

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**DIPLOMOVÁ
PRÁCE**

2019

**LUCIE
PILSOVÁ**

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

**NÁVRH A OVĚŘENÍ TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ
PRO ODSTRANĚNÍ ZKŘEHNUTÍ OCELI SUPER 304H
ZPŮSOBENÉHO PRECIPITACÍ SIGMA FÁZE**

**DESIGN AND VERIFICATION OF HEAT TREATMENT
TO ELIMINATE THE SUPER 304H STEEL EMBRITTLEMENT
CAUSED BY SIGMA PHASE PRECIPITATION**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR: BC. LUCIE PILSOVÁ

**STUDIJNÍ PROGRAM: VÝROBNÍ A MATERIÁLOVÉ
INŽENÝRSTVÍ**

VEDOUCÍ PRÁCE: ING. JAKUB HORVÁTH, PH.D., IWE

PRAHA 2019

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Pilsová** Jméno: **Lucie** Osobní číslo: **420555**
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:

Návrh a ověření tepelného zpracování pro odstranění zkřehnutí oceli SUPER 304H způsobeného precipitací sigma fáze

Název diplomové práce anglicky:

Design and verification of heat treatment to eliminate the SUPER 304H steel embrittlement caused by sigma phase precipitation

Pokyny pro vypracování:

Cílem práce je návrh, optimalizace a provedení tepelného zpracování s cílem snížit negativní dopad precipitace sigma fáze.

Postup:

1. Provedení literární rešerše k tématu, 2. Návrh parametrů režimů tepelného zpracování, 3. Provedení tepelného zpracování dle navržených režimů, 4. Mikrostrukturní vyhodnocení dopadu tepelného zpracování, 5. Zhodnocení výsledků a praktická doporučení

Seznam doporučené literatury:

[1] ABE, Fujito, Torsten-Ulf KERN a R VISWANATHAN. Creep-resistant steels. England: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2008. ISBN 978-1-84569-178-3.

[2] HSIEH, Chih-Chun a Weite WU. Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels. ISRN Metallurgy. 2012, (vol. 2012): 16p.

[3] Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Eighth International Conference. ASM International, 2016. ISBN 978-1-62708-131-3.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

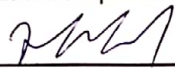
Ing. Jakub Horváth, Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS


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

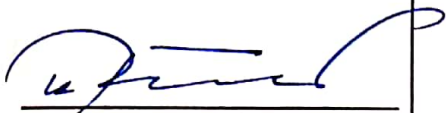
Datum zadání diplomové práce: **01.04.2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **26.07.2019**

Platnost zadání diplomové práce: _____


Ing. Jakub Horváth, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce



prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomantka bere na vědomí, že je povinna 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.

10.4.2019
Datum převzetí zadání


Podpis studentky

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně, a to výhradně s použitím pramenů a literatury v seznamu citovaných zdrojů.

V Praze dne:

Abstrakt

Cílem diplomové práce je navrhnout tepelné zpracování pro odstranění nežádoucí sigma fáze precipitující v materiálu během jeho provozu na energetických blocích nebo při teplotní expozici. Jako příklad exponovaného materiálu SUPER 304H jsou použity vzorky s laboratorní expozicí 20 000 h při 675 °C. Výskyt sigma fáze byl zdokumentován na světelném a elektronovém mikroskopu, včetně EDS analýzy pro určení složení pozorovaných fází.

Na základě poznatků z teoretické části bylo navrženo pět režimů tepelného zpracování pro rozpuštění sigma fáze. Úspěšnost tepelného zpracování byla hodnocena z hlediska změny mikrostruktury (složení, velikost zrna) a také tvrdosti.

Klíčová slova: SUPER 304H, X10CrNiCuNb18-9-3, sigma fáze, tepelné zpracování, USC oběhy

Abstract

The main target of this diploma thesis was to design a heat treatment to eliminate undesirable sigma phase which precipitates in material during its operation. As an example of the exposed material were used samples made of steel SUPER 304H with laboratory exposition 20 000 hours under 675 °C. The sigma phase occurrence was documented by the light and the electron microscope including observed phases' composition EDS analysis.

Five heat treatment modes based on the theoretical part of the thesis were designed to dissolve the sigma phase. The success of the heat treatment was evaluated from various aspects - microstructure changes (composition, grain size) and also hardness.

Keywords: SUPER 304H, X10CrNiCuNb18-9-3, sigma phase, heat treatment, USC cycles

Bibliografická citace

PILSOVÁ, Lucie. *Návrh a ověření tepelného zpracování pro odstranění zkřehnutí oceli SUPER 304H způsobeného precipitací sigma fáze*. Praha, 2019. Diplomová práce. ČVUT v Praze, Fakulta strojní. Vedoucí práce Jakub Horváth.

Poděkování

Ráda bych tímto poděkovala vedoucímu své diplomové práce, panu Ing. Jakubu Horváthovi, Ph.D., IWE, za skvělé vedení, trpělivost a věcné připomínky, které mi velice pomohly při zpracování této práce.

Obsah

1 Úvod	1
1.1 Motivace	1
1.2 Cíle práce	2
2 Teoretická část	3
2.1 Budoucnost uhelné energetiky	3
2.1.1 Nejnovější poznatky	3
2.1.2 USC bloky v ČR	5
2.2 Historický vývoj austenitických ocelí	5
2.3 Vliv prvků na vlastnosti austenitických ocelí	8
2.4 Charakteristika oceli SUPER 304H	9
2.5 Dodaný materiál	10
2.6 Sigma fáze	12
2.6.1 Obecné informace o sigma fázi	12
2.6.2 Vznik sigma fáze	13
2.6.3 Dopad precipitace sigma fáze na vlastnosti materiálu	15
2.6.4 Sigma fáze v austenitických ocelích	16
2.6.5 Způsoby minimalizace negativního vlivu sigma fáze	17
2.7 Rozpouštěcí žíhání	19
2.7.1 Rozpuštění sigma fáze	19
3 Metodická část	20
3.1 Příprava vzorků	20
3.2 Tepelné zpracování	21
3.3 Světelná mikroskopie	21
3.4 Stanovení velikosti zrna	22
3.5 Řádkovací elektronová mikroskopie	24

3.6	Měření tvrdosti	24
4	Praktická část	25
4.1	Tepelné zpracování	25
4.2	Světelná mikroskopie	26
4.2.1	Porovnání snímků	30
4.2.2	Velikost zrna	31
4.3	Elektronová mikroskopie	32
4.3.1	EM1 - dodaný exponovaný materiál	32
4.3.2	EM3 - TZ při 900 °C/60 min	35
4.3.3	EM6 - TZ při 1000 °C/7 min	37
4.3.4	EM4 - TZ při 1100 °C/7 min	39
4.4	Měření tvrdosti	42
5	Diskuze	43
5.1	Navržení tepelného zpracování	43
5.2	Ověření rozpuštění sigma fáze	45
6	Závěr	48
6.1	Dosažení cílů práce	48
6.2	Praktická doporučení	50
6.3	Budoucí práce	50

1 Úvod

Zásadním pilířem fungování moderní společnosti je energetický průmysl. Se vzrůstajícími nároky na množství elektrické energie musí držet krok i vývoj nových zařízení pro její generování. Na přelomu tisíciletí, díky nižším cenám zemního plynu, došlo ke změně směru trendu výstavby uhelných elektráren, které začaly nahrazovat nebo doplňovat plynová a paroplynová zařízení. Výkyvy v cenách ropy a zemního plynu, coby strategických surovin, opět rozšířily možnost rozvoje uhelných elektráren. Jaderné elektrárny stojí na prahu dalšího rozvoje, a stejně tak musí reagovat i uhelná energetika. [1].

1.1 Motivace

Na začátku 20. století operovala termodynamická zařízení s uhelnými kotli s teplotami páry 200 °C a takzvaným podkritickým tlakem vody. Kritickým bodem vody se rozumí tlak 22,1 MPa při teplotě 374,15 °C. Tehdy sytá voda přechází do podoby syté páry, přičemž nedochází ke vzniku dvoufázové mokré páry. Dodáním dalšího tepla vzniká přehřátá pára. Její vyšší teplota má pozitivní vliv na účinnost oběhu, a tím i na účinnost celého energetického zařízení. Proto je zvyšování teploty a tlaku páry klíčovým parametrem pro růst účinnosti uhelných elektráren [2].

Druhá světová válka byla impulzem pro vývoj nových materiálů, a tak bylo možné díky novým žárupevným materiálům vystavět energetická zařízení operující za podmínek tlaku 9 MPa a teploty 500 °C. Účinnosti takových zařízení dosahovaly hodnot 20 - 30 %. Ještě do roku 1980 se nepodařilo překročit kritický bod (tlaky 18 MPa a teplota do 580 °C) a ani účinnost 40 %.

Se stále se zlepšujícími užitnými parametry (jako je žárupevnost) ocelí a superslitin bylo možné dosáhnout tzv. nadkritických parametrů. Ty, včetně českých ekvivalentů označení, shrnuje Tabulka 1. V české odborné literatuře se nenachází

jednoznačný překlad pro USC oběhy, proto bude v této práci dále používáno anglické označování.

Tabulka 1: Rozdělení energetických zařízení dle parametrů na přehříváku páry [3]

EN	CZ	Teplota [°C]	Tlak [MPa]	Účinnost [%]
Subcritical	Podkritický	≤ 540	$< 22,1$	< 35
Supercritical (SC)	Nadkritický	540-580	22,1 - 25	35 - 40
Ultra-Supercritical (USC)	Superkritický, supernadkritický, ultrakritický	580-620	22 - 25	40 - 45
Advanced-USC (A-USC)	bez ekvivalentu	≥ 700	25 - 35	45 - 52

Společně s dosažením nadkritických parametrů se objevují problémy s precipitací křehkých částic, jako je například sigma fáze v oceli SUPER 304H. Je tedy nutné zároveň hledat řešení pro zmírnění nebo odstranění nežádoucího křehnutí vlivem přítomnosti sigma fáze. Návrhem a ověřením její eliminace se zabývá tato diplomová práce.

1.2 Cíle práce

Na základě poznatků o precipitaci sigma fáze si tato diplomová práce vytyčuje následující cíle:

- potvrzení přítomnosti sigma fáze v dodaných vzorcích oceli SUPER 304H,
- navržení tepelného zpracování pro rozpuštění sigma fáze,
- ověření odstranění sigma fáze,
- zhodnocení dopadu úspěšného tepelného zpracování na vlastnosti oceli SUPER 304H.

2 Teoretická část

2.1 Budoucnost uhelné energetiky

Životnost uhelných elektráren by v ideálním případě měla dosahovat 30-40 let. Tato doba závisí zejména na vlastnostech použitých materiálů a jejich schopnosti odolat náročným provozním podmínkám. Je nutné zajistit stabilitu a spolehlivost nejvíce exponovaných míst jako jsou ohříváky nebo přehříváky páry [4].

Současným trendem, a zároveň logickým požadavkem v celcích využívajících fosilních paliv, je snižování emisí a zvyšování efektivity (HELE - High Energy Low Emissions). Dnes uhelné elektrárny pracují v lehce nadkritickém režimu (typicky při tlacích 25 MPa a teplotách 560 °C) [5].

Dle mezinárodní agentury pro energetiku (IEA) by vývoj do roku 2020 měl směřovat k zavádění USC bloků a v roce 2030 k zavedení minimálně USC, ale spíše A-USC zařízení. K takovému cíli směřuje zejména Japonsko [6]. Evropa se naopak snaží obecně omezit spotřebu uhlí, avšak projekty výstavby USC bloků jsou aktivní například v Německu. v ČR je zatím jediným USC projektem dostavba elektrárny Ledvice.

2.1.1 Nejnovější poznatky

Problematika uhelných elektráren se také dotýká ekologických otázek. Zlepšení a zefektivnění způsobů spalování vede ke snížení spotřeby paliva a růstu účinnosti. Technologiemi vyhovujícími požadavkům na moderní energetické stroje jsou [7]:

- APC (Advanced Pulverized Combustion) - pokročilé práškové spalování: zejména SC a USC bloky,
- IGCC (Integrated gasification combined cycle) - integrovaný zplyňovací kombinovaný cyklus: uhlí je převedeno do plynného stavu a je využito i odpadní teplo (omezení z hlediska materiálu lopatek turbíny),

- PFBC (Pressure Fluidized Bed Combined Cycle) - kombinovaný cyklus s tlakovým fluidním ložem: fluidní spalování při zvýšeném tlaku a intenzivními přestupy tepla, kde ale teplotu spalin do budoucna zvyšovat nelze.

S vývojem technologií spalování však dochází ke zvyšování operačních teplot a tlaků v energetických tělesech. Narůstají nároky na dlouhodobou žáruvzdornost a žárupevnost použitých konstrukčních materiálů. Při provozu v APC režimu jsou materiály chemicky a tepelně namáhány. Mechanické vlastnosti postupně degradují. V konstrukci při styku se spalinami a horkou parou vzniká pnutí vlivem tlakových výkyvů a teplotních gradientů. Kombinace těchto faktorů může mít za následek únavové nebo creepové porušení [3].

Pro další zvyšování efektivity energetických celků je potřeba hledat nové materiály. Mezi kandidáty patří niklové superslitiny a oceli pro vysokoteplotní aplikace. Niklové slitiny mají vysokou odolnost proti tečení a korozi za tepla při provozních teplotách 650 °C. Niklové slitiny nicméně vykazují nižší tepelnou vodivost než oceli a také patří k nejdražším materiálům v konstrukci energetických zařízení. Proto se superslitin využívá jen omezeně v nejexponovanějších místech provozu (například v parním generátoru nebo turbíně) [3].

Austenitické oceli umožňují provoz za podmínek 700 °C (v reálném provozu spíše 600 °C) a používá se jich zejména na stavbu ohříváků a přehříváků páry [3]. Složení austenitických ocelí je neustále optimalizováno. Zde se výchozí diskem stalo užití soustavy Fe-Ni-Cr s doprovodnými legujícími prvky podporujícími zpevnění tuhým roztokem a precipitační zpevnění [8]. Tato problematika bude předmětem dalších kapitol.

Zlepšení vlastností je hledáno i u martenzitických ocelí zejména zpevněním Z-fází, legováním borem a optimalizací množství uhlíku a dusíku. Otázka zachování odolnosti vůči vysokoteplotní oxidaci při stejných creepových vlastnostech zůstává nezodpovězena [3].

