

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

CZECH TECHNICAL UNIVERSITY IN PRAGUE

FAKULTA STROJNÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING



DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

STRUKTURÁLNÍ ZMĚNY TEPLOTNĚ EXPONOVANÉ

ŽÁROPEVNÉ OCELI HR3C

Structural changes thermally exposed creep resisting steel HR3C



**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

CZECH TECHNICAL UNIVERSITY IN PRAGUE

FAKULTA STROJNÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING



**ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO
INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF MATERIALS ENGINEERING

STRUKTURÁLNÍ ZMĚNY TEPLOTNĚ EXPONOVANÉ ŽÁROPEVNÉ OCELI HR3C

Structural changes thermally exposed creep resisting steel HR3C

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JOSEF OTCOVSKÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Doc. Ing. JIŘÍ JANOVEC, CSc.

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Otcovský** Jméno: **Josef** Osobní číslo: **396966**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Výrobní a materiálové inženýrství**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Strukturální změny teplotně exponované žárovevné oceli HR3C

Název diplomové práce anglicky:

Structural changes thermally exposed creep resisting steel HR3C

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše k zadané oceli a fázím, které u této austenitické oceli se mohou vylučovat
2. Identifikace fází metodikou barevného leptání
3. Stanovení kvantifikovaného podílu vyloučených fází
4. Měření tvrdostí exponovaných vzorků
5. Stanovení kinetiky vyloučených fází v návaznosti na teplotě expozice

Seznam doporučené literatury:

- [1] HSIEH, Chih-Chun a Weite WU. Overview of Intermetallic Sigma (?) Phase Precipitation in Stainless Steels. ISRN Metallurgy. 2012, (vol. 2012): 16p
[2] Viswanathan, V.,- Purgert, R. ? Rawls, P: COAL-FIRED POWER MATERIALS. ADVANCED MATERIALS & PROCESSE. 2008, 2008(AUGUST), 47-49
[3] SMALLMAN, R a A NGAN. Modern physical metallurgy. 8th edition. Waltham, MA: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2014. ISBN 0080982042

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

doc. Ing. Jiří Janovec CSc., ústav materiálového inženýrství FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **21.10.2016**

Termín odevzdání diplomové práce: **15.01.2017**

Platnost zadání diplomové práce: _____

Podpis vedoucí(ho) práce

Podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

Podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, zprávy, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díle ve smyslu § 60 zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne 11. 1. 2017

.....

Otcovský Josef

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat všem, kdo mi byli nápomocni s vypracováním této bakalářské práce. Především děkuji Doc. Ing. Jiřímu Janovcovi, CSc. za vedení mé diplomové práce a jeho cenné rady. Dále chci poděkovat za odbornou pomoc zaměstnancům UJP Praha, především kolektivu Ing. Josefa Čmakala, CSc.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá strukturálními změnami žárovevné oceli HR3C. Teoretická část se zabývá strukturou a precipitací fází žárovevných ocelí, které se u této oceli mohou vyskytovat. V experimentální části jsou popsány možnosti identifikace těchto fází, jejich kvantifikace a jsou sledovány změny vyprecipitovaných fází ve struktuře v závislosti na teplotě expozice.

ABSTRACT

This master's thesis deals with structural changes in HR3C creep-resistant steel. The theoretical part describes structure and precipitation of phases in this creep-resistant steel. Experimental part describes methods of identification of these phases and their quantification. Also structural changes of precipitated phases depending on the temperatures are investigated.

KLÍČOVÁ SLOVA

Austenitické žárovevné oceli, HR3C, precipitace fází, barevné leptání.

KEYWORDS

Austenitic creep-resistant steels, HR3C, precipitation of phases, color etching.

Obsah

1. Úvod	8
1.1 Cíl Diplomové práce	8
2. Teoretická část	9
2.1 Creep	9
2.2 Austenitické žárovebné oceli jejich historie a vývoj	10
2.3 Precipitace částic a jejich vliv na creepové chování	13
2.4 Legující prvky a jejich vliv na vlastností austenitických ocelí	14
2.5 Karbidické a nitridické fáze v austenitických ocelích	18
2.5.1 MX	18
2.5.2 M_6C	19
2.5.3 $M_{23}C_6$	20
2.5.4 Z fáze	22
2.6 Intermetalické fáze	24
2.6.1 σ fáze	24
2.6.2 Lavesova fáze	26
3. Experimentální část	28
3.1 Austenitické ocel HR3C	28
3.2 Identifikace vyloučených fází	29
3.2.1 Příprava vzorků	31
3.2.2 Identifikace fází	32
3.3 Kvantifikace vyloučených fází	42
3.4 Stanovení tvrdosti	48
3.5 Stanovení kinetiky vyloučených fází	50
4. Diskuze výsledků	52
5. Závěr	53
Použitá literatura	54
Seznam obrázků	58
Seznam tabulek	60
Příloha	

1. Úvod

V dnešní době neustále roste potřeba elektrické energie ve všech průmyslových odvětvích, v domácnostech i při dalších lidských činnostech. Podle údajů Skupiny ČEZ začala významně narůstat spotřeba elektřiny v České republice již od poloviny 40. let a tento trend trval s nevelkými výkyvy až do roku 2008. Potom nastal mírný pokles a od tohoto roku osciluje spotřeba elektřiny kolem této horní hranice. Podle různých studií očekávaného dlouhodobého vývoje spotřeby elektřiny v ČR dojde v blízké (léta 2020 až 2025) i vzdálenější budoucnosti (kolem roku 2050) k navýšení spotřeby elektřiny.

Pro zajištění neustále se zvyšující potřeby elektrické energie je nutné zvyšovat účinnost stávajících elektráren jejich rekonstrukcí. Další možností by bylo stavět nové, účinnější elektrárny, to ale není z ekonomického hlediska zdaleka tak výhodné.

V současné době je možné stavět uhelné elektrárny s nadkritickým pracovním režimem s daleko výhodnějším poměrem výkon/cena, než tomu bylo dříve. Tyto elektrárny ovšem pracují za jiných provozních podmínek, tj. za vyšších provozních teplot a tlaků. Toto zvýšení je možné díky vývoji nových typů ocelí a slitin. Účinnost nových elektráren a elektráren po přestavbě může dosahovat až 46 % [2]. Podobných hodnot se dříve dalo dosáhnout pouze s použitím drahých slitin Ni a Co ve výzkumných zařízeních.

Provozování při výše uvedených provozních podmínkách je možné za předpokladu, že oceli použité na výrobní zařízení elektráren s nadkritickým pracovním režimem budou lépe odolávat creepovému porušení, které je hlavním faktorem omezujícím jeho životnost. Studium vlastností jedné z těchto ocelí je i předmětem této diplomové práce.

1.1 Cíl Diplomové práce

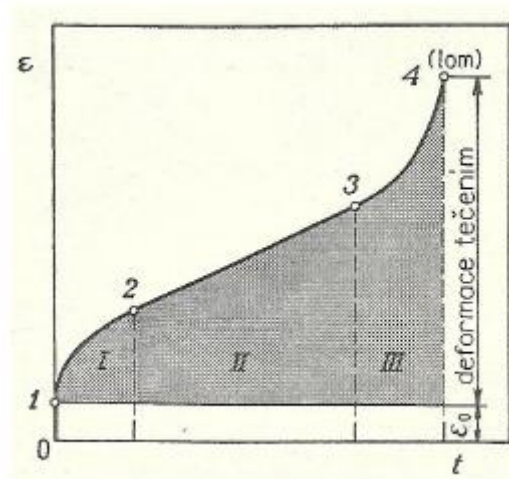
Cílem předkládané práce je:

- Stanovit provozní použitelnost nové vysokolegované austenitické oceli HR3C v teplotním intervalu 650 až 700 °C pro dobu exploatace 15 000 hod.
- Dále provést rozbor strukturální stability této oceli a ověřit změnu její tvrdosti za uvedených podmínek.

2. Teoretická část

2.1 Creep

Kovy a slitiny se při zvýšených teplotách a konstantním, trvale působícím zatěžování zvolna prodlužují. Plastickou deformaci vzniklou při zvýšené teplotě a konstantním napětí označujeme jako tečení neboli creep. Creep je proces probíhající především při teplotách nad 0,25 Tt. Můžeme ho zobrazit křivkou tečení, v grafu se souřadnicemi epsilon – tau (Obrázek 1).



Obrázek 1: Křivka tečení [4]

První úsek je oblast primárního tečení, kde dochází k okamžité plastické deformaci vyvolané vstupním napětím. Tuto oblast nazýváme také přechodným creepem či β creepem. Pokles rychlosti tečení je způsoben výraznějším projevem deformačního zpevnění oproti tepelně aktivovanému odpevnění. Pro tuto oblast je charakteristický skluz dislokací a zpevnění vzniklé hranovými stupni na šroubových dislokacích. Hustota dislokací zde roste. [3] [4]

Druhý úsek, čili oblast sekundárního tečení, je lineární část křivky, kde jsou zpevňující a odpevňující procesy v rovnováze. V této oblasti dochází k ustálenému creepu. Rychlost tečení kontroluje nekonzervativní pohyb hranových stupňů šroubových dislokací, vlečení atmosfér legujících prvků dislokacemi, zotavení dislokační sítě, obcházení překážek pohybu dislokací nekonzervativním pohybem, jakož i pohyb dislokací podél hranice zrn [4]. Plánovaná doba životnosti materiálu se z 80-90 % skládá z tohoto úseku.

Deformaci pro přechodný creep lze vyjádřit rovnicí (1) [3]:

$$\varepsilon = \beta \cdot t^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

β ... materiálová konstanta

t ... čas [hod]

Pro deformaci v oblasti ustáleného creepu používáme následující vztah (2) [3]:

$$\varepsilon = \kappa \cdot t \quad (2)$$

κ ... materiálová konstanta

Při vysokých teplotách probíhají první dvě stádia creepu současně, proto lze deformaci vyjádřit touto rovnicí (3) [3]:

$$\varepsilon = \beta \cdot t^{\frac{1}{3}} + \kappa \cdot t \quad (3)$$

Třetím úsekem je oblast terciálního tečení, kde rychlost tečení narůstá. To je důsledkem zvyšování napětí v důsledku zmenšování průřezu tělesa a vznikem lokálních poruch soudržnosti, především mikroskopických dutin a trhlin. [4]

V mnoha případech zvyšující se rychlost creepu je důsledkem vzniku kavit a mikrotrhlin. Jsou pozorované dva druhy poruch na hranicích zrn. První se vyskytuje v průsečíku hranic tří zrn a je důsledkem skluzu po těchto hranicích. Zde dochází ke koncentraci napětí, které má za následek vznik trhlin. Avšak při malém napětí vznikají podél hranic zrn kavity kolmé k ose napětí. Tyto kavity s časem rostou a kondenzují [3]. Terciální tečení je zakončeno lomem. Lom je díky mikrotrhlinám, které vznikají na hranicích zrn, vždy interkrystalický. [3]

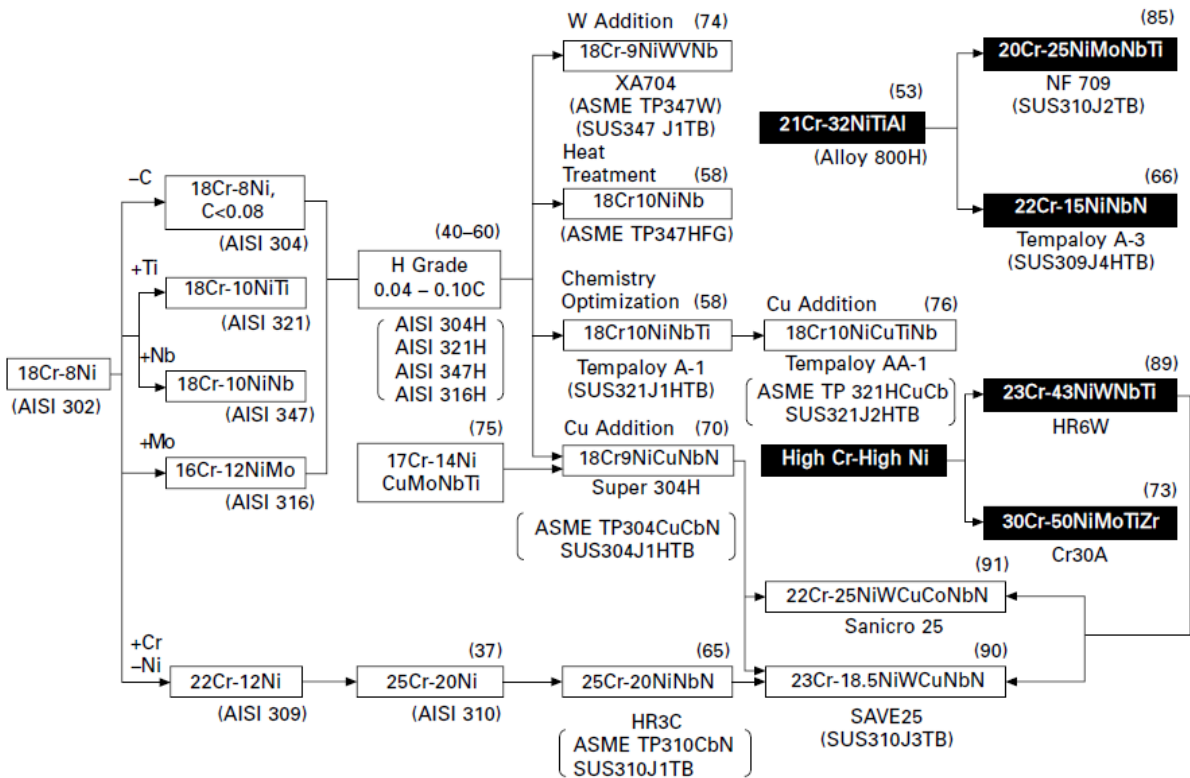
2.2 Austenitické žárovečné oceli jejich historie a vývoj

Austenitické oceli mají svůj počátek v Německu, kde byly vyvinuty v letech 1893 a 1894. Vznikly z ocelí 25 % Ni - Fe a 25 % Ni - 5-8 % Cr – Fe. Dalším vývojem v roce 1912 se dospělo k oceli 20 % Cr – 5 % Ni označované také jako V2A. Z této oceli poté vzniká typická austenitická ocel 18 % Cr – 8 % Ni s týmž označením 18/8, která se používá dodnes. Z důvodu náchylnosti této austenitické oceli k mezikrystalové korozi, především v tepelně ovlivněné oblasti svaru, se začíná okolo roku 1930 s její stabilizací přídavkem Ti, Nb, a Ta. Obsah uhlíku byl snížen pod 0,07 %. Výsledkem byla jemnozrnná struktura s rovnoměrně rozloženými, teplotně stabilními karbidy chromu. [5] Zjemňování struktury Ti, Nb je výhodné pro odolnost ocelí v korozním prostředí, toto však jde proti filozofii žárovečných ocelí, neboť u nich je cílem mít ve struktuře hrubší zrno.

Austenitické oceli byly navrhovány jako korozivzdorné, až kolem roku 1960 dochází k výzkumu a vývoji austenitických ocelí vzhledem k jejich dobrým žáruvzdorným vlastnostem. Zvýšení žáruvzdornosti bylo dosaženo přidáním Ti a Nb, či termomechanickým zpracováním za účelem jemnozrnné struktury. V oblasti ocelí s vysokým obsahem Cr dochází v 80. a 90. letech k vývoji ocelí se sníženým obsahem Ni a s přídavkem dusíku. Snížení obsahu Ni a jeho nahrazení N je

možné díky tomu, že N je také austenitotvorný prvek. Výhodou tohoto nahrazení je snížení ceny oceli. [5] Austenitotvorně působí i Cu, ta má však malou teplotní odolnost, proto není pro žárovevné oceli vhodná. Existují však výjimky, obsahuje ji například Super304H.

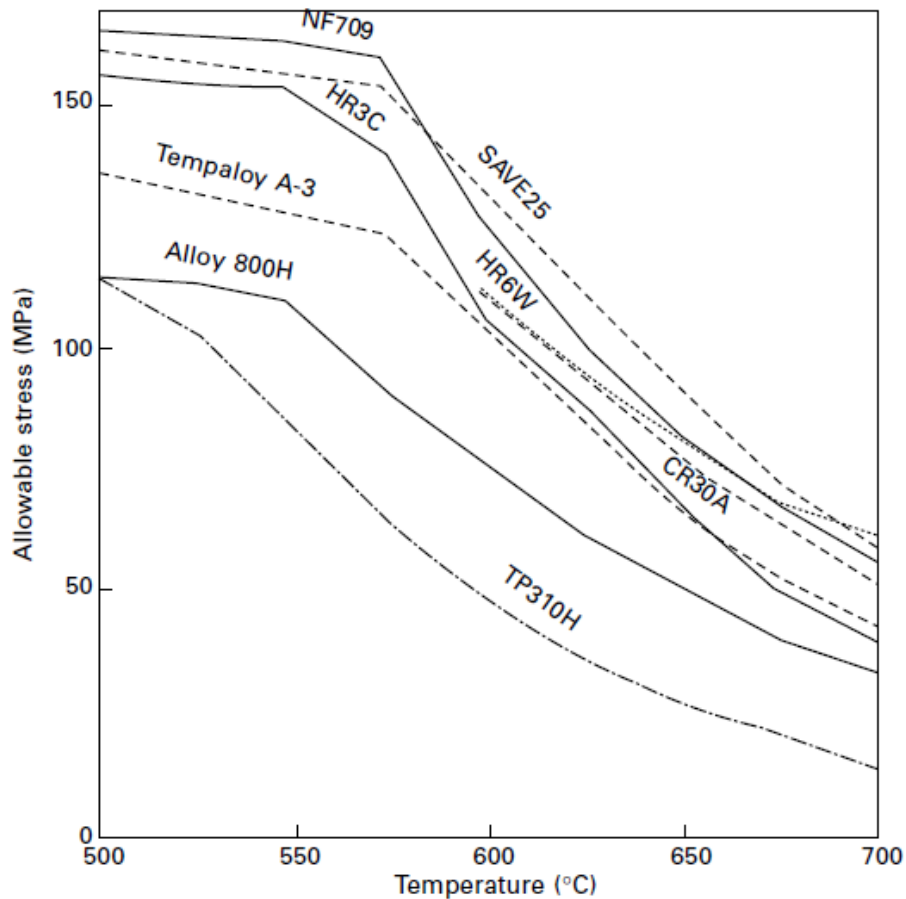
Nejkvalitnější žárovevné oceli s vysokým legováním Ni jsou pak na přechodu mezi oceli a slitinami Ni (Obrázek 2).



Obrázek 2: Vývojový strom austenitických ocelí [5]

Steels			Chemical composition (mass%)											
			C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	Ti	B	Others
18%Cr- 8%Ni	TP304H	18Cr-8Ni	0.08	0.6	1.6	8.0	18.0	-	-	-	-	-	-	-
	TP316H	16Cr-12NiMo	0.08	0.6	1.6	12.0	16.0	2.5	-	-	-	-	-	-
15%Cr- 15%Ni-	TP321H	18Cr-10NiTi	0.08	0.6	1.6	10.0	18.0	-	-	-	-	0.50	-	-
	TP347H	18Cr-10NiNb	0.08	0.6	1.6	10.0	18.0	-	-	-	0.80	-	-	-
	TP347HFG	18Cr-10NiNb (FG)	0.08	0.6	1.6	10.0	18.0	-	-	-	0.80	-	-	-
	Tempaloy A-1	18Cr-10NiNbTi	0.12	0.6	1.6	10.0	18.0	-	-	-	0.10	0.08	-	-
	Super304H	18Cr-9NiCuNbN	0.10	0.2	0.8	9.0	18.0	-	-	-	0.4	-	-	3.0Cu, 0.1N
	XA704	18Cr-9NiWVNb	0.03	0.3	1.5	9.0	18.0	-	2.5	0.3	0.3	-	-	0.2N
	Tempaloy AA-1	18Cr-10NiCuTiNb	0.10	0.3	1.5	10.0	18.0	-	-	-	0.3	0.2	0.02	3.0Cu
15%Cr-	17-14CuMo	17Cr-14NiCuMoNbTi	0.12	0.5	1.7	14.0	16.0	2.0	-	-	0.40	0.30	0.008	3.0Cu
	15-15N	15Cr-15NiMoWNB	0.12	0.7	1.5	15.0	15.0	1.5	1.5	-	1.0	-	-	0.1N
20%- 25%Cr	AN31	15Cr-13NiMoNbN	0.10	0.5	1.5	14.0	16.0	1.5	-	0.5	1.0	-	-	0.1N
	Esshete1250	15Cr-10Ni6MnVNbTi	0.12	0.5	0.6	10.0	15.0	1.0	-	0.2	1.00	0.06	-	-
20%- 25%Cr	12R72	15Cr-10NiMoNbVB	0.10	0.4	2.0	15.0	15.0	1.0	-	-	-	0.3	0.006	-
	TP310	25Cr-20Ni	0.08	0.6	1.6	20.0	25.0	-	-	-	-	-	-	-
	HR3C	25Cr-20NiNbN	0.08	0.4	1.2	20.0	25.0	-	-	-	0.45	-	-	0.2N
	Alloy 800H	21Cr-32NiTiAl	0.08	0.5	1.2	32.0	21.0	-	-	-	-	0.50	-	0.4Al
	Tempaloy A-3	22Cr-15NiNbN	0.05	0.4	1.5	15.0	22.0	-	-	-	0.70	-	0.002	0.15N
	NF709	20Cr-25NiMoNbTi	0.15	0.5	1.0	25.0	20.0	1.5	-	-	0.20	0.10	-	-
	SAVE25	22.5Cr-18.5NiWcuNbN	0.10	0.1	1.0	18.0	23.0	-	1.5	-	0.45	-	-	3.0Cu, 0.2N
High Cr- High Ni	Sanicro25	22Cr-25NiWcuNbN	0.08	0.2	0.5	25.0	22.0	-	3.0	-	0.3	-	-	3.0Cu, 0.2N
	CR30A	30Cr-50NiMoTiZr	0.06	0.3	0.2	50.0	30.0	2.0	-	-	-	0.20	-	0.03Zr
	HR6W	23Cr-43NiWNbTi	0.08	0.4	1.2	43.0	23.0	-	6.0	-	0.18	0.08	0.003	-

Obrázek 3: Přehled austenitických ocelí a jejich chemické složení [5]



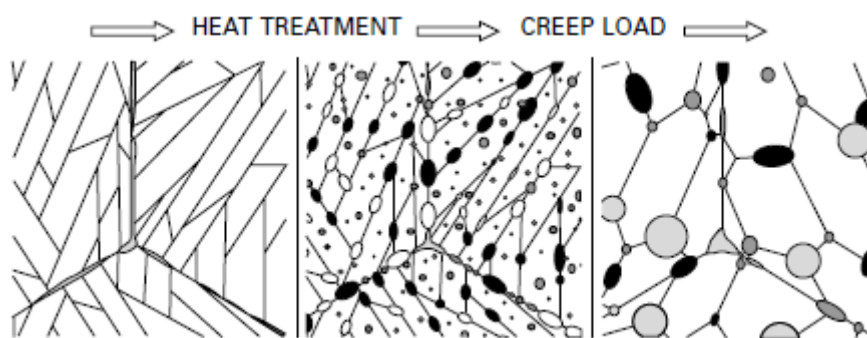
Obrázek 4: Oceli s vysokým podílem Cr a jejich povolené napětí v závislosti na teplotě [5]

2.3 Precipitace částic a jejich vliv na creepové chování

Precipitační vytvrzení je jedním z nejdůležitějších způsobů zpevňování žárovevných materiálů. První názory o precipitaci byly zkoumány na strukturálně jednodušších martenzitických ocelích. Precipitát zamezuje pohyb dislokací a subzrn a tím zvyšuje odpor materiálu proti plastické deformaci. Velikost a hustota precipitátu je určena chemickým složením slitiny a termomechanickými ději, které provázeli její výrobu. Od těchto dějů se odvíjí vznik mikrostruktury. Materiály s velmi vysokou creepovou odolností jsou charakterizovány mikrostrukturou, která vykazuje vynikající dlouhodobou creepovou odolnost. Ta je dosažena velkými vazebnými silami u dislokací a hranic zrn. Creepové vlastnosti jsou precipitátem ovlivněny ve dvou hlavních bodech:

1. Zvýšení creepové odolnosti vlivem přímé interakce precipitátů a dislokací. Precipitát zamezuje pohyb dislokací, to má za následek snížení creepové rychlosti.
2. Stabilizace prvotní mikrostruktury vlivem vazebných sil dislokací a hranic zrn. Díky tomu je zachována prvotní struktura a zpomaleno až minimalizováno hrubnutí zrn a subzrn. To má za následek zachování původních mechanických vlastností.

