3.2** můžeme pozorovat černé σ fáze a drobné černé tečky, takzvaný „šum“, jejich podíl na snímku odpovídal 27,42 %. „Šum“ na snímku vzniká v důsledku shodného stupně šedi nejtmaší σ fáze a jakékoli jiné fáze se shodným stupněm šedi. Protože se při prahování neprobarvilo 100 % σ fáze, tak tento „šum“ kompenzuje nezbarvenou σ fázi z hlediska jejího podílu. V rámci dizertační práce byly obrazovou analýzou hodnoceny samostatně σ fáze a χ fáze ze 13 vzorků a z každého z nich minimálně ze 3 snímků mikrostruktur ze SEM.

3.1.2 Obrazová analýza snímků ze světelného mikroskopu

U snímků pořízených na SM je obrazová analýza provozně obtížnější, a to hned z několika důvodů. Prvním faktorem je kvalita výbrusu, druhým faktorem a tím nejdůležitějším je samotné leptání (optimální je co největší rozdíl v kontrastu fází). Třetím faktorem je hloubka ostrosti daná zvětšením aparatury SM pro pořízení snímku. V případě, že je na snímku nezaostřená oblast, je v té oblasti snížený a zároveň rozdílný kontrast fází v porovnání se zaostřenou oblastí snímku. Tento třetí faktor lze zredukovat pomocí oříznutí metalografického snímku pouze na dobře zaostřenou oblast. To však může mít vliv na přesnost metody, protože se snižuje velikost hodnocené plochy. V rámci dizertační práce byly pomocí obrazové analýzy hodnoceny snímky z 27 vzorků a z každého z nich minimálně ze 3 snímků mikrostruktur ze SM.

3.1.3 Obrazová analýza vylučování χ fáze

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

Aby bylo možné změřit velikost a počet χ fází, byl v programu ImageJ po prahování a získání binárního snímku použit nástroj „Analyze particles“. Nástroj „Analyze particles“ určí ze snímku požadované hodnoty, jako je plocha jednotlivých fází v μm^2 , jejich celkový součet, jejich celková plocha v μm^2 a jejich celkový podíl v %.

V následující **tab. 3.2** jsou uvedeny výsledky analýz χ fáze ze vzorků pro různé doby a teploty izotermického žíhání. V této tabulce jsou pro χ fáze z daného vzorku uvedeny následující hodnoty: hustota částic χ fáze na $1 \mu\text{m}^2$, celkový podíl částic χ fáze v %, průměrná velikost a maximální velikost částic χ fáze v μm^2 .

Tab. 3.2 Souhrnná tabulka částic χ fáze z hlediska jejich hustoty, podílu, průměrné velikosti a maximální velikosti.

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

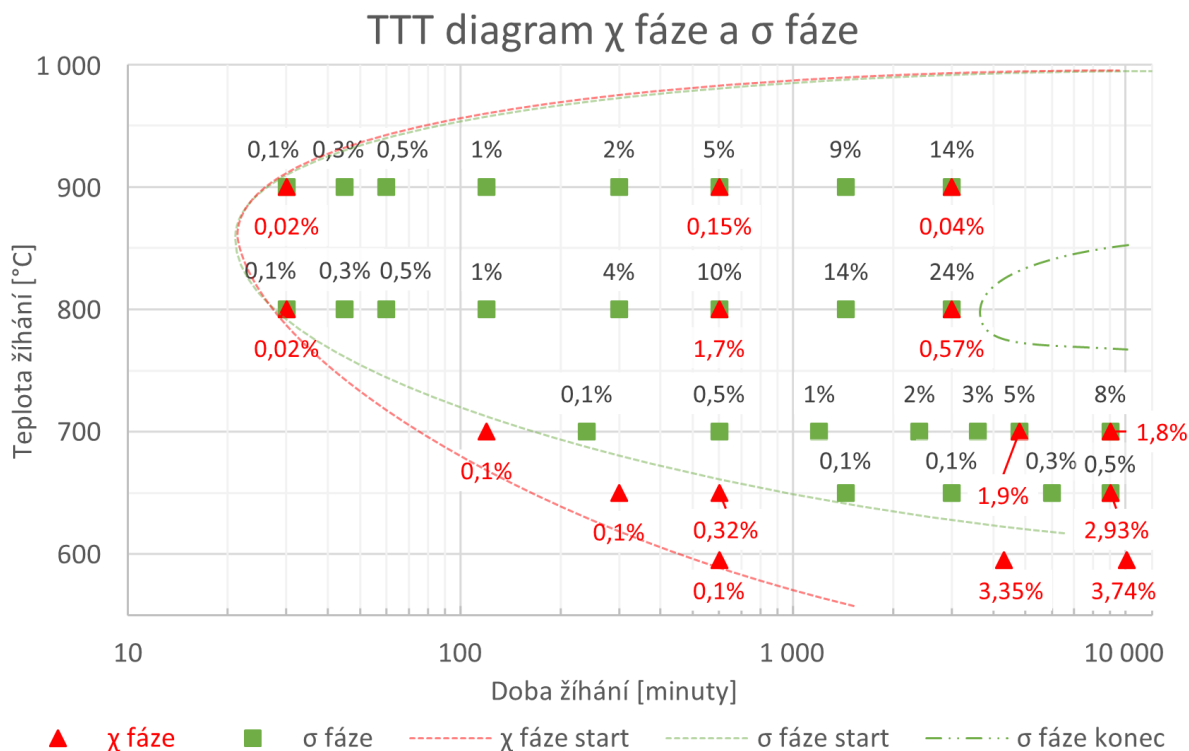
Z **tab. 3.2** je patrné, že s rostoucí teplotou roste průměrná velikost χ fáze, ale naopak hustota částic χ fáze s rostoucí teplotou klesá. Důležité jsou z hlediska precipitace χ fáze teploty 800 a 900 °C. Za těchto teplot sice dochází k precipitaci

největších částic χ fáze, ale projevuje se skutečnost, proč jsou χ fáze považovány za metastabilní. V obou případech je po 10 hodinách vyloučen největší podíl χ fáze, ale po 50 hodinách je však podíl χ fáze nižší. To souvisí s vylučováním stabilnější σ fáze, která se vylučuje současně s χ fází, ale protože je χ fáze metastabilní, postupně je transformována na σ fazi.

3.2 Konstrukce TTT diagramu

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

Získané výsledky z obrazové analýzy podílu χ fáze a σ fáze byly zaneseny do grafu na **obr. 3.3**. Jedná se o TTT diagram lité duplexní oceli A780 Gr4A zkonstruovaný v rámci dizertační práce. V grafu jsou na ose y uvedeny teploty izotermického žihání a na ose x je uvedena doba žihání v logaritmickém měřítku. V grafu na **obr. 3.3** jsou vykresleny χ fáze červeně s podílem fáze v červené barvě a σ fáze zeleně s podílem fáze černou barvou. Dále jsou v tomto grafu zakresleny přerušovanými čárami počátky a konce vylučování dané fáze.



Obr. 3.3 TTT diagram precipitátů χ fáze a σ fáze pro litou duplexní ocel A780 Gr4A.