Existovaly také snahy o zapojení feritických ocelí do konstrukce energetických celků, avšak v konkurenci s výše zmíněnými materiály byl jejich význam minimalizován. Navzdory tomu některé studie stále vidí možnou cestu ve vývoji plně feritických ocelí s obsahem chromu $> 15 \%$ [9].

2.1.2 USC bloky v ČR

Jediným zařízením v ČR pracujícím v USC režimu je elektrárna Ledvice. V provozu je blok č. 4, který prošel úpravou na PFBC, a blok č. 6 (též Nový zdroj) jehož parametry přehřáté páry jsou 27,2 MPa a 610 °C [10], a tím jako jediný pracuje v USC režimu.

V elektrárně Ledvice se zkoumaný materiál SUPER 304H nachází pouze v malé části přehříváku páry. Daleko vyšší zastoupení má SUPER 304H v elektrárnách Tušimice (teplota přehřáté páry 570 °C, její tlak 18 MPa [12]) a Prunéřov II (teplota přehřáté páry 535 °C, její tlak 13,6 MPa [11]). Ty, jak parametry napovídají, pracují v podkritickém režimu.

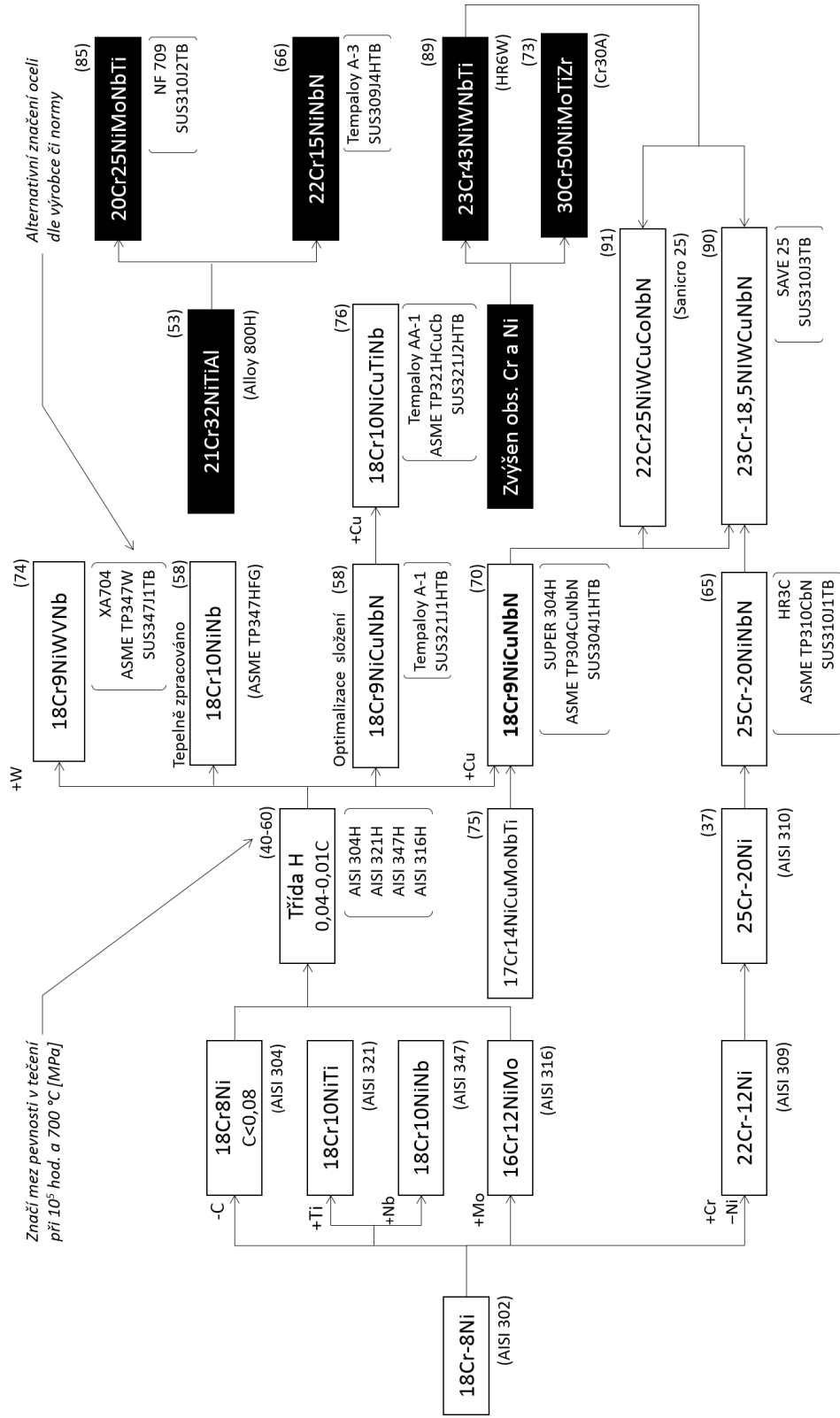
2.2 Historický vývoj austenitických ocelí

Počátky vývoje austenitických ocelí jsou datovány mezi lety 1893 a 1894, kdy v německém průmyslovém závodu rodiny Krupp vznikly slitiny 25%Ni-Fe a 25%Ni-(5-8%)Cr-Fe. Široký záběr výzkumného střediska dokládá například vznik slitin pro termočlánky nebo formy pro sklářský průmysl. V roce 1912 byla vyrobena korozivzdorná slitina 20%Cr-5%. Na tu navázaly v roce 1922 oceli V1A a V2A (V - Versuchstahl, Experimentální ocel, 2 - pořadové číslo, A - austenit), jejich struktura byla v pozdějších 20. letech vylepšena a dala vzniknout konvenční 18%Cr-8%Ni oceli, která dobře sloužila jako potrubní rozvody v konstrukcích lodí, ale i pro práci v prostředí kyselin [13].

Ve 30. letech 20. století prodělaly oceli další vývoj. Zejména z důvodů předchozí

neznalosti korozních mechanismů docházelo k interkrystalické korozi ve svarových spojích průmyslových konstrukcí. Ke stabilizaci ocelí přišpělo zapojení dalších prvků jako jsou například Ti, V, Nb a Ta. Obsah C byl snižován až na 0,07 %. Po překonání obtíží s korozi bylo na místě dále řešit odolnost vůči extrémním atmosférám kyselin a chloridů (přidání Mo, Cu). S každou další modifikací přicházel také nový název, a to zejména v závislosti na výrobci a místních normách (Krupp - Německo, Amco Steel - USA) [13].

Po druhé světové válce se rozvoj austenitických ocelí nezastavil, naopak na něj byly kladeny stále větší požadavky při stavbách modernějších fosilních elektráren. Se zapojením nových technologií tavby mohlo být složení ocelí lépe sledováno a regulováno. V 70. letech přišel další vývojový impulz ve formě zařazení termomechanického zpracování do výroby oceli. Na konci 80. let pak byly vyvinuty dodnes používané oceli jako SUPER 304H, HR3C a TP347H (případně jemnozrnná varianta TP347HFG - fine grain) [4]. Vývoj austenitických ocelí z hlediska složení sleduje Obrázek 1.



Obrázek 1: Vývoj austenitických ocelí pro vysokoteplotní aplikace [13]

Vývoj austenitických ocelí pro použití za zvýšených teplot dal vzniknout prakticky čtyřem skupinám dle hlavních legujících prvků [4]:

- 18%Cr-8%Ni
- 15%Cr-15%Ni (příp. 15%Cr-10%Ni)
- 25%Cr-20%Ni
- 21%Cr-32%Ni

V této práci zkoumaná ocel SUPER 304H je řazena do první skupiny vycházející ze slitiny typu 18%Cr-8%Ni. V 90. letech 20. století byly dále experimentálně vyvinuty další slitiny jako je Sanicro 25 a SAVE25, ve kterých je také využito pro stabilizaci austenitu 0,2 % N. Takové materiály mohou odolat teplotám až 650 °C a vykazují dobré creepové vlastnosti. Složení výše zmíněných ocelí ukazuje Tabulka 2.

Tabulka 2: Chemické složení vybraných ocelí (hmotnostní %) [4]

Ocel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Fe	W	Nb	Cu	N	Ostatní
Super304H	0,1	0,2	0,8	9,0	18,0	Zb.	-	0,4	3,0	0,2	0,003B
HR3C	0,06	0,4	1,2	20,0	25,0	Zb.	-	0,45	-	0,2	
TP347H	0,08	0,6	1,6	10,0	18,0	Zb.	-	0,8	-	-	
SAVE25	0,1	0,1	1,0	18,0	23,0	Zb.	1,5	0,45	3,0	0,2	
Sanicro25	0,08	0,2	0,5	25,0	22,0	Zb.	3,0	0,3	3,0	0,2	

2.3 Vliv prvků na vlastnosti austenitických ocelí

Ve 20. letech 20. století byl optimalizován obsah Cr a Ni tak, aby nedocházelo k interkrystalické korozi, zejména v tepelně ovlivněné zóně svařovaných spojů [13].

Ti a Nb přispívají k precipitačnímu vytvrzení a také udržení rovnoměrnosti rozprostření Cr v matici přednostním vázáním na C [14].

Obsah C se zpravidla udržuje na maximální hodnotě 0,07 %. Přidáním Mo dochází k vytvrzení tuhým roztokem a také se zvyšuje odolnost oceli v prostředí kyselin a chloridu amonného. Cu zlepšuje odolnost vůči kyselině sírové a creepové vlastnosti (při stárnutí za zvýšené teploty tvoří zpevňující nanoprecipitáty), její obsah by však neměl přesáhnout 3 % [4].

Pro zachování austenitické struktury je ideální obsah Ni kolem 20 %. S rostoucím obsahem Ni ale také roste cena oceli. Po snížení obsahu Ni s ohledem na zachování pevnostních i creepových vlastností lze přidávat 0,2 % N, který ve vhodné kombinaci s Nb také tvoří precipitačně vytvrzující fázi [13].

2.4 Charakteristika oceli SUPER 304H

Jak již bylo zmíněno, ocel SUPER 304H (také označována jako X10CrNiCuNb 18-9-3) patří do systému 18%Cr-8%Ni austenitických korozivzdorných ocelí. Jejich vývoj byl zaměřen původně na korozivzdornost a stálost v extrémních chemických prostředích, jejich creepová odolnost byla poté zlepšena optimalizací obsahu C. Ještě k vyšší odolnosti vůči tečení bylo dosaženo dolegováním prvky jako jsou N, B, Al a Cu. Oproti vývojově starší oceli TP374H má vyšší mez pevnosti za tepla až o 20 % a také lépe odolává oxidaci za vysokých teplot [13].

Mikrostrukturu SUPER 304H tvoří austenitická zrna s patrnými dvojčaty a malým množstvím seskupených precipitátů. Přítomnost Nb způsobuje zejména tvorbu rozptýlených karbidů a nitridů. Po tepelném zpracování se primární karbidy a nitridy rovnoměrně rozptýlí v matici [15].

Využití nachází ocel SUPER 304H zejména v konstrukci ohříváků a přehříváků páry uhelných elektráren, kde je kladen důraz nejen na zvýšenou creepovou odolnost, ale také na odolnost trubek proti oxidaci za vysoké teploty [16].

Katalog Nippon Steel & Sumitomo Metals [17] uvádí přednosti oceli SUPER 304H:

1. Má nejvyšší pevnost mezi skupinou 18%Cr-8%Ni austenitických ocelí, to mimo jiné zajišťuje fáze bohatá na Cu.
2. Jemnozrnná struktura je zajištěna termomechanickým zpracováním, což vede k vyšší odolnosti proti oxidaci v prostředí páry než vykazuje konvenční ocel TP347H.
3. Ve srovnání s ocelí TP347H je lépe svařitelná kvůli nižšímu obsahu Nb. Zároveň není povinné následné tepelné zpracování po svařování (PWHT - Post-weld heat treatment).
4. Ocel vykazuje vynikající stabilitu fází ověřenou dlouhodobými creepovými zkouškami i samotným provozem¹.

2.5 Dodaný materiál

Materiál pro potřeby této diplomové práce byl dodán společností Sumitomo Metal Industries, Ltd. dne 7.1.2012 spolu s chemickou analýzou tavby (Tabulka 3) a následnými výsledky zkoušek mechanických vlastností (Tabulka 4 a 5). V čísle objednávky 89511P7073 se nacházelo 17 kusů bezešvých trubek dokončovaných za studena o průměru 38,0 mm, tloušťce stěny 6,3 mm v délkách 4500 - 5500 mm [17].

¹Zde je nutné podotknout, že takto bezproblémový dlouhodobý provoz za zvýšených teplot není. Předmětem této diplomové práce je právě výzkum a řešení odstranění vzniklé degradace struktury oceli SUPER 304H. Na problémy odkazují citované články, například [4], [15], [16], [21].

Před dodáním byl materiál podroben rozpouštěcímu žíhání s výdrží 2 min na teplotě 1150 °C a následně ochlazen ve vodě.

Tabulka 3: Chemická analýza tavby SUPER 304H (hmotnostní %) [18]

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	Cu	N	B	Al
min	0,07	-	-	-	-	7,5	17,0	0,30	2,50	0,05	0,001	0,003
max	0,13	0,30	0,100	0,040	0,010	10,5	19,0	0,60	3,50	0,12	0,010	0,030
tavba												
F129048	0,08	0,21	0,082	0,033	0	8,9	18,4	4,9	3,00	0,11	0,004	0,008

Dále byla u výrobce provedena zkouška tahem za pokojové teploty (Tabulka 4). Zkušební těleso ve formě krátké tyče (součinitel proporcionality $k = 5,65$) byl namáhán v podélném směru. Je nutné podotknout, že došlo k zatěžování trubek nikoliv normalizovaných těles. Výhodnoceny byly dvě hodnoty smluvní meze kluzu, s kritérii 0,2 % a 1,0 % plastické deformace. Rozměry zkušební tělesa č. 1 byly tloušťka $t = 6,25$ mm a vnější průměr $d = 37,98$ mm, zkušební těleso č. 2 mělo rozměr $t = 5,24$ mm a $d = 37,98$ mm.