Obrázek 4 popisuje vývoj mikrostruktury u 9-12 % Cr ocelí. Je zde kladen důraz na vliv precipitátů na zachování jemnozrné struktury (levá a prostřední část Obrázku 5). Oceli s obsahem 9-12 % Cr mají po odlití obvykle martenzitickou strukturu s dlouhými jehlicemi. Při austenitizaci a dalších tepelných úpravách vzniká jemný, rovnoměrně rozložený precipitát. Při dlouhodobém vystavení této struktury napětí a zvýšené teplotě dochází k hrubnutí precipitátu. Tím dochází ke zvětšení vzdáleností mezi jednotlivými částicemi precipitátu a tím ke snížení vazebné energie, kterou tento precipitát zamezuje pohyb dislokací. Zvýšení pohybu dislokací má za následek snížení mechanických vlastností a zvýšení creepové rychlosti. [4] [5]



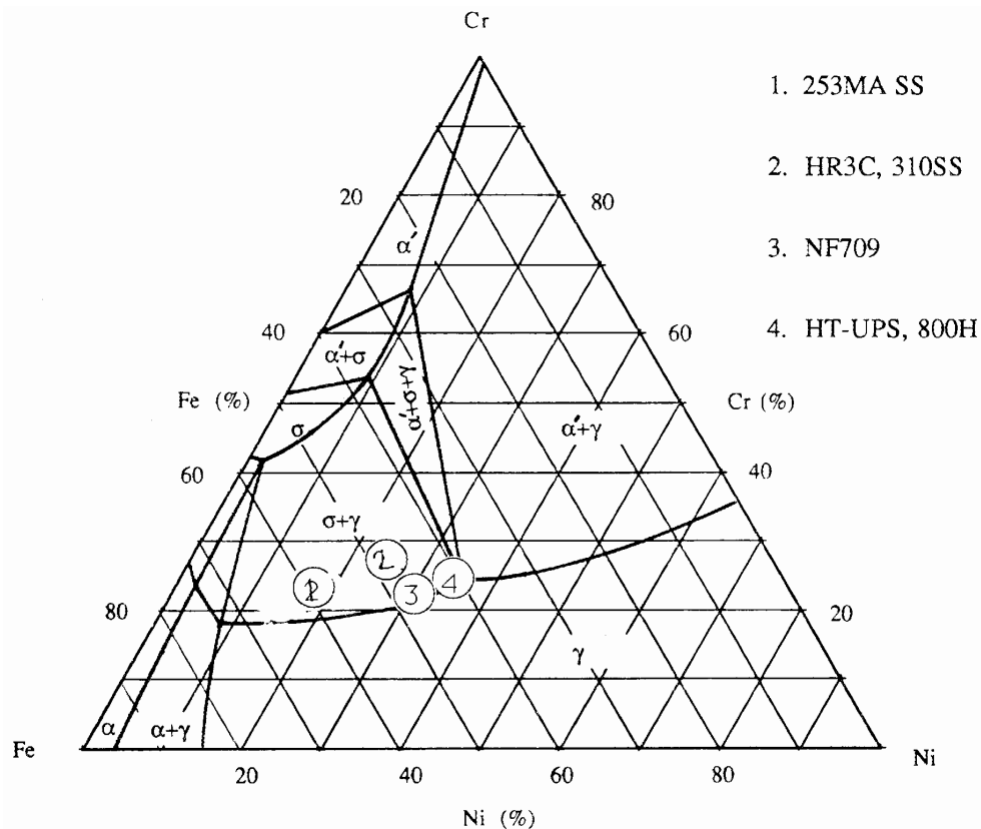
Obrázek 5: Vývoj mikrostruktury při crepu [5]

U austenitických ocelí nikl zamezuje tvorbu martenzitu. Díky plošně středěné mřížce má austenit menší rychlost difuze, menší součinitel tepelné vodivosti, větší koeficient roztažnosti, větší rozpustnost uhlíku v matrici. Tato zvýšená rozpustnost má za následek větší potenciál pro tvorbu karbidů. Tyto karbidy mají také větší rychlost hrubnutí než karbidy např. ve feritu. Zlepšení mechanických vlastností probíhá u austenitických ocelí převážně vlivem rozdílných

fází než vlivem precipitátu. Avšak i precipitační vytvrzování je důležité, a to z důvodu vyšší teplotní stability precipitátu, což je výhodné, pokud se jedná o žárovevné austenitické oceli. [5]

2.4 Legující prvky a jejich vliv na vlastnosti austenitických ocelí

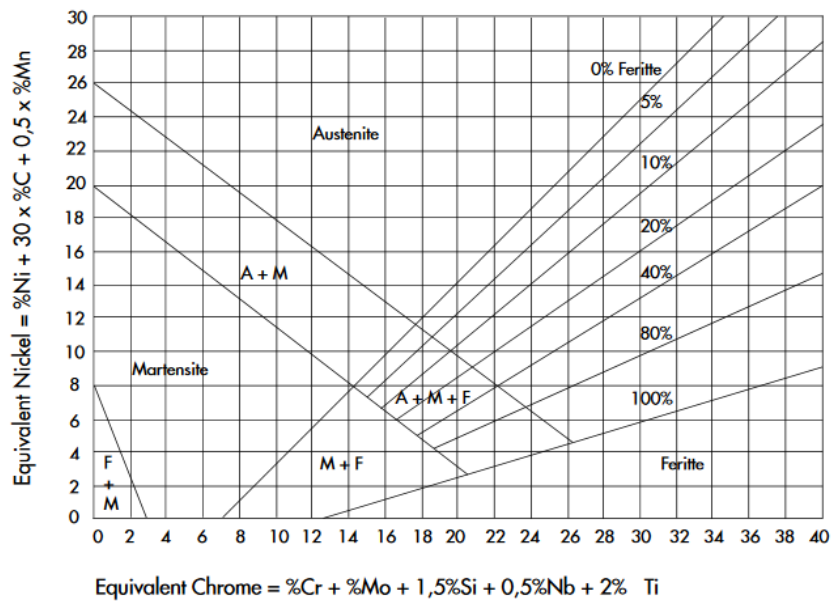
Austenitické oceli jsou ve své podstatě slitiny Fe, Cr a Ni. Chrom je znám jako prvek zvyšující korozní odolnost a stabilitu feritu (stejně jako Mo). Většina Fe-Cr ocelí má díky chromu feritickou či martenzitickou strukturu (záleží na tepelném zpracování). Nikl je naopak prvek austenitotvorný (stejně jako Mn, Cu, N a C). Rovnovážné fáze mezi těmito prvky jsou dobře lze zobrazit v ternárním diagramu Fe-Cr-Ni (Obrázek 6). [3]



Obrázek 6: Ternární diagram Fe-Cr-Ni při 650 °C se zobrazením několika austenitických ocelí [6]

K získání potřebných vlastností žárovevných ocelí se využívá intersticiálních legujících prvků, jako například C a N, a substitučních legujících prvků, kde se nejčastěji využívá Mo, Mn, Ti, Nb, V, W, Cu, Al, Zr a Hf. Ovlivnění struktury těmito prvky se nejčastěji posuzuje takzvaným niklovým a chromovým ekvivalentem.

Při znázornění v např. v Schaefflerově diagramu (Obrázek 7) nebo Delongově diagramu (Obrázek 8). V těchto diagramech je obsah feritotvorných prvků, tj. chromový ekvivalent, vyneseno na ose x a obsah austenitotvorných prvků, tj. niklový ekvivalent, na ose y. V Delongově diagramu se v austenitotvorných prvcích navíc vyskytuje dusík. Výsledná struktura závisí na poměru těchto ekvivalentů.

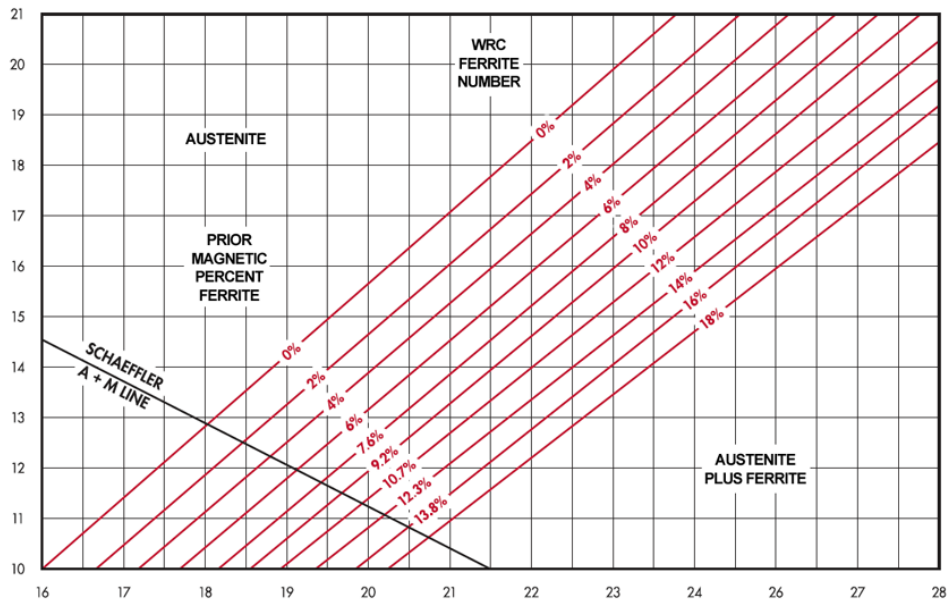


Obrázek 7: Schaefflerův diagram [7]

Chromový (5) [7] a niklový (6) [7] ekvivalent pro Schaefflerův diagram:

$$Ni_{eq} = Ni + 30 \cdot C + 0,5 \cdot Mn \quad (4)$$

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1,5 \cdot Si + 0,5 \cdot Nb \quad (5)$$



Obrázek 8: DeLongův diagram [8]

Chromový (7) [8] a niklový (8) [8] ekvivalent pro DeLongův diagram (Obrázek 8):

$$Ni_{eq} = Ni + 30 \cdot C + 0,5 \cdot Mn + 30 \cdot N \quad (6)$$

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 0,5 \cdot Si \quad (7)$$

Výše uvedené vzorce nám však většinou poskytnou velmi hrubý obraz skutečné mikrostruktury. Pro výpočet chromového a niklového ekvivalentu existuje více vzorců než výše uvedený. Harries and Marshall použili pro zobrazení obou ekvivalentů vzorce (9) [9] a (10) [9]. Jejich vztah je zobrazen v ternárním diagramu na Obrázku 6.

$$Ni_{eq} = Ni + Co + 0,5 \cdot Mn + 30 \cdot C + 0,3 \cdot Cu + 25 \cdot N \quad (8)$$

$$Cr_{eq} = Cr + 2 \cdot Si + 1,5 \cdot Mo + 5,5 \cdot Al + 1,75 \cdot Nb + 1,5 \cdot Ti + 0,75 \cdot W \quad (9)$$

Z karbidů dochází nejčastěji k ovlivnění struktury oceli karbidem chromu $M_{23}C_6$. Ten vzniká na hranicích zrn např. po nedokonalé provedeném rozpouštěcím žhání, po zcitlivění oceli v tepelně ovlivněných oblastech od svařování či v důsledku vystavení oceli vysokým teplotám. V důsledku vzniku tohoto precipitátu s vysokým obsahem chromu je jeho okolí o chrom ochuzeno. V tomto okolí pak může dojít ke snížení obsahu Cr až pod hranici 12 % a tedy, pokud je ocel použita v kyselém korozivním prostředí, i ke vzniku mezikrystalické koroze.

Zda bude austenitická struktura stabilní i při pokojové teplotě závisí i na interakcích mezi precipitátem. Zachování austenitické struktury při pokojové teplotě rovněž závisí i na teplotě M_s a M_d . Pro určení této teploty bylo odvozeno mnoho empirických vzorců. Pro ukázkou jednoho z těchto vzorců lze uvést (11) [9]:

$$M_s = 502 - 810 \cdot C - 1230 \cdot N - 13 \cdot Mn - 30 \cdot Ni - 12 \cdot Cr - 54 \cdot Cu - 6 \cdot Mo \quad [^\circ\text{C}] \quad (10)$$

Obsahy legujících prvků se mohou u různých typů ocelí značně lišit. Může to být způsobeno např. vlivem nedostatku určitého legujícího prvku či jeho vysoké ceny.

Zde lze uvést příklad nahrazení niklu manganem, který je rovněž austenitotvorný prvek. Systém klasifikace kovových materiálů uvedený v CEN ISO/TR 15608 definuje samostatnou skupinu austenitických ocelí 8.3 s obsahem manganu 2 % až 9 %. U 18Cr-8Ni oceli můžeme snížit obsah Ni na 4 % přidáním 2-6 % Mn. Dojde k dosažení austenitické struktury, avšak korozní odolnost oceli je snížena. [9]

Mangan dále zlepšuje rozpustnost dusíku v austenitu. Dusík je velmi silný austenitotvorný prvek, který se chová podobně jako uhlík. Reaguje s Ti a Nb za vzniku nitridů titanu a niobu. Avšak dusík v tuhém roztoku má daleko větší vliv na pevnost než uhlík. Novější studie ukazují, že dusík zvyšuje difuzivitu Cr, ale omezuje nukleaci $M_{23}C_6$, a to díky jeho omezené rozpustnosti v tomto karbidu [9]. Jeho přidavek v malých množstvích (desetiny až setiny %) nahrazuje částečně obsah niklu a rovněž výrazně zlepšuje odolnost proti bodové korozi. [9]

Molybden zlepšuje creepové vlastnosti díky vytvrzení tuhého roztoku. Také ulehčuje precipitaci karbidů. Je to však feritotvorný prvek, který podporuje vznik σ fáze a Lavesovy fáze, které jsou v ocelích nežádoucí. Do ocelí je ovšem přidáván především pro jeho schopnost zlepšovat odolnost proti korozi, a to hlavně proti bodové korozi a koroznímu praskání v chloridech. [9]

Stabilizující prvky jako například Nb, Ti a V vytvářejí jemné precipitáty, které zvyšují pevnost při creepu. Mají ale za následek snížení creepové tažnosti. Velmi důležitý je tedy jejich poměr k uhlíku, neboť tyto prvky mají vyšší afinitu k uhlíku než chrom, a proto vytvářejí přednostně s přebytečným, v matici nerozpuštěným uhlíkem karbidy. To je kromě jiného významné pro zamezení vylučování karbidů chromu na hranicích zrn a v důsledku toho i pro podstatné snížení náchylnosti k mezikrystalové korozi. [9]

2.5 Karbidické a nitridické fáze v austenitických ocelích

2.5.1 MX

Precipitáty typu MX se tvoří za přítomnosti karbidotvorných prvků, zejména při přítomnosti Ti, Nb, V, Zr, Ta. [9] Většina těchto prvků se přidává za dvěma účely. Prvním cílem je stabilizování slitiny proti mezikrystalové korozi. Při přítomnosti těchto prvků se, při tepelném zpracování při teplotě 840-900 °C a výdrži několik hodin, váže uhlík na precipitáty MC [9]. Druhým je zajištění dostatečné creepové odolnosti. Té dosáhneme rozpuštěním precipitátu MX při teplotě 1100-1250 °C při výdrži několik desítek minut a podrobení oceli následnému stárnutí. [9]

Pokud mluvíme o precipitátu MX, mluvíme především o karbidech a karbonitridech NbN, NbC, TiN a TiC. Obvykle vznikají na dislokacích, vrstevných chybách (tím je známý TiC), na hranicích zrn a na dvojčatění. [9] Mají plošně středěnou mřížku a díky tomu mají charakteristický tvar krychle.

Stabilizační prvky, jako například Ti a Nb, jsou známy omezením rozpustnosti uhlíku v austenitu. [9] Důležitým faktorem je rozpustnost karbidů těchto prvků v austenitu [10]. Obecně platí, že přidáváme prvky, které tvoří precipitáty typu MX, do hranice jejich rozpustnosti. Pokud přidáváme prvky i nad tuto hranici, dochází ke hrubnutí částic MX a k jejich rychlejší tvorbě. Z tohoto důvodu je důležité znát rozpustnost MX ve slitině. To se ukazuje jako velmi obtížně zjistitelné u nově vyvinutých, moderních austenitických ocelí odolných vysoké teplotě. Tyto oceli často obsahují C i N a zpravidla více než jeden karbidotvorný či nitridotvorný prvek. Často se jedná o kombinaci Ti + Nb a Nb + V. Dalším faktorem je vztah mezi těmito prvky a C, N (Ti, Nb)(C, N) [9]. Při použití vysoce legovaných ocelí chromem nebo niklem se stává situace stanovení rozpustnosti těchto precipitátů ještě složitější.

Vznik MX

Tuto problematiku zpracovávalo v průběhu let několik výzkumů. Ty se zabývaly především určením správné koncentrace složky M a X tak, aby došlo k co největší precipitaci chtěného produktu MX. Veliký význam má rozpustnost daného MX. Ne vždy ale dochází k precipitaci podle stechiometrických vzorců. Tato situace obvykle nastává, pokud obsah jednoho prvku překračuje vzorcem určenou koncentraci. [9]

Wadsworth navrhl kvantitativní přístup k problematice stechiometrie. Ukázal, že množství precipitátu prudce klesá, pokud není M a X dodán v koncentraci potřebné ke vzniku MX. Navazující studie se poté zabývaly atomární velikostí a jejím vlivem na vznik MX. Andrén [11] [12] potvrdil, že v 18Cr-12Ni austenitických ocelích nedochází ke vzniku precipitátu MX podle stechiometrických vzorců. Toto chování vysvětlil větší velikostí mřížkových parametrů MX, než má austenit. K růstu MX je dále nutný pohyb vakancí, což má za následek vzrůst napětí. Nízký obsah uhlíku a obsah chromu má za následek snížení mřížkového parametru MX. Chrom je také, na rozdíl prvků M (Nb, Ti, V), přítomen v blízkém okolí uhlíku a nemusí tedy docházet

k difuzi na dlouho vzdálenost. Z tohoto důvodu je výhodná precipitace MX u ocelí s malým obsahem uhlíku, ke které dochází při menších koncentracích, než je dané stechiometrickými vzorci. [9]

Avšak karbidy vzniklé podle stechiometrických vzorců mají nižší volnou energii a při stárnutí rostou na úkor těch, které vznikly při menších koncentracích. To je důsledkem toho, že precipitát MX má velmi malou difuzivitu a díky tomu nemůže měnit své složení. [9]

2.5.2 M₆C

Fáze typu M₆C, či také η-karbid, nemá pevně dané složení. Tvoří se po dlouhých časech expozice a je proto málo zdokumentována. Navíc její vytvoření a rozpuštění je silně vázáno na další fáze.

Tato fáze může mít několik různých chemických složení. Složení založené na Mo vytváří (FeCr)₂₁Mo₃C₆. Můžeme jej nalézt v molybdenových ocelích, ale nikdy v austenitických [13]. U nich dojde k nahrazení části molybdenu železem či chromem a zmenší se mřížkový parametr.

Velmi zřídka můžeme nalézt fázi s křemíkem M₅SiC. Tato fáze s křemíkem dále často obsahuje Ni, Ti a Co. Williams [14] a Titchamsh [15] oba potvrdili výskyt Cr₃Ni₂SiC v oceli typu 316 při nízkých teplotách (466-670 °C), avšak po vystavení neutronovému záření. Formování v podobných ocelích je spjato s vlivem ozařování těchto ocelí. Toto složení má mřížkový parametr 10,62Å, což je parametr velmi blízký pro M₂₃C₆. Ze strukturního pohledu se tedy jedná o podobné fáze. Tato fáze je nejčastěji označována strukturním vzorcem Cr₃Ni₂SiC, avšak velmi často obsahuje Mo a Fe v nemalém množství. Obsah Mo a Fe se zvyšuje s teplotou, a proto Williams [14] navrhl obecnější vzorec (Cr,Mo)₃(Ni,Fe)₂SiC.

V oceli 316 je složení M₆C blízké (Fe,Cr)₂₁Mo₃C₆. Velmi malé množství bylo nalezeno po expozici při teplotě 650 °C a době 28 000 a 60 000 h, vždy společně s M₂₃C₆ [16]. Tato fáze nebyla nalezena po 10 000 h při 750, 600 a 650 °C [17] [18]. Dusík má v této oceli velký vliv na tvorbu fáze M₆C. V oceli 316 s 0,037N ji nelze nalézt po 1000 h, ale vyskytuje se již po 1 hodině při 900 °C, kde obsah dusíku byl 0,037 % [19]. V Ti stabilizované oceli 321 žádné studie neprokázali výskyt M₆C.

U oceli 347 lze naopak nalézt M₆C s obsahem bohatým na Nb. Ta se však objevuje po dlouhých časech expozice (až 50 000 při 600-800 °C) u 18/8 oceli. Její výskyt byl potvrzen při 800 °C již po 2000 h u stejné oceli. [9]

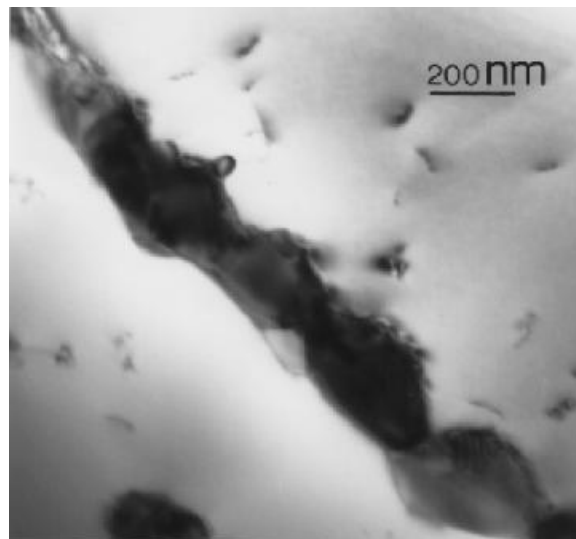
G-fázi a fázi M₆C bohatou na Nb lze v ocelích 20/25 snadno zaměnit [20].

2.5.3 $M_{23}C_6$

Jedná se o fázi se stechiometrickým vzorcem $Cr_{23}C_6$, kde ovšem často dochází k nahrazení chromu železem, molybdenem, niobem a výjimečně i nekarbidotvorným niklem. Proto se spíše užívá označení $M_{23}C_6$. Je to nejčastěji se vyskytující se karbid v nestabilizovaných austenitických ocelích s vyšším obsahem uhlíku. Má kubickou, plošně středěnou mřížku. [9]

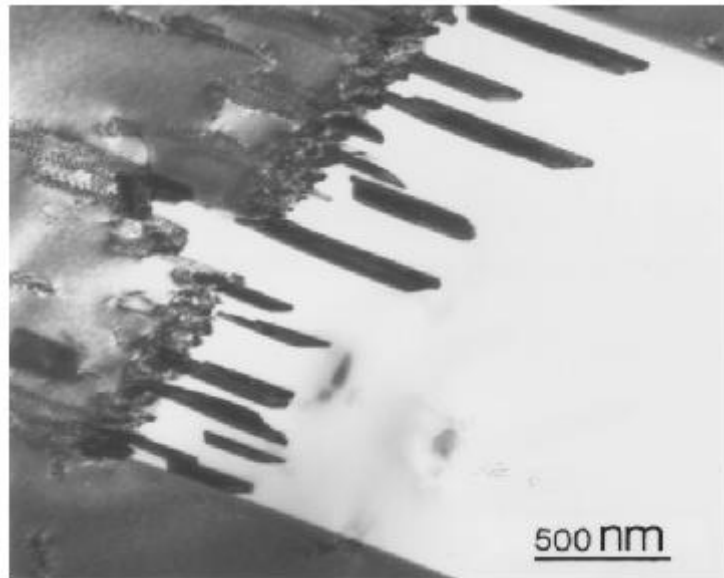
Precipitace částic $M_{23}C_6$ je předmětem mnoha studií z důvodu důležitosti této fáze v korozivzdorných ocelích. Pokud se tato fáze nachází na hranicích zrn, často dochází k mezikrystalové korozi. Fázi je možné zjistit již po velmi krátkých časech exponování. Lewis [21] uvádí dobu 30 minut při teplotě 750 °C i ve stabilizovaných ocelích. [9]

Na koherentní i nekoherentní hranici s dvojčatěním tvoří fáze $M_{23}C_6$ jehlice či plátky paralelní ke směru dvojčatění. Pláty vznikají na nekoherentním rozhraní, ale později je možné je pozorovat od těchto hranic kompletně oddělené. Precipitace na koherentním rozhraní je pomalejší než na nekoherentním. [9]



Obrázek 9: $M_{23}C_6$ na hranici zrna [9]

Mechanismem tvorby tohoto precipitátu se zabývá mnoho odlišných studií, které spolu ne vždy souhlasí. Beckitt a Clark [22] navrhovali, že karbidy vznikající na nekoherentním rozhraní odpuzují parciální dislokace ve dvojčeti a to má za následek nukleaci nového plátku v již zmíněném dvojčeti. Detailní pozorování provedené Singhal a Martin [23] však ukázalo, že jako první vzniká na dvojčeti pásmo vrstevné chyby. [9] $M_{23}C_6$ by poté nukleoval na Shockleyho dislokaci a rostl ve směru vrstevné chyby. Zde by pravděpodobně napomáhalo nukleaci zvýšené množství Cr v pásmu vrstevné chyby. Podle obou těchto teorií by měly pláty být propojeny s nekoherentní hranicí pomocí pásu vrstevné chyby, a proto zatím nelze vysvětlit, z jakého důvodu nacházíme ve většině případů tyto pláty oddělené od hranice a od sebe samotných. Jiný mechanismus navrhoval Sasmal [24]. Ten předpokládá, že tvorba plátků $M_{23}C_6$, ke které dochází v blízkosti nekoherentního rozhraní, ale ne přímo na něm, a dále na koherentním rozhraní, je důsledkem zbytkových napětí v těchto oblastech. [9]



Obrázek 10: Plátky $M_{23}C_6$ rostoucí na nekoherentní hranici dvojčatění [9]

Intergranulární precipitace

V austenitických zrnech precipituje $M_{23}C_6$ ve tvaru krychlí a plátek. Krychle mají stejné vlastnosti jako plátky, které rostou z hranic dvojčatění. Krychle naopak rostou na dislokacích, dokud nevytvoří souvislý pás. Tyto pásy se mohou větvit a tak tvořit sekundární řetězce $M_{23}C_6$. Becket a Clark [22] vysvětlili tvorbu těchto řetězců. Růst primárního $M_{23}C_6$ vytváří dislokace, na kterých může docházet k další precipitaci. Směr těchto sekundárních řetězců je dán obvyklými hranami dislokací v austenitu. [9]

Sasmal [25] pozoroval i jiný druh intragranulární precipitace. Plátky $M_{23}C_6$ se mohou formovat na nerozpuštěných karbonitridech Nb ve stabilizovaných ocelích. V tomto případě mají plátky směr 110 a hrany 111. Důvod pro tuto změnu není jasný. Přisuzuje se vlivu napětí okolo nerozpuštěných částic. [9]

Role legujících prvků

Základem fáze $M_{23}C_6$ je karbid železa a chromu. Tato fáze je však náchylná k velkému množství variací. Například v oceli se složením 2,25 % Cr – 1 % Mo má $M_{23}C_6$ chemické složení okolo 0,3Fe, 0,38Cr, 0,1Mo a 0,22C molu. Avšak v typické oceli 304 se složením 18Cr-8Ni se fáze spíše blíží složení 0,4Fe, 0,65Cr, 0,11Mo a 0,22C. To je důkazem, že pro dané chemické složení oceli se skladba $M_{23}C_6$ může velmi lišit. Během růstu může $M_{23}C_6$ procházet dramatickými změnami ve složení. Ve vícesložkových slitinách se fázové rozhraní hýbe tak, aby stále platila lokální rovnováha prvků. [9]

Stabilita $M_{23}C_6$

V oceli 304 je $M_{23}C_6$ často nalézán jako jediný karbid v jakékoli fázi životnosti. M_6C zde můžeme také nalézt, ale ten se zde vyskytuje jen jako minoritní fáze. Nebyly zjištěny žádné skutečnosti, které by spojovaly výskyt M_6C a nestabilitu $M_{23}C_6$. Při obsahu 2,5 % Mo například

v oceli 316 se $M_{23}C_6$ může částečně transformovat na M_6C . $M_{23}C_6$ ale zůstává majoritním karbidem po celou dobu životnosti. Oba karbidy $M_{23}C_6$ a M_6C se vyskytují v oceli X5CrNiMo17-13 [19]. Pokud se tohoto procesu zúčastní také Nb, stává se karbid M_6C stabilním a nalezneme ho jako dominantní karbid i po dlouhodobém stárnutí. [9]

Ve stabilizovaných ocelích je situace složitější. Zde nelze tvrdit, že fáze $M_{23}C_6$ se tvoří před nebo po precipitaci MX, ani která z těchto fází je stabilnější. Thorvaldsson a Dunlop [26] [27] objevili, že $M_{23}C_6$ je stabilnější než TiC, ale méně stabilní než NbC. To bylo potvrzeno i Gortem a Spruiellem [28]. Tito autoři došli také k závěru, že TiC brzdí precipitaci $M_{23}C_6$, ale zcela ji nepotlačuje. [9]

Dlouhodobá studie oceli 321, kterou prováděli Bentley a Leitnaker [29], ukázala, že po 17 letech provozu při 600 °C nelze nalézt žádný karbid typu $M_{23}C_6$. Lze tedy usuzovat, že TiC je stabilnější.