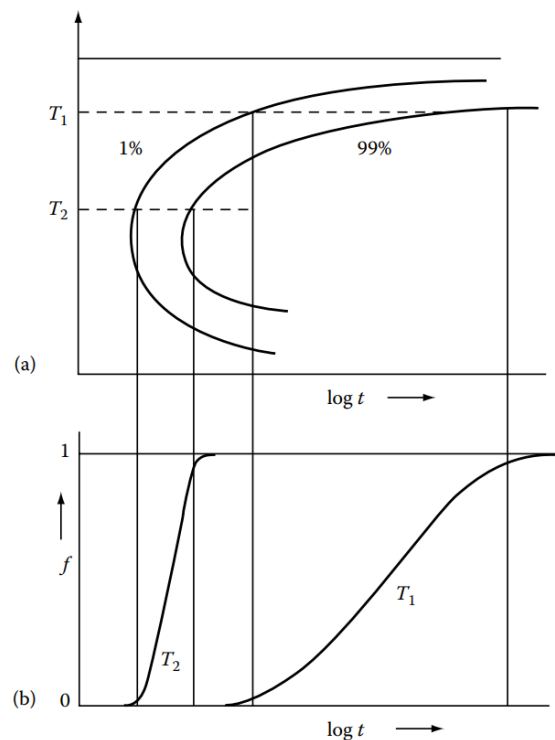
Ze zkonstruovaného TTT diagramu χ fáze a σ fáze pro litou duplexní ocel A780 Gr4A vyplývají následující skutečnosti. Takzvaný „nos“ precipitace pro obě fáze je přibližně totožný a odpovídá teplotě izotermického žhání cca 850 °C a přibližně bude odpovídat méně než 30 minutám výdrže. Pro nižší teploty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

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

Pro difúzní transformace jsou typické křivky ve tvaru písmene C. To lze vysvětlit na základě změn v rychlostech nukleace a růstu s rostoucím podchlazením viz **obr. 3.4**. Při teplotě v blízkosti rovnovážné rozpustnosti T_e je hnací síla pro transformaci velmi malá, takže jak rychlost nukleace, tak i rychlost růstu jsou malé a transformace probíhá velmi pomalu. Pokud je teplota T velmi nízká, rychlost transformace je limitována pomalými rychlostmi difúze. Maximální rychlost transformace je tedy získána při středních teplotách transformace. Před zahájením precipitace zárodku uplyne vždy určitý čas, který nazýváme inkubační perioda, kdy zůstává původní fáze beze změn [27; 28; 29].

V **obr. 3.4 b)** je na ose y vynesena parametr f , který představuje objemový podíl nové fáze. Pro výpočet kinetiky transformace se používá Johnson-Mehl-Avramiho (zkráceně JMA) vztah a je vyjádřen hodnotou od 0 do 1 (kde 1 je konec transformace) [27; 28]:

$$f = \xi = 1 - \exp(-\kappa\tau^n) \quad (3.1)$$



Obr. 3.4 a) Kinetický diagram difuzního rozpadu, b) Kinetické křivky pro transponované teploty s podílem nové fáze f [27].

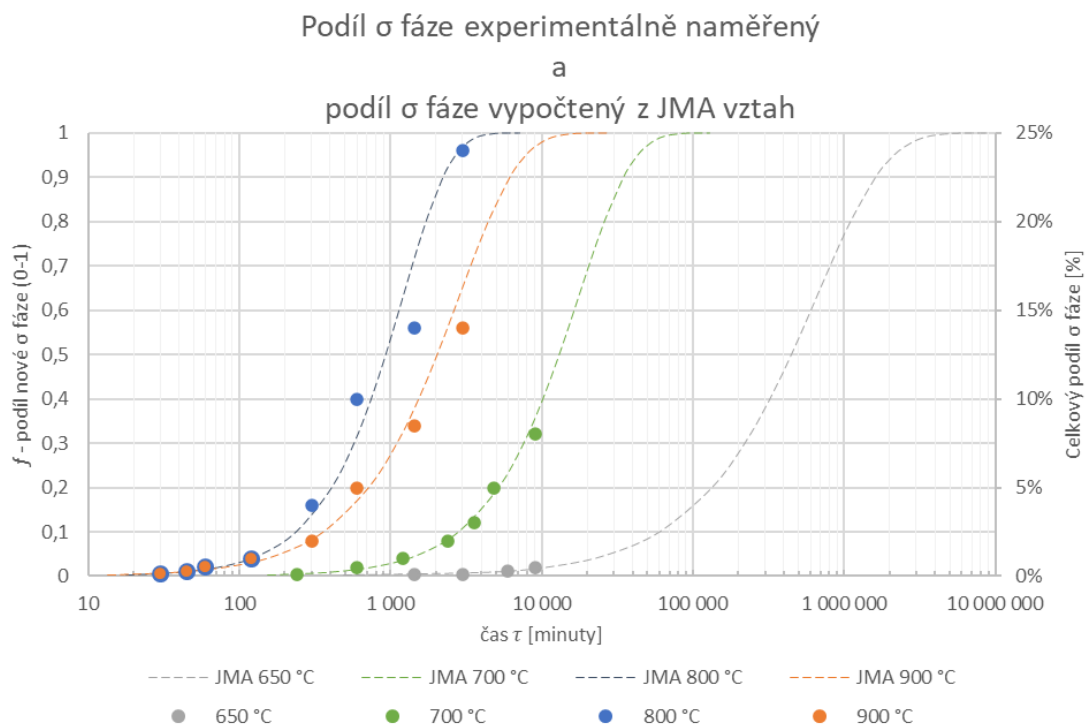
Kde τ je čas od začátku tepelné expozice (transformační čas). Kde koeficient n je kinetický exponent nebo také Avramiho index, který nabývá hodnot 1-4 a závisí na mechanismu transformace a je nezávislý na teplotě. Kde κ je koeficient závislý na rychlostech nukleace a růstu, takže je silně závislý na teplotě. Rychle probíhající transformace jsou proto spojeny s velkými hodnotami koeficientu κ [27; 28; 29].

V této kapitole byla použita pro popis transformace σ fáze při izotermicky žíhaných teplotách 650, 700, 800 a 900 °C. Vypočtené hodnoty exponentů n a koeficientů κ byly zaneseny do **tab. 5.3** ze 4 v experimentu hodnocených teplot izotermického žíhání 650, 700, 800 a 900 °C.

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

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

Poté byly kinetické křivky vykresleny do grafu na **obr. 3.5**; tyto křivky odpovídají precipitaci σ fáze pro hodnocené teploty izotermického žíhání 650, 700, 800 a 900 °C. V tomto grafu na **obr. 3.5** jsou zaneseny i experimentálně vyhodnocené podíly σ fáze pro tytéž teploty izotermického žíhání.