Tabulka 4: Výsledky tahové zkoušky za pokojové teploty [18]

		$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_{p1,0}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]
Specifikace	min	235	270	590	35
	max	-	-	850	-
Tavba F129048	vz. 1	350	400	640	48
	vz. 2	358	370	640	47

Tabulka 5 shrnuje výsledky tahové zkoušky za teploty 600 °C.

Tabulka 5: Výsledky tahové zkoušky při 600 °C[18]

		$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_{p1,0}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]
Specifikace	min	140	165	405	-
Tavba F129048	vz. 1	204	244	459	39

Číslo velikosti austenitického zrna dle EURONORM 103:1971 bylo stanoveno na 9,0 (minimální hodnota 7,0). Provedeny byly také nedestruktivní zkoušky dle ČSN EN 10246-2 vířivými proudy a ČSN EN 10246-7 zjišťující podélné necelistvosti ultrazvukem. Všechny zkoušky vyhověly požadavkům.

2.6 Sigma fáze

Sigma je intermetalikum s tetragonální mřížkou vyznačující se svou tvrdostí a křehkostí a její vznik může být ve slitinách zapříčiněn různými vlivy, v austenitických ocelích lokálním zvýšením koncentrace Cr, po hranicích zrn nebo vyšším obsahem feritu delta ve struktuře. Sigma fáze vzniká za teplot 500 - 800 °C [19].

2.6.1 Obecné informace o sigma fázi

Sigma fáze je v technických slitinách většinou nežádoucí. Za určitých podmínek lze sigma fázi využít jako vytvrzující, například v ternárních soustavách Cr-W-Fe nebo Cr-Mo-Fe. Stabilitu sigma fáze ovlivňuje její chemické složení a přítomnost nečistot. Na vznik sigma fáze působí nejvíce Mo, Si, méně pak Mn a Co. Tvorbě sigma fáze brání nejvíce N a poté C. Rychlost růstu nebo rozpadu sigma fáze je ovlivněna režimem tepelného zpracování a také předcházející plastickou deformací [20].

Často nastanou vhodné podmínky pro vznik sigma fáze až po precipitaci ostatních složek, například boridů a karbidů. Při vzniku a růstu sigma fáze se atomy příliš nepřeskupují, a tak je pro vznik sigma fáze výhodné, když jsou si mřížky alespoň v některých rovinách podobné [20].

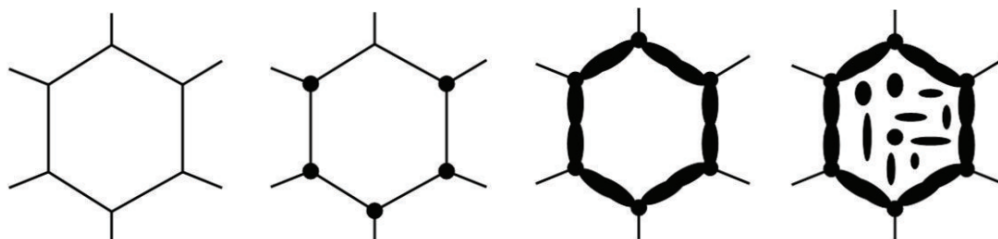
Podobnost mřížek můžeme sledovat pomocí mřížkového parametru a (a v případě tetragonální mřížky sigma fáze ještě druhého rozměru c). Podle [21] mohou rozměry u slitin Fe-Cr nabývat hodnot $a = 8,799 \text{ \AA}^2$ a $c = 4,544 \text{ \AA}$ až do $a = 9,21 \text{ \AA}$ a $c = 4,78 \text{ \AA}$ u oceli 316L.

V Tabulce 6 je uvedeno chemické složení sigma fáze v různých materiálech.

2.6.2 Vznik sigma fáze

Pro pochopení způsobu růstu sigma fáze je třeba uvést možnosti, kde může začít nukleace. Dle [21] rozlišujeme v korozivzdorných ocelích kritická místa vzniku, a to na hranicích zrn, trojném styku zrna a celulárně (nebo v rozích) v delta feritu (diskontinuální precipitace).

Růst sigma fáze v závislosti na čase ukazuje Obrázek 2.



Obrázek 2: Růst sigma fáze od počátečního stavu až po zapojení všech mechanismů [21]

²Jednotka \AA (Ångström) odpovídá $0,1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Tabulka 6: Složení sigma fáze pro různé oceli [hm. %]

materiál (EN označení)	zdroj	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si
17Cr-11Ni-2Mo-0,5Ti (X6CrNiMoTi17-12-2)	[21]	-	30	4,3	-	9	0,8
Type 316 (X5CrNiMo17-12-2)	[21]	55	29	5	-	11	-
25Cr-25Ni (-)	[21]	40	46	9,4	-	-	3
Type 316L (X2CrNiMo17-12-2)	[22]	58	25	9	1,5	4,3	0,5
DIN 1.4575 (X1CrNiMoNb28-4-2)	[22]	56	33,6	3,6	-	5,1	0,6
DIN 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3)	[22]	63,8	25,2	7,2	2,1	4,5	0,6
SDSS 2507 (X2CrNiMoN25-7-4)	[23]	53,2	30,2	6	-	10,5	-
Type 316H (-)	[24]	53,9	23,8	5,6	-	16,7	-
S32205 (X2CrNiMoN22-5-3)	[25]	57,5	28,1	3,1	1,8	6,2	-
UHB 904L (X1NiCrMoCu25-20-5)	[26]	37,2	29,7	11,1	1,7	19,9	-

Precipitace na hranicích zrn

V korozivzdorných ocelích s větším množstvím feritu (feritické, duplexní) může sigma fáze přednostně precipitovat na rozhraní ferit/austenit. Dochází tak k nežá-

doucím ochuzování matrice o Cr. Růst sigma fáze silně ovlivňuje energie daného fázového rozhraní a také jeho koherence. Čím déle byl materiál teplotně exponován, tím stačí menší úhel odchýlení pro vznik sigma fáze. [21].

Precipitace na trojném styku zrn

Vhodným místem pro precipitaci sigma fáze je místo styku tří sousedních zrn. Nejčastěji se tak děje na hranicích zrn delta feritu. Tento jev je značně podpořen dlouhodobým stárnutím v okolí teplot 600 °C po dobu 10 000 hod. Uvedený typ sigma fáze vzniká také kolem vměstků nebo na nekoherentní hranici dvojčat [21].

Rohová precipitace

V tomto případě precipituje sigma fáze v rozích částic delta feritu. Je to oblast bohatá na Cr, který je využit ke vzniku sigma fáze, a tím je o něj okolí ochuzeno [21].

Celulární (diskontinuální) precipitace

Sigma fáze precipituje spolu se sekundárním austenitem ve formě lamel v částicích delta feritu. Tato reakce $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ se nazývá eutektoidní rozklad (dekompozice). Jejím následkem je ochuzení okolí o Cr, Mo, případně Si [21].

2.6.3 Dopad precipitace sigma fáze na vlastnosti materiálu

Pominou-li se speciální případy, kdy je sigma fáze využito jako vytvrzující složky, lze pozorovat její negativní vliv ve třech oblastech.

Lokální křehnutí

Sigma fázi lze nalézt v materiálech vystavených teplotám nad 600 °C. K tomu může docházet právě provozem v USC elektrárnách, nebo také v lokálních ob-

lastech při svařování. Proto je nutné při svařování dodržovat předepsané hodnoty příkonu a rychlosti ochlazování svarového spoje. S poklesem houževnatosti dochází i k poklesu tažnosti. Nejnáchylnější k růstu sigma fáze jsou austeniticko-feritické oceli. U austenitických ocelí má sigma fáze daleko menší význam, avšak její růst je podpořen zvyšujícím se podílem Cr [21].

Zvýšená náchylnost k trhlinám za tepla

Vlivem transformace delta feritu na sigma fázi dochází ke vzniku trhlín za tepla. Děje se tak vlivem nízké tažnosti sigma fáze. Rozhraní austenit/sigma fáze je pak nejsnazší cestou pro šíření trhliny [27].

Snížení korozivzdornosti

Precipitace sigma fáze zvyšuje náchylnost oceli k mezikrystalové a štěrbinové korozi a také pittingu. Vznik sigma fáze na rozhraní austenit/ferit způsobuje lokální ochuzení o Cr a tím snížení korozivzdornosti. Je tak vytvořeno prostředí pro vznik základního galvanického článku, kdy dle potenciálové řady přednostně koroduje austenit [21].

Na snížení korozní odolnosti má vliv i tvar vzniklé sigma fáze. Snáze budou vznikat trhliny na rozhraní nestabilní síťovité struktury [28].

2.6.4 Sigma fáze v austenitických ocelích

Poznatky z podkapitoly 2.6.3 o vzniku sigma fáze a jejím vlivu na vlastnosti materiálu jsou platné zejména u feritických nebo duplexních ocelí. Neznamená to však, že v austenitických ocelích sigma fáze vznikat nemůže. Ve struktuře se nenacházejí oblasti bohaté na chrom (jako je tomu v rozích částic delta feritu), ale příhodnými místy pro vznik sigma fáze jsou zde hranice zrn (tedy oblasti s vysokým množstvím

mřížkových poruch). V austenitických ocelích je díky tomu precipitace sigma fáze možná, avšak pomalejší.

2.6.5 Způsoby minimalizace negativního vlivu sigma fáze

Sigma fáze může být buď částečně odstraněna tepelným zpracováním, zařazením vhodného tvářecího procesu, nebo lze předcházet jejímu vzniku samotným chemickým složením výchozího materiálu.

Odstranění rozpouštěcím žiháním

Rozpuštění sigma fáze u korozivzdorných ocelí může být dosaženo ohřevem na teplotu v okolí 1050 °C. Dojde tak k difuzi a následnému rozkladu sigma fáze v austenitické matici [21].

Sigma fáze přednostně vzniká v místech s vyšší energií, tedy po hranicích zrn příp. na fázových rozhraních. Sigma fázi lze nalézt na rozhraních ferit/austenit, jejímu růstu napomáhá přítomnost feritotovroných prvků a jemnozrnnost struktury. Tyto vlastnosti sigma fáze je nutné mít na paměti při návrhu tepelného zpracování. Hrubozrnější struktura feritu (delta) vede ke snížení počtu potenciálně škodlivých oblastí vhodných k nukleaci sigma fáze. Naopak větší množství feritu (delta) může poté nahrávat vzniku sigma fáze při následných procesech stárnutí [29].

Odstranění následným válcováním

Již v 80. letech 20. století bylo zjištěno že sigma fáze je ve své dendritické morfologii velmi nestabilní. Na koncích dendritu dochází vlivem stárnutí (přibližně za teploty 600 °C) k oddělování drobných sférických částí sigma fáze. Hnací silou celého procesu sferoidizace dendritů je rozdíl povrchových energií právě mezi stabilní a nestabilní morfologií sigma fáze. Zkřehnutí materiálu je pak znatelně nižší než za přítomnosti dendritické sigma fáze.

V případě oceli SUPER 304H nevzniká díky její plně austenitické struktuře sigma fáze dendriticky, ale dochází k nukleaci na hranicích zrn. Při následném růstu je sigma fáze rovnou sferoidní.

Rovnoměrné struktury stabilní sigma fáze lze dosáhnout stárnutím po dobu 5000 hod [30]. Je zřejmé, že kinetika tohoto procesu je nízká. Nabízí se tak možnost zařazení plastické deformace, která dodá potřebnou energii k urychlení stabilizace sigma fáze [21]. U oceli SUPER 304H plastická deformace urychlila precipitaci sigma fáze. Jedná se sice o menší částice, mají však vyšší kinetiku růstu a větší počet aktivačních míst.

Zamezení vzniku vhodným chemickým složením

Legování N snižuje obsah feritu delta při tepelném zpracování (zde stárnutím) a zabraňuje tak transformaci feritu delta na fázi sigma.

Cu může efektivně bránit pohybu rozhraní ferit/austenit a tím i ztěžovat formování sigma fáze. Při vhodném rozptýlení částic Cu tak může být vznik sigma fáze efektivně potlačen [21].

U skupiny austenitických ocelí, do které patří i SUPER 304H, je tento postup nepoužitelný. Vznik nitridů je podmíněn vyšší teplotou, a tak existuje riziko, že by N nebyl vázán na hranicích zrn a docházelo by k nežádoucí řádkovitosti. Se zvýšením obsahu C klesá žárupevnost, která je v případě SUPER 304H klíčová.

2.7 Rozpouštěcí žíhání

Rozpouštěcí žíhání patří do skupiny tepelného zpracování tzv. překrystalizačního charakteru (teplota nad čarou A_{c1}). Při tomto TZ dochází k rozpouštění karbidů, nitridů a dalších minoritních fází v austenitu. Svůj význam má rozpouštěcí žíhání právě u austenitických korozivzdorných a žárupevných ocelí. Legury přejdou do austenitu, což vede k homogenizaci struktury a přípravě na následné precipitační zpevnění (nebo naopak jeho potlačení) během ochlazování [31].

Teplota rozpouštěcího žíhání závisí na obsahu prvků tvořící precipitáty. Doba výdrže na příslušné teplotě závisí na koncentraci prvků účastnících se precipitace v matici, precipitátu a ve vznikajícím fázovém rozhraní. Nelze také opomenout rozpustnost daných prvků a jejich difuzivitu [31].

2.7.1 Rozpuštění sigma fáze

Intermetalická sigma fáze vzniká při dlouhodobé expozici za teplot 650 - 780 °C. V [32] je uvedeno, že doba potřebná k růstu této fáze se pohybuje v řádech stovek až tisíců hod. V [33] je však pozorován vznik sigma fáze na rozhraní ferit/austenit i po 2 hod. Tyto rozdíly jsou odvislé od různého fázového složení zkoumaných materiálů.

Stejně jako karbidy, nitridy, karbonitridy a další fáze lze i fázi sigma efektivně rozpustit žíháním za teplot 1040 - 1100 (dle [32] i 1205) °C. Následné ochlazení je provedeno zpravidla do vody.

Přítomnost sigma fáze je často pozorována ve svarových spojích. V takových případech je kladen důraz na rychlost ochlazování v rizikovém intervalu pomocí kritéria $t_{5/8}$ tak, aby nebyl dostatek času k vzniku křehkých fází. Dodané bezešvé trubky oceli SUPER 304H byly tvářeny za tepla. Při průběhu válcovací tratí a na dokovací teplotě se pohybují v rizikovém intervalu (na rozdíl u kontrolovaných dob u svařování) i několik desítek minut. Na tento fakt spolu s přihlédnutím k chemickému složení materiálu je při návržení doby ochlazování nutné brát zřetel.