Úvahy nad relativní stabilitou obou fází mají smysl, jen pokud je obsah Ti dostatečný na navázání veškerého volného C. Pokud je Ti nedostatečné množství, vzniká $M_{23}C_6$, který vzniká při nadbytečném obsahu nerozpuštěného C. Studie, kde se $M_{23}C_6$ objevuje jako anomálie, se zabývají oceli, ve kterých je obsah Ti vyšší nebo rovný obsahu potřebnému ke stabilizaci. Karbid typu NbC je stabilnější než $M_{23}C_6$, ten se ale může vyskytovat jako tranzitní fáze. [9]

2.5.4 Z fáze

Z fáze je komplexní karbonitridická fáze obsahující Nb. Vzniká ve stabilizovaných austenitických ocelích s vysokým obsahem N, Ni a Cr. Byla plně objevena v 70. letech minulého století a podmínky jejího vzniku nám nejsou plně známy. Při porovnání s ostatními karbonitridy je méně stabilní. [9]

Struktura Z fáze je obecně přijímána tak, jak jí popsal Jack [30]. Jedná se o sloučeninu $Cr_2Nb_2N_2$ s tetragonální mřížkou. Vylučuje se především na hranicích zrn, dvojčatech a také na dislokacích v matici. Vylučuje se jako krychlové či tyčinkové útvary, které jsou velmi jemně rozprostřeny. Na rozdíl od precipitátu MX je velmi málo rozpustná. [9]

Tvoří se při vysokých teplotách. Podle Raghavana [31] se tvoří např. při žíhání 18Cr-12Ni oceli obsahující 0,3 % Nb a 0,09% N po dobu 1 hodiny při teplotě 1300 K (1027 °C). Po 8000 hodinách při teplotě 866 K (594 °C) je tato fáze v oceli stále převládajícím precipitátem s přítomností velmi malého množství fáze $M_{23}C_6$ a sigma fáze. Rozpuštění Z fáze je možné při teplotách okolo 1600 K (1328 °C). Robinson and Jack [32] určili, že v 20Cr-9Ni oceli s obsahem 0,38 % N a 0,27 % Nb se tvoří Z-fáze mezi teplotami 700 a 1000 °C. Při 1000 °C se jedná o jedinou precipitující fázi. Je jemná, rovnomerně rozprostřená, ale po 30 minutách rychle hrubne. Při 700 °C precipituje až po 16 hodinách. Při teplotách 650 °C je fáze rozměrově stabilní i pro dlouhé době expozice [33]. [9]

U ocelí 18Cr-12Ni s obsahy 0,4 % V, 0,13 % Nb a 0,43 % N nezjistili při 750 °C Thorvaldsson a Dunlop [26] žádnou Z-fázi. Objevují se zde ale karbodnitridy (Nb,V)(C,N) s fcc mřížkou. Andrén [11] u oceli s podobným složením a podobnými podmínkami objevil MX precipitát blížíci se stechiometrickému $MX_{0,5}$ a obsahem chromu stejně jako Cr a V. Precipitát ale nevykazoval charakteristickou tetragonalitu a proto bylo autory předpokládáno, že se jedná o průvodní stav vzniku Z-fáze. [9]

Při dostatečném obsahu dusíku v ocelích 347 či 20-25 dochází k vytvoření Z-fáze.

2.6 Intermetalické fáze

2.6.1 σ fáze

Jedná se o nejznámější intermetalickou fázi v systému Fe-Cr. Ve vysoce legovaných ocelích její chemické složení není jednotné. Precipitace této fáze je spojována s křehnutím oceli, a proto má σ fáze velmi nepříznivý vliv na mechanické vlastnosti oceli. V ocelích odolných creepu má zásadní dopad na creepové vlastnosti, pokud precipituje na hraních zrn, ale malý dopad, pokud precipituje uvnitř zrna [9] [34]. Při precipitaci také ochuzuje své okolí o chrom a molybden a tím zvyšuje riziko mezikrystalové koroze [34].

Chemické složení je velmi proměnlivé, proto je obtížné stanovit jednotný vzorec. Fáze sigma v oceli 20Cr-25Ni s obsahem 4,5 - 6% Mo má podle Jargelius-Pettersona [9] toto složení:

Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
0-1	27-32	1-9	35-43	8-15	10-16

Tabulka 1: Složení σ fáze v oceli 20-25

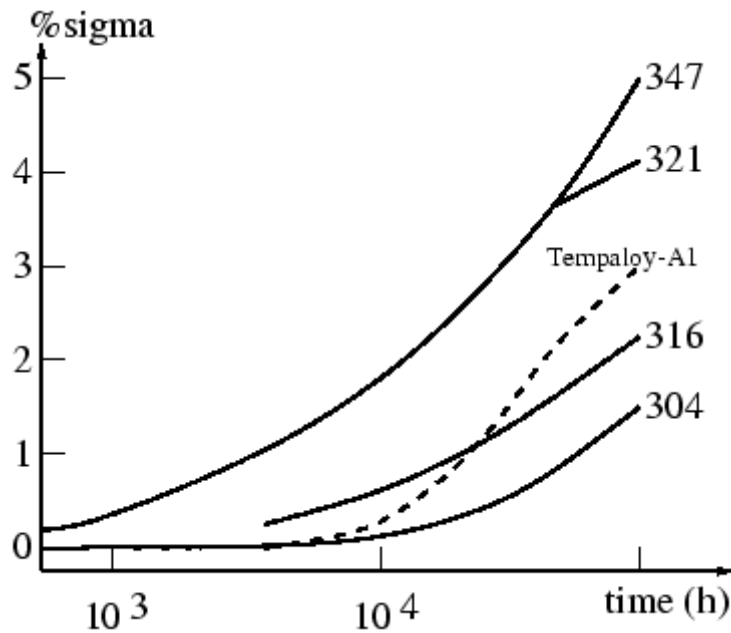
Naopak v oceli 316 je její složení následující: [9]

Fe	Cr	Mo	Další prvky zde nebyly zkoumány.
44	29,2	8,3	

Tabulka 2: Složení σ fáze v oceli 316

Sigma fáze precipituje přednostně v průsečíku tří hranic zrn [1]. Po dlouhodobém stárnutí při vysokých teplotách (565-952 °C) [34] se také tvoří na nekoherentních hranicích dvojčatění a intergranulárních inkluzích [1]. Samotný mechanismus nukleace je stále předmětem diskuzí. Především není jistá role delta feritu a $M_{23}C_6$ v nukleačním procesu. Některé studie pozorují nukleaci sigma fáze spolu s rozpouštěním fáze $M_{23}C_6$, ale také samostatně bez působení jiných činitelů. Můžeme ji nalézt ve většině austenitických ocelí. Vyskytuje se v ocelích typu 304, 316, 321 (stabilizované Ti), 347 (stabilizované Nb). Liší se však začátkem nukleace. Oceli 25Cr-20Ni mohou obsahovat až 20 % fáze sigma. [9]

Při transformaci ferit-austenit sigma fáze bude precipitovat ve feritu v místech s vysokým obsahem Cr, a to přímo na feritických zrnech. Při obsahu Cr pod 20 % není precipitace této fáze viditelná. Pokud obsah Cr dosahuje 25-30 %, precipituje tato fáze velice rychle. [1]



Obrázek 11: Precipitace sigma fáze v závislosti na čase pro různé druhy ocelí [9]

Ve stabilizovaných ocelích dochází k formování fáze rychleji než u ostatních druhů oceli. Minami pozoroval precipitaci fáze sigma po 1000 h při teplotě 700 °C u oceli 347 a 321, přitom u oceli 347 došlo k precipitaci rychleji. V ocelích typu 304, 316 nebo Tempaloy-Al lze nalézt významný obsah fáze sigma až po 10 000 h. Tempaloy-Al je ocel stabilizovaná Nb s poměrem Nb/C 1,86, kdežto v oceli 347 je tento poměr 17,4. Toto odpovídá vytváření sigma fáze, pokud obsah C klesne pod kritickou hranici při obsahu Cr nad 18 %. V oceli typu 347 většina uhlíku rychle precipituje jako NbC. V Tempaloy-Al, kde je obsah Nb nízký, vzniká tuhý roztok uhlíku. U oceli 321 legované titanem dochází k jinému trendu. Ten je spojován s nestabilitou TiC vzhledem k fázi $M_{23}C_6$. Precipitace $M_{23}C_6$ snižuje obsah C a Cr. Výsledky Grota a Spruiella naopak dokazují, že až do 2000 h expozice nebyl zjištěn žádný výskyt sigma fáze. V ocelích typu 20Cr-25Ni byla sigma fáze nalezena. Prvky jako Cr, Nb, Ti a Mo podporují vznik sigma fáze, rovněž Si podporuje a urychluje její vznik. V austenitu je tvorba sigma fáze 100x pomalejší než ve feritu. Současně přítomnost delta feritu urychluje precipitaci sigma fáze. [9] [1]

Pro odhad náchylnosti oceli na tvorbu sigma fáze, můžeme využít následující vzorec (12) [9]. Tento vzorec byl prezentován Woodyattem a je založen na elektronovém vakančním čísle. [9]

$$\begin{aligned} \bar{N}_v = & 0,66 \cdot Ni + 1,71 \cdot Co + 2,66 \cdot Fe \\ & + 4,66(Cr + Mo + W) + 5,66 \cdot V + 6,66 \cdot Zr \\ & + 10,66 \cdot Nb \end{aligned} \quad (11)$$

Pokud je výsledek vyšší než 2,52, ocel je náchylná k tvorbě sigma fáze.

2.6.2 Lavesova fáze

Můžeme ji nalézt v různých druzích austenitických ocelích. Jedná se většinou o minoritní fázi. Precepituje intragranulárně ve formě rovnoosých částic, občas se vyskytuje i na hranicích zrn. Zda Lavesova fáze má významný vliv na creepové vlastnosti je stále předmětem diskuze. Avšak ocelích stabilizovaných Nb je Lavesova fáze významná, protože umožňuje precipitaci M_6C . [9]

Struktura

Jedná se o fázi s částicemi hexagonálního tvaru. Hlavním faktorem určujícím její tvorbu je relativní atomová velikost tvořených atomů. Potřebné rozmezí obsahu prvků je velmi malé. Jargelius-Pettersen změřil následující složení Lavesovi fáze v oceli typu 20Cr-25Ni s obsahem Mo 5 %. [9]

To dokazuje, že Lavesova fáze pravděpodobně nemá přesné rovnoměrné složení. Ve stabilizovaných ocelích se spíše tvoří Fe_2Nb a Fe_2Ti [9].

Výskyt

V ocelích typu 304 se Lavesova fáze vůbec nevyskytuje. To je z důvodu absence Mo, Nb a Ti v této oceli. V oceli typu 316, která obsahuje 2-2,5 % Mo, ji můžeme nalézt až po dlouhých dobách expozice. Minami [5] uvádí její formování až po 1000 h při teplotách 625 °C až 800 °C. To potvrdili White a Le May, při jejich experimentu nebyla pozorována žádná Lavesova fáze po 900 h expozice při 640 °C až 800 °C. Při teplotách vyšších než 800 °C dochází k rozpouštění Fe_2Mo [35]. U oceli typu 316 dochází k rozpouštění Fe_2Mo až při teplotách nad 815 °C. Vznik Lavesovi fáze úzce souvisí se vznikem sigma a psí fází. Například přítomnost delta feritu zpomaluje vznik Lavesovi fáze, a to z důvodu podpoření vzniku sigma a psí fází. [9]

V ocelích stabilizovaných Ti nedochází ke vzniku Fe_2Ti u ocelí se složením podobným oceli 321. Minami nepozoroval u této oceli vznik fáze až do 50 000 h expozice při teplotách mezi 600 °C a 750 °C. Vzniká v oceli typu A286, ta obsahuje 16 % Cr, 26 % Ni a 1,8 % Ti, po 1000 h expozice při 815 °C. Tento jev je důsledkem vysokého obsahu Ti v této oceli vzhledem k typu 321. [9]

U ocelí stabilizovaných Nb vzniká Fe_2Nb až po dlouhých časech expozice. Avšak jen jako tranzitní fáze pro Fe_3Nb_3C . Objevuje se u ocelí typu 347 s obsahem 0,87 % Nb a 0,05 % C a to po 1000 h expozice mezi teplotami 650 °C a 800 °C a mizí po 5 000 až 10 000 h. Její vznik je však vázán na dostupnosti Nb. Ve stejném výzkumu Tempaloy-Al (ocel typu 18Cr-10Ni s 0,13 % Nb a 0,07 % C) fáze neprecipituje až do 25 000 h. Místo ní lze nalézt NbC. Tyto výsledky potvrzuje i Raghavan [5]. Ten našel u oceli typu 347 (0,8 % Nb a 0,07 % C) Lavesovu fázi společně s NbC při expozici 8000 h při 600 °C. V modifikované oceli 347 (0,3 % Nb a 0,09 % N) našel pouze Z fázi. Z toho plyne, že NbC a Z fáze je pravděpodobněji stabilnější než Fe_2Nb . [9]

Precipitate	Structure	Parameter (Å)	Composition
NbC	fcc	$a=4.47$	NbC
NbN	fcc	$a=4.40$	NbN
TiC	fcc	$a=4.33$	TiC
TiN	fcc	$a=4.24$	TiN
Z-phase	tetragonal	$a=3.037$ $c=7.391$	CrNbN
$M_{23}C_6$	fcc	$a=10.57-10.68$	$Cr_{16}Fe_5 Mo_2C$ (e.g.)
M_6C	diamond cubic	$a=10.62-11.28$	$(FeCr)_{21}Mo_3 C$; Fe_3Nb_3C ; M_5SiC
Sigma	tetragonal	$a=8.80$ $c=4.54$	Fe,Ni,Cr,Mo
Laves phase	hexagonal	$a=4.73$ $c=7.72$	Fe_2Mo , Fe_2Nb
χ -phase	bcc	$a=8.807-8.878$	$Fe_{36}Cr_{12} Mo_{10}$
G-Phase	fcc	$a=11.2$	$Ni_{16}Nb_6 Si_7$, $Ni_{16}Ti_6 Si_7$

Obrázek 12: Hlavní precipitáty v austenitických ocelích, jejich struktura a složení [9]

3. Experimentální část

3.1 Austenitické ocel HR3C

Tato diplomová práce popisuje zpracování a materiálové šetření vzorků připravených z oceli HR3C (X6CrNiNb25-20).

Předpis chemického složení tavby podle VdTÜV-Werkstoffblatt 546 z roku 2008:

%	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb	N
min						23,0	17,0	0,20	0,15
max	0,10	1,50	2,00	0,030	0,030	27,0	23,0	0,60	0,35

Tabulka 3: Předpis chemického složení HR3C

Chemické složení trubky, ze které byly připraveny zkušební vzorky, bylo stanoveno na optickém emisním spektrometru SPECTROMAXxM s těmito výsledky:

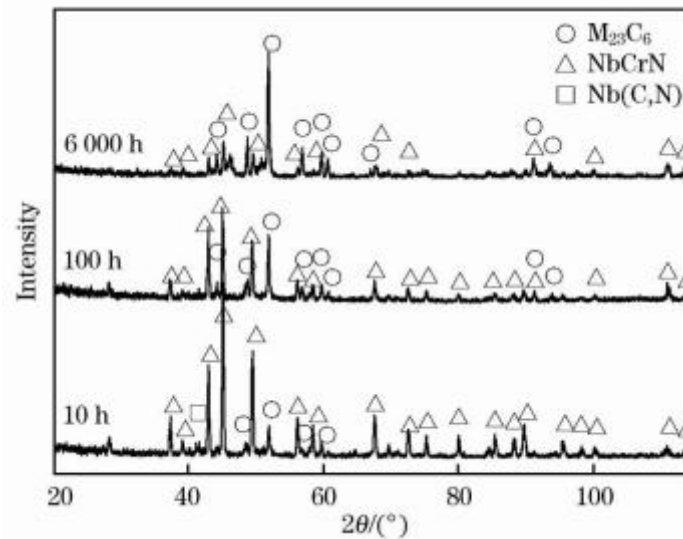
%	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Nb	N
	0,06	0,42	1,21	0,010	0,002	25,2	19,6	<0,01	0,43	0,30

Tabulka 4: Zjištěné složení zkoumané oceli

Vzhledem k chemickému složení zde můžeme očekávat precipitát typu MX (NbC, NbN), M_6C , $M_{23}C_6$, Z-fázi (CrNbN), σ -fázi a Lavesovu fázi.

Experimentální zkoušení HR3C exponované vysokými teplotami je zdokumentované v Mechanical Properties of HR3C Steel during Long-term Aging at High Temperature [36]. Zde byla ocel HR3C mimo jiné vystavená teplotě 650 a 700°C s maximální dobou expozice 6000 h.

U oceli vystavené teplotě 700 °C po dobu 10, 100 a 6 000 h byly nalezeny karbidy $M_{23}C_6$, Z - fáze (NbCrN). Po 10 h expozice byl zjištěn i karbonitrid Nb(C,N). Ten se však vyskytuje pouze u vzorku s 10 h expozicí a můžeme tedy usoudit, že je velice nestabilní. Po stárnutí 10 až 1000 h množství precipitátu na hranicích zrn signifikantně vzrostlo. Vyprecipitované počáteční částice se spojily a utvořily pruhy po hranicích zrn, které mají jak spojitý, tak nespojitý charakter. Od 1000 do 6000 h nedošlo k výraznému zhrubnutí precipitátu na hranicích zrn. Výsledky difrakční analýzy jsou na Obrázku 13. [36]



Obrázek 13: Výsledky difrakční analýzy HR3C [36]

3.2 Identifikace vyloučených fází

Informace o typu fází přítomných ve struktuře vzorku lze získat primárně dvojím způsobem. Jedná se o metody elektronové a rentgenové difrakce. Světelná mikroskopie společně s barevným leptáním je použitelná pouze pro získání přehledu o výskytu hledané fáze, jejím množství a mikroskopického rozložení ve vzorku. Difrakční metody mohou zase poskytnout přesné informace o typu fází, o jejich složení, o krystalografické mřížce. A tyto metody je také možné uplatňovat pro fáze o velikostech několika nanometrů.

Mezi nespolehlivější metody identifikace fází patří, jak již bylo řečeno výše, metody rentgenové difrakce (XRD), transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

Pro TEM je nutná náročná příprava vzorku. Ten musí být ve formě velice tenkého plátku, neboť principem TEM je průchod proudem svazku elektronů usměrňovaného elektromagnetickými čočkami vzorkem a detekce zvětšeného obrazu na fluorescenčním stínítku – projekční komoře. Celá dráha elektronů musí probíhat ve vakuu. Metoda umožňuje zobrazit strukturu uvnitř vzorku od mikrometrů po atomové rozlišení. Tato metoda je vhodná pro studium minoritních submikronových fází. [37]

Skenovací či řádkovací elektronová mikroskopie (SEM) není z hlediska přípravy vzorku zdaleka tak náročná. Elektronový paprsek prochází po řádcích po povrchu vzorku, dopad paprsku způsobí emisi sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů a dalších signálů, které jsou zachyceny a detekovány. [37]

Rentgenová difrakční analýza (XRD) využívá informace získané z rozptýlených fotonů. Tuto metodu lze použít pro chemickou analýzu, kvalitativní a kvantitativní fázovou analýzu a popis reálné struktury přítomných fází. [37]

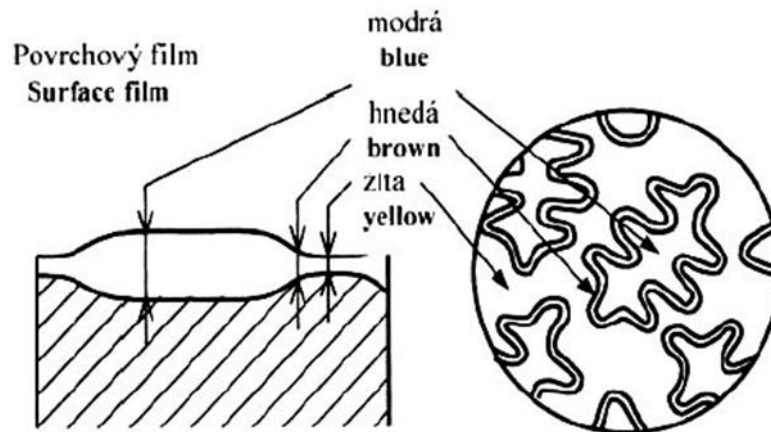
Identifikace fází se s pokračujícím vývojem digitální světelné mikroskopie stala v dnešní době daleko dostupnější. Identifikovat fáze pomocí černobílých snímků nebylo možné a vysoká cena spojená s barevným zpracováním snímků zamezila, aby se identifikace fází dostala do standardní kontroly pro výrobky. S klesající cenou spojenou s digitalizací světelné mikroskopie je nyní možné provádět barevnou analýzu vzorků za zlomek dřívější ceny. Společně s vývoji v oblasti barevné metalografie je nyní možné provádět identifikaci fází u těch výrobků, kde je jejich mikrostruktura klíčová. [38] Metody barevného leptání však nejsou příliš rozšířené. Jedním z důvodů je jejich dřívější komplikovanost a cena, dalším z důvodů je jejich specifické využití, které není vždy potřeba. To má za důsledek, že dnes tyto metody nejsou obecně známé a žádané.

U identifikaci fází je možné použít jak leptání chemické, tak leptání elektrolytické. Chemické leptání zviditelní hledané fáze díky rozdílné rozpustnosti strukturních součástí. Elektrolytické leptání funguje na principu anodického či katodického rozpouštění vzorku v elektrolytu za průchodu elektrického proudu. Vzorek bývá zapojen jako anoda. Některá leptadla vytvářejí oxidické vrstvy, které při pozorování světelnou mikroskopií způsobují interferenci světla. Tyto vrstvy poté vykazují rozdílné zbarvení. Další leptadla způsobují chemickou reakci s chemickými prvky v oceli a vytvářejí zbarvené chemické sloučeniny. [39] Reakcí povrchu výbrusu a leptadla vzniká film, který má vlastnosti interferenčního povlaku. Při pozorování vzorku dochází k interferenci světla v důsledku rozkladu světla na rozhraní vzduch – vrstva a kov – vrstva. [37]

U metody barevného leptání je velice obtížné zvolit správné leptadlo. Je evidentní, že musíme zvolit takové, které nám nejlépe pomůže odhalit hledané fáze. Výběr správného leptadla záleží na chemickém složení fáze. Existuje mnoho druhů leptadel a od toho se odvíjejících technik leptání, ale ne všechny jsou zdokumentovány a publikovány. [39]

Často používaným leptadlem pro identifikaci sigma fáze barevným leptáním je leptadlo Murakami o složení: 30 g $K_3[Fe(CN)_6]$, 30 g KOH, 60 ml H_2O [39]. Po naleptání je sigma fáze zbarvena oranžově nebo hnědě. Pokud použijeme elektrolytické leptání, je vhodným leptadlem pro identifikaci sigma fáze roztok NaOH [40].

Pro identifikaci $M_{23}C_6$ je používáno např. leptadlo Groesbeck o složení: 4 g $KMnO_4$, 4 g NaOH, 100 ml H_2O [41].



Obrázek 14: Podstata barevného leptání [37]

3.2.1 Příprava vzorků

Vzorky byly připraveny z trubek $\varnothing 60 \times 6$ mm exponovaných za teplot 650, 675 a 700 °C po dobu 15 000 hodin. Pro každou teplotu byly k dispozici vždy dva vzorky, jeden tepelně zpracovaný (tj. žíhaný) a druhý byl bez tepelného zpracování. Poslední vzorek je kontrolní, u něho nedošlo k žádné expozici při vysokých teplotách.

Vyříznuté segmenty trubek byly rozřezány na 3 přibližně stejné díly A, B, C a tyto byly v příčném směru zalisovány za tepla do bakelitu.

Označení vzorků:

Označení vzorků	Teplota expozice	Stav
1 A, 1B, 1C	-	dodaný
2 A, 2B, 2C	650 °C	nežíhaný
3 A, 3B, 3C	650 °C	žíhaný
4 A, 4B, 4C	675 °C	nežíhaný
5 A, 5B, 5C	675 °C	žíhaný
6 A, 6B, 6C	700 °C	nežíhaný
7 A, 7B, 7C	700 °C	žíhaný

Tabulka 5: Označení vzorků

3.2.2 Identifikace fází

Identifikace fází byla provedena na světelném metalografickém mikroskopu (Neophot 2 a Leica DMI 5000M) metodou elektrolytického a chemického barevného leptání. Jako leptadlo byl použit roztok 10 % NaOH pro elektrolytické leptání a leptací roztoky Groesbeck a Murakami pro chemické vyvolání fází.

Mikrostruktury jednotlivých vzorků společně s identifikací fáze sigma jsou dokumentovány na Obrázcích 1-91 v Příloze. Struktura základního materiálu všech vzorků je tvořena austenitem a precipitátem. Útvary, které jsou v důsledku barevného leptání zbarveny hnědě, odpovídají útvarům sigma fáze (Obrázky 21-32). Zda se jedná o sigma fázi bylo ověřeno použitím leptadla Murakami a elektrolytickým leptáním v roztoku NaOH. Tato fáze byla následně kvantifikována pomocí metody prahování, viz Obrázky 33-38 v textu a Obrázky 2-91 v Příloze, na kterých je sigma fáze červeně zvýrazněna. Zkoumána byla pouze σ fáze vyskytující se na hranicích zrn tj. v místech s největší pravděpodobností výskytu [34].

Parametry elektrolytického leptání: napětí 1,7 V, doba 2-5 sekund

Na Obrázcích 15-20 jsou vzorky po chemickém leptání leptadlem Groesback, které zvýraznilo fázi $M_{23}C_6$.

3.3 Kvantifikace vyloučených fází

Pro kvantifikaci byla sigma fáze elektrolyticky naleptána roztokem NaOH (Obrázek 21-32) a poté byla provedena její kvantifikace metodou prahování (Obrázek 33-38). Ke kvantifikaci sigma fáze byly použity vzorce převzaté z UJP Praha [42]. Vstupní hodnoty pro výpočty byly získány pomocí programu NIS Elements, který byl použit na vlastní identifikaci a kvantifikaci fáze.