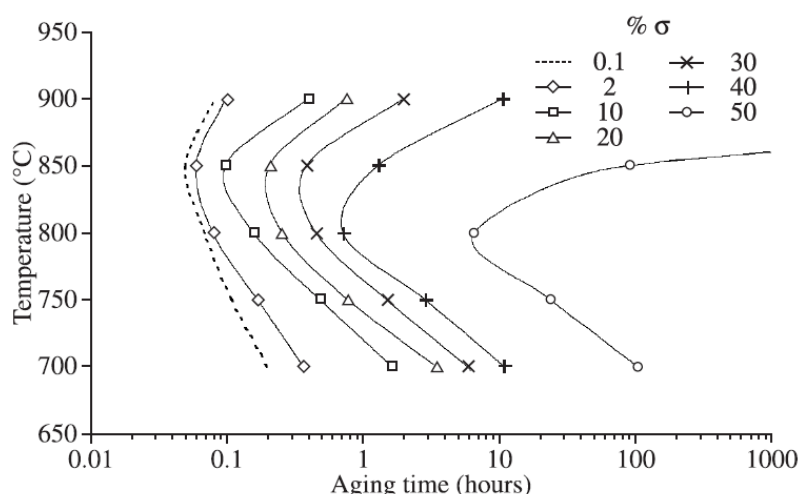


Obr. 3.5 Experimentálně naměřené podíly σ fáze a vypočtené podíly na základě JMA vztahu pro izotermické doby žíhání 650, 700, 800 a 900 °C.

Vykreslené podíly σ fáze získané z JMA rovnice 3.1 (v obr. 3.5 přerušované křivky) podle exponentů n a koeficientů κ vykazují značnou shodu s experimentálně naměřenými podíly σ fáze (v obr. 3.5 body) z izotermicky žíhaných vzorků lité duplexní oceli A890 Gr4A. Podle těchto výpočtů lze odhadnout jaké budou podíly σ fáze za podstatně delších dob izotermického žíhání.

3.4 Porovnání výsledků z izotermického zpracování s publikacemi

Obecně s precipitací v izotermicky zpracovaných tvářených ocelích typu 2205 se zabývali například [30; 31; 32; 33]. Ve studii [30] byla hodnocena válcovaná ocel UNS S31803 s ekvivalentním chemickým složením s litou ocelí A890 Gr4A použitou v rámci této dizertační práce. V rozmezí teplot izotermického žíhání 700 až 900 °C nabývala hodnota podílu σ fáze až 50 %, a to bez eutektoidní transformace viz obr. 3.6. Po 1 hodině výdrže na teplotě 800 °C bylo v oceli vyprecipitováno 40 % σ fáze, zatímco v lité oceli použité v dizertační práci to bylo pouze 0,5 % σ fáze, což je zásadní rozdíl. Tyto rozdíly budou patrně souviset s rozdílnou strukturou a podmínkami pro precipitaci intermetalických fází v tvářené a lité duplexní oceli.

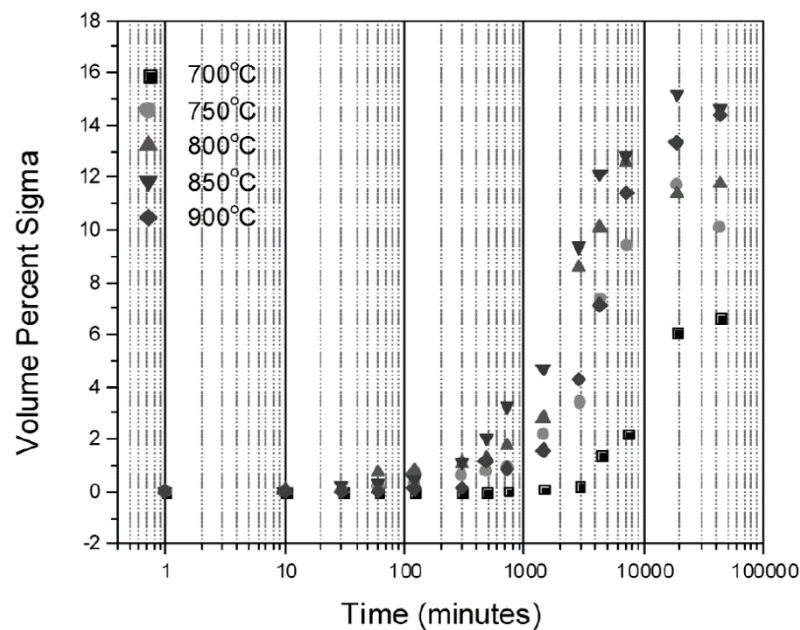


Obr. 3.6 TTT diagram precipitátů σ fáze [30].

Jediné srovnatelné výsledky v rámci nalezených publikací o duplexní oceli 2205 byly popsány ve studiích [31; 32]. V těchto publikacích byly zkoumány lité duplexní oceli CD3MN, které mají srovnatelné chemické složení s litou ocelí A890 Gr4A použitou v rámci této dizertační práce. Při porovnání první ze studií [31], kde byly zkoumány relativně krátké doby výdrže (pouze do 1000 minut), vznikl TTT diagram viz obr. 5.23. Oproti TTT diagramu získanému v dizertační práci (obr. 3.3) je ve srovnávaném TTT diagramu počátek precipitace neboli „nos“ startu σ fáze posunut k nižším teplotám cca 750 °C a v dizertační práci cca 850 °C. V dizertační práci byl

start σ fáze na 700 °C určen po přibližně 200 minutách, zatímco ve srovnávaném článku [31] již po cca 60 minutách.

V druhé studii [32] zabývající se litou duplexní ocelí CD3MN byly již struktury hodnoceny při dlouhodobějších testech (až 43200 minut neboli 30 dní) izotermické výdrže mezi 700 a 900 °C a vznikl následující transformační diagram viz **obr. 3.7**. V této lité duplexní oceli CD3MN byl však zjištěn maximální podíl σ fáze cca 15 % ve srovnání s maximálním podílem σ fáze cca 25 % v lité duplexní oceli A890 Gr4A použité v této dizertační práci. V rámci této dizertační práce byla stanovena přibližně dvojnásobná rychlost precipitace intermetalických fází lité duplexní oceli A890 Gr4A než v lité duplexní oceli CD3MN [32].



Obr. 3.7 Transformační diagram lité duplexní oceli CD3MN [32].

V obou studiích [31; 32] a v této dizertační práci, které se zabývají litými duplexními ocelmi, jsou si výsledky precipitace intermetalických fází z izotermického žíhání již podobné, oproti výsledkům precipitace intermetalických fází z izotermického žíhání v tvářených duplexních ocelích. Vlastní odchylky však mohou být důsledkem rozdílného chemického složení, velikostí zrn, poměru austenitu γ a δ feritu a obecně licích podmínek, které v publikacích nebyly uvedeny.

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

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

Cílem třetí etapy bylo stanovit množství intermetalických fází v austeniticko-feritické oceli A890 Gr4A v závislosti na podmínkách ochlazování. Následně stanovit vliv množství vyloučených intermetalických fází na mechanické vlastnosti. Pro ověření vlivu ochlazování byly odlity Y bloky s různou tloušťkou stěny. Rozdílná tloušťka stěny Y bloků reprezentovala rozdílnou rychlost ochlazování vzhledem k rozdílnému množství vneseného tepla do formy. Tavba oceli byla provedena na vakuové indukční peci Consarc s neutrální vyzdívkou. Lící teplota byla přibližně 1570 °C. Celkem byly odlity dva Y bloky s tloušťkou stěny 25 mm a po jednom Y bloku o tloušťkách stěny 50, 75 a 100 mm, dále označované jako Y25, Y50, Y75 a Y100. Pro ověření rychlosti ochlazování jednotlivých bloků Y50, Y75 a Y100 byly do forem umístěny termočlánky typu S v ochranných trubicích z křemenného skla. Chemické složení oceli A890 Gr4A z hlediska základních prvků (**tab. 4.1**) odpovídalo chemickému složení dle zmíněné normy a současně oceli použité v první a druhé etapě.