3 Metodická část

3.1 Příprava vzorků

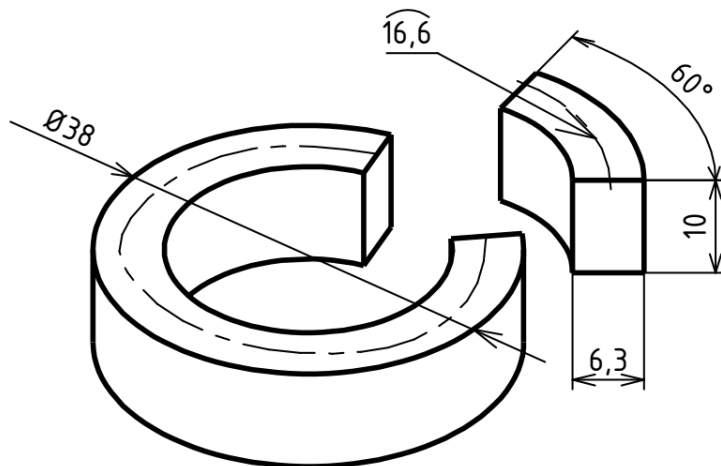
Dodané vzorky byly rozřezány po 60° na kruhové výseče o výšce 10 mm na metalografické pile MSX 255 kotoučem Struers 50A25. Následně byly vzorky podrobeny tepelnému zpracování (s výjimkou porovnávací sady základního materiálu ZM1 a laboratorně exponovaného EM1). Rozřezané díly byly termicky zalisovány lisem LECO PR - 4X do fenolové hmoty (bakelitu) za teploty 180 °C a tlaku 18 000 kPa po dobu 15 minut.

Zalisované vzorky byly označeny (základní materiál ZM, exponovaný materiál EM) a následně broušeny na brusce/leštičce Leco GPX 300. Byly použity brusné papíry zrnitosti P60, P240, P400, P800, P1000, P1200, P2500. Vybroušený povrch byl následně leštěn na plátně 3 μ m diamantovou suspenzí za použití příslušného alkoholového smáčedla od výrobce ATM. Na závěr byly vzorky leštěny (v případě austenitické oceli dochází i k nepatrnému naleptání) na plátně s 0,05 μ m suspenzí Al₂O₃ a vodním smáčedlem.

Nejprve byly leptány vzorky ZM1 a EM1, které sloužily ke srovnání struktur po tepelném zpracování. Exponovaný materiál EM1 byl úspěšně leptán leptadlem o složení: kyselina chlorovodíková (HCl), kyselina dusičná HNO₃ a kyselina octová v poměru 3:1:2 s přidáním kapky glycerinu (doporučení dle [34]). Tento roztok však neúčinkoval při leptání základního materiálu a neosvědčil se ani při leptání dalších vzorků. Všechny další vzorky byly tedy leptány leptadlem skládajícím se z 15 ml HCl, 10 ml glycerinu a 5 ml HNO₃. Leptání však stále probíhalo velmi pomalu, proto byly vzorky ještě před leptáním temperovány horkým vzduchem o teplotě 150 °C. Vzorky byly postupně leptány po dobu tří až čtyř minut v závislosti na průběžně kontrolovaném stavu naleptání na světelném mikroskopu.

3.2 Tepelné zpracování

Pro orientační stanovení doby ohřevu byl použit výpočet dle Dobrochotova [35] pro komorový ohřev. Výpočet je platný pro teploty ohřevu mezi 900 až 1100 °C. Jako charakteristický rozměr vzorku byla vybrána délka výseče na středním průměru $t_p = 16,6$ mm. Rozměry vzorku ukazuje Obrázek 3.



Obrázek 3: Rozměry vzorku pro tepelné zpracování

Tepelné zpracování bylo provedeno v peci LECO VMK 1400. Vzorek byl umístěn na keramickou podložku do středu pece. Zde byla navíc teplota kontrolována digitálním teploměrem Omega HH82A s termočlánkem typu K. Vzorek byl poté vyjmut a zchlazen ve vodě o teplotě 21 °C.

3.3 Světelná mikroskopie

Naleptané vzorky byly zkoumány na světelném mikroskopu Neophot 32 s přenosem obrazu do PC v programu NIS Elements. Z každého vzorku byly pořízeny snímky ve zvětšeních 12,5x8, 25x8 a 50x8. U největšího zvětšení bylo dle potřeby použito snímání obrazu v hladině Z pro dosažení optimální ostrosti celého snímku.

3.4 Stanovení velikosti zrna

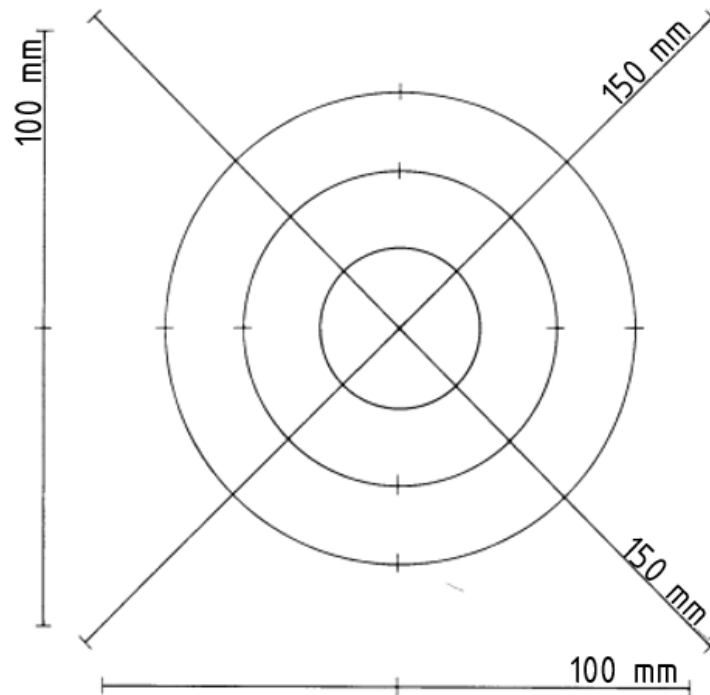
Velikost zrna má vliv na fyzikální a mechanické vlastnosti a je nutné zjistit případné změny. Velikost zrna byla zjišťována podle normy ASTM E112 (ekvivalentní norma je i ČSN EN ISO 643). Zkoumání musí být podroben vyleštěný, leptaný vzorek. Při vyhodnocování se dvojčatová struktura za hranici nepočítá. Pro vyhodnocení jsou potřebné tyto veličiny:

- **Velikost zrna G** - vychází ze vztahu pro střední počet zrn m (Rovnice 1) na ploše 1 mm^2 a nabývá kladné, záporné, nebo nulové hodnoty.

$$m = 8 \cdot 2^G \quad (1)$$

- **Počet zrn N** - počet zrn, které protíná zkušební čára (kružnice, přímka). Počátek přímky v zrně je zpravidla v jeho středu a toto zrno počítáme jako polovinu.
- **Počet průsečíků P** - počet průsečíků zkušební čáry (kružnice, přímky) s hranicemi zrn.

Velikost zrna je možné stanovit více způsoby, například srovnáváním s etalony, průsečíkovou nebo planimetrickou metodou. Pro potřeby diplomové práce byla zvolena právě průsečíková metoda. Byly použity testovací čáry (Obrázek 4), jejichž celková délka splňuje předepsaný celkový součet 500 mm. Měřenou hodnotou byl počet průsečíků P s hranicemi zrn.



Obrázek 4: Rozmístění testovacích úseček případně kružnic dle [36]

Nejprve byl stanoven celkový počet průsečíků P a následně ekvivalentní hodnota počtu průsečíků \overline{P}_L na 1 mm dle vzorce:

$$\overline{P}_L = \frac{P}{L/M} \quad (2)$$

kde L [mm] je celková délka zkušebních čar a M reprezentuje zvětšení. Veličinou, jejíž prostřednictvím je z Tabulky č. 4 v [36], je střední délka úseku zrna \bar{l} [mm] a je dána jako:

$$\bar{l} = \frac{1}{\overline{P}_L} \quad (3)$$

3.5 Řádkovací elektronová mikroskopie

Pro potvrzení přítomnosti či rozpuštění sigma fáze v mikrostruktuře byly vzorky podrobeny analýzám na řádkovacím elektronovém mikroskopu JSM 7600F s EDS a programem Oxford Inca. Snímky byly pořízeny ze vzorků EM1 (dodaný stav - 20 000 h při 675 °C), EM3 (900 °C/ 60 min), EM4 (1100 °C/ 7 min) a EM6 (1000 °C/ 7 min) při zvětšení 1500x a 3000x. Při zvětšení 3000x byla provedena ve vybraných místech analýza EDS (zejména v oblasti sigma fáze, matrice a karbidů).

3.6 Měření tvrdosti

Pro měření tvrdosti bylo použito vnikací těleso (indentor) pro Vickersovu zkoušku.

Zkouška dle Vickerse je prováděna diamantovým hrotem ve tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu vtlačováním silou F [N] do povrchu vzorku. Po odlehčení se odečítají hodnoty úhlopříček d_1 a d_2 , z nichž je stanoven aritmetický průměr d [mm]. Je nutné dodržovat také pravidlo minimální tloušťky vzorku ($t_{min} = 1,5 \cdot d$), vzdálenosti vtisků mezi sebou ($3 \cdot d$) a od okrajů ($2,5 \cdot d$) [37].

Tvrdot dle Vickerse je pak dána vztahem:

$$HV = 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad (4)$$

4 Praktická část

V praktické části diplomové práce jsou uvedeny a zpracovány výsledky pozorování a měření vytvořených vzorků. Dochází tak k ověření provedeného tepelného zpracování, jeho vlivu na odstranění sigma fáze a vlastnosti oceli SUPER 304H.

4.1 Tepelné zpracování

Výchozím vzorcem pro výpočet doby ohřevu τ [hod] byl vztah dle Dobrochotova [35]

$$\tau = k_M \cdot \kappa \cdot t_p \cdot \sqrt{t_p} \quad (5)$$

kde charakteristický rozměr polotovaru je roven $t_p = 16,6 \cdot 10^{-3}$ m, součinitel rozmístění v peci $\kappa = 1,25$ (pro osamocený vzorek na keramické podložce), materiálový součinitel pro vysokolegované oceli $k_M = 20$.

$$\tau = 20 \cdot 1,25 \cdot 16,6 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{16,6 \cdot 10^{-3}} = 191 \text{ s}$$

Pro dobu výdrže byl použit orientační vztah [35]

$$\tau_v = \tau \cdot 1,25 \quad (6)$$

Po dosazení:

$$\tau_v = 191 \cdot 1,25 = 239 \text{ s}$$

Doba ohřevu byla stanovena na 3 min a doba výdrže přibližně 4 minuty. Tato doba se jevila velmi krátká, proto pro porovnání byla zvolena i delší doba pobytu vzorku v peci, a to 60 min. Jako cílové byly nejprve zvoleny teploty 900 a 1100 °C, které odpovídají okrajům intervalu rozpuštění sigma fáze. Šestá série vzorků byla poté ohřívána na 1000 °C. Navržené teplotní režimy shrnuje následující Tabulka 7.

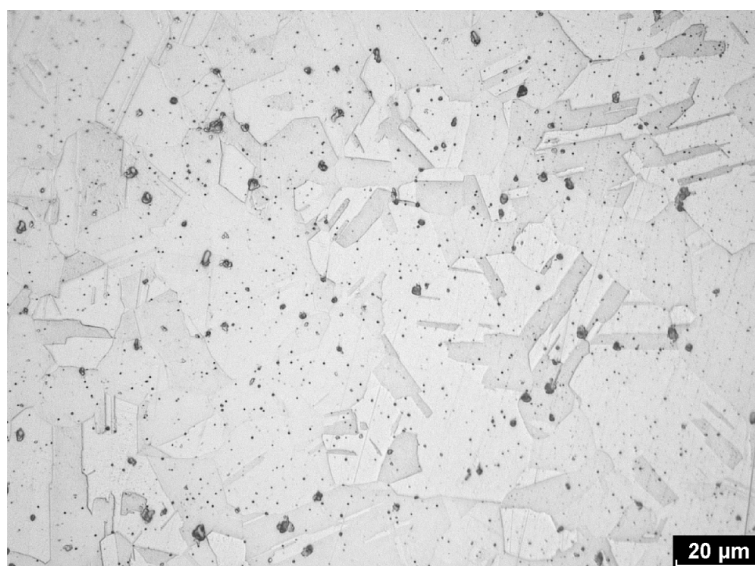
Tabulka 7: Parametry tepelného zpracování jednotlivých vzorků

vzorek	T[°C]	doba ohřevu τ [min]
ZM1	dodaný stav	
EM1	exponovaný 2x10 ⁴ hod, 675 °C	
ZM2	900	7
EM2	900	7
ZM3	900	60
EM3	900	60
ZM4	1100	7
EM4	1100	7
ZM5	1100	60
EM5	1100	60
ZM6	1000	7
EM6	1000	7

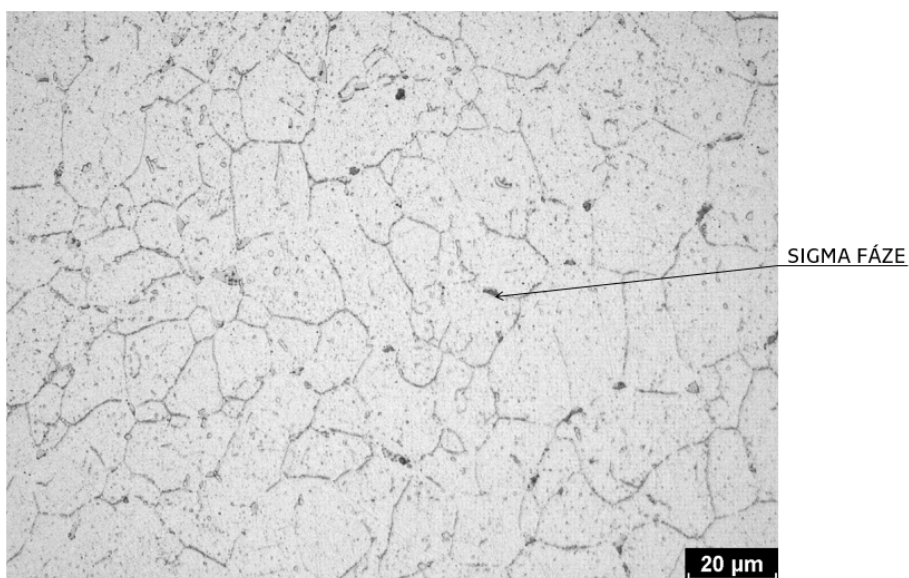
4.2 Světelná mikroskopie

Ve struktuře základního materiálu v dodaném stavu ZM1 lze pozorovat austenitická zrna s výskytem dvojčat a jasně viditelných částic (pravděpodobně karbidů Nb) s charakteristickou nazlátlou barvou (Obrázek 5).