Průměr ekvivalentních kulových částic (13) [42]:

$$D = \frac{\pi}{1 \cdot \frac{1}{d_{ekv}}} \quad (12)$$

Průměrný počet částic v jednotce objemu (14) [42]:

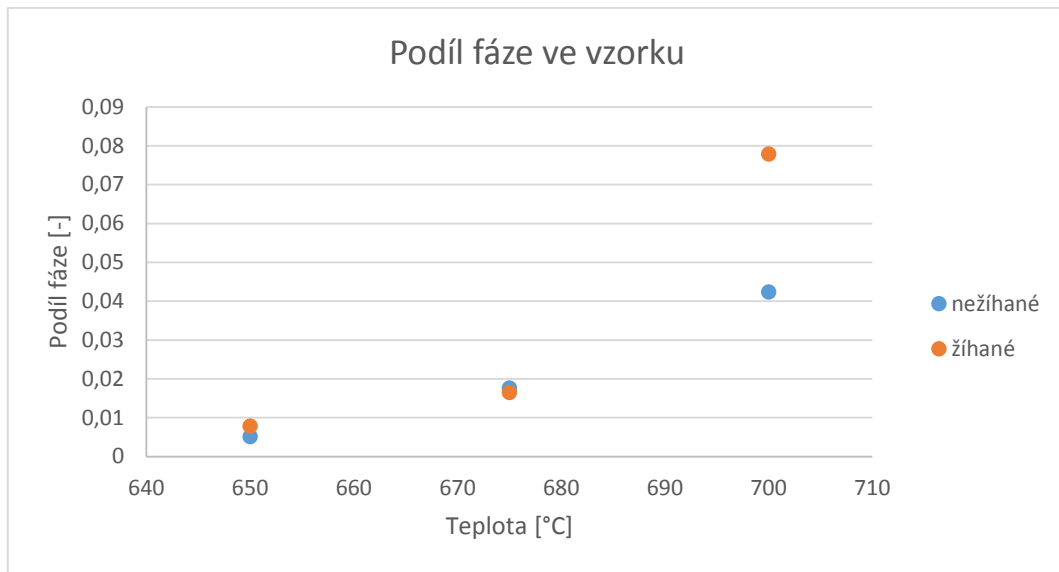
$$N = \frac{2 \cdot \frac{1}{d_{ekv}} \cdot n_{částic}}{S \cdot \pi} \quad (13)$$

Průměrná mezičásticová vzdálenost (15) [42]:

$$L = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{D \cdot N}} \quad (14)$$

Podíl fáze ve vzorku:

$$y = \frac{\sum S_{\sigma}}{S_{vzorek}} \quad (15)$$



Obrázek 42: Podíl fáze ve vzorku

3.4 Stanovení tvrdosti

Měření tvrdosti bylo provedeno metodou podle Vickerse. Tato metoda je založena na vtláčování diamantového tělíska s tvarem pravidelného čtyřbokého jehlanu stanovenou zatěžovací silou. Tělíska má vrcholový úhel 136° . Po vtláčení tohoto jehlanu do materiálu následuje měření úhlopříček vtisku, ze kterých je následně podle rovnice (17) [43] vypočtena tvrdost. Velikost zatěžovací síly je dána normou a doba zatížení je obvykle 10-15 sekund.

$$HV = 0,102 \frac{2 \cdot F \cdot \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 0,1891 \cdot \frac{D}{d^2} \quad (16)$$

Vlastní měření bylo provedeno metodou HV 10, tj. při zatížení 98,1 N na tvrdoměru EMCO M4U.

Systém označení měření je na Obrázku 43.

3.5 Stanovení kinetiky vyloučených fází

Kinetika fázové transformace v ocelích lze vyjádřit následujícím empirickým vzorcem (18) [44]:

$$\frac{dy}{dt} = Kt^{n-1}(1-y)^m \quad (17)$$

Kde:

y ... transformovaný podíl

t ... čas

K, n, m ... konstanty

Pokud za konstantu m dosadíme 1 či 2 dostáváme rovnice (19) [44] a (20) [44]. Rovnici 19 můžeme nazývat rovnicí Johnson-Mehl-Avrami a rovnicí 20 rovnicí Austin-Rickett [44].

$$y = 1 - e^{-Kt^n} \quad (18)$$

$$\frac{y}{1-y} = Kt^n \quad (19)$$

Kde:

K ... reakční konstanta

y ... podíl precipitované fáze

n ... Avramiho exponent

Podíl precipitované fáze lze vypočítat podle (21) [44]:

$$y = \frac{f}{f_{max}} \quad (20)$$

Kde:

f ... podíl fáze v čase t

f_{max} ... podíl fáze v čase t_{max}

Je empiricky dokázáno, že většina precipitačních fázových přeměn v oceli sleduje tyto rovnice. Mezi tyto přeměny patří i precipitace σ fáze. Rovnici (19) lze také vyjádřit ve tvaru (22) [45]:

$$\ln \ln \frac{1}{1-y} = n \cdot \ln t + \ln K \quad (21)$$

Pokud zaneseme $\ln \ln \frac{1}{1-y}$ závislé na $\ln t$ do grafu, poté pomocí lineární regrese určíme konstanty n a K [45]. Konstanta růstu n není konstantní, avšak pro JMA výpočet ji tak uvažujeme [46]. Abychom mohli použít tento výpočet, musí být splněno několik kritérií. Za prvé transformace proběhla isotermicky. Dále nukleační frekvence je konstantní, či je na počátku maximální a dále klesá. Posledním kritériem je podmínka, že nukleace musí být náhodná. [44]

Úpravou vzorce (20) dostaneme (23):

$$K = \frac{y}{t^n(1-y)} \quad (22)$$

Ze vzorce (19) můžeme úpravou dostat následující vzorec (24), který lze použít predikci precipitace σ fáze.

$$f = f_{max}(1 - e^{-Kt^n}) \quad (23)$$

J. Barčík uvádí ve své práci Barčíka The Kinetics of σ -Phase Precipitation in AISI 310 and AISI 316 Steels [18] hodnoty uvedené v Tabulce 8. V této tabulce jsou uvedeny hodnoty pro ocel AISI 310 a to z důvodu podobného složení s ocelí HR3C. Pokud tedy byly k dispozici vzorky s různou dobou expozice, bylo by možné dopočítat hodnotu K (Vzorec 23). Poté by bylo možné provést predikci podílu fáze pomocí vzorce 24.

Teplota [K]	Teplota [°C]	n	Čas [h]
923	650	0,84	79 000
973	700	0,72	12 000

Tabulka 8: Hodnoty koeficientu n pro AISI 310 [18]

Použitá literatura

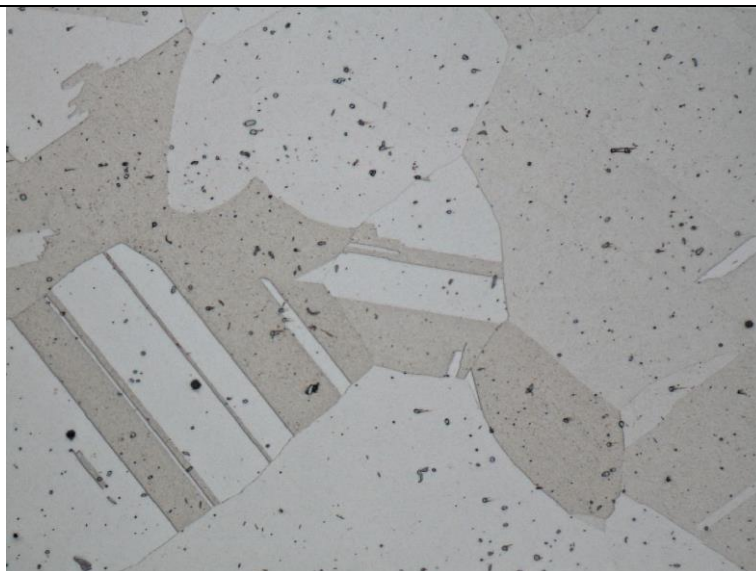
- [1] HSIEH, Chih-Chun a Weite WU. Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels. *ISRN Metallurgy* [online]. 2012, 1-16 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.5402/2012/732471. ISSN 2090-8717. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/732471/>
- [2] VISWANATHAN, Vis, Robert PURGERT a Patricia RAWLS. Coal-fired Power Materials. *Advanced Materials & Processes*. 2008, 47-49.
- [3] SMALLMAN, R. E. a A. H. W. NGAN. *Physical metallurgy and advanced materials*. Vyd. 7. Boston: Butterworth Heinemann, 2007. ISBN 978-075-0669-061.
- [4] PLUHAŘ, J. a J. KORITA. *Strojírenské materiály*. Vyd. 2. Praha: SNTL, 1977.
- [5] ABE, Fujio, Torsten-Ulf KERN a R. VISWANATHAN. *Creep-resistant steels*. Cambridge: Woodhead, 2008. ISBN 978 1 84569 401 2.
- [6] SWINDEMAN, R. W. a P. J. MAZIASZ. *Evaluation of Advanced Austenitic Alloys Relative to Alloy Design Criteria for Steam Service - Part 2 - 20 to 30% Chromium Alloys*. Oak Ridge, Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1991.
- [7] *Application of the Schaeffler diagram* [online]. Helmond, Nizozemsko: Dacapo Stainless BV [cit. 2017-01-15]. Dostupné z: <http://www.dacapo.com/uploads/documents/40-document.pdf>
- [8] Ferrite Content in Austenitic Stainless Steels. *Rolled Alloys* [online]. Rolled Alloys [cit. 2017-01-15]. Dostupné z: <https://www.rolledalloys.com/technical-resources/blog/ferrite-content-in-austenitic-stainless-steels>
- [9] SOURMAIL, T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology* [online]. 2013, roč. 17, 1-14 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1179/026708301101508972. ISSN 0267-0836. Dostupné z: http://thomas-sourmail.net/papers_html/precipitation_review/precipitation_review.pdf
- [10] An Austenitic Heat Resisting Steel Tube Developed for Advanced Fossil-Fired Steam Plants. KIKUCHI, M., M. SAKAKIBARA a Y. OTOGURO. *High Temperature Alloys Their Exploitable Potential*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1988, s. 267-276. ISBN 9789400913479.
- [11] ANDRÉN, H. O., A. HENJERED a L. KARLSSON. MX Precipitates in Stabilized Austenitic Stainless Steels. In: *Stainless Steels 1984: Conference Proceedings*. Londýn: The Institute of Metals, 1984, s. 91-96. ISBN 0 904357 68 6.
- [12] ANDRÉN, H. O., A. HENJERED a H. NORDÉN. Composition of MC precipitates in a titanium stabilized austenitic stainless steel. *Journal of Materials Science* [online]. 1980, 15(9), 2365-2368 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1007/BF00552329. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00552329>

- [13] WEISS, B. a R. STICKLER. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. *Metallurgical Transactions* [online]. 1972, roč. **3**(4), 851-866 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1007/BF02647659. ISSN 0360-2133. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02647659>
- [14] WILLIAMS, T. M. Precipitation in neutron-irradiated Type 316 austenitic steel. In: *Stainless Steels 1984: Conference Proceedings* [online]. Londýn: The Institute Of Metals, 1984, s. 403-412 [cit. 2017-01-15]. ISBN 0 904357 68 6.
- [15] TITCHMARSH, J. M. a T. M. WILLIAMS. Precipitates in Neutron-Irradiated Austenitic Stainless Steel. *Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution*. Londýn: Institute of Metals, 1981, , 223-228.
- [16] STOTER, L. P. Thermal ageing effects in AISI type 316 stainless steel. *Journal of Materials Science* [online]. 1981, roč. **16**(v4), 1039-1051 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1007/BF00542750. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00542750>
- [17] MINAMI, Y., H. KIMURA a Y. IHARA. Microstructural changes in austenitic stainless steels during long-term aging. *Materials Science and Technology* [online]. 1986, **2**(vyd. 8), 795-806 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1179/026708386790219697. ISSN 02670836. Dostupné z: <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article>
- [18] BARCIK, Jan. The kinetics of σ -phase precipitation in AISI310 and AISI316 steels. *Metallurgical Transactions A* [online]. 1983, roč. **14**(3), 635-641 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1007/BF02643779. ISSN 0360-2133. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02643779>
- [19] THIER, H., A. BAUMEL a P. SCHMIDTMANN. Effect of Nitrogen on the Precipitation Behaviour of Steel X5CRNiMo17-13. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1969, 333-339.
- [20] POWELL, D. J., R. PILKINGTON a D. A. MILLER. The Precipitation Characteristics of 20%Cr/25%Ni-Nb Stabilised Stainless Steel. *Acta Metallurgica*. 1998, roč. **36**(3), 713-724.
- [21] LEWIS, M.H a B HATTERSLEY. Precipitation of M₂₃C₆ in austenitic steels. *Acta Metallurgica* [online]. 1965, **13**(11), 1159-1168 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1016/0001-6160(65)90053-2. ISSN 00016160. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616065900532>
- [22] BECKITT, F.R a B.R CLARK. The shape and mechanism of formation of M₂₃C₆ carbide in austenite. *Acta Metallurgica* [online]. 1967, roč. **15**, 113-129 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1016/0001-6160(67)90159-9. ISSN 00016160. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616067901599>
- [23] SINGHAL, L.K a J.W MARTIN. The growth of M₂₃C₆ carbide on incoherent twin boundaries in austenite. *Acta Metallurgica* [online]. 1967, roč. **15**(10), 1603-1610 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1016/0001-6160(67)90134-4. ISSN 00016160. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616067901344>
- [24] SASMAL, B. Formation of lamellar M₂₃C₆ on and near twin boundaries in austenitic stainless steels. *Bulletin of Materials Science* [online]. 1984, roč. **6**(3), 617-623 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1007/BF02744090. ISSN 0250-4707. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02744090>

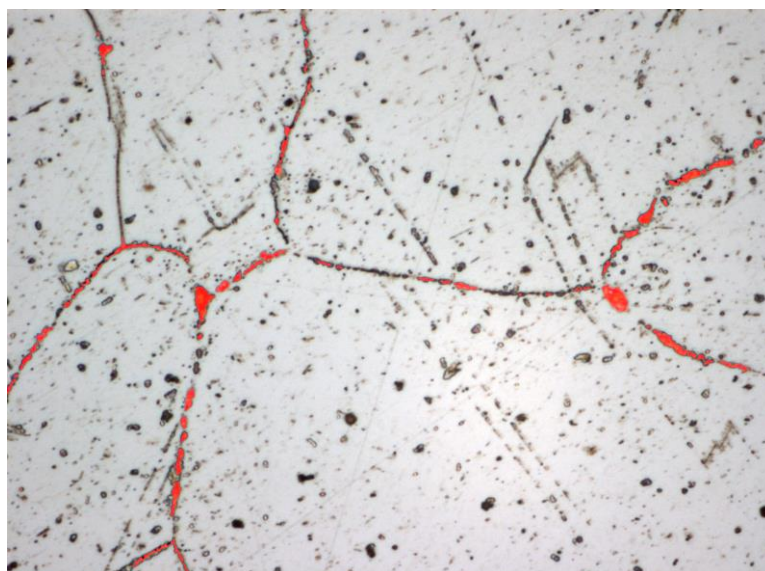
- [25] SASMAL, B. Mechanism of the formation of M₂₃C₆ plates around undissolved NbC particles in a stabilized austenitic stainless steel. *Journal of Materials Science* [online]. 1997, roč. **32**(20), 5439-5444 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1023/A:1018643617491. ISSN 00222461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1018643617491>
- [26] THORVALDSSON, T. a G. L. DUNLOP. Effect of stabilizing additions on precipitation reactions in austenitic stainless steel. *Metal Science* [online]. 2013, roč. **16**(4), 184-190 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1179/msc.1982.16.4.184. ISSN 0306-3453. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/msc.1982.16.4.184>
- [27] THORVALDSSON, T. a G. L. DUNLOP. Precipitation reactions in Ti-stabilized austenitic stainless steel. *Metal Science* [online]. 2013, roč. **14**(11), 513-518 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1179/030634580790426003. ISSN 0306-3453. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/030634580790426003>
- [28] GROT, A. S. a J. E. SPRUIELL. Microstructural Stability of Titanium-modified Type 316 and Type 317 Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1975, 2023-2030.
- [29] BENTLEY, J. a J. M. LEITNAKER. *Stable Phases in Aged Type 321 Stainless Steel*. 1978.
- [30] JACK, D. H. a K. H. JACK. Structure of the Z-Phase. *Iron Steel Inst.* 1972, 790-792.
- [31] AYER, Raghavan, C. F. KLEIN a C. N. MARZINSKY. Instabilities in stabilized austenitic stainless steels. *Metallurgical Transactions A* [online]. 1992, roč. **23**(9), 2455-2467 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1007/BF02658049. ISSN 0360-2133. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02658049>
- [32] ROBINSON, P. W. a D. H. JACK. Precipitation of z-phase in a high-nitrogen stainless steel. *Journal of Heat Treating* [online]. 1985, roč. **4**, 69-74 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1007/BF02835491. ISSN 0190-9177. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02835491>
- [33] VODÁREK, Vlastimil, Gabriela ROŽNOVSKÁ a Jaromír SOBOTKA. Microstructure and Creep Properties of AISI 316LN Steels with Niobium Additions. *Materials Science Forum* [online]. 2005, (vyd. 482), 275-278 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.482.275. ISSN 1662-9752. Dostupné z: <http://www.scientific.net/MSF.482.275>
- [34] BABAKR, A. M., A. AL-AHMARI, K. AL-JUMAYIAH a F. HABIBY. Sigma Phase Formation and Embrittlement of Cast Iron-Chromium-Nickel (Fe-Cr-Ni) Alloys. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* [online]. 2008, roč. **07**(2), 127-145 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.4236/jmmce.2008.72011. ISSN 2327-4077. Dostupné z: <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/jmmce.2008.72011>
- [35] LAI, J.K.L. A study of precipitation in AISI type 316 stainless steel. *Materials Science and Engineering* [online]. 1983, roč. **58**(2), 195-209 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1016/0025-5416(83)90046-0. ISSN 00255416. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025541683900460>
- [36] WANG, Bin, Zheng-chong LIU a Shi-chang CHENG. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of HR3C Steel during Long-term Aging at High Temperature. *Journal of Iron and Steel Research, International* [online]. 2014, roč. **21**(8), 765-773 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1016/S1006-706X(14)60139-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1006706X14601394>

- [37] PODRÁBSKÝ, Tomáš. *POUŽITÍ LABORATORNÍCH METOD PŘI ŘEŠENÍ VÝROBNÍCH PROBLÉMŮ*. Brno: VUT v Brně, fakulta strojního inženýrství, 2006.
- [38] COLOR TINT-ETCHING for Multiphase Steels. DE, Amar, John SPEER a David MATLOCK. *Advanced materials & Processes*. Vyd. 2. ASM International, 2003, s. 27-30.
- [39] Hints for Imaging Phases in Steels. VOORT, G. F. Vander a E. P. MANILOVA. *Advanced Materials & Processes*. Vyd. 2. ASM International, 2005, s. 32-37.
- [40] PÍŠEK, František, Karel CÍHA, Dalibor RŮŽIČKA a Martin ČERNOHORSKÝ. *Nauka o materiálu II. 2. svazek*. Praha: Nakladatelství ČSAV, 1959.
- [41] JANOVEC, Jozef, Borivoj ŠUŠTARŠIČ, Jože NEDVED a Monika JENKO. Phases in Austenitic Stainless Steels. In: *MATERIALI IN TEHNOLOGIJE*. Ljubljana, Slovenia: Univerza v Ljubljani, 2003, s. 307-312. ISSN 1580-2949.
- [42] SVOBODOVÁ, Marie. *Kvantitativní stereologie precipitačních fází*. UJP Praha a. s., 2015.
- [43] ČSN EN ISO 6507-1. *Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Vickerse - Část 1: Zkušební metoda*. Praha: Český normalizační institut, 2006.
- [44] NISHIMOTO, K., K. SAIDA a O. KATSUYAMA. Prediction of Sigma Phase Precipitation in Super Duplex Stainless Steel Weldments. *Welding in the World* [online]. 2006, roč. **50**(3-4), 13-28 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1007/BF03263429. ISSN 0043-2288. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF03263429>
- [45] BADJI, R., M. BOUABDALLAH a B. BACROIX. Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of σ -phase in 2205 duplex stainless steel welds. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2008, roč. **496**(1-2), 447-454 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1016/j.msea.2008.06.024. ISSN 09215093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509308007235>
- [46] LIU, F., F. SOMMER, C. BOS a E. J. MITTEMEIJER. Analysis of solid state phase transformation kinetics: models and recipes. *International Materials Reviews* [online]. 2013, roč. **52**(4), 193-212 [cit. 2017-01-15]. DOI: 10.1179/174328007X160308. ISSN 0950-6608. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/174328007X160308>

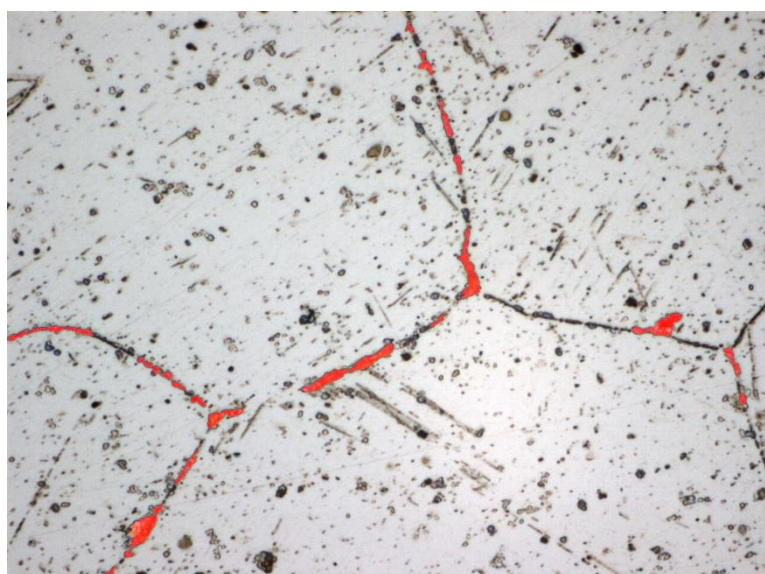
Příloha



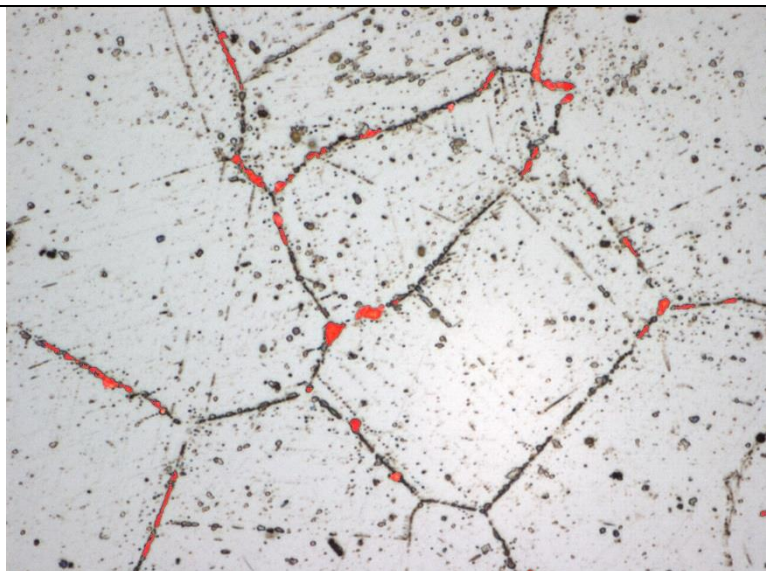
Obrázek 1: Vzorek 1 (neexponováno)