Tab. 4.1 Nominální chemické složení v hm. % normy ASTM A890 Gr4A a chemické složení v hm. % duplexní oceli A890 Gr4A použité v dizertační práci (spektrometrická analýza).

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

Na základě rychlosti ochlazování podle naměřených teplot v kombinaci se simulacemi v programu ProCAST byly určeny rychlosti ochlazování jednotlivých Y bloků. Při ochlazování odlitku mezi teplotami 1000 až 650 °C, kde se podle TTT diagramu vylučují σ fáze a χ fáze, byly stanoveny průměrné rychlosti ochlazování.

Z důvodu absence objemnějších testovacích bloků, a tedy vzorků s nižší rychlostí ochlazování, bylo přistoupeno k rozšíření testované oblasti o řízeně ochlazované vzorky (dále označovány **ŘO**). Řízeně ochlazované vzorky byly vyrobeny ze spodní „zdravé“ částí bloku Y100. Aby bylo řízené ochlazování v peci reprezentativní, byly vzorky v peci napřed podrobeny rozpouštěcímu žihání na teplotě 1130 °C po dobu 2 hodin a až poté následovalo řízené ochlazování konstantní rychlostí na pokojovou teplotu. Řízené ochlazování bylo provedeno na dvou sadách vzorků, konkrétně se jednalo o rychlosti ochlazování 2 a 0,5 °C/min (**ŘO_2** a **ŘO_0,5**).

4.1 Mechanické vlastnosti

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

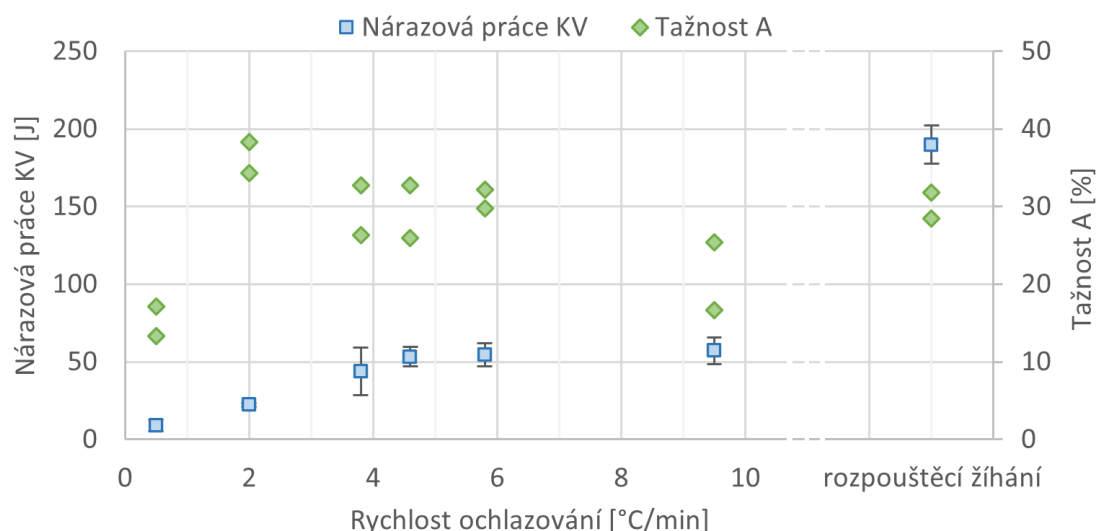
Protože se odlitky z duplexní oceli dodávají ve stavu po rozpouštěcím žíhání, byla vyrobena sada vzorků pro tahové zkoušky a zkoušky rázem v ohybu také po rozpouštěcím žíhání (dále označovány **RŽ**). Tyto vzorky sloužily jako standard pro srovnání se vzorky bez rozpouštěcího žíhání. Vzorky RŽ byly vyrobeny z pracovních částí bloku Y100 a byly žíhány na teplotě 1130 °C po dobu 2 hodin s následným ochlazením ve vodě. Výsledky z mechanických zkoušek jsou uvedeny v **tab. 4.2**.

Tab. 4.2 Mechanické vlastnosti lité duplexní oceli podle normy ASTM A890 Gr4A ve stavu po rozpouštěcím žíhání, v litém stavu a po řízeném ochlazení.

Značení	Rychlost ochlazení [°C/min]	Intermetalických fází [%]	KV ($\bar{x} \pm s$) [J]	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]	Z [%]
Norma	do vody	-	-	min 415	min 655	min 25	-
RŽ	do vody	-	189,9 ± 12,3	490 484	669 666	28,5 31,8	63,6 63,4
Y25	9,5	<0,1	57,1 ± 8,8	465 451	693 668	25,4 16,7	36,4 25,0
Y50	5,8	0,15	54,6 ± 7,4	448 444	697 681	32,2 29,8	40,3 37,9
Y75	4,6	0,17	53,2 ± 6,3	462 445	699 684	32,7 26,0	48,2 36,2
Y100	3,8	0,25	43,9 ± 15,4	441 444	687 687	32,7 26,3	52,0 43,3
ŘO_2	2	0,25	22,3 ± 6,7	450 419	702 681	34,3 38,3	64,0 64,1
ŘO_0,5	0,5	1,55	9,1 ± 1,3	460 431	724 684	17,1 13,3	15,6 12,8

Dle požadavků normy na ocel jakosti A890 Gr4A po rozpouštěcím žíhání uvedené v **tab. 4.2** nevyhověly z celkového počtu pouze 3 vzorky, a to z důvodu jejich nižší tažnosti. Jednalo se o jeden vzorek z bloku Y25 a dva vzorky z řízeně ochlazovaného materiálu ŘO_0,5. U vzorku z bloku Y25 byla naměřena nízká nevyhovující tažnost v důsledku velkých štěpných fazet na lomové ploše. U vzorků ŘO_0,5 už byly hodnoty tažnosti a kontrakce zapříčiněny velmi pomalým ochlazováním a přítomností většího množství intermetalických fází. O množství vyloučených intermetalických fází bude pojednávat následující **kap. 4.2**. Významným zjištěním je skutečnost, že u vzorků v litém stavu dochází k významnému poklesu tažnosti až při velmi nízkých rychlostech ochlazování. Ačkoliv ve sledovaných rychlostech ochlazování neměla rychlost ochlazování významný vliv na pokles tažnosti oceli, měla rychlost ochlazování významný vliv na změnu její houževnatosti.