V exponovaném materiálu EM1 se objevuje nežádoucí sigma fáze po hranicích zrn Obrázek 6.



Obrázek 5: Základní materiál ZM1 bez teplotní expozice a tepelného zpracování



Obrázek 6: Sigma fáze po hranicích zrn v dodaném exponovaném materiálu

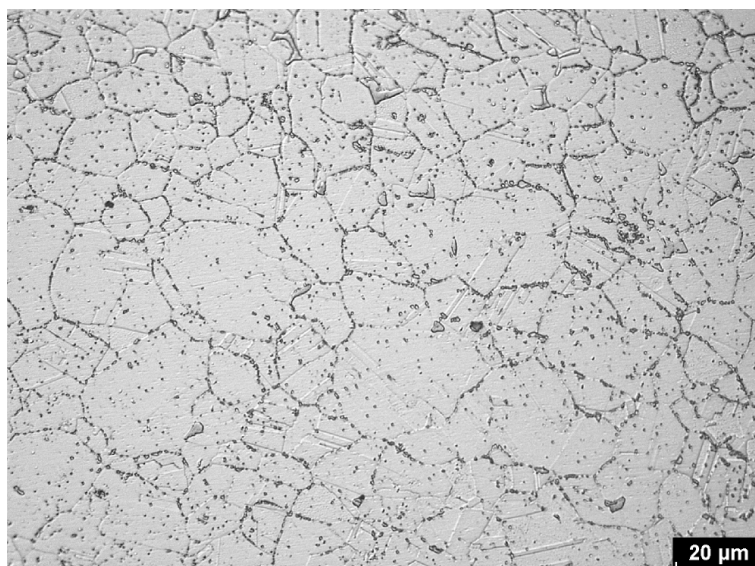
Vzhledem k obtížnému a pomalému procesu leptání, bylo nutné najít vhodnou rovnováhu mezi naleptáním hranic zrn a nežádoucím vznikem vyleptaných důlků. Většina drobných kruhových útvarů rozmístěných náhodně ve středech zrn jsou

tedy artefakty po leptání. Vměstky nebo karbidy jsou rozlišitelné podle nepravidelného tvaru, umístění na hranicích zrn nebo také barvy na originálním snímku. S jistotou lze pak strukturu identifikovat podle analýzy EDS na elektronovém skenovacím mikroskopu.

Úspěšnost tepelného zpracování byla hodnocena zejména ze dvou hledisek - míry rozpuštění sigma fáze a změny velikosti zrna.

Odstranění sigma fáze

Po tepelném zpracování za teploty 900 °C je na vzorcích EM stále pozorovatelný výskyt sigma fáze. Tato nižší teplota z použitých teplot tepelného zpracování nebyla dostatečná pro rozpuštění sigma fáze. Naopak bylo v některých oblastech podpořeno rozšíření sigma fáze dále po hranicích zrn. Tento jev zachycují Obrázky 7 a 8.



Obrázek 7: EM2 po tepelném zpracování 900 °C/7 min



Obrázek 8: EM3 po tepelném zpracování 900 °C/60 min

U teploty 1100 °C je možné na Obrázku 9 pozorovat obnovení austenitické struktury s rovnoměrně rozptýlenými částicemi (pravděpodobně na bázi Nb), a to jak u doby ohřevu 60, tak i 7 minut.



Obrázek 9: EM4 po tepelném zpracování 1100 °C/7 min

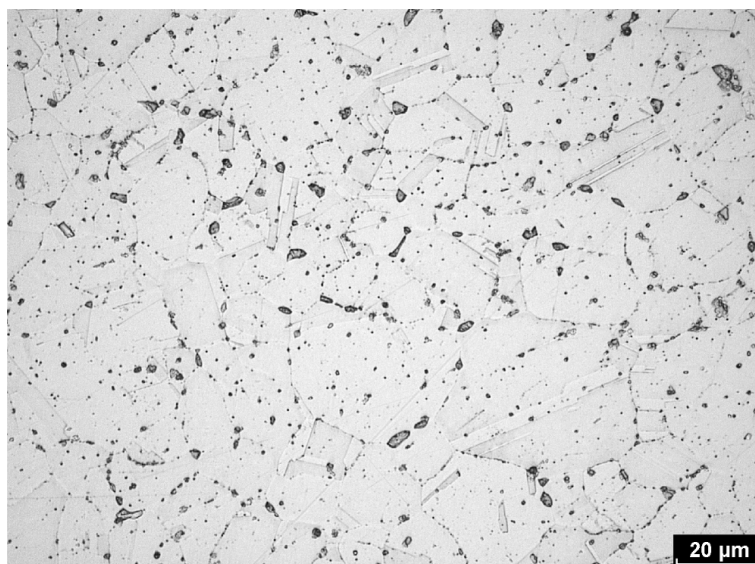
4.2.1 Porovnání snímků

Zhodnocení úspěšnosti tepelného zpracování z hlediska rozpuštění sigma fáze shrnuje následující Tabulka 8.

Tabulka 8: Výsledky tepelného zpracování vzorků

vzorek	režim TZ	sigma fáze
EM2	900 °C/7 min	přítomna
EM3	900 °C/60 min	přítomna
EM4	1100 °C/7 min	odstraněna
EM5	1100 °C/60 min	odstraněna
EM6	1000 °C/7min	přítomna

Šestá série vzorků byla podrobena tepelnému zpracování až po prozkoumání vzorků série 1 až 5. Cílem bylo zjistit, zda by se kvůli ekonomičnosti procesu dalo tepelné zpracování provést i za nižší teploty než je 1100 °C. Jak ukazuje Obrázek 10, sigma fáze u vzorku EM6 nebyla odstraněna a došlo k jejímu zhrubnutí.



Obrázek 10: EM6 po tepelném zpracování 1000 °C/7 min

4.2.2 Velikost zrna

Velikost zrna byla měřena z důvodu ověření, zda nedochází ke zhrubnutí zrna prostřednictvím tepelného zpracování, a tím k nežádoucí degradaci materiálu.

Obecně lze říci, že nedochází k hrubnutí zrna při ohřevu na 900 ani 1100 °C. Bylo předpokládáno a ověřeno, že k hrubnutí nedojde ani u poslední série při teplotě 1000 °C. Toto dokládá následující Tabulka 9.

Tabulka 9: Stanovení čísla G při zvětšení $M = 420 \times$

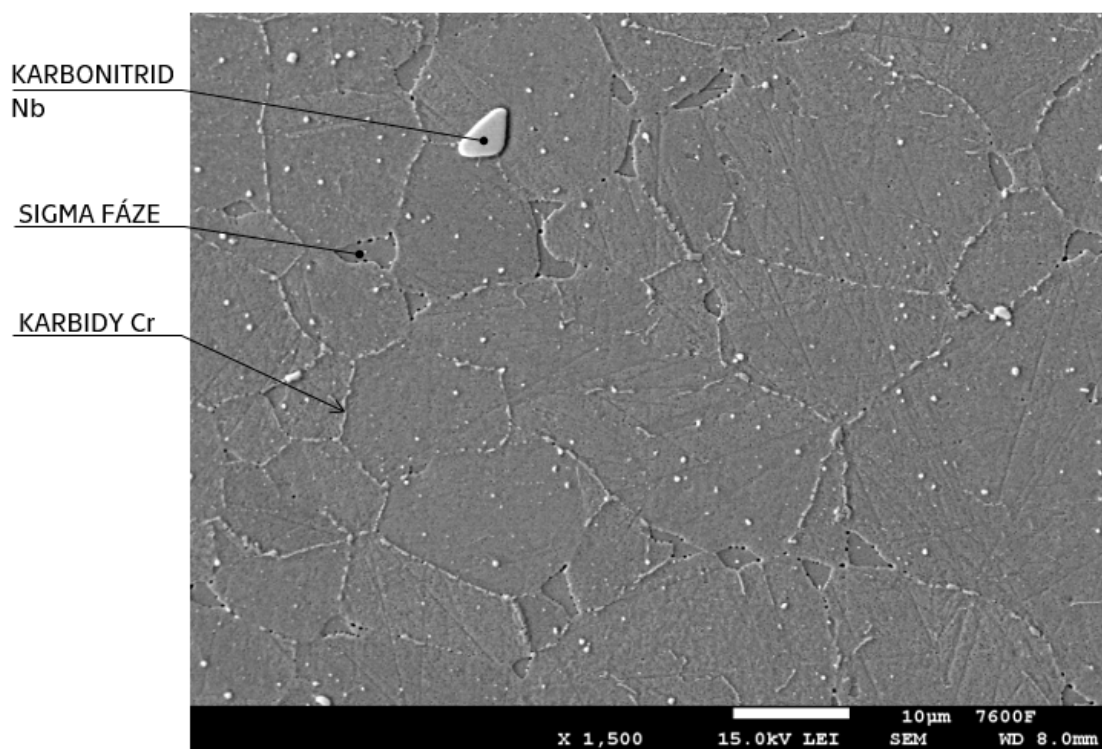
vzorek	L1 [mm]	P1 [-]	L2 [mm]	P2 [-]	L3 [mm]	P3 [-]	L4 [mm]	P4 [-]	\bar{l} [mm]	G
EM1	100	15	100	19	150	27	150	19	0,0149	9,0
EM2	100	15	100	14	150	22	150	20	0,0168	8,5
EM3	100	21	100	19	150	22	150	20	0,0145	9,0
EM4	100	12	100	12	150	19	150	22	0,0183	8,5
EM5	100	12	100	13	150	18	150	17	0,0198	8,0
EM6	100	11	100	15	150	19	150	17	0,0192	8,0
ZM1	100	13	100	15	150	15	150	15	0,0205	8,0
ZM2	100	10	100	13	150	18	150	18	0,0202	8,0
ZM3	100	11	100	14	150	22	150	19	0,0180	8,5
ZM4	100	15	100	17	150	20	150	19	0,0168	8,5
ZM5	100	12	100	10	150	19	150	20	0,0195	8,0
ZM6	100	12	100	13	150	17	150	16	0,0205	8,0

4.3 Elektronová mikroskopie

Cílem elektronové mikroskopie bylo potvrdit přítomnost sigma fáze a následně ověřit její rozpuštění po tepelném zpracování.

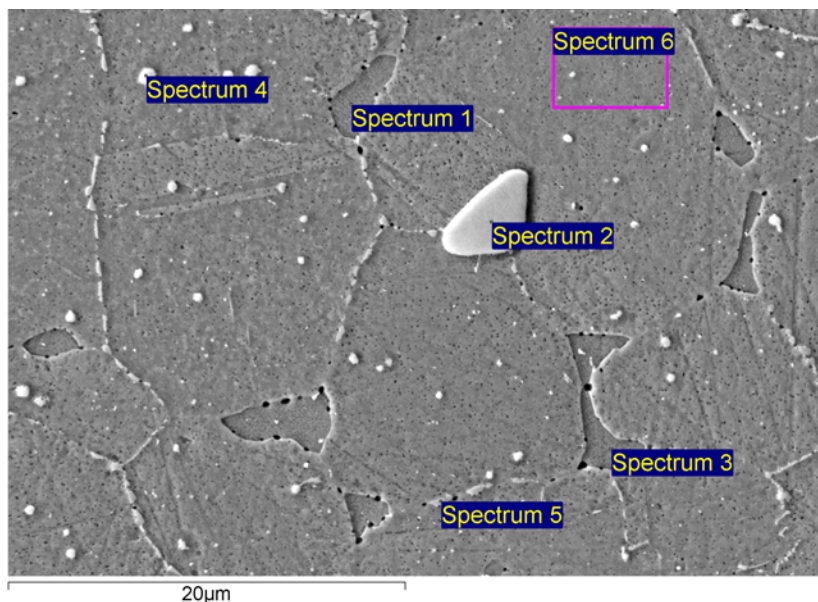
4.3.1 EM1 - dodaný exponovaný materiál

Elektronová mikroskopie prokázala, že nejčastěji v místě trojného styku zrn se v exponovaném materiálu vyskytuje sigma fáze. Tento fenomén je pozorovatelný i na světelném mikroskopu. Ve struktuře se nacházejí rekrystalizovaná polyedrická zrna s jemným precipitátem (karbidy Cr) vyloučeným po hranicích zrn (Obrázek 11).



Obrázek 11: Snímek EM1 pomocí řádkovacího elektrového mikroskopu

Pomocí EDS bylo analyzováno složení vybraných oblastí vzorku. Ty jsou zobrazeny na Obrázku 12. Výsledné zastoupení prvků ukazuje Tabulka 10. Je patrná shoda v obsazích Fe, Cr, Ni a Si se složením sigma fáze uvedenou v rešeršní části práce v Tabulce 6 v oblastech Spectrum 1 a Spectrum 3.