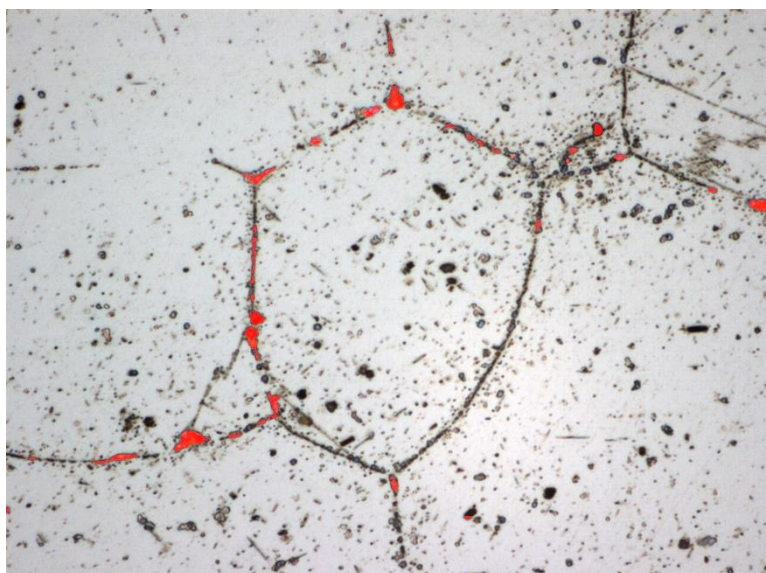
Obrázek 2: Vzorek 2A, Oblast 1



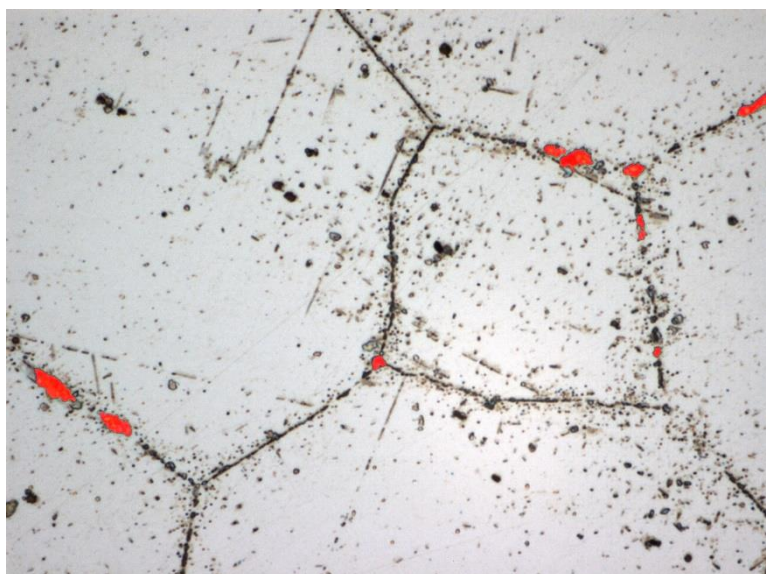
Obrázek 3: Vzorek 2A, Oblast 2



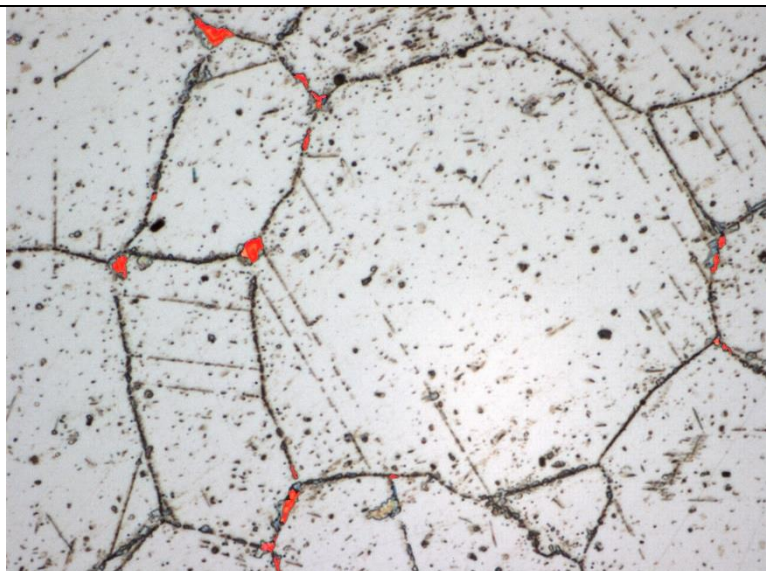
Obrázek 4: Vzorek 2A, Oblast 3



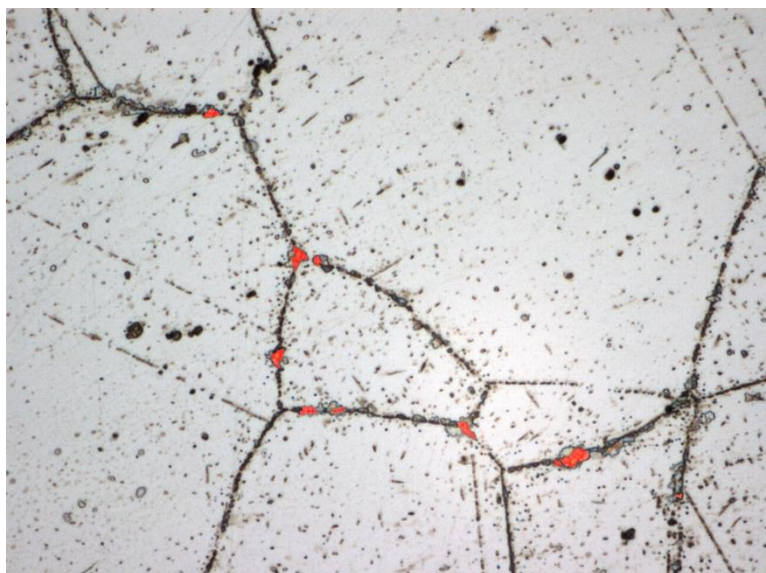
Obrázek 5: Vzorek 2A, Oblast 4



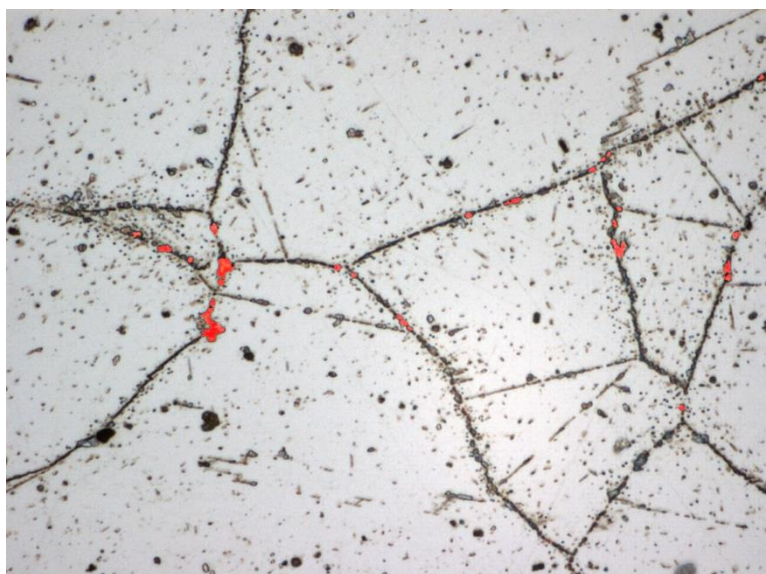
Obrázek 6: Vzorek 2A, Oblast 5



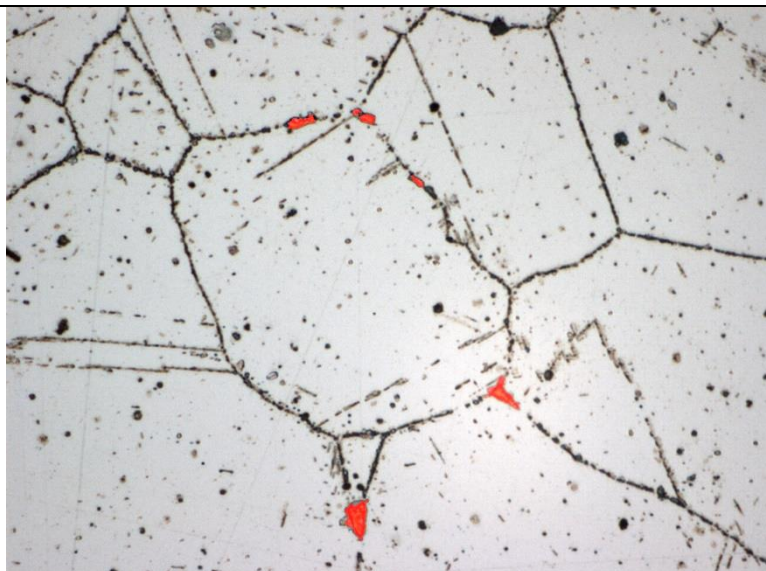
Obrázek 7: Vzorek 2B, Oblast 1



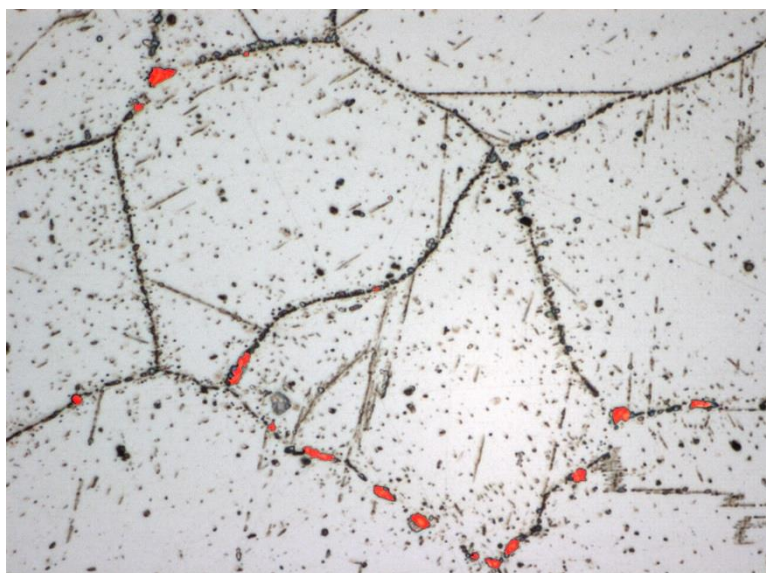
Obrázek 8: Vzorek 2B, Oblast 2



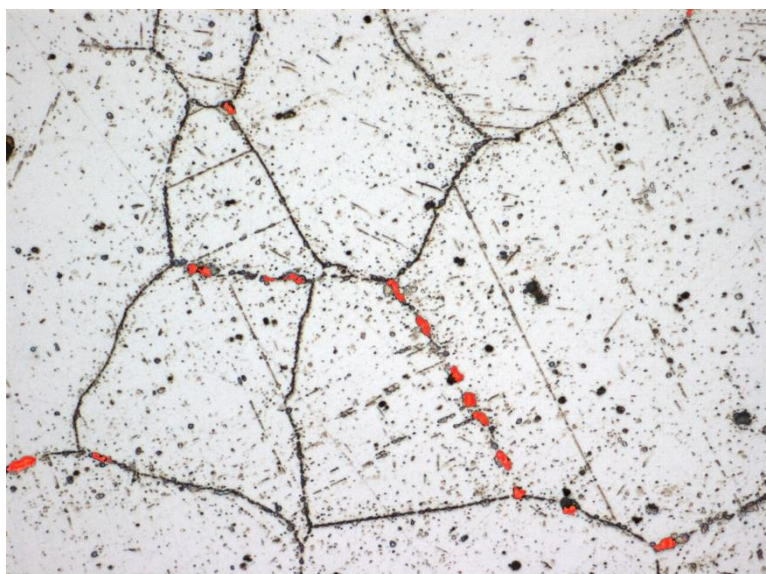
Obrázek 9: Vzorek 2B, Oblast 3



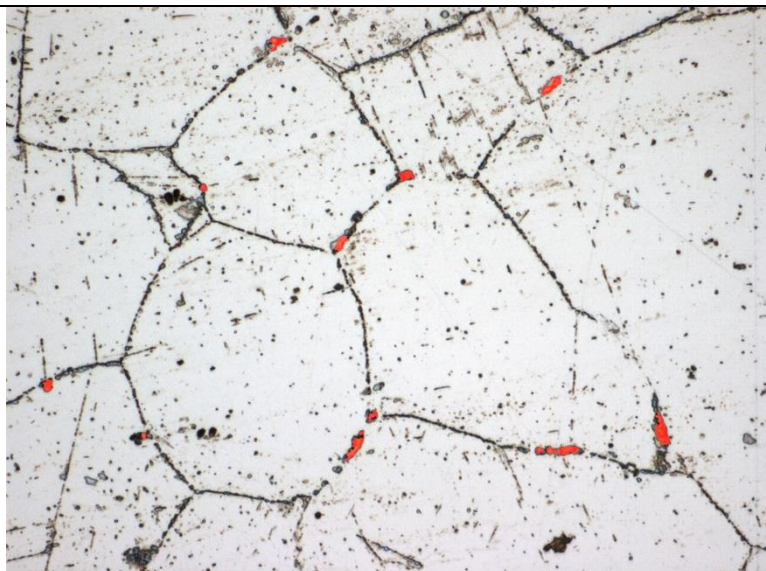
Obrázek 10: Vzorek 2B, Oblast 4



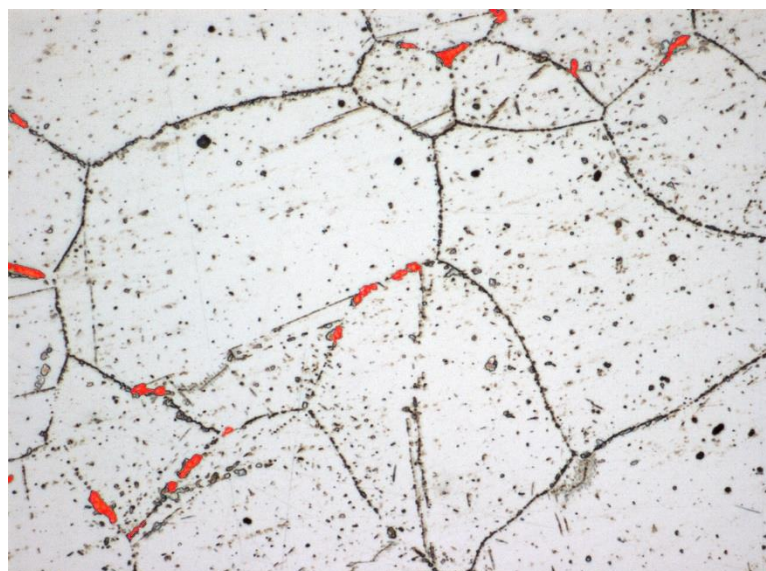
Obrázek 11: Vzorek 2B, Oblast 5



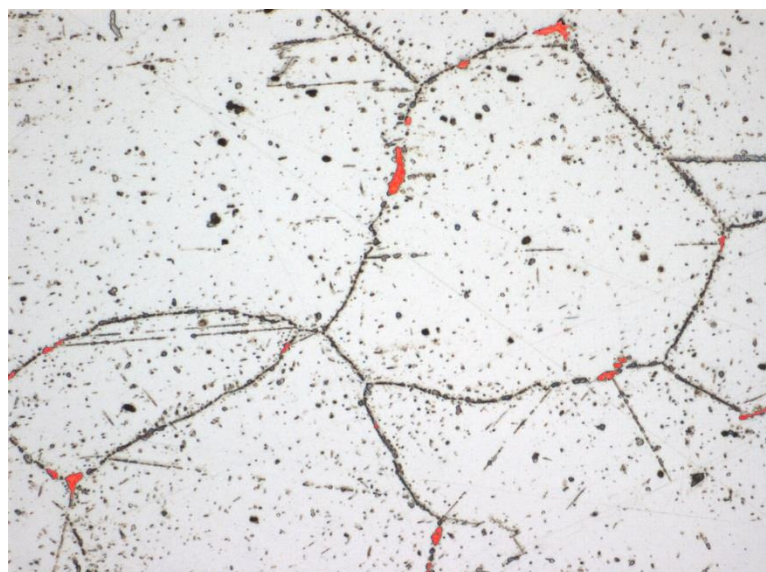
Obrázek 12: Vzorek 2C, Oblast 1



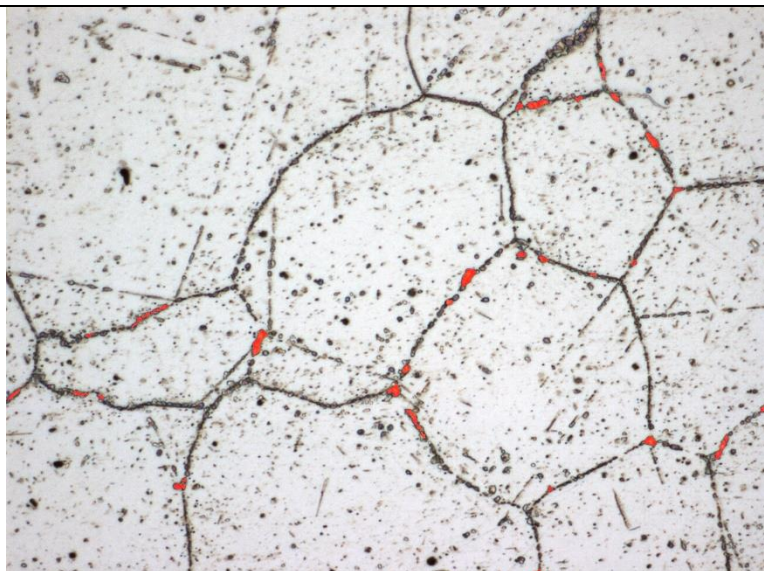
Obrázek 13: Vzorek 2C, Oblast 2



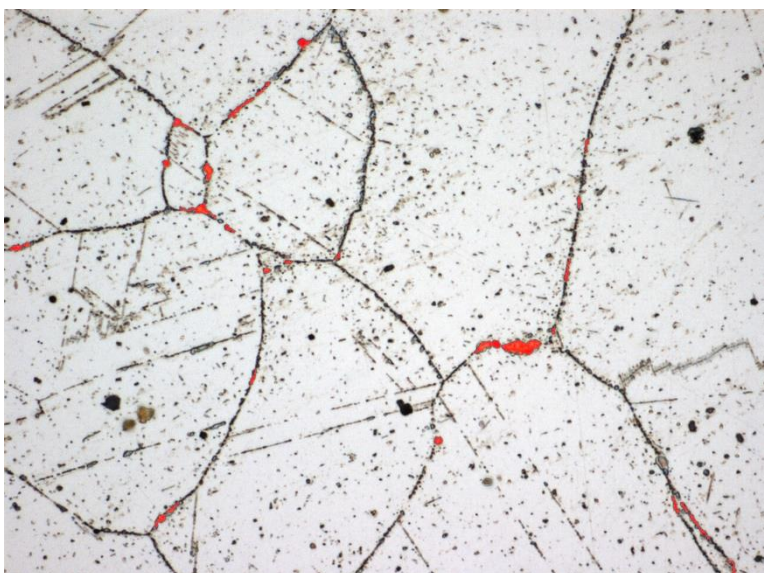
Obrázek 14: Vzorek 2C, Oblast 3



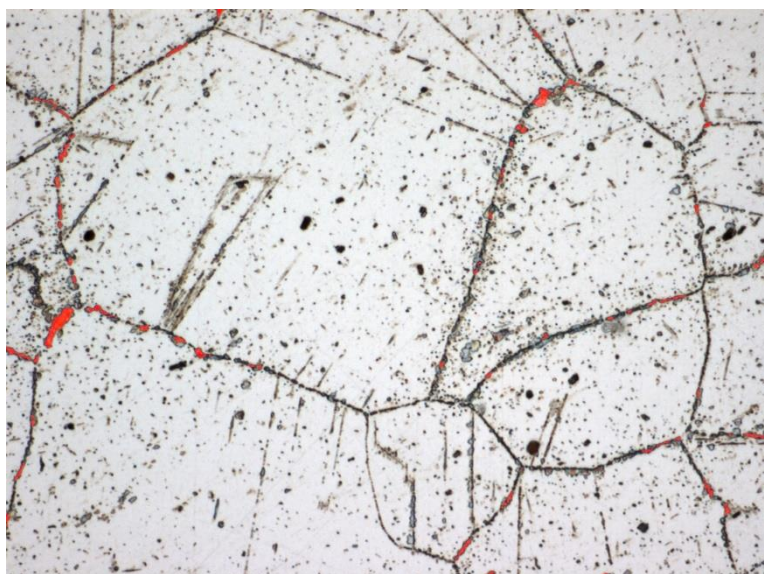
Obrázek 15: Vzorek 2C, Oblast 4



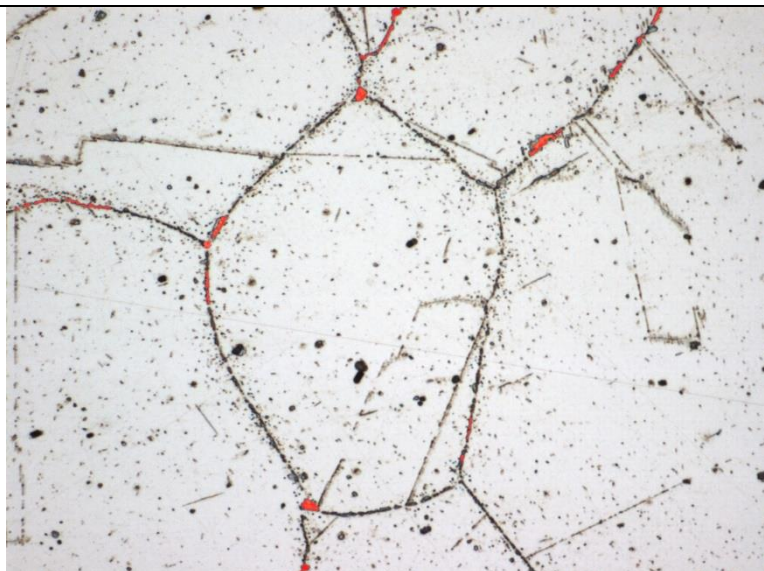
Obrázek 16: Vzorek 2C, Oblast 5



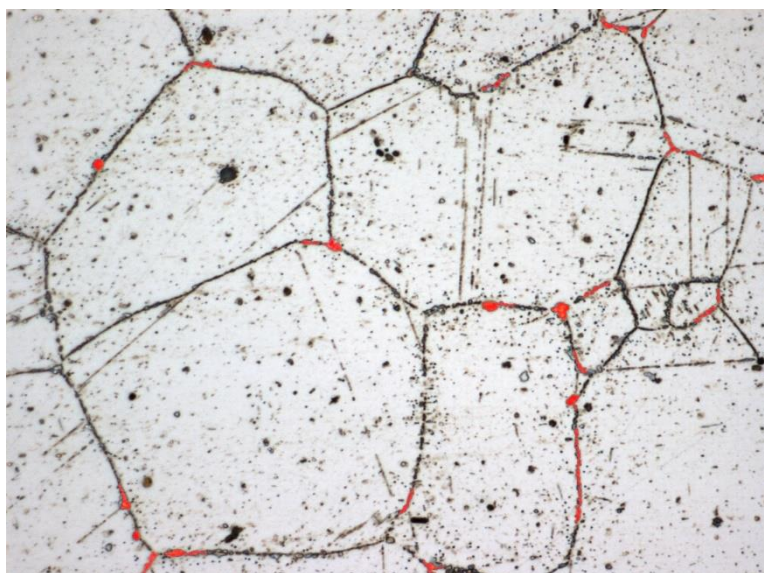
Obrázek 17: Vzorek 3A, Oblast 1



Obrázek 18: Vzorek 3A, Oblast 2



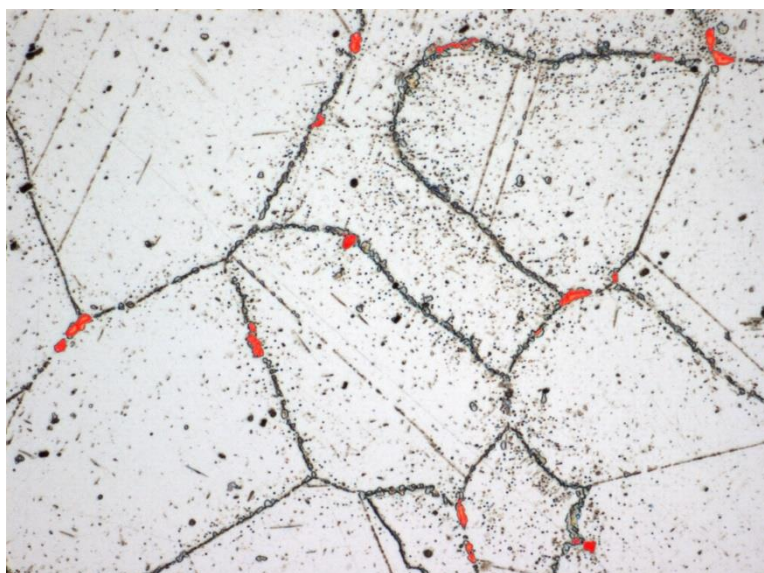
Obrázek 19: Vzorek 3A, Oblast 3



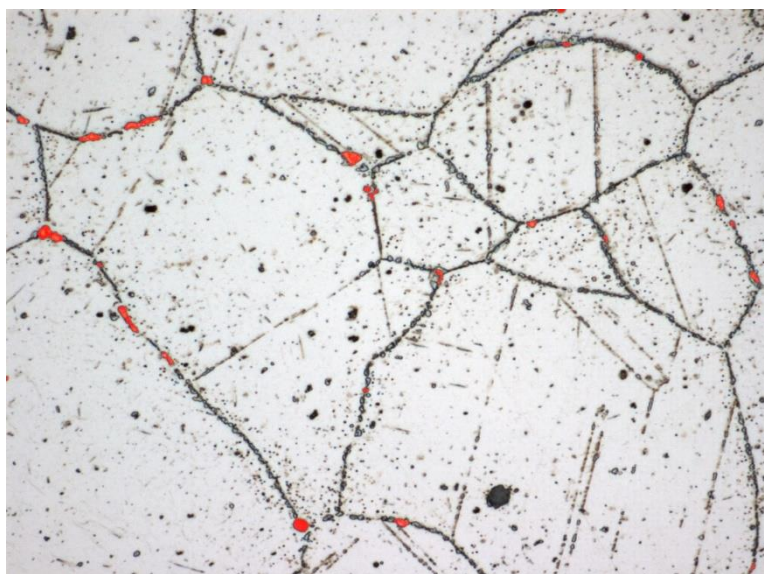
Obrázek 20: Vzorek 3A, Oblast 4



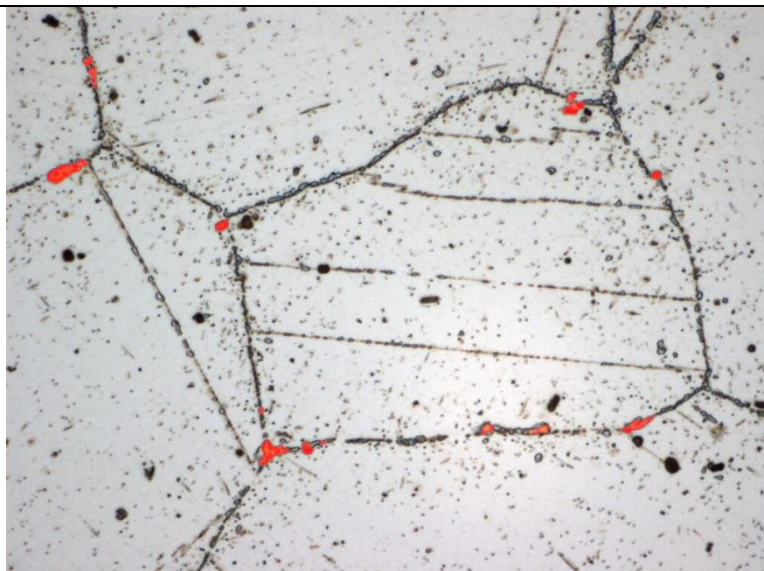
Obrázek 21: Vzorek 3A, Oblast 5



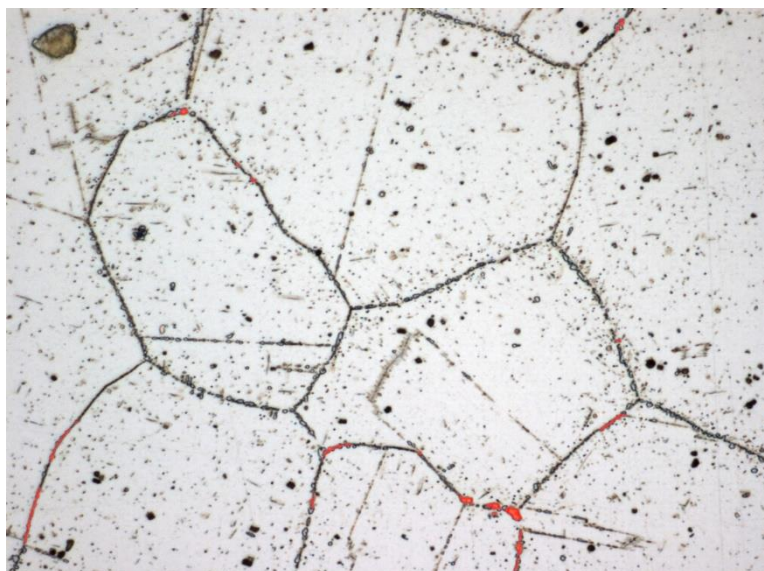
Obrázek 22: Vzorek 3B, Oblast 1



Obrázek 23: Vzorek 3B, Oblast 2



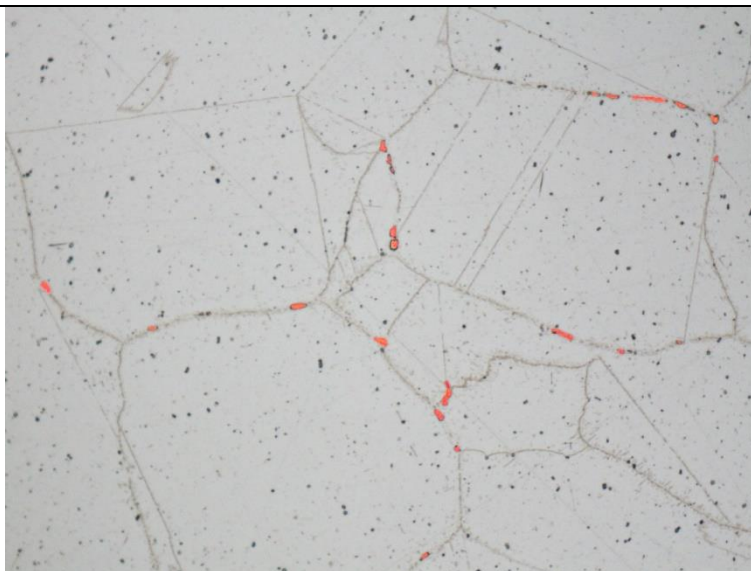
Obrázek 24: Vzorek 3B, Oblast 3



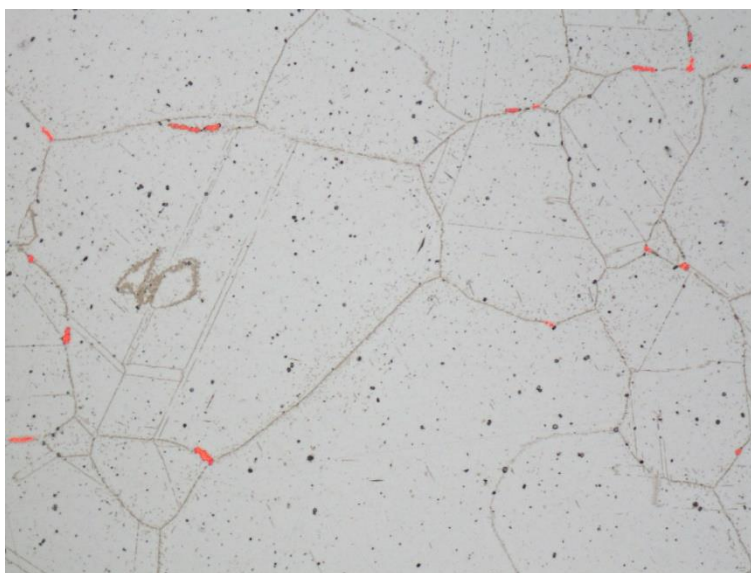
Obrázek 25: Vzorek 3B, Oblast 4



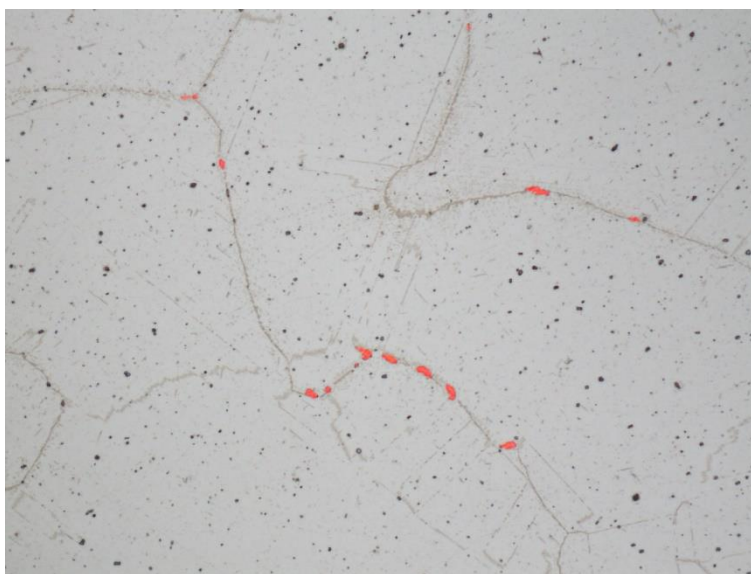
Obrázek 26: Vzorek 3B, Oblast 5



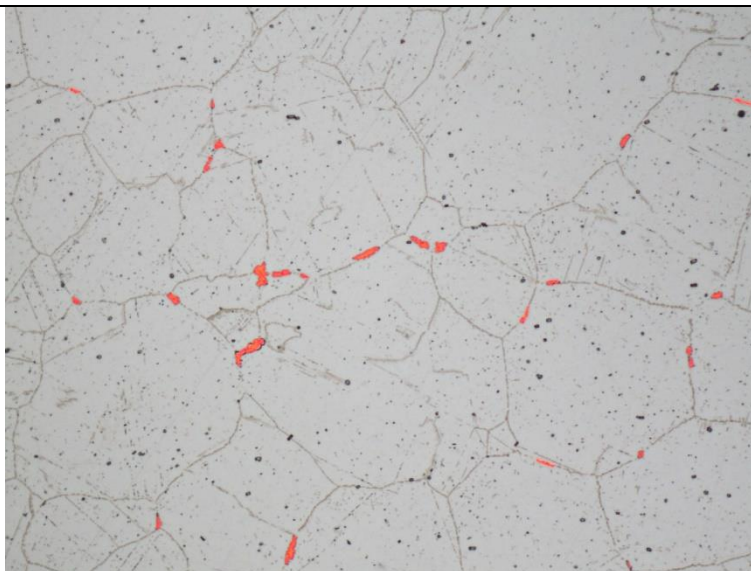
Obrázek 27: Vzorek 3C, Oblast 1



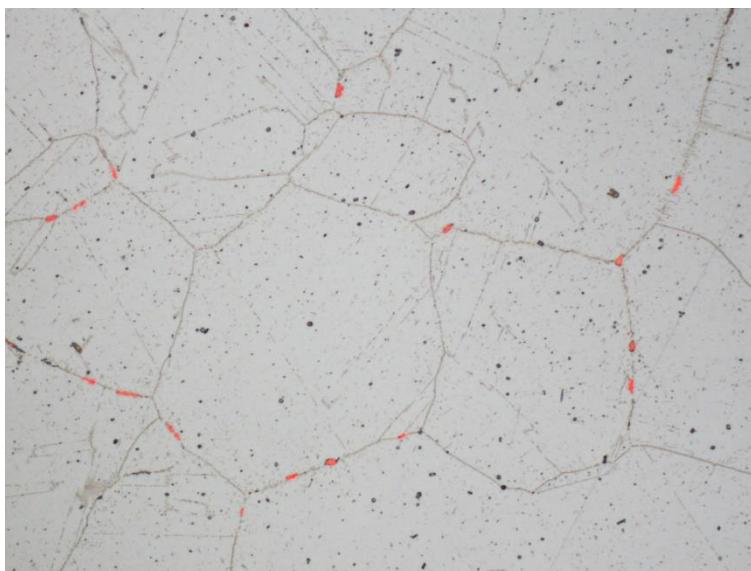
Obrázek 28: Vzorek 3C, Oblast 2



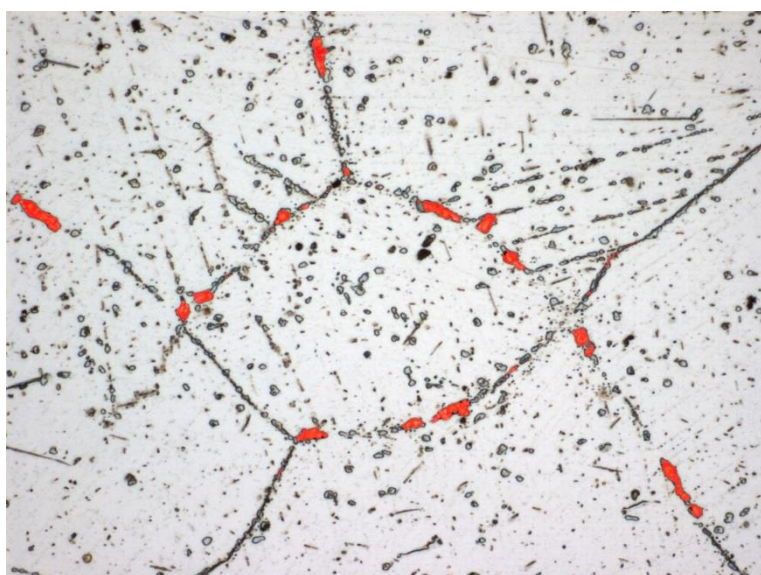
Obrázek 29: Vzorek 3C, Oblast 3



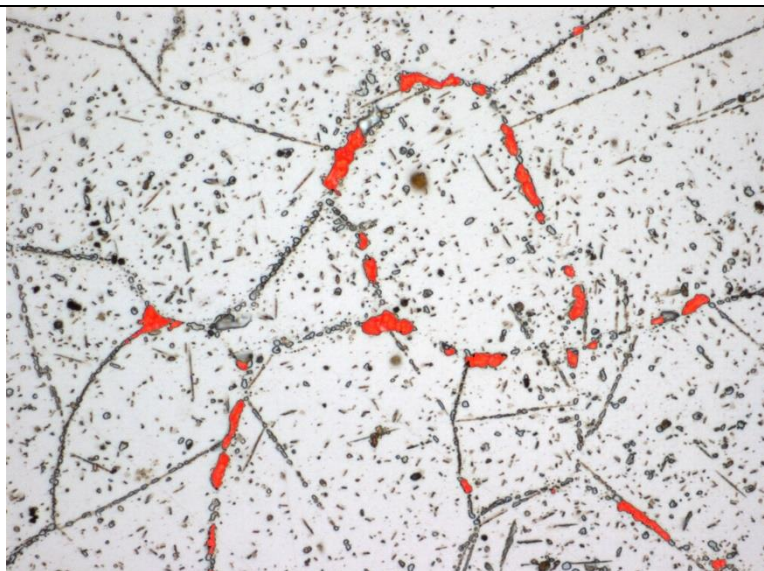