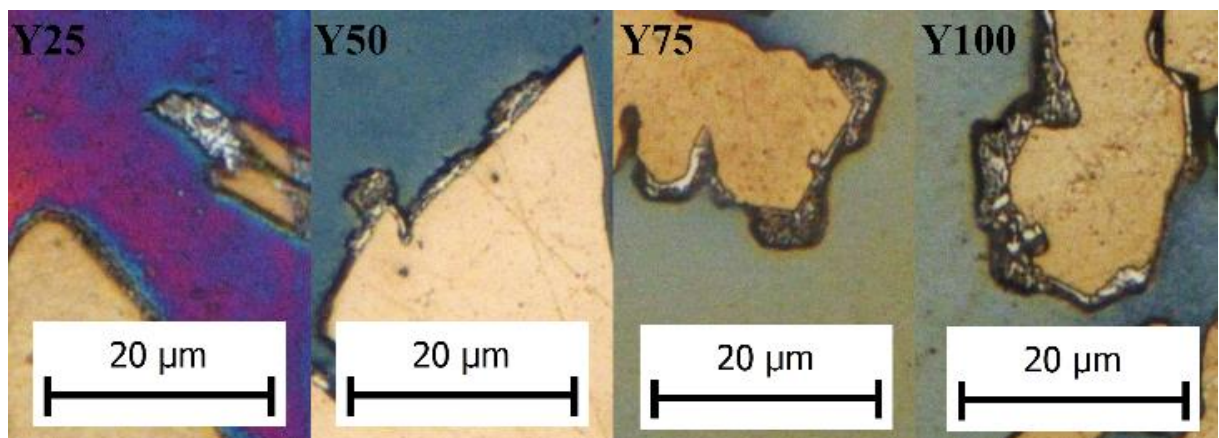
Dle výše zmíněné **tab. 4.2** byly nejvýrazněji ovlivněny rychlostí ochlazování a množstvím intermetalických fází hodnoty nárazové práce. Hodnoty nárazové práce po rozpouštěcím žíhání byly 3krát vyšší než v případě nejrychleji ochlazovaného vzorku v bloku Y25. A v případě vzorku řízeně ochlazovaného v peci ŘO_0,5 byla hodnota nárazové práce dokonce 20násobně nižší než hodnota po rozpouštěcím žíhání. Je nesporné, že pomalejší rychlosti ochlazování vedou k velmi výraznému snižování hodnot nárazové práce. Při rychlosti ochlazování vyšší než cca 4 °C/min jsou hodnoty nárazové práce přibližně konstantní a pohybují se nad hodnotou 50 J. S klesající rychlostí ochlazování pod 4 °C/min dochází k rychlému poklesu nárazové práce až pod 10 J. Protože nárazová práce vypovídá nejvíce o změně vlastností duplexní oceli A890 Gr4A a jejího sklonu k trhlinám za tepla při chladnutí odlitků ve formách, byly vybrané vzorky lomových ploch analyzovány z fraktografického hlediska s pomocí SEM (**kap. 4.3**). Společný graf nárazové práce a tažnosti je uveden na **obr. 4.1**.



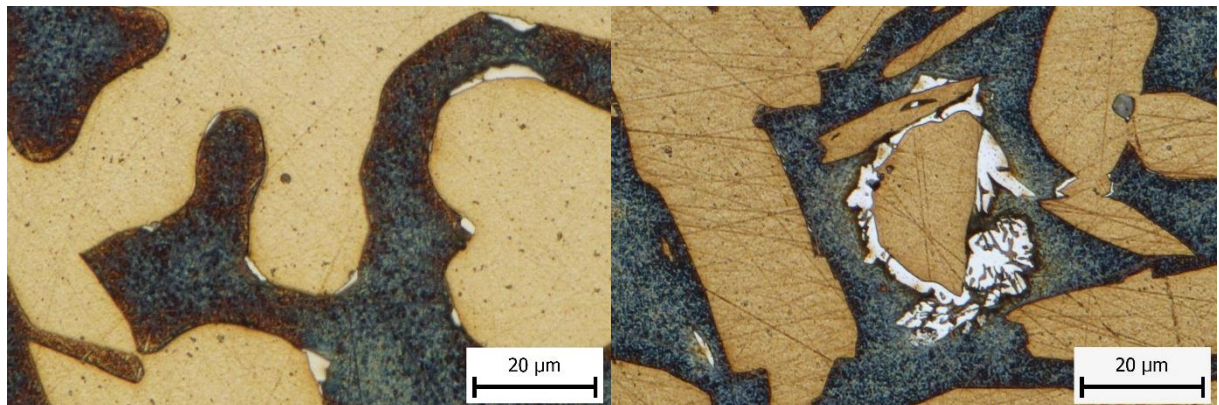
Obr. 4.1 Nárazová práce a tažnost v závislosti na rychlosti ochlazování.

4.2 Hodnocení obsahu intermetalických fází

Pro analýzu obsahu intermetalických fází byl použit stejný postup obrazové analýzy jako v druhé etapě při sestavování TTT diagramu. Byly vyhodnoceny metalografické výbrusy mikrostruktury v litém stavu všech Y bloků a zároveň i vzorky řízeně ochlazované viz **obr. 4.2, 4.3 a 4.4**. Na **obr. 4.2** lze pozorovat jak se směrem doprava se zvyšující se tloušťkou stěny, a tedy i pomalejší rychlostí ochlazování plocha vyloučených intermetalických fází zvětšuje. Tyto na obrázku bílé intermetalické fáze se objevují vždy na rozhraní γ/δ a rostou směrem do δ feritu. Dále je lze pozorovat s velmi jemným rozložením jako bílé fáze s náznaky korálovité morfologie obklopené tmavým rozráním a zachovávající si kompaktní tvar. Z těchto důvodů lze usuzovat, že se jedná primárně o σ fáze.



Obr. 4.2 Mikrostruktura intermetalických fází odebraných z bloků Y25, Y50, Y75 a Y100.



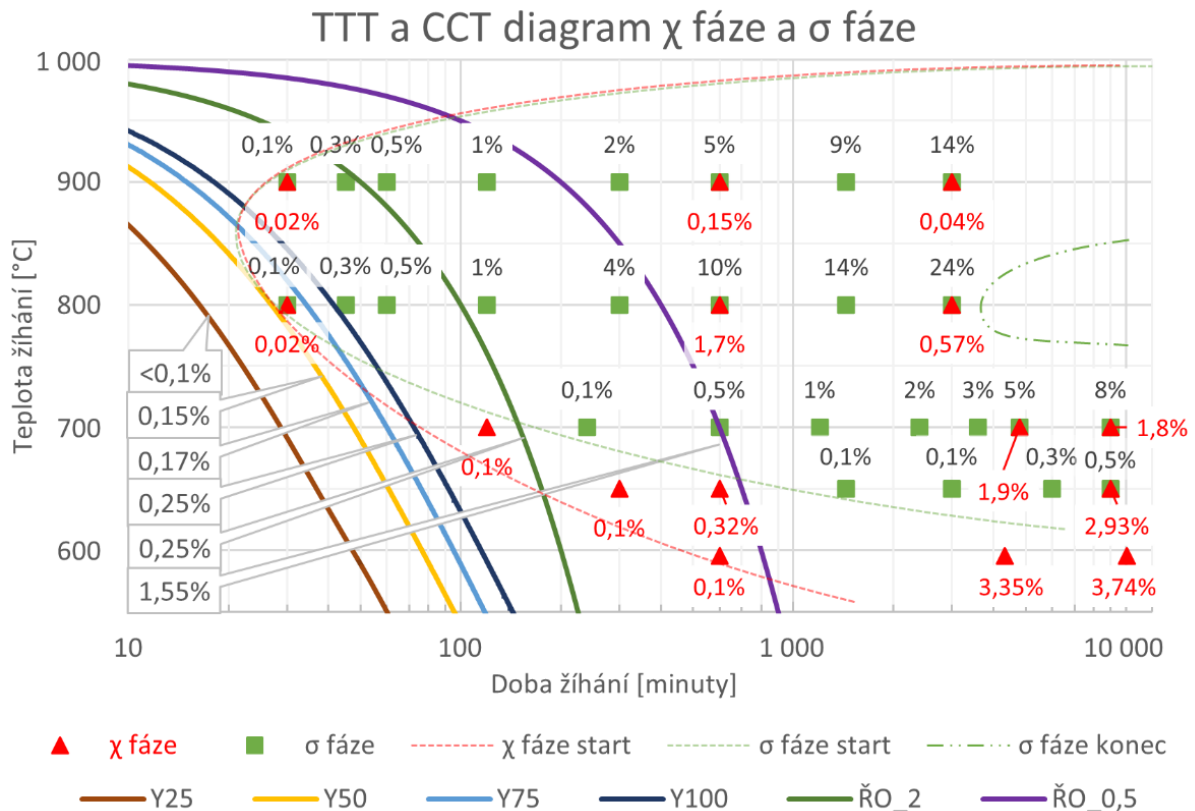
Obr. 4.3 Mikrostruktura intermetalických fází ze vzorku ŘO_2.