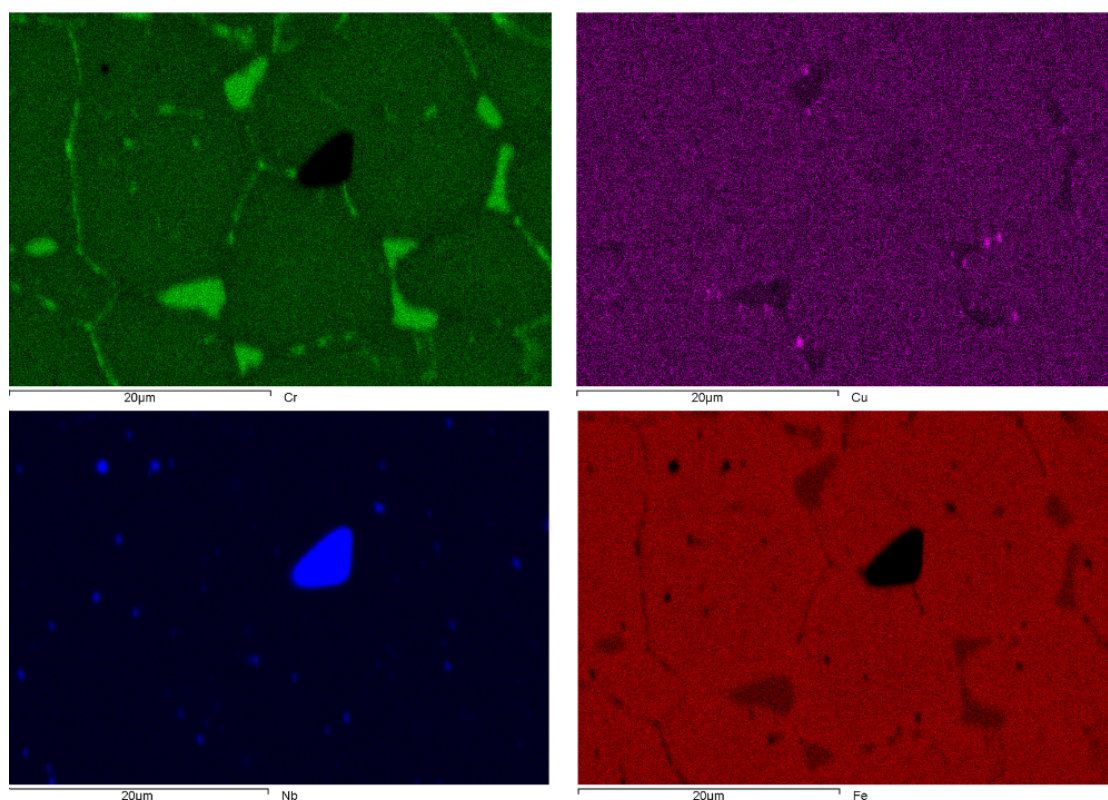


Obrázek 12: Vybraná spektra EM1 pro analýzu EDS

Tabulka 10: Chemické složení spekter [hm. %] u EM1

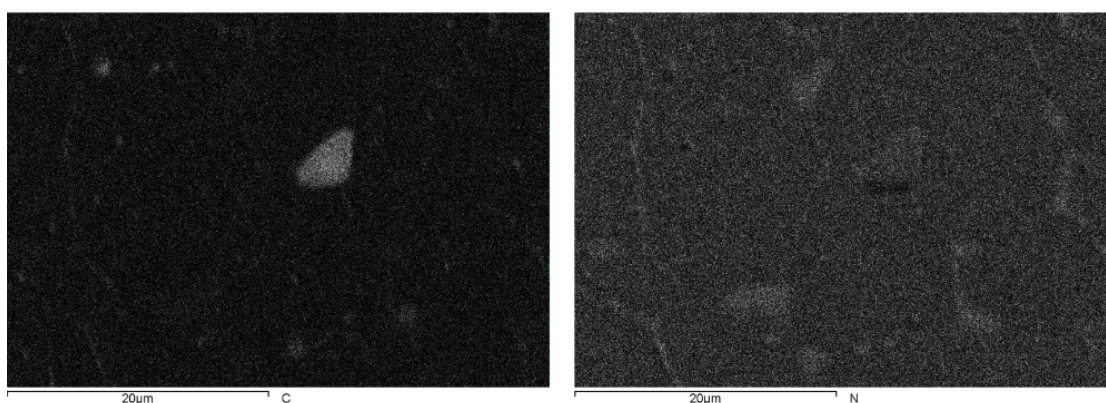
Spectrum	C	N	Si	S	Cr	Fe	Ni	Cu	Nb	V	Zr
Spectrum 1			0,78		35,20	46,41	3,00	10,81	3,80		
Spectrum 2	19,99	14,96			1,24	1,38		4,02	58,22	0,19	
Spectrum 3			0,66	0,83	35,21	48,14	3,24	11,02			0,91
Spectrum 4	17,91	14,05			4,48	7,52	0,92	5,88	49,23		
Spectrum 5			0,33	0,19	19,55	56,49	8,11	15,32			
Spectrum 6			0,33		17,39	59,49	8,07	14,34	0,38		

Rozložení jednotlivých chemických prvků v materiálu lze sledovat také na chemických mapách jednotlivých prvků (Obrázek 13). Na mapě obsahu Cr je patrné, že sigma fáze absorbuje značné množství Cr z okolní matrice. Za normálních okolností rovnoměrně dispergované částice Cu se hromadí na rozhraní sigma fáze a matrice. V částicích rozptýlených po matrici převažuje obsah Nb (jedná se s velkou pravděpodobností o karbonitrid Nb). Fe se nejvíce vyskytuje v matrici a své zastoupení má i v sigma fázi.



Obrázek 13: Chemická mapa EM1 (Cr, Cu, Nb, Fe)

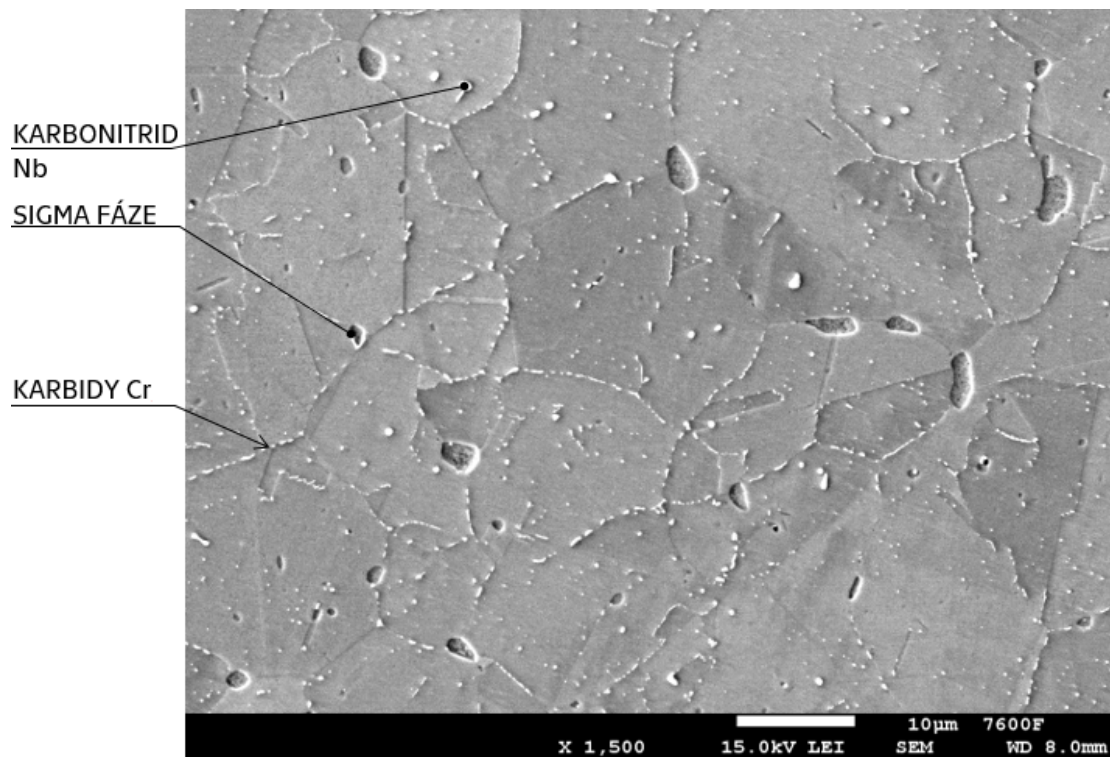
Chemická mapa C a N na Obrázku 14 potvrzuje výskyt C (ve formě karbidů Cr) vyprecipitovaných na hranicích zrn. V rozptýlených částicích se C a N vyskytuje spolu s Nb. Tím je potvrzeno, že se jedná o karbonitridy Nb.



Obrázek 14: Chemická mapa EM1 (C a N)

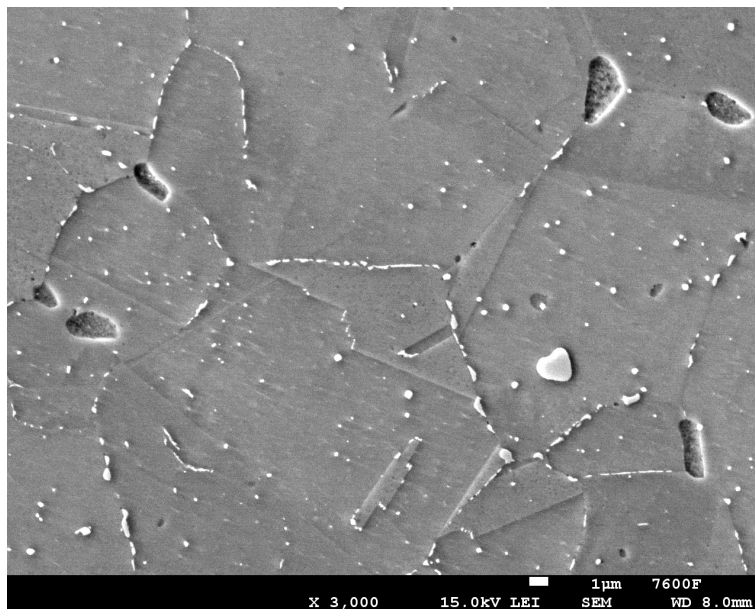
4.3.2 EM3 - TZ při 900 °C/60 min

Již po zkoumání na světelném mikroskopu bylo zjevné, že v případě tepelného zpracování za teploty 900 °C nebyla sigma fáze odstraněna. Proto byl podroben sledování na SEM pouze vzorek EM3 (Obrázek 15).



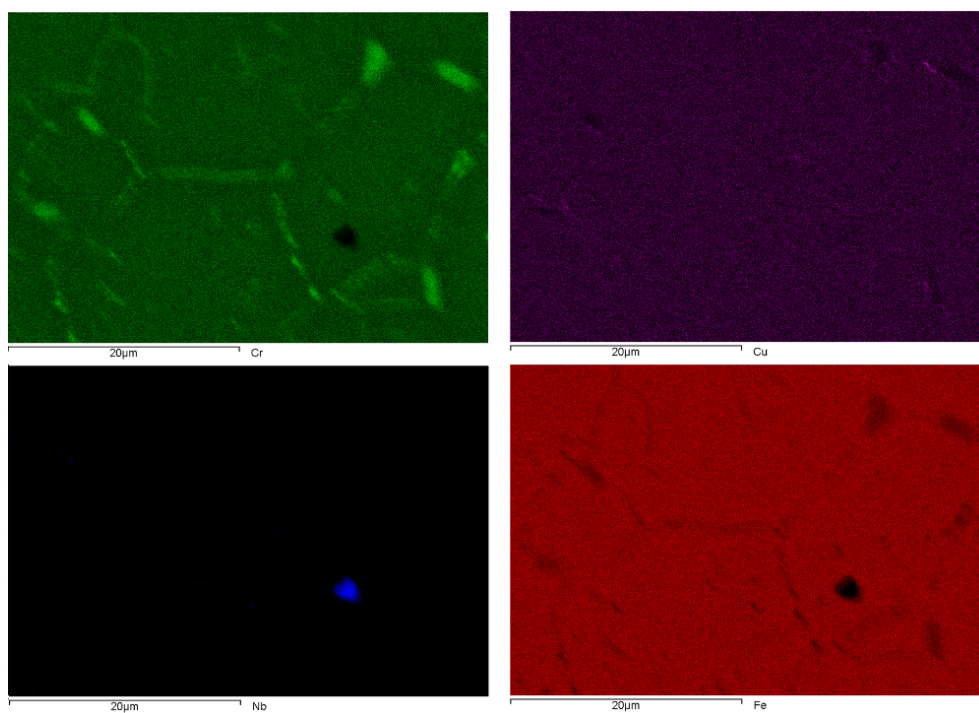
Obrázek 15: Snímek EM3 pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu

V místě snímku zvětšeném 3000x (Obrázek 16) byla provedena analýza EDS. Výsledky analýzy zobrazují chemické mapy na Obrázku 17.



Obrázek 16: Oblast pro EDS analýzu u vzorku EM3

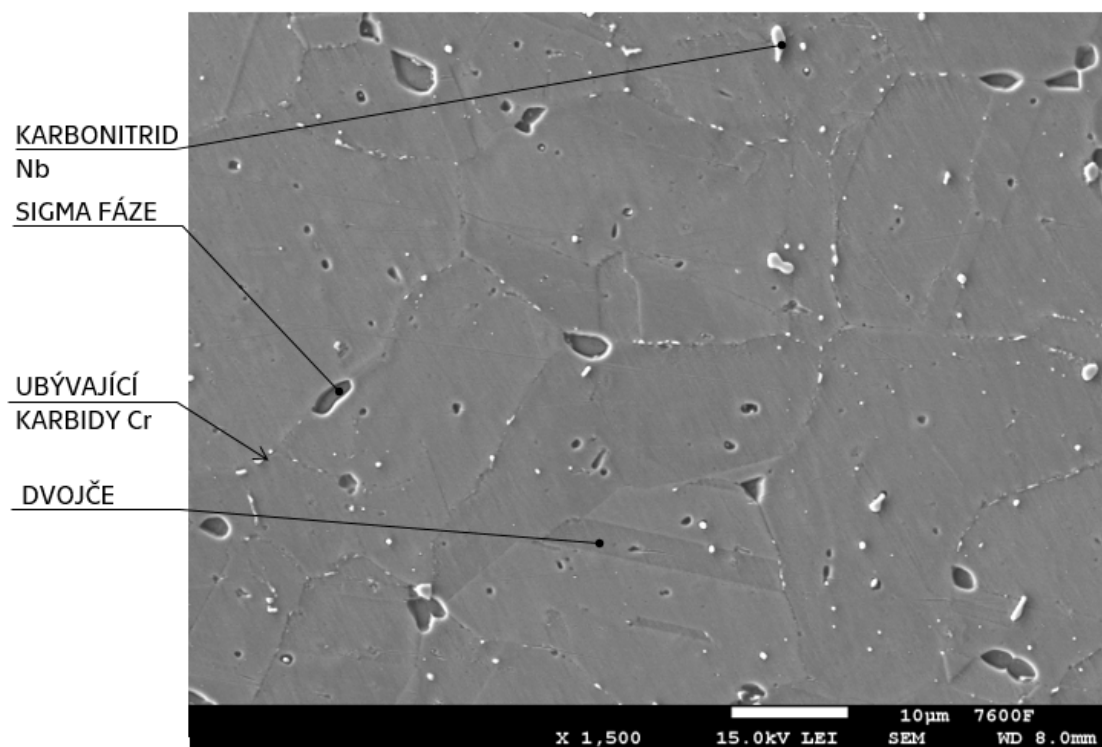
Nejvíce Cr absorbovala sigma fáze a také karbidy na hranicích zrn. Stejně jako v případě EM1 na svém rozhraní kumuluje sigma fáze částice Cu.