Obrázek 30: Vzorek 3C, Oblast 4



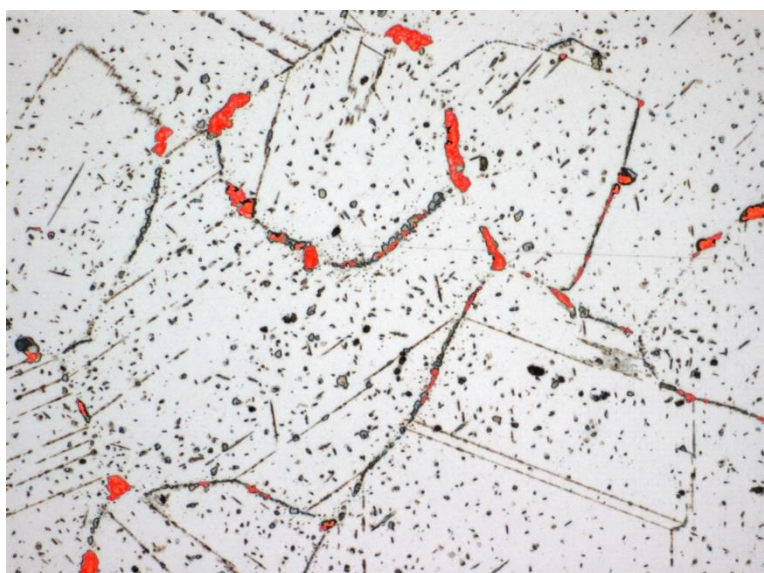
Obrázek 31: Vzorek 3C, Oblast 5



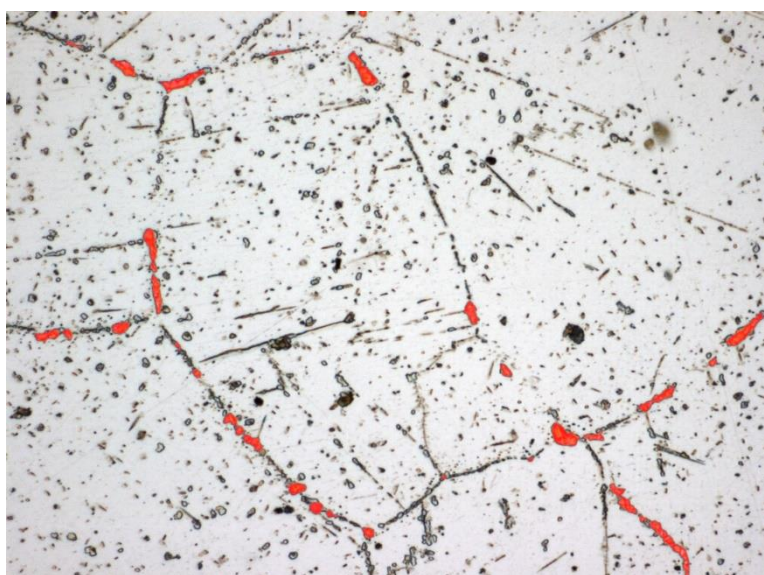
Obrázek 32: Vzorek 4A, Oblast 1



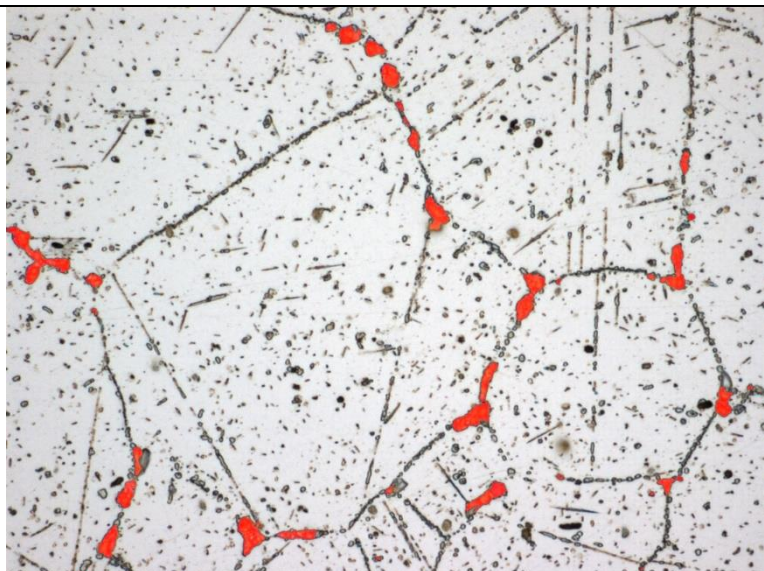
Obrázek 33: Vzorek 4A, Oblast 2



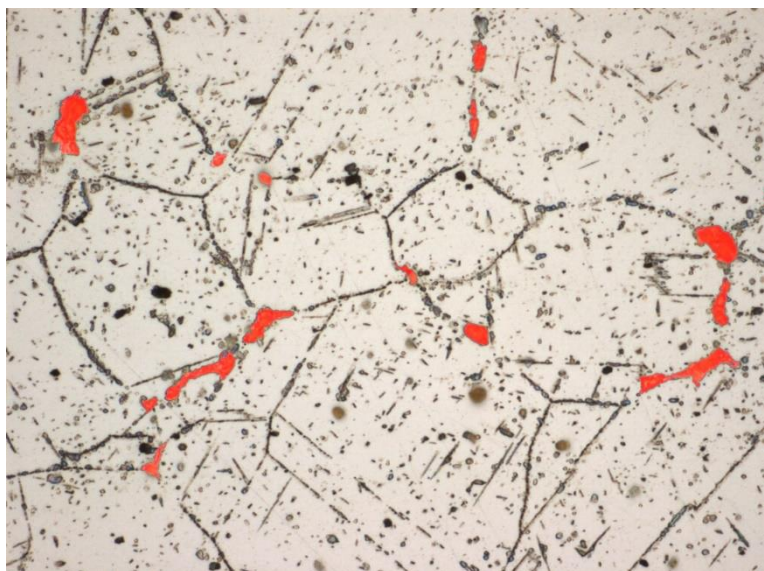
Obrázek 34: Vzorek 4A, Oblast 3



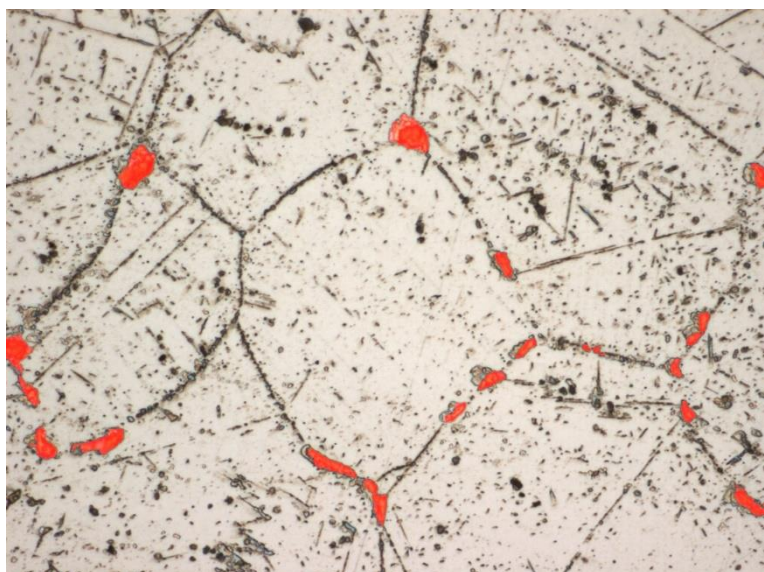
Obrázek 35: Vzorek 4A, Oblast 4



Obrázek 36: Vzorek 4A, Oblast 5



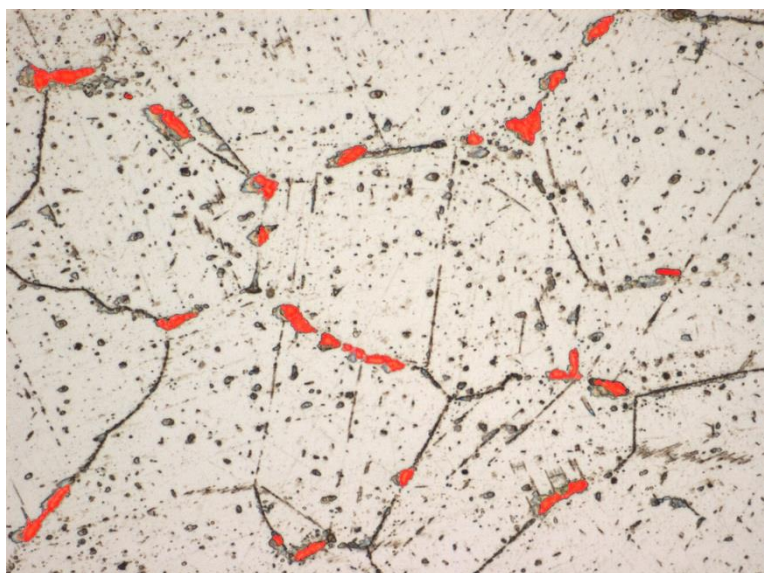
Obrázek 37: Vzorek 4B, Oblast 1



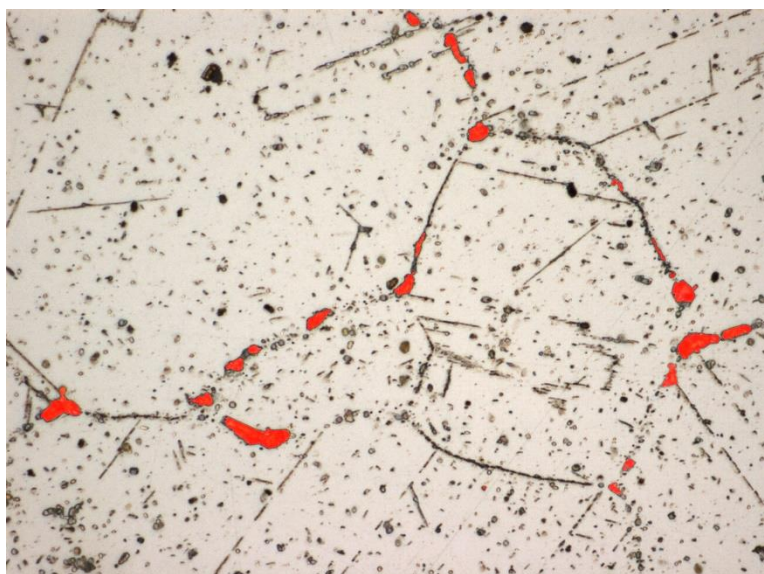
Obrázek 38: Vzorek 4B, Oblast 2



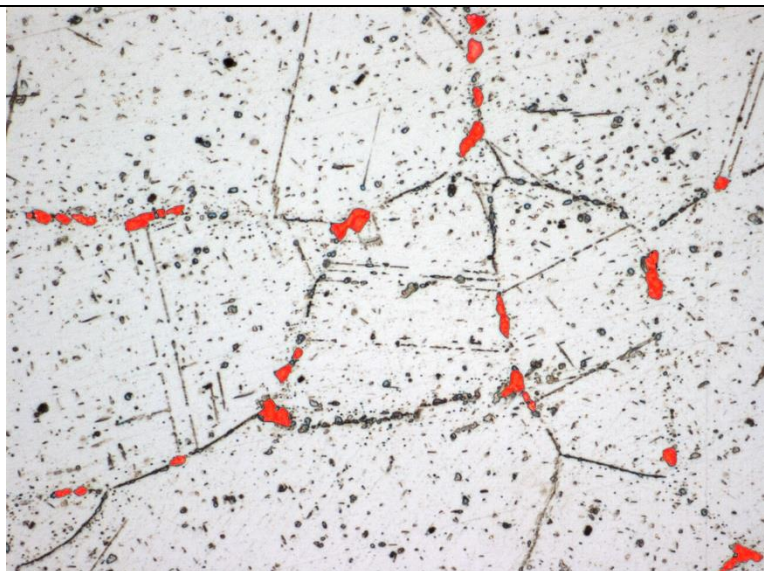
Obrázek 39: Vzorek 4B, Oblast 3



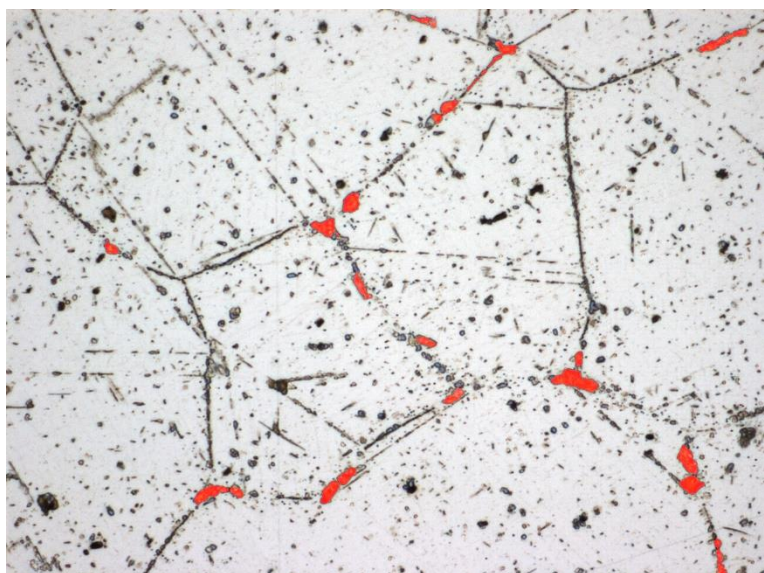
Obrázek 40: Vzorek 4B, Oblast 4



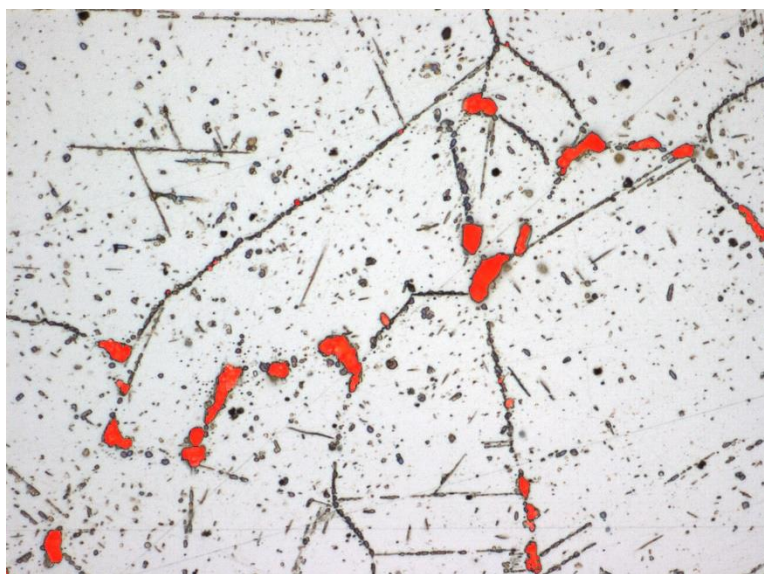
Obrázek 41: Vzorek 4B, Oblast 5



Obrázek 42: Vzorek 4C, Oblast 1



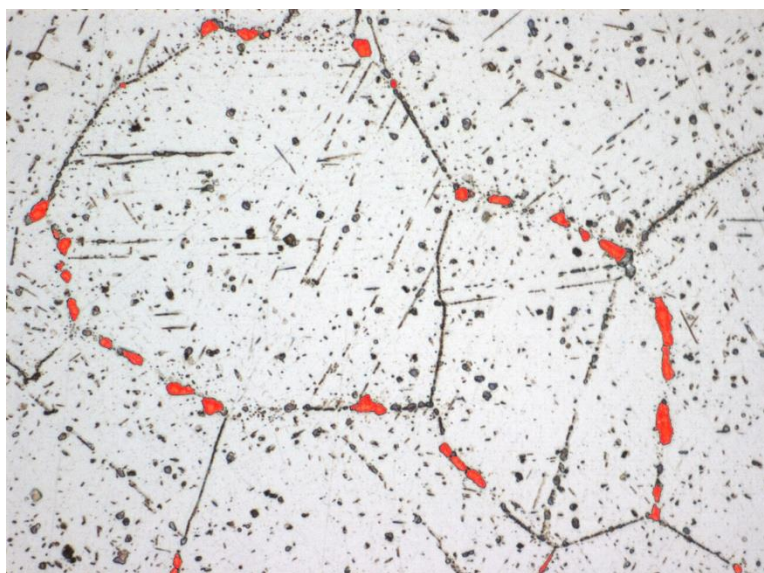
Obrázek 43: Vzorek 4C, Oblast 2



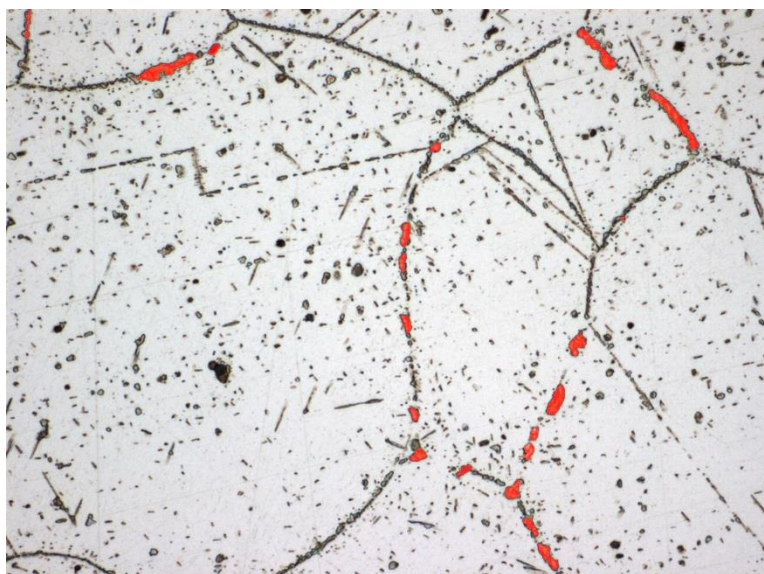
Obrázek 44: Vzorek 4C, Oblast 3



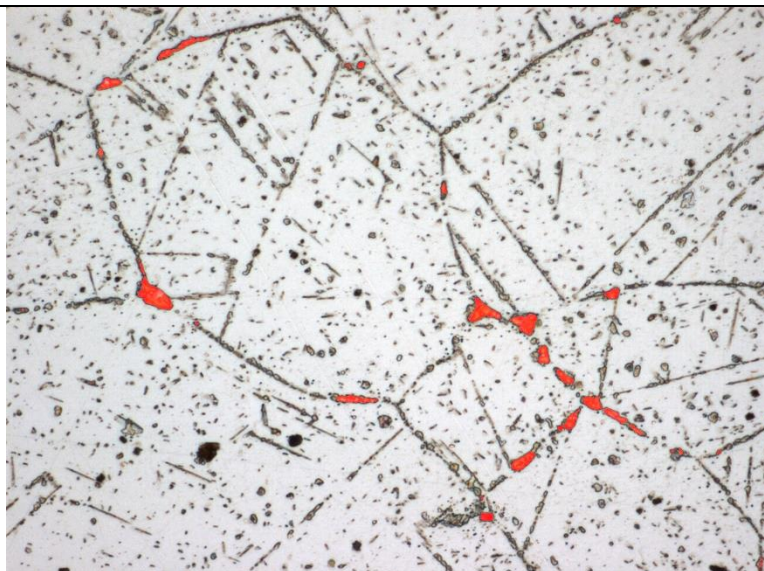
Obrázek 45: Vzorek 4C, Oblast 4



Obrázek 46: Vzorek 4C, Oblast 5



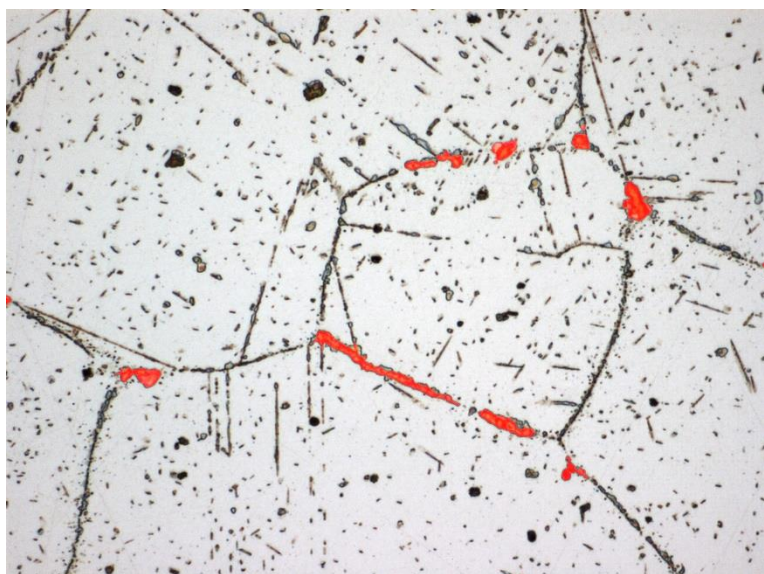
Obrázek 47: Vzorek 5A, Oblast 1



Obrázek 48: Vzorek 5A, Oblast 2



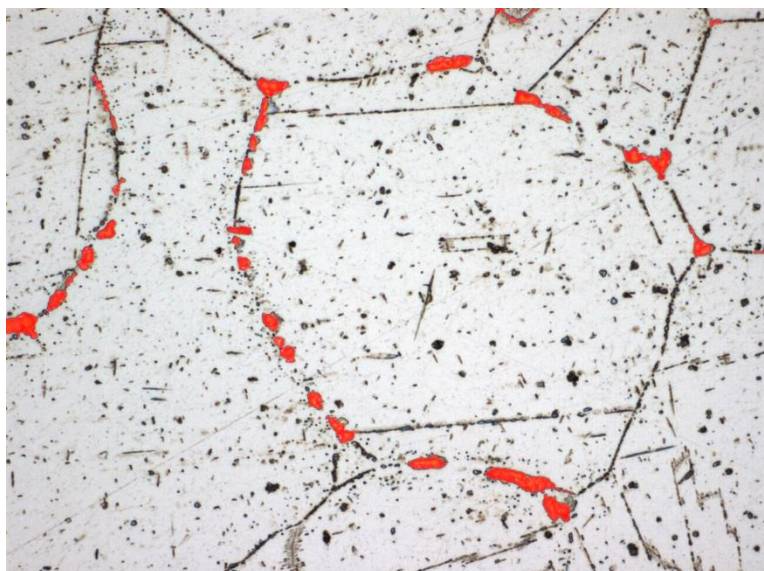
Obrázek 49: Vzorek 5A, Oblast 3



Obrázek 50: Vzorek 5A, Oblast 4



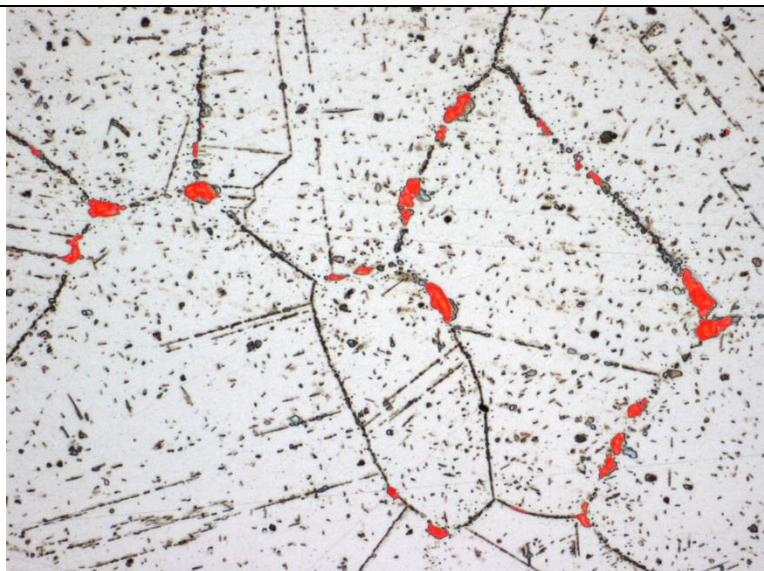
Obrázek 51: Vzorek 5A, Oblast 5



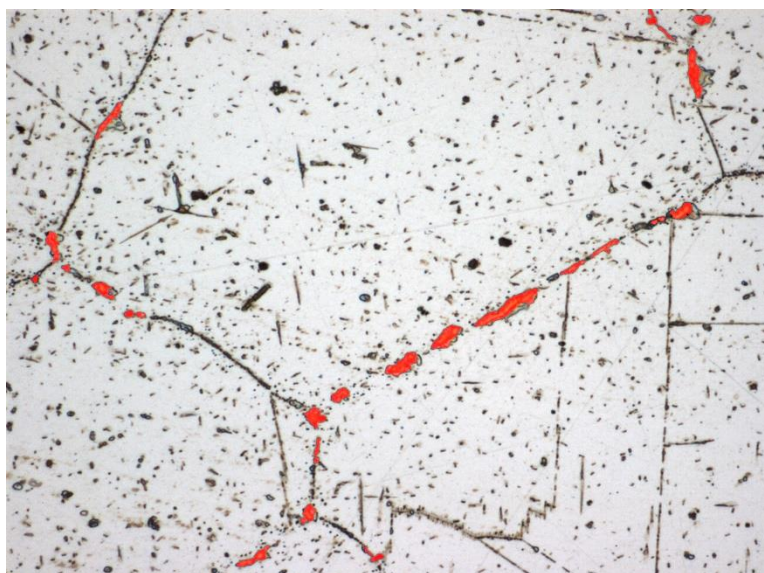
Obrázek 52: Vzorek 5B, Oblast 1



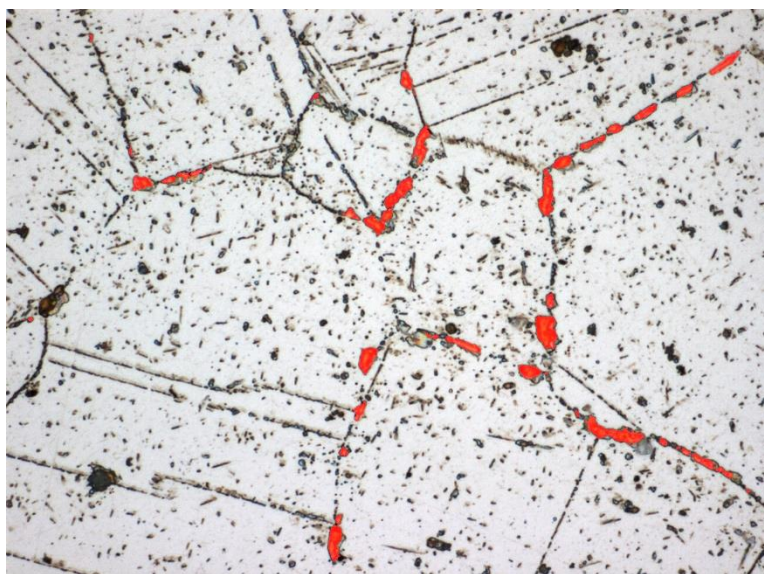
Obrázek 53: Vzorek 5B, Oblast 2



Obrázek 54: Vzorek 5B, Oblast 3



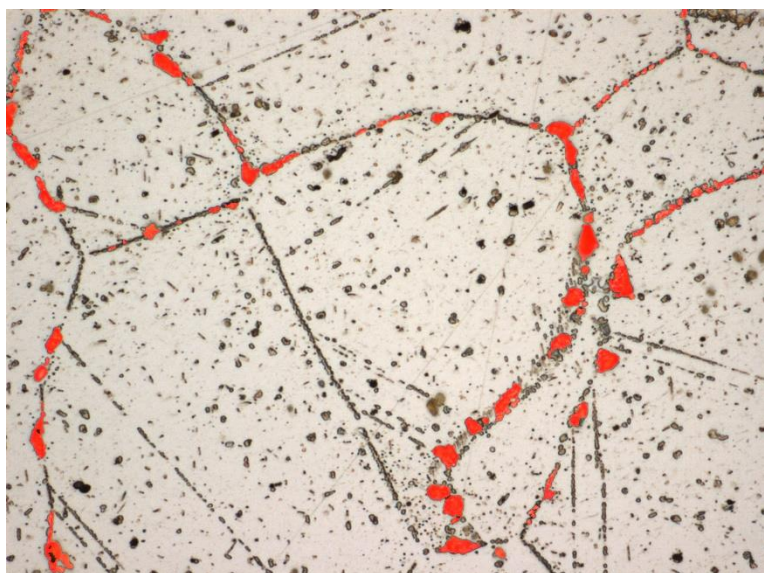
Obrázek 55: Vzorek 5B, Oblast 4



Obrázek 56: Vzorek 5B, Oblast 5



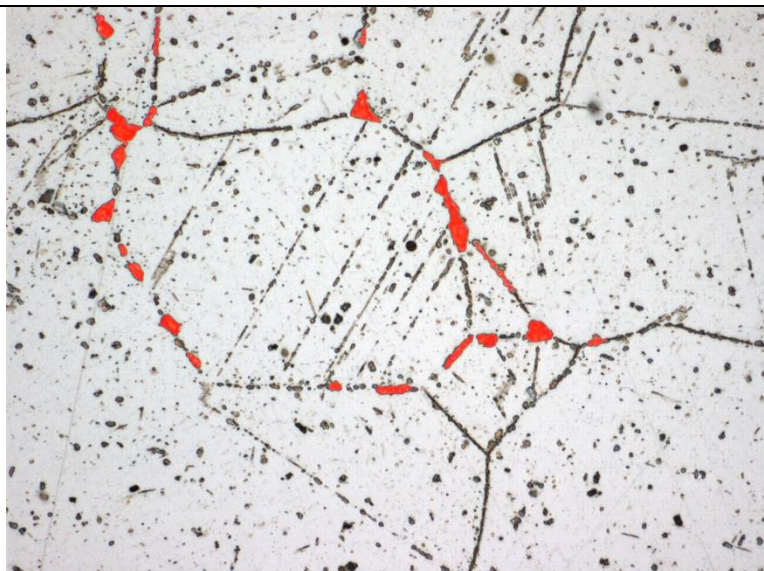
Obrázek 57: Vzorek 5C, Oblast 1



Obrázek 58: Vzorek 5C, Oblast 2



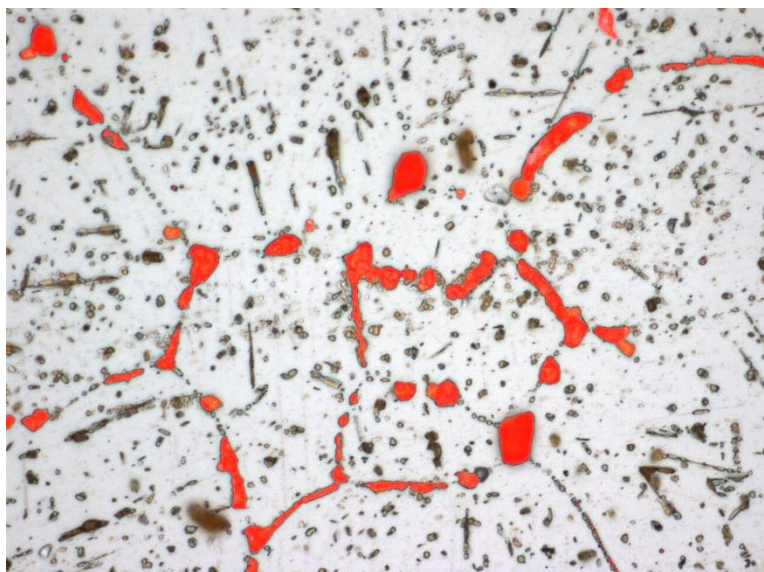
Obrázek 59: Vzorek 5C, Oblast 3



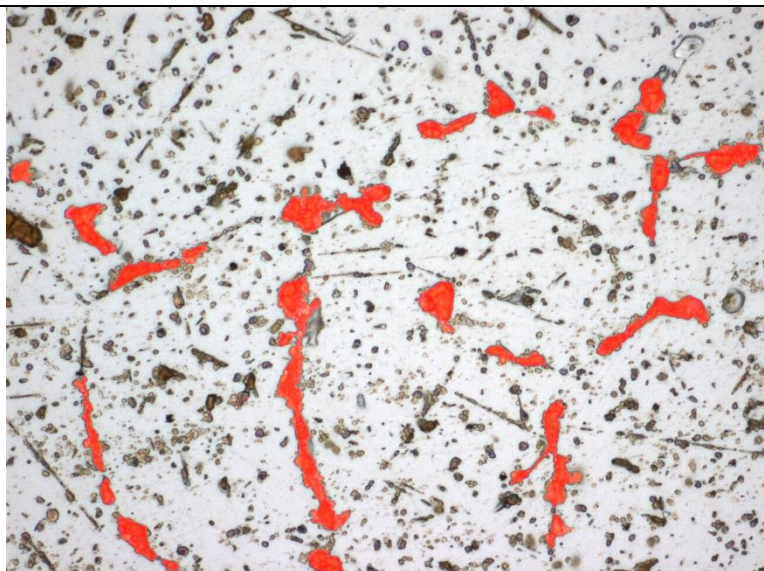
Obrázek 60: Vzorek 5C, Oblast 4



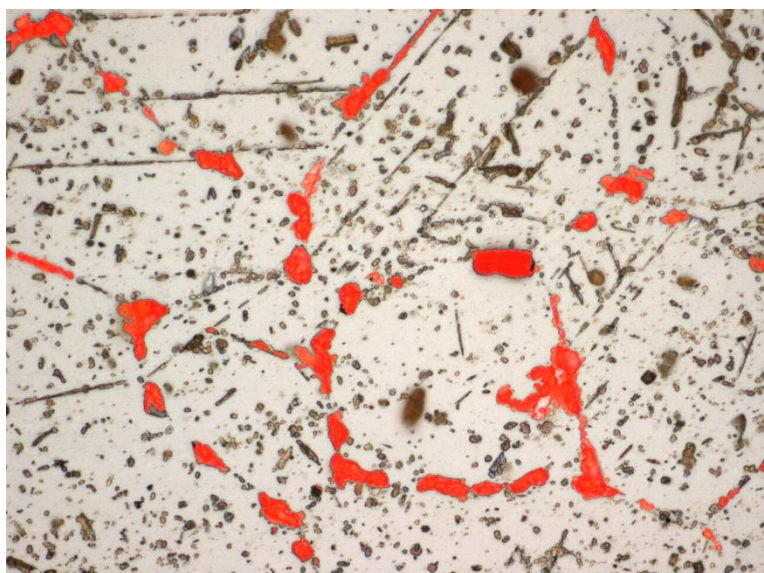
Obrázek 61: Vzorek 5C, Oblast 5