Obr. 4.4 Mikrostruktura intermetalických fází ze vzorku ŘO_0,5.

Morfologie intermetalických fází v případě řízeně ochlazovaných vzorků už není tak jemně vyloučena, jak tomu bylo u mikrostruktury přirozeně ochlazovaných Y bloků zobrazené na **obr. 4.2**. V případě ŘO_2 (**obr. 4.3**) není u intermetalických bílých fází pozorovatelná korálovitá morfologie, ale samotné intermetalické fáze jsou objemnější

než při rychlejší ochlazení. S pomalejší rychlostí ochlazení u vzorku ŘO_0,5 byly již pozorovatelné větší shluky intermetalických σ fází viz **obr. 4.4**. Zde bylo již prokazatelné, že se jedná o σ fázi, protože zde byla pozorovatelná typická korálovitá morfologie a v meziprostorech σ fáze byl pozorovatelný sekundární austenit.

Ve druhé etapě bylo vyhodnoceno množství intermetalických fází vyloučených ve vzorcích za izotermických podmínek, které vedlo ke konstrukci TTT diagramu na **obr. 3.3**. Do tohoto diagramu byly vloženy křivky ochlazení získané z Y bloků a řízeně ochlazených vzorků. Tyto křivky ochlazení popisují množství intermetalických fází vznikajících za anizotermických podmínek. Jedná se tedy o tzv. CCT (continuous cooling transformation) diagram, který je obdobou známým diagramům ARA (anizotermického rozpadu austenitu). Spojením TTT a CCT diagramů vzniká kombinovaný diagram uvedený na **obr. 4.5**, kde počátek křivek ochlazení byl experimentálně vynesena na teplotě 1000 °C. Cílem tohoto diagramu je posoudit souvislost mezi podílem intermetalických fází vznikajících za izotermických a anizotermických podmínek. Izotermickým žíháním lze snadno získat informace o podílu intermetalických fází vznikajících při dlouhodobé výdrži na teplotě. Naopak získání dat o podílu intermetalických fází za anizotermických podmínek, a to zejména pro velmi pomalé rychlosti ochlazení, je technicky i finančně podstatně náročnější. Již samotná příprava vzorků z velmi silnostěnných průřezů je technicky velmi náročná.



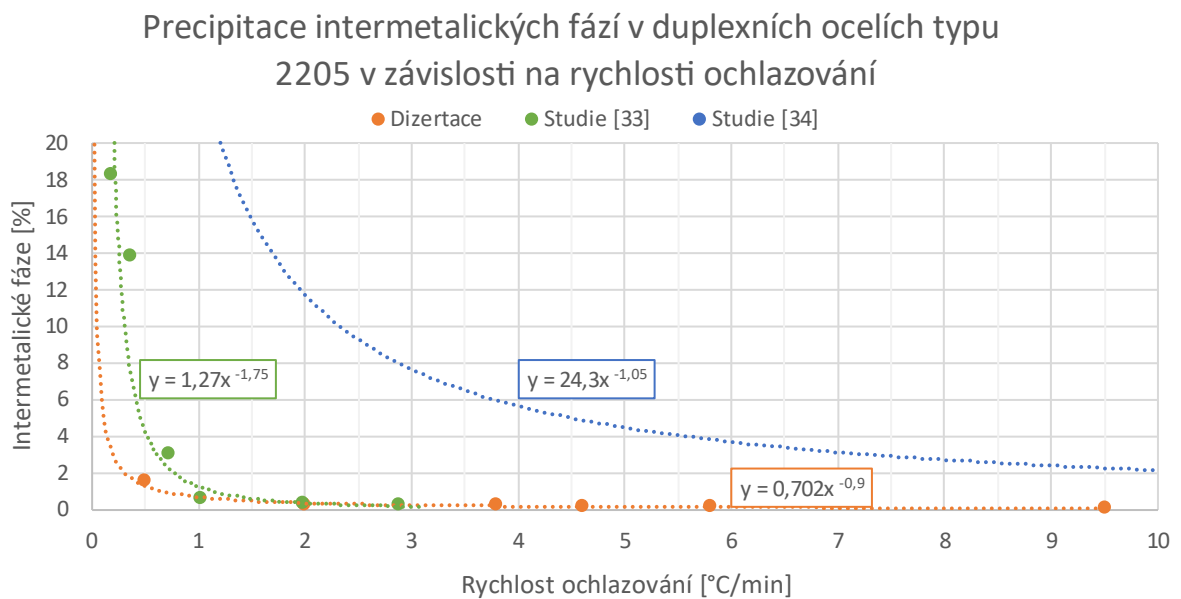
Obr. 4.5 TTT a CCT diagram precipitátů χ fáze a σ fáze lité duplexní oceli A890 Gr4A.

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

Z kombinovaného TTT a CCT diagramu (**obr. 4.5**) vyplynulo, že se rychlosti precipitace v odlitku za anizotermických podmínek ochlazování do 4 °C/min shodují s rychlostmi precipitace za izotermické teploty 800 °C popsané JMA vztahem. V případě pomalejší rychlosti ochlazování, tj. méně než 4 °C/min, je přibližně 3násobně pomalejší rychlost precipitace za anizotermických podmínek ochlazování oproti rychlosti precipitace za izotermické teploty 800 °C popsané JMA vztahem.

4.2.1 Porovnání výsledků s publikacemi

Pokud jde o rychlost precipitace intermetalických fází během ochlazování, při porovnání lité duplexní oceli A780 Gr4A použité v této dizertační práci s tvářenou ocelí SAF 2205 ve studii [33] se srovnatelným chemickým složením. V případě lité oceli použité v této dizertační práci docházelo k rychlejší precipitaci za rychlostí ochlazování vyšších než 4 °C/min, ale při pomalejších rychlostech ochlazování docházelo u tvářené oceli [33] k výraznější precipitaci intermetalických fází než v případě lité oceli. Naopak u tvářených ocelí 2205 zkoumaných ve studii [34] bylo dosaženo k výrazně rychlejší precipitaci než v obou předešlých případech viz **obr. 4.6**. Tyto výsledky budou patrně souviset s jemnozrnnější strukturou tvářené oceli oproti lité oceli.