Obrázek 17: Chemická mapa EM3 (Cr, Cu, Nb, Fe)

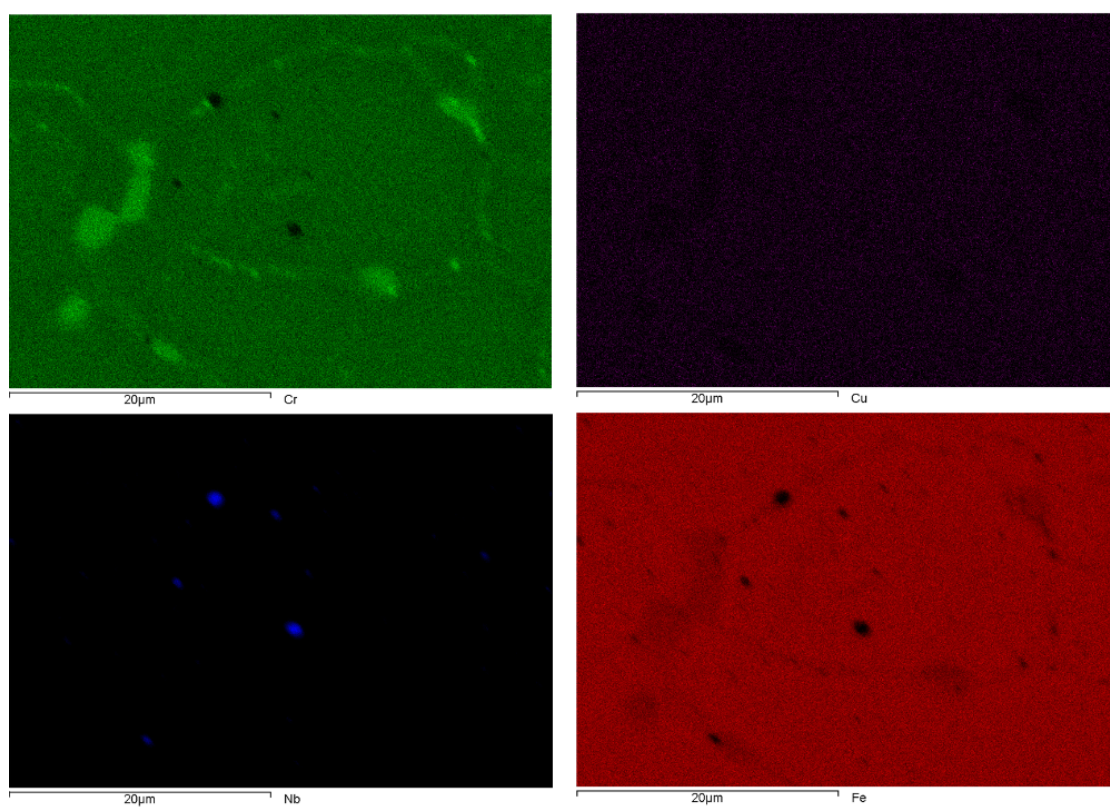
4.3.3 EM6 - TZ při 1000 °C/7 min

Tepelné zpracování při 1000 °C nestačilo na úplné odstranění sigma fáze. Na Obrázku 18 je sice pozorovatelné drobné zaoblování naznačující zmenšení sigma fáze, nezbylo však dostatek energie pro její rozpuštění. Při této teplotě také došlo k částečnému vyčištění hranic zrn od karbidů Cr (lze vidět rozdíl mezi výskytem Cr na Obrázku 13 a 19).



Obrázek 18: Snímek EM6 pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu

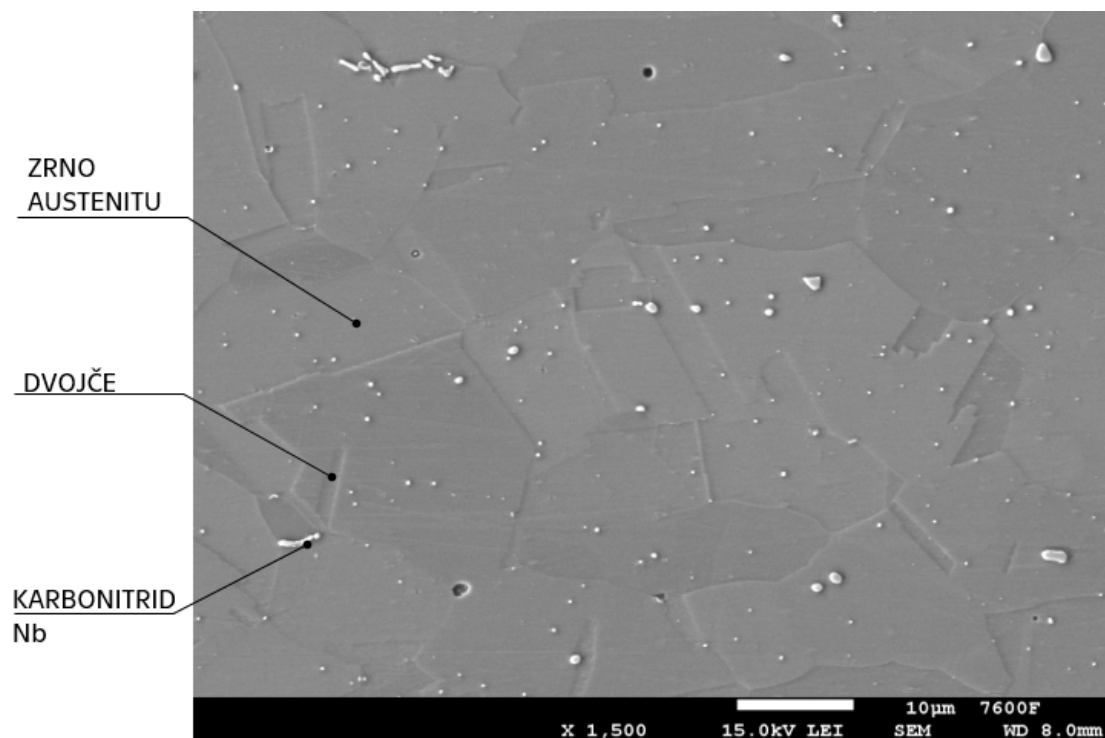
Na chemické mapě (Obrázek 19) je také stále patrná přítomnost sigma fáze.



Obrázek 19: Chemická mapa EM6 (Cr, Cu, Nb, Fe)

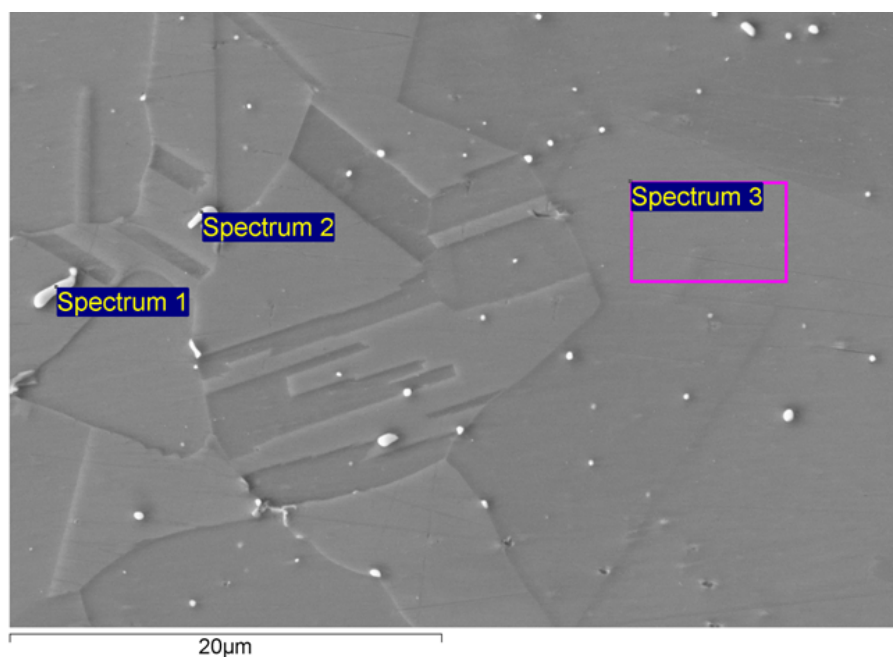
4.3.4 EM4 - TZ při 1100 °C/7 min

Úspěšné rozpuštění sigma fáze proběhlo při tepelném zpracování za teploty 1100 °C. Austenitická zrna byla obnovena, na hranicích nejsou pozorovatelné karbidy chromu ani sigma fáze. Karbonitridy zůstaly v matrici zachovány z důvodu vyšší teploty rozpustnosti, která se pohybuje v okolí 1250 °C.



Obrázek 20: Snímek EM4 pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu

Pro ověření úspěšnosti TZ byla ve vybraných oblastech (Spectrum 1 a 2 v místě částice, Spectrum 3 matrice na Obrázku 21) vzorku provedena analýza chemického složení (Tabulka 11) a následně i zpracovány chemické mapy (Obrázek 22).

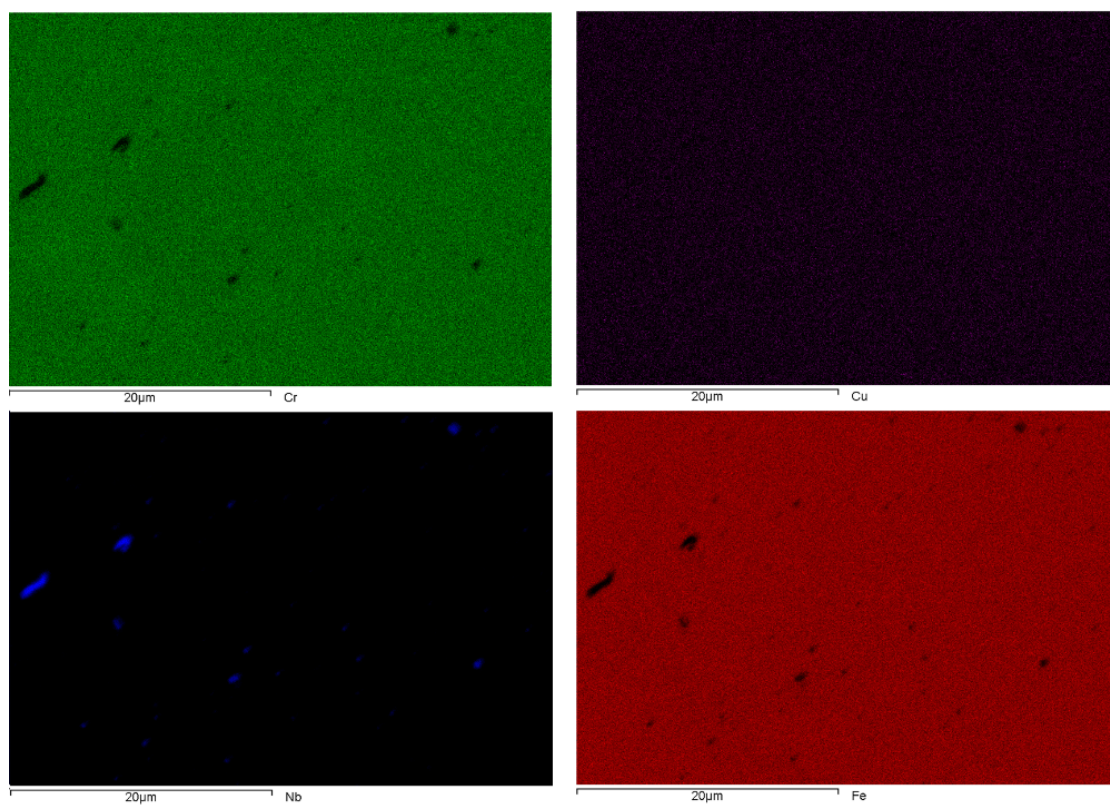


Obrázek 21: Oblasti pro EDS analýzu u vzorku EM4

Tabulka 11: Chemické složení spekter [hm. %] u EM4

Spectrum	C	N	Si	Cr	Fe	Ni	Cu	Nb
Spectrum 1	19,93	15,7	0	3,36	6,73	0,71	5,73	47,83
Spectrum 2	20,96	17,92		2,81	4,41	0,49	5,10	48,30
Spectrum 3			0,36	17,41	58,73	8,09	15,17	0,23

Chemické mapy (Obrázek 22) ukazují vyrovnání lokálních koncentračních rozdílů (například vymizení Cr z hranic zrn do matrice), což značí úplné rozpuštění sigma fáze. Rozpoznatelné zůstaly pouze karbonitridy Nb, jejichž přítomnost je žádoucí.



Obrázek 22: Chemická mapa EM4 (Cr, Cu, Nb, Fe)

4.4 Měření tvrdosti

Tvrdot dle Vickerse byla stanovena pro základní materiál ZM1 a následně pro tepelně zpracované vzorky EM1-6. Měření probíhalo na univerzálním laboratorním tvrdoměru Zwick/Roell ZHU250. Zkušební zatížení F bylo rovno 10 kp. Výsledky shrnuje Tabulka 12.

Tabulka 12: Stanovené tvrdosti HV10

vzorek	HV10	T [°C]	čas [min]
ZM1	170	0	0
EM1	200	675	20 000 hod
EM2	198	900	7
EM3	192	900	60
EM4	172	1100	7
EM5	169	1100	60
EM6	176	1000	7

5 Diskuze

V této kapitole jsou diskutovány poznatky a výsledky zjištěné v praktické části.