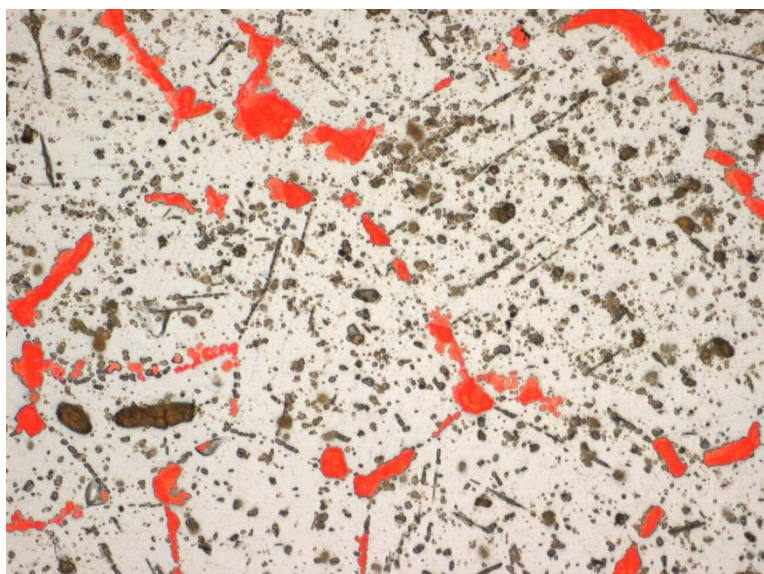
Obrázek 62: Vzorek 6A, Oblast 1



Obrázek 63: Vzorek 6A, Oblast 2



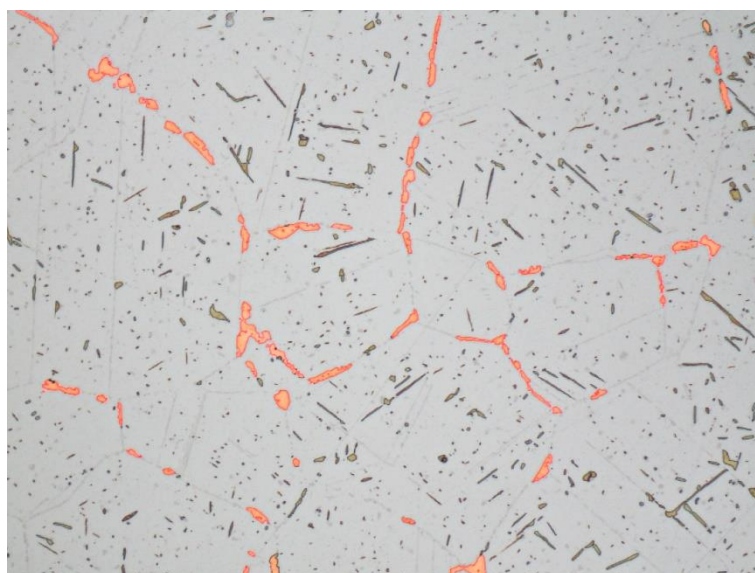
Obrázek 64: Vzorek 6A, Oblast 3



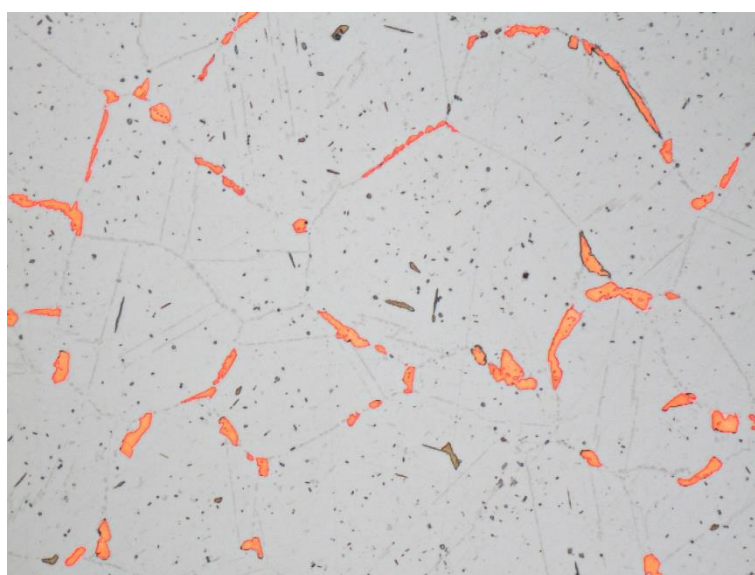
Obrázek 65: Vzorek 6A, Oblast 4



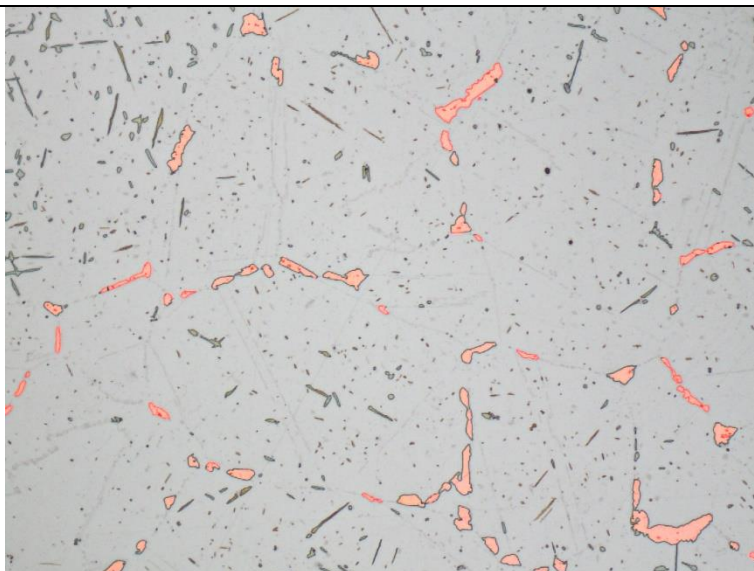
Obrázek 66: Vzorek 6A, Oblast 5



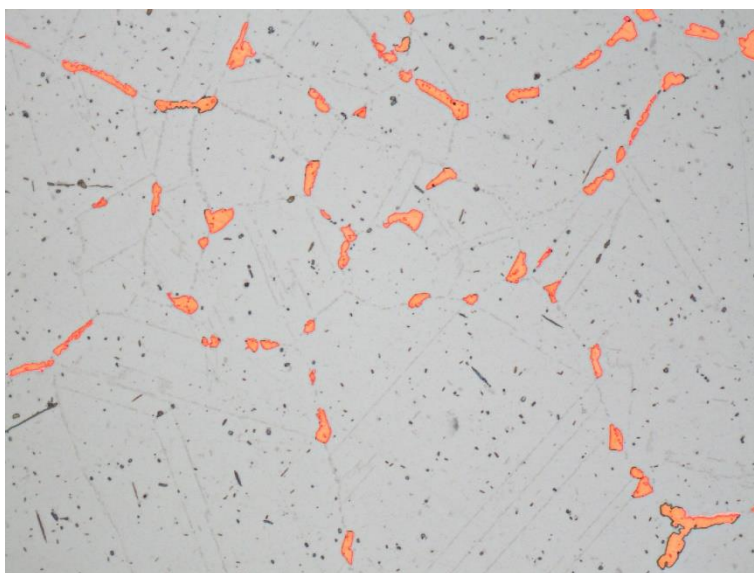
Obrázek 67: Vzorek 6B, Oblast 1



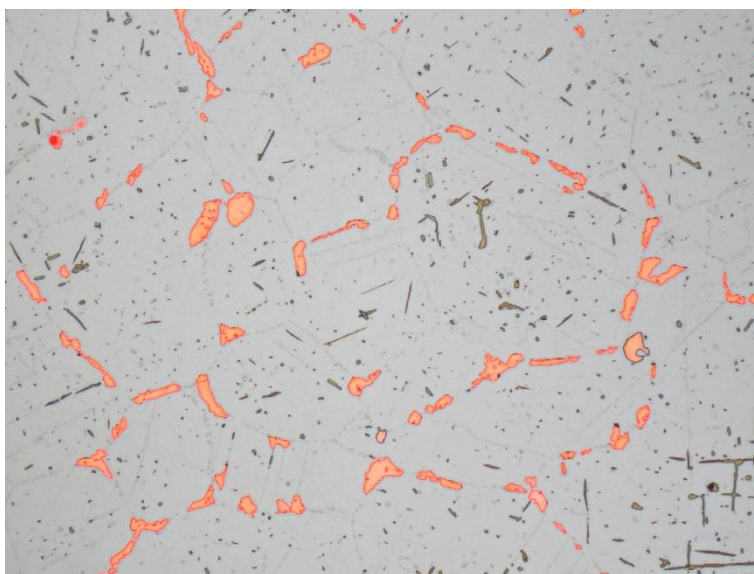
Obrázek 68: Vzorek 6B, Oblast 2



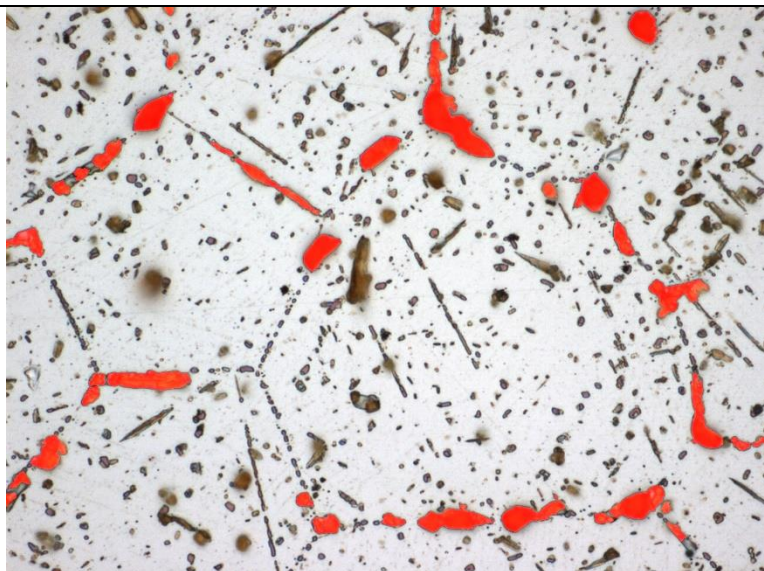
Obrázek 69: Vzorek 6B, Oblast 3



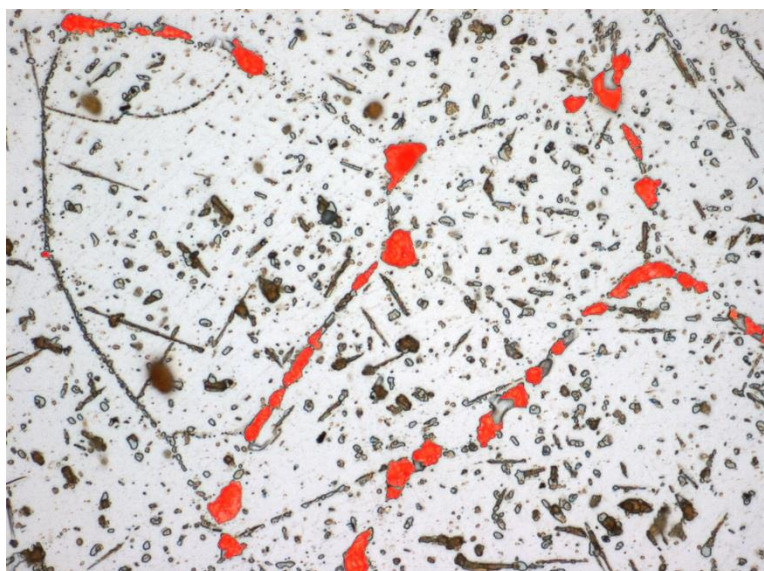
Obrázek 70: Vzorek 6B, Oblast 4



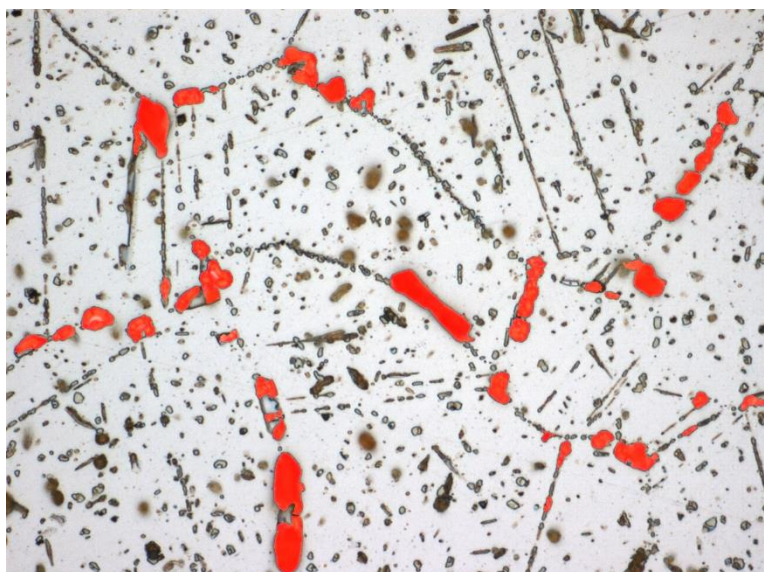
Obrázek 71: Vzorek 6B, Oblast 5



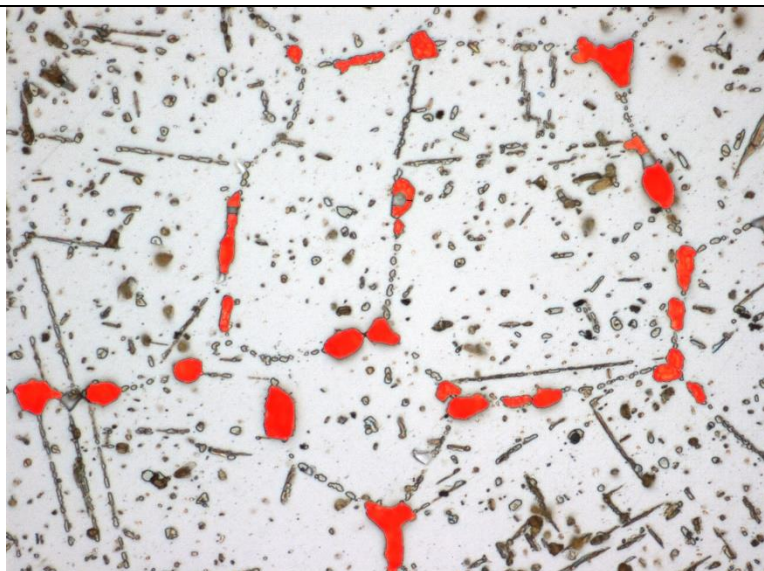
Obrázek 72: Vzorek 6C, Oblast 1



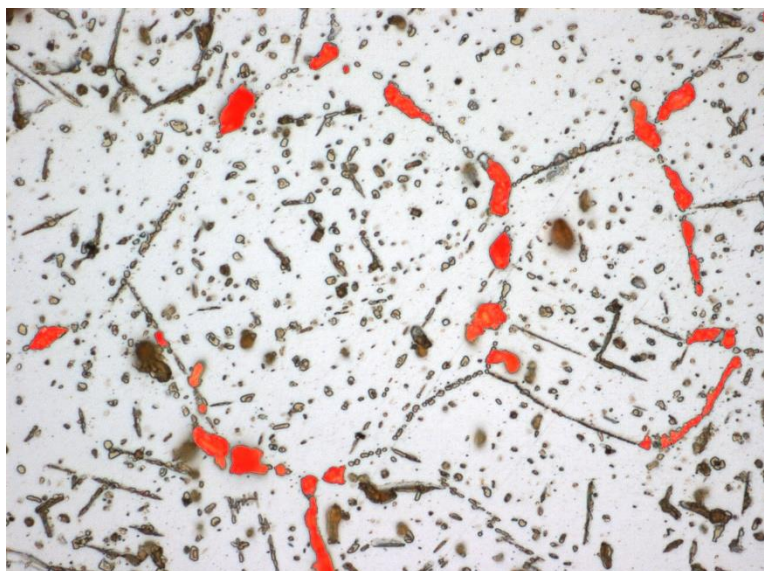
Obrázek 73: Vzorek 6C, Oblast 2



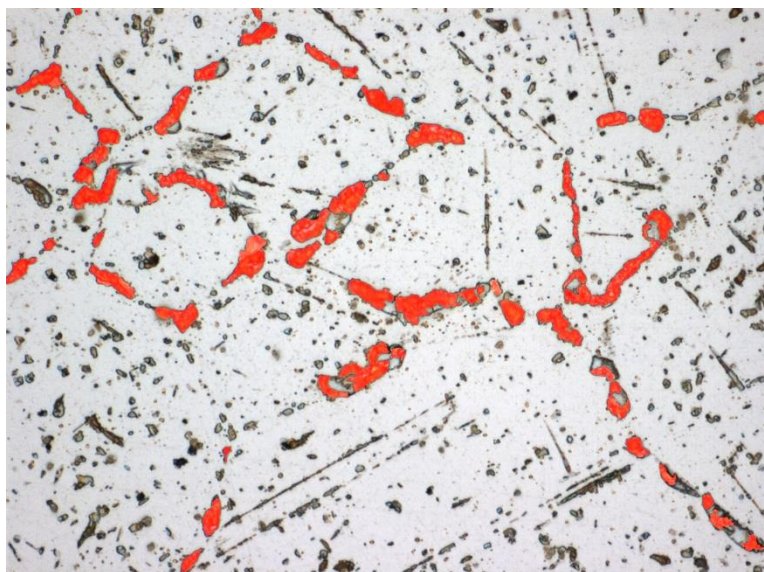
Obrázek 74: Vzorek 6C, Oblast 3



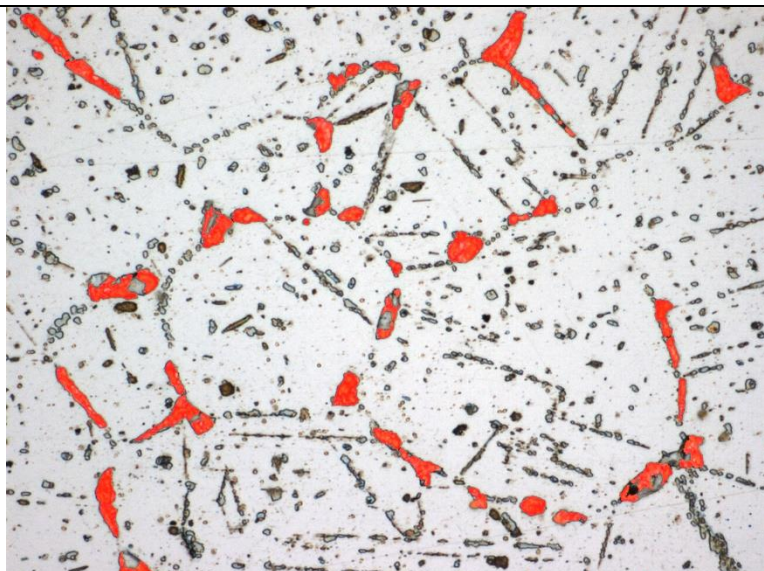
Obrázek 75: Vzorek 6C, Oblast 4



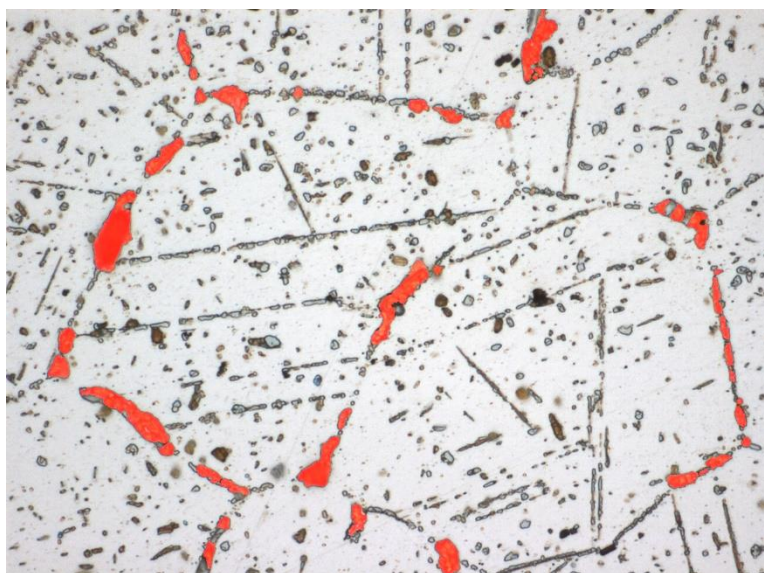
Obrázek 76: Vzorek 6C, Oblast 5



Obrázek 77: Vzorek 7A, Oblast 1



Obrázek 78: Vzorek 7A, Oblast 2



Obrázek 79: Vzorek 7A, Oblast 3



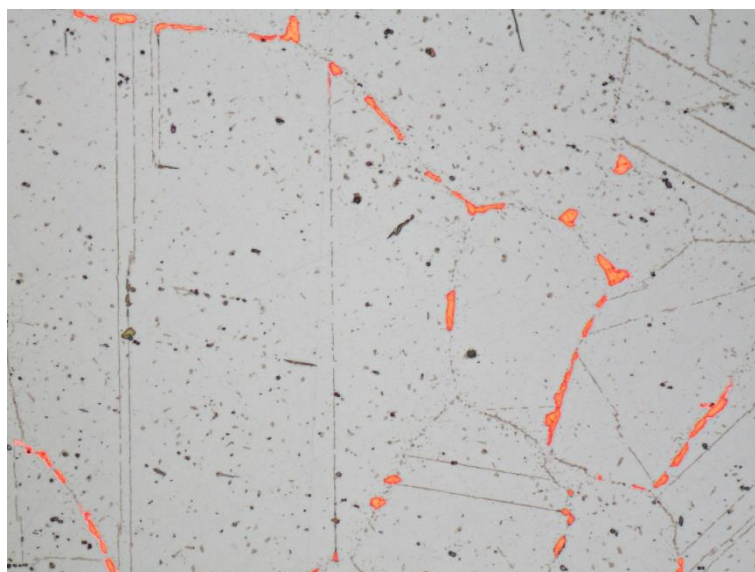
Obrázek 80: Vzorek 7A, Oblast 4



Obrázek 81: Vzorek 7A, Oblast 5



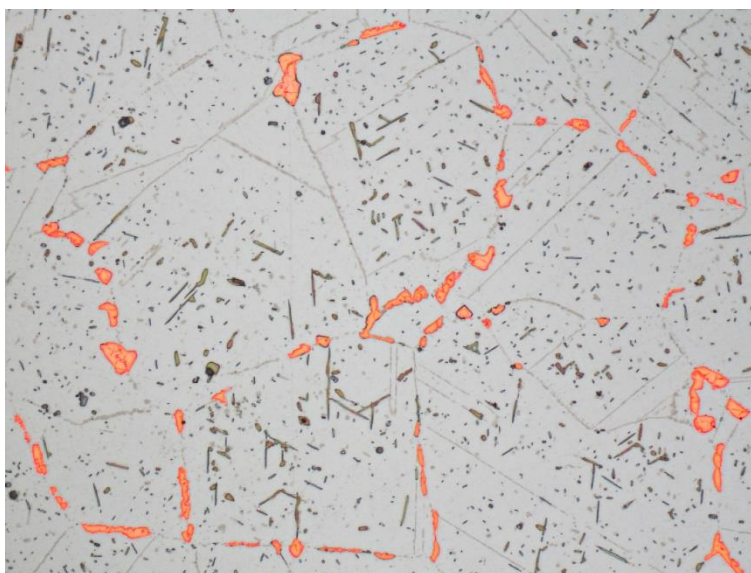
Obrázek 82: Vzorek 7B, Oblast 1



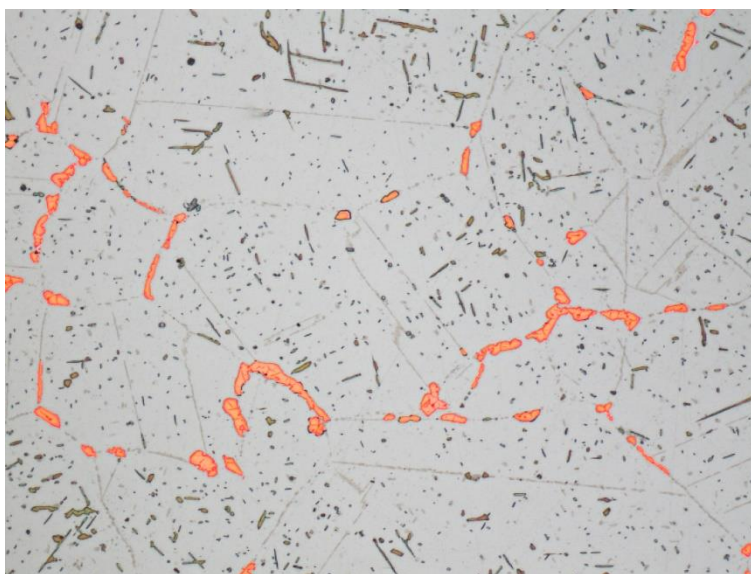
Obrázek 83: Vzorek 7B, Oblast 2



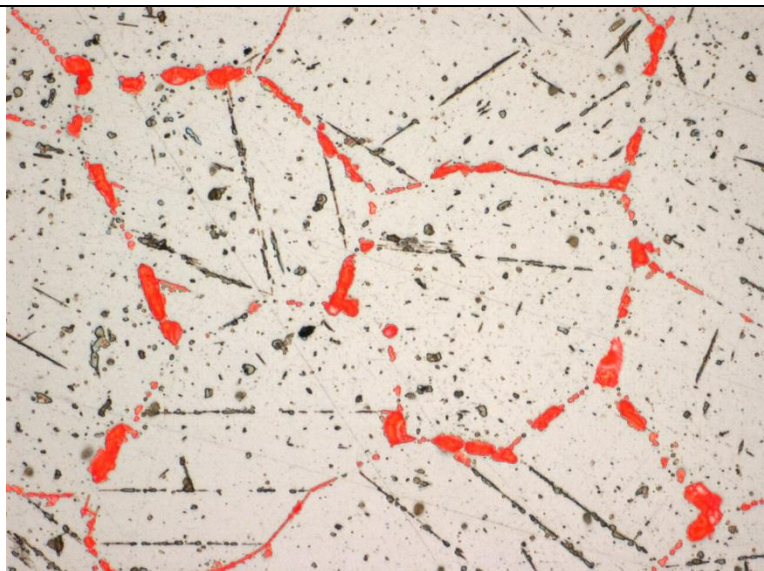
Obrázek 84: Vzorek 7B, Oblast 3



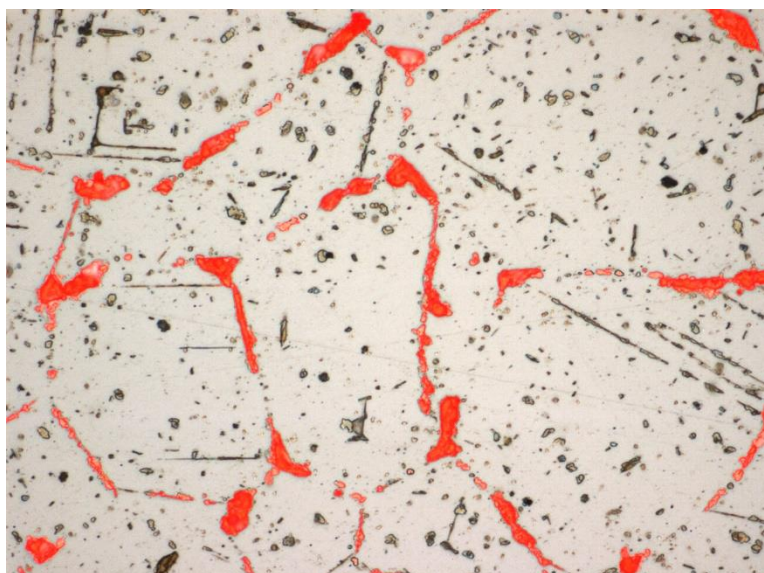
Obrázek 85: Vzorek 7B, Oblast 4



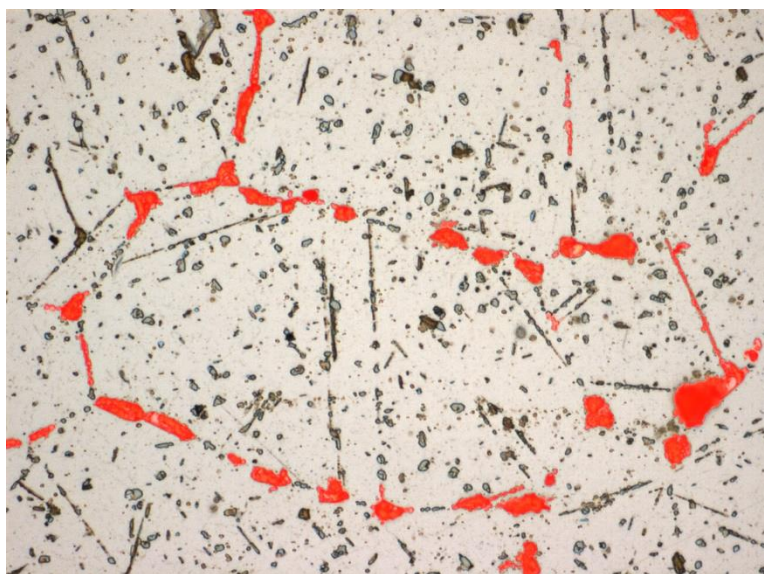
Obrázek 86: Vzorek 7B, Oblast 5



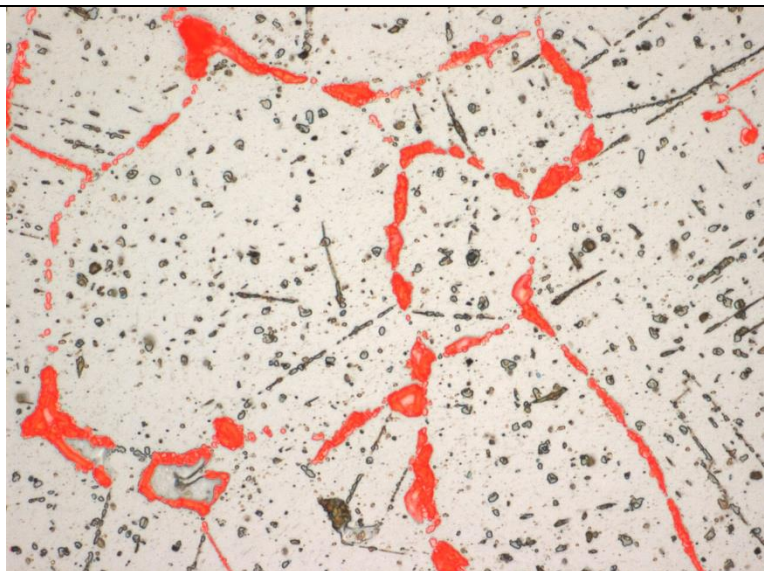
Obrázek 87: Vzorek 7C, Oblast 1



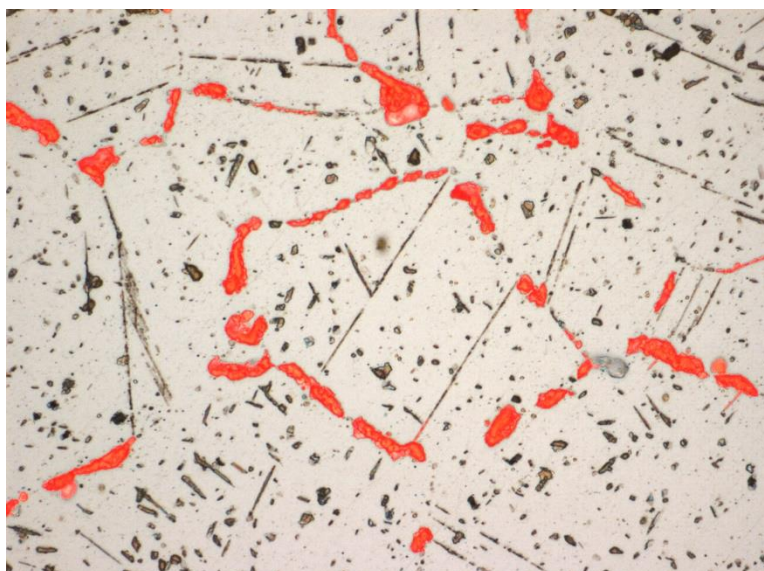
Obrázek 88: Vzorek 7C, Oblast 2



Obrázek 89: Vzorek 7C, Oblast 3



Obrázek 90: Vzorek 7C, Oblast 4



Obrázek 91: Vzorek 7C, Oblast 5

Vzorek	Oblast	Dv	Nv	Lv	y
2A	1	1,25	0,00342	7,65	0,006
	2	2,06	0,00079	12,39	
	3	1,56	0,00179	9,48	
	4	1,42	0,00167	10,26	
	5	3,46	0,00018	20,23	