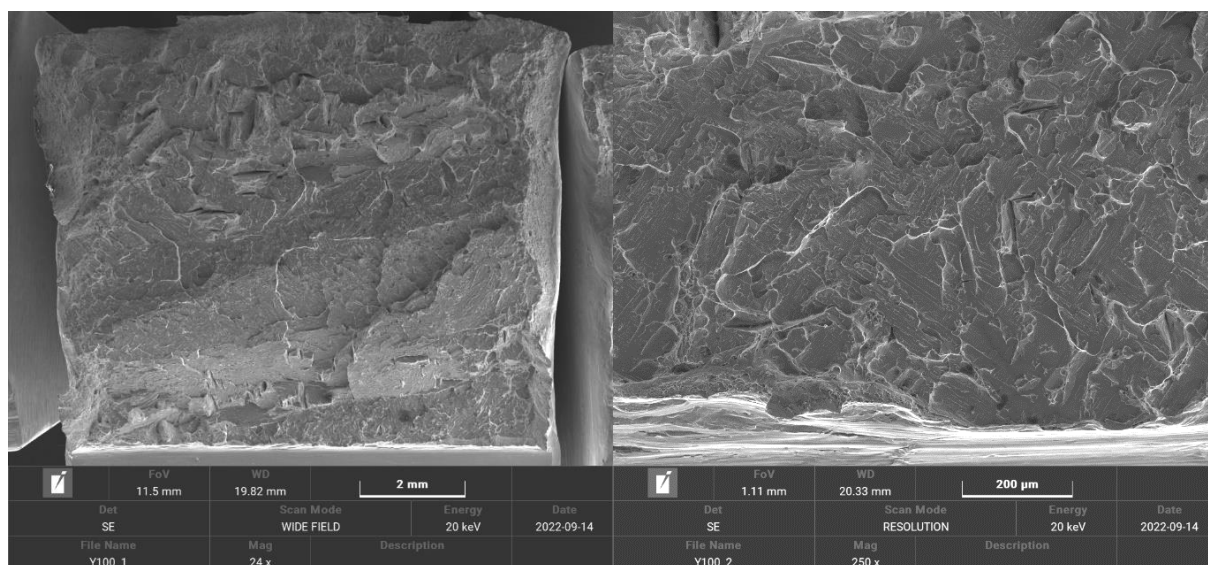
Obr. 4.6 Precipitace intermetalických fází v duplexních ocelích typu 2205 v závislosti na rychlosti ochlazování v této dizertační práci a studiích [33; 34].

4.3 Fraktografický rozbor lomových ploch

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

Fraktografický rozbor byl proveden na vzorcích z jednotlivých rázových zkoušek, jejichž přehled je uveden v **tab. 4.2**. Na lomové ploše vzorku po rozpouštěcím žihání – RŽ byl pozorovatelný téměř 100% transkrystalický tvárný (TT) lom. Na detailu lomové plochy měly jamky TT porušení heterogenní velikost. U vzorků bloků Y25, Y50 a Y75 bylo na lomových plochách prokázáno snížení plochy TT porušení. Na vzorcích se objevuje smíšený lom, kde TT porušení se vyskytuje na okrajích vzorků, a v takzvané „stretch zóně“ (SZ) je nízkoenergetické tvárné porušení, což je oblast lokalizované plastické deformace pod vrubem.

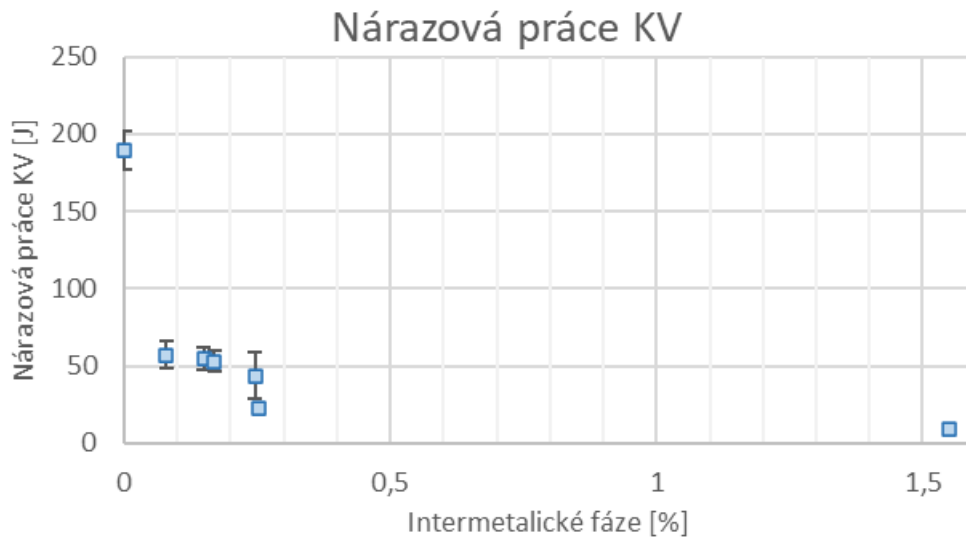
Lomová plocha vzorku z bloku Y100 je znázorněna na **obr. 4.7**. Tento vzorek má o více než polovinu nižší hodnotu nárazové práce (23,4 J) než předchozí vzorky z bloků (cca 50 J). V tomto případě se jedná o téměř křehký lom. V okrajových oblastech vzorku a v SZ je jen velmi málo TT porušení. V oblasti dolomení se vyskytují četné sekundární trhliny a TT stupně.



Obr. 4.7 Lomová plocha vzorku z bloku Y100.

V případě lomových ploch vzorků s umělým ochlazením ŘO_2 a ŘO_0,5 se v obou případech jedná se o téměř křehký lom. U těchto vzorků se již neobjevují téměř žádné oblasti TT porušení na okrajích vzorků.

Pro porovnání vyloučených intermetalických fází v průběhu ochlazení na hodnoty nárazové práce je uveden graf (**obr. 4.8**). Tento graf prezentuje razantní úbytek hodnot nárazové práce už při minimálním obsahu intermetalických fází při méně než 0,1 % jejich podílu.



Obr. 4.8 Nárazová práce v závislosti na podílu intermetalických fází.