2B	1	1,70	0,00111	11,53	0,004
	2	2,13	0,00049	15,47	
	3	1,49	0,00183	9,59	
	4	2,93	0,00021	19,97	
	5	2,14	0,00078	12,23	
2C	1	2,66	0,00049	13,92	0,005
	2	2,57	0,00034	16,83	
	3	3,02	0,00043	13,92	
	4	1,98	0,00065	13,92	
	5	1,92	0,00117	10,56	
3A	1	2,03	0,00090	11,68	0,005
	2	1,23	0,00409	7,05	
	3	1,58	0,00112	11,90	
	4	2,62	0,00073	11,47	
	5	1,66	0,00135	10,56	
3B	1	1,86	0,00087	12,39	0,004
	2	1,32	0,00123	12,39	
	3	1,99	0,00131	9,78	
	4	1,03	0,00145	12,94	
	5	2,35	0,00043	15,67	
3C	1	3,18	0,00047	12,94	0,014
	2	4,02	0,00029	14,72	
	3	3,50	0,00027	15,67	
	4	4,26	0,00040	12,14	
	5	3,21	0,00042	13,57	
4A	1	0,94	0,00253	10,26	0,016
	2	2,91	0,00072	10,90	
	3	1,69	0,00193	8,76	
	4	2,86	0,00076	10,73	
	5	2,11	0,00113	10,26	
4B	1	6,64	0,00015	15,67	0,020
	2	5,62	0,00022	14,30	
	3	4,40	0,00028	14,30	
	4	4,77	0,00030	13,24	
	5	3,65	0,00039	13,24	

4C	1	3,94	0,00045	11,90	0,017
	2	3,08	0,00055	12,14	
	3	1,54	0,00154	10,26	
	4	1,64	0,00141	10,41	
	5	2,91	0,00082	10,26	
5A	1	2,40	0,00062	12,94	0,012
	2	1,49	0,00150	10,56	
	3	1,55	0,00105	12,39	
	4	3,93	0,00019	18,30	
	5	4,65	0,00036	12,14	
5B	1	1,35	0,00201	9,60	0,016
	2	1,89	0,00111	10,90	
	3	1,75	0,00132	10,41	
	4	2,40	0,00079	11,47	
	5	2,38	0,00117	9,48	
5C	1	2,77	0,00076	10,90	0,021
	2	2,24	0,00266	6,47	
	3	1,91	0,00100	11,47	
	4	4,58	0,00033	12,94	
	5	1,08	0,00176	11,47	
6A	1	4,98	0,00021	15,64	0,041
	2	7,78	0,00013	15,47	
	3	5,73	0,00024	13,51	
	4	6,76	0,00022	12,91	
	5	8,49	0,00013	15,32	
6B	1	3,75	0,00078	9,25	0,042
	2	3,92	0,00071	9,48	
	3	1,80	0,00185	8,67	
	4	2,04	0,00159	8,76	
	5	1,56	0,00175	9,60	
6C	1	2,34	0,00119	9,48	0,045
	2	2,78	0,00085	10,26	
	3	2,08	0,00157	8,76	
	4	6,44	0,00028	11,68	
	5	9,66	0,00022	10,73	
7A	1	4,62	0,00087	7,90	0,043
	2	4,53	0,00069	8,95	
	3	3,91	0,00071	9,48	
	4	3,55	0,00092	8,76	
	5	2,44	0,00106	9,84	
7B	1	3,32	0,00143	7,25	0,119
	2	2,95	0,00090	9,72	
	3	4,74	0,00092	7,59	
	4	6,09	0,00067	7,83	
	5	6,31	0,00057	8,34	

7C	1	1,16		0,00582	6,10	0,072
	2	1,56		0,00310	7,20	
	3	3,07		0,00075	10,41	
	4	1,20		0,00469	6,66	
	5	2,54		0,00115	9,25	

Tabulka 1: Výsledky kvantifikace