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

5 ZÁVĚRY

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

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

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

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

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

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

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

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

BIBLIOGRAFIE

- [1] ALVAREZ-ARMAS, Iris. a Suzanne. DEGALLAIX-MOREUIL, ed. *Duplex stainless steels*. Hoboken, NJ: Wiley, 2009. ISBN 978-1-84821-137-7.
- [2] LEE, Kwang, Hoon CHO a Dap CHOI. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 1999, **285**(1-2), 156-161. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-8388(99)00014-6
- [3] VIJAYALAKSHMI, K., V. MUTHUPANDI a R. JAYACHITRA. Influence of heat treatment on the microstructure, ultrasonic attenuation and hardness of SAF 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2011, **529**, 447-451. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2011.09.059
- [4] A HOSSEINI, Vahid, Leif KARLSSON, Dirk ENGELBERG a Sten WESSMAN. Time-temperature-precipitation and property diagrams for super duplex stainless steel weld metals. *Welding in the World* [online]. 2018, **62**(3), 517-533. ISSN 0043-2288. Dostupné z: doi:10.1007/s40194-018-0548-z
- [5] LUO, Jian, Yaling DONG, Longfei LI a Xiaoming WANG. Microstructure of 2205 duplex stainless steel joint in submerged arc welding by post weld heat treatment. *Journal of Manufacturing Processes* [online]. 2014, **16**(1), 144-148. ISSN 15266125. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmapro.2013.06.013
- [6] BADJI, Riad, Mabrouk BOUABDALLAH, Brigitte BACROIX, Charlie KAHLOUN, Brahim BELKESSA a Halim MAZA. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. *Materials Characterization* [online]. 2008, **59**(4), 447-453. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2007.03.004
- [7] CUI, Shuwan, Shuwen PANG, Dangqing PANG a Zhiqing ZHANG. Influence of Welding Speeds on the Morphology, Mechanical Properties, and Microstructure of 2205 DSS Welded Joint by K-TIG Welding. *Materials* [online]. 2021, **14**(12). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14123426
- [8] LUCHINI GROUP RS. *Forging and Casting* [online]. In: . [cit. 2023-02-06]. Dostupné z: https://lucchinimame.com/wp-content/uploads/2019/12/2020FC_ENG_web.pdf
- [9] Corrosion resistant alloys. In: *Fondinox* [online]. [cit. 2023-02-06]. Dostupné z: <https://fondinox.it/en/corrosion-resistant-alloys/>
- [10] Cast products. In: *Manoir industries* [online]. [cit. 2023-02-06].
- [11] *Thyssenkrupp steel General product range* [online]. In: . 2022 [cit. 2023-02-06].

- [12] WALNER, Erik. Press release: ThyssenKrupp Nirosta supplies special steels for offshore oil production. In: *Thyssenkrupp* [online]. 2007 [cit. 2023-02-06]. Dostupné z: <https://www.thyssenkrupp.com/en/newsroom/press-releases/thyssenkrupp-nirosta-supplies-special-steels-for-offshore-oil-production-3471.html>
- [13] ZILLI, G., J. PEULTIER a E. MAIORANA. *Application of duplex stainless steel for welded bridge construction in an aggressive environment* [online]. Luxembourg: Publications Office, 2009 [cit. 2023-02-06]. ISBN 978-92-79-09948-9. Dostupné z: doi:10.2777/16262
- [14] ZÁDĚRA, A., et. al. *Odborná zpráva o postupu prací a dosažených výsledků. Průběžná zpráva k řešení projektu TH02020076 za rok 2018*. Brno, 2018, 28 s.
- [15] ZÁDĚRA, A., et. al. *Odborná zpráva o postupu prací a dosažených výsledků. Průběžná zpráva k řešení projektu TH02020076 za rok 2019*. Brno, 2019, 28 s.
- [16] NOVÁK, Pavel. Příprava, vlastnosti a použití intermetalických sloučenin. *Chemické listy* [online]. 2012, **106**, 884-889. Dostupné také z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_10_884-889.pdf
- [17] SAUTHOFF, Gerhard. *Intermetallics*. Weinheim: VCH, 1995. ISBN 35-272-9320-5.
- [18] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I. 2.*, opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003. ISBN 80-720-4283-1.
- [19] ISSF. *Duplex Stainless Steels* [online]. In: . ISSF, s. 64 [cit. 2020-11-29]. Dostupné z: https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF_Duplex_Stainless_Steels.pdf
- [20] SANDVIK SAF 2205™. In: *Sandvik* [online]. Dostupné také z: <https://www.materials.sandvik/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-saf-2205/>
- [21] GUNN, Robert N. *Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications*. Cambridge: Abington Publishing, 1997. ISBN 18-557-3318-8.
- [22] ESCRIBA, D.M. et.al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. *Materials Characterization* [online]. 2009, **60**(11), 1214-1219. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2009.04.013
- [23] WEN, Songqing et al. *Final Report, Volume 1, Metallurgical Evaluation of Cast Duplex Stainless Steels and their Weldments*. United States, 2005. Dostupné z: doi:10.2172/861930
- [24] KIM, YOON-JUN et. al. Microstructural Evolution of Secondary Phases in the Cast Duplex Stainless Steels CD3MN and CD3MWCuN. *Metallurgical and*

- Materials Transactions A* [online]. 2007, **38**(2), 203-211. ISSN 1073-5623. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-006-9049-6
- [25] SOUSA, R. O. et. al. On the Precipitation of Sigma and Chi Phases in a Cast Super Duplex Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2019, **50**(10), 4758-4778. ISSN 1073-5623. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-019-05396-6
- [26] POHL, Michael et. al. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials Characterization* [online]. 2007, **58**(1), 65-71. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2006.03.015
- [27] PORTER, David, K. EASTERLING a Mohamed SHERIF. *Phase transformations in metals and alloys*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. ISBN 978-1-4200-6210-6.
- [28] VODÁREK, Vlastimil. *Fázové přeměny: studijní opora*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2014. ISBN 978-80-248-3594-5.
- [29] MÜNSTEROVÁ, Eva. *Obecné údaje o fázových přeměnách: studijní opora*. Brno, 2005.
- [30] MAGNABOSCO, Rodrigo. Kinetics of sigma phase formation in a Duplex Stainless Steel. *Materials Research*. 2009, **12**(3), 321-327. ISSN 1516-1439. Dostupné z: doi:10.1590/S1516-14392009000300012
- [31] KIM, Yoon-Jun, L. CHUMBLEY a Brian GLEESON. Determination of isothermal transformation diagrams for sigma-phase formation in cast duplex stainless steels CD3MN and CD3MWCuN. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2004, **35**(11), 3377-3386. ISSN 1073-5623. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-004-0174-9
- [32] JOHNSON, Eric, Yoon-Jun KIM, L. SCOTT CHUMBLEY a Brian GLEESON. Initial phase transformation diagram determination for the CD3MN cast duplex stainless steel. *Scripta Materialia* [online]. 2004, **50**(10), 1351-1354. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2004.02.014
- [33] OH, Y.J. et al. Effect of Cooling Rate on Microstructural and Mechanical Properties of SAF 2205 Duplex Stainless Steel. *Journal of the Korean Society for Heat Treatment*. 2013, **26**(1), 14-20, 14-20 s. ISSN 1225-1070. Dostupné z: doi:10.12656/JKSHT.2013.26.1.14
- [34] SIEURIN, Henrik a Rolf SANDSTRÖM. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. *Materials Science and Engineering: A*. 2007, **444**(1-2), 271-276. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2006.08.107

CURRICULUM VITAE

Jméno a příjmení: Ing. Martin Myška

E-mail: martin.myska@vutbr.cz

Datum narození: 15. 3. 1991

Státní příslušnost: ČR

Vzdělání:

2017 – současnost: VUT v Brně, Strojírenská technologie doktorské studium

2015 – 2017: VUT v Brně, Slévárenská technologie magisterské studium

2013 – 2015: VUT v Brně, Strojírenská technologie bakalářské studium

2011 – 2013: VUT v Brně, Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (následná změna oboru)

2006 – 2011: Gymnázium v Šumperku

Zaměstnání:

2019 – současnost: VUT v Brně, odbor slévárenství, pozice – asistent

Pedagogický profil:

vedení praktických cvičení – Výrobní technologie I, Aditivní technologie ve slévárenství, Teoretické základy oboru, Strojírenská metrologie I, Technologie II

vedení praktických cvičení v anglickém jazyce – Výrobní technologie I

vedení bakalářských prací

ABSTRAKT

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

ABSTRACT

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