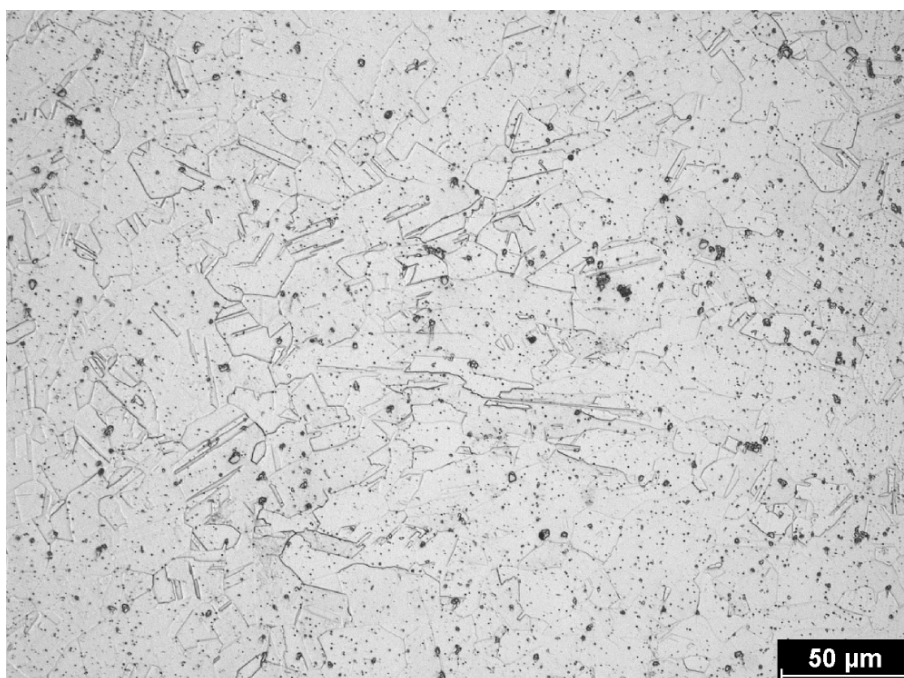
5.1 Navržení tepelného zpracování

V dodaném exponovaném materiálu EM1 bylo možné pozorovat výskyt sigma fáze na trojných stycích zrn. Po hranicích rekrystalizovaných zrn byly vyloučeny jemné karbidy Cr a v matici se vyskytovaly karbonitridy Nb (Obrázek 11).

Analýza EDS prokázala shodu ve složení sigma fáze uvedenou v literatuře (shrnuto v Tabulce 6) se složením sigma fáze měřené na vzorku EM1. Chemické mapy na Obrázku 13 potvrdily, že sigma fáze absorbuje do své struktury Cr z okolní matrice. Chemické mapy vizuálně odpovídají snímkům ze skenovací mikroskopie (sigma fáze je v obou případech jasně patrná). Lze pozorovat také kolonie Cu nahromaděné na hranicích sigma fáze. To je způsobeno nerozpustností Cu v sigma fázi, která vytlačuje Cu před svou precipitační frontu.

Cílem tepelného zpracování je odstranění sigma fáze tak, aby výsledná mikrostruktura opět odpovídala dodanému polotovaru od výrobce a nedošlo k degradaci původních vlastností materiálu. Základní strukturu ukazuje snímek ze světelného mikroskopu (Obrázek 23).

Jedná se o austenitická zrna s výskytem dvojčat, rovnoměrně rozprostřenými karbonitridy v matici bez shluků precipitátů a nežádoucích fází po hranicích.



Obrázek 23: Austenitická struktura dodaného materiálu od výrobce (vzorek ZM1)

Dle rešerše v kapitole 2.6 sigma fáze vzniká a je stabilní v rozmezí 600 °C (někdy uváděno i 500 °C) až 800 °C. Proto byly navrženy teploty ohřevu na 900 °C, 1000 °C a 1100 °C. Vyšší teploty blížící se 1250 °C už by nebyly vhodné, protože zde dochází k rozpouštění karbonitridů, které jsou však ve struktuře žádoucí.

Na základě vztahu dle Dobrochotova [35] byla pro zvolený interval teplot, typ materiálu, tvar vzorku, typ pece a podložky vypočtena doba ohřevu a výdrže 7 min. Stanovená doba byla velmi krátká, proto byla pro úplnost u dalších vzorků zvolena i doba 60 min. Teplota v peci byla vždy kontrolována termočlánkem. Vzorek byl následně zchlazen ponořením do vody.

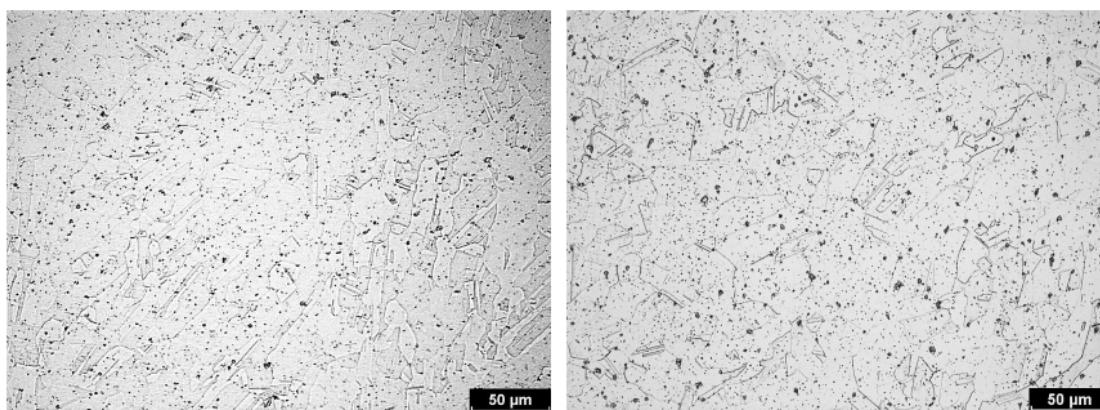
Optimalizace teplotních režimů tedy probíhala u pěti vzorků, které byly vystaveny teplotě 900 °C po dobu 7 min (EM2) a 60 min (EM3), 1000 °C po dobu 7 min (EM6) a 1100 °C po dobu 7 min (EM4) a 60 min (EM5).

5.2 Ověření rozpuštění sigma fáze

Podle [21] by sigma fáze obecně měla být odstraněna tepelným zpracováním v okolí teploty 1050 °C. Pozorováním na elektronovém a světelném mikroskopu bylo potvrzeno, že v případě oceli SUPER 304H tomu tak je při teplotě 1100 °C po době 7 min.

Struktura u vzorku EM4 po tepelném zpracování opět odpovídala materiálu před teplotní expozicí ZM1. Srovnání austenitické struktury základního materiálu ZM1 a vzorku EM4 ukazuje Obrázek 24.

Struktura ZM1 (potažmo EM4) odpovídá dodanému stavu i dle článku [15]. Sigma fáze je odstraněna, nedochází k nežádoucímu hrubnutí zrna (podrobně v Tabulce 9) a karbonitridy Nb zůstaly nedotčené.



Obrázek 24: Mikrostruktura EM4 a ZM1

Při pozorování na elektronovém mikroskopu bylo jasně patrné, že došlo k rozpuštění sigma fáze i karbidů Cr (Obrázek 20). Vyrovnání koncentračních rozdílů dokumentovaných na chemických mapách na Obrázku 22 dokládá úplně rozpuštění sigma fáze.

Číslo velikosti zrna u vzorku EM4 bylo stanoveno $G = 8,5$ a u základního materiálu $G = 8,0$. Lze říci, že po tepelném zpracování nedošlo ke zhrubnutí zrna.

Vliv provedené laboratorní teplotní expozice, která simuluje provozní zatížení je možné zaznamenat v nárůstu tvrdosti materiálu na hodnotu 200 HV10. Jednou z hlavních příčin tohoto nárůstu tvrdosti je precipitace sigma fáze. Úspěšnost provedeného tepelného zpracování s cílem rozpustit vyprecipitovanou sigma fázi je tedy lze nepřímo hodnotit na základě změny tvrdosti. Po provedení tepelného zpracování v režimu 1100°C/7 minut (vzorek EM4) došlo k poklesu měřené tvrdosti na hodnotu 172 HV10, která odpovídá výchozímu stavu materiálu před teplotní expozicí.

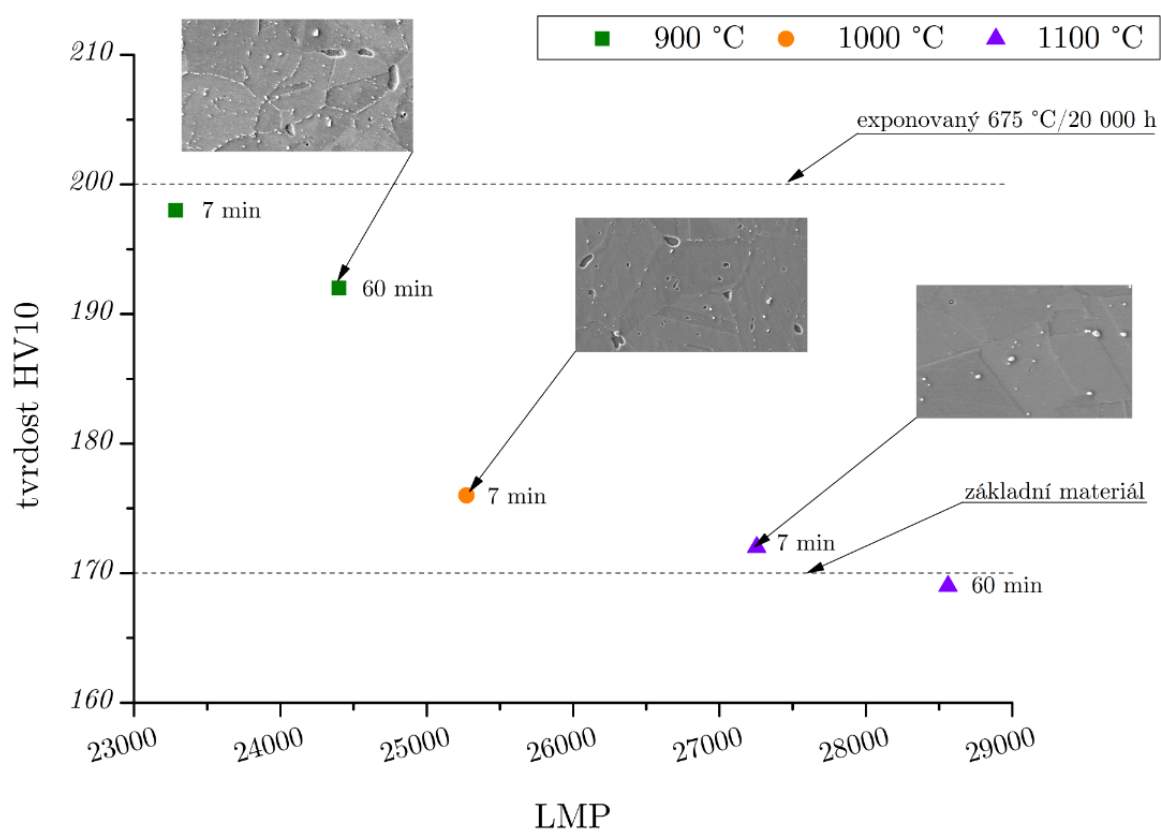
Pro přehled o vlivu teploty a doby tepelného zpracování na výslednou tvrdost a mikrostrukturu byl vytvořen graf (Obrázek 25), na jehož ose x je uveden tzv. Larson-Millerův parametr. V tomto případě proto, aby do hodnot na ose x byly zahrnuty dva nezávislé parametry (teplota a čas), a aby bylo možné sledovat sestupný trend hodnot tvrdosti právě v závislosti na režimu tepelného zpracování.

Larson-Millerův parametr byl vypočten dle Rovnice 7 následovně:

$$LMP = T \cdot (\log t + C) \quad (7)$$

kde T [K] je žíhací teplota, t [hod] je doba pobytu vzorku v peci a C je materiálová konstanta, pro SUPER 304H stanovena $C = 20,8$ na základě normalizovaných dat mezi pevností v tečení.

Vodorovné přerušované čáry v grafu na Obrázku 25 reprezentují hodnoty tvrdosti srovnávacích vzorků (EM1 a ZM1), které nebyly podrobeny tepelnému zpracování. Pro názornost jsou v grafu uvedeny i snímky mikrostruktury z elektronového mikroskopu. Se snižující tvrdostí lze pozorovat postupné rozpuštění sigma fáze vlivem TZ.



Obrázek 25: Graf závislosti tvrdosti HV10 na LMP

6 Závěr

6.1 Dosažení cílů práce

V této kapitole následuje potvrzení dosažení cílů stanovených v kapitole 1.2.

Potvrzení přítomnosti sigma fáze v dodaných vzorcích oceli SUPER 304H

Složení sigma fáze bylo zjišťováno EDS na elektronovém mikroskopu. Složení sigma fáze se shoduje s dostupnými údaji o její kompozici v různých pramenech (ty shrnuje Tabulka 6). Obsahy prvků (hm. %) v sigma fázi byly následující: 35 % Cr, 47 % Fe, 3 % Ni, 0,7 % Si.

Při pozorování na elektronovém mikroskopu je v dodaném exponovaném materiálu EM1 jasně patrný výskyt sigma fáze, zejména na trojných stycích zrn. Při snímkování na světelném mikroskopu lze sigma fázi také pozorovat, a to už s dvouseťnásobným zvětšením.

Navržení tepelného zpracování pro rozpuštění sigma fáze

Na základě rešerše bylo zjištěno, že stabilita sigma fáze se pohybuje mezi 600 až 800 °C. Z těchto důvodů byly vybrány teploty ohřevu 900 °C, 1000 °C a 1100 °C. S ohledem na rozměry vzorků byla podle [35] stanovena doba ohřevu a výdrže na 7 minut. Jelikož se jedná o orientační empirický vztah, byla pro tutéž teplotu a další vzorek zvolena vždy ještě druhá, delší doba a to 60 minut.

Tepelné zpracování proběhlo u pěti sad vzorků, které byly vystaveny teplotě 900 °C po dobu 7 min (EM2) a 60 min (EM3), 1000 °C po dobu 7 min (EM6) a 1100 °C po dobu 7 min (EM4) a 60 min (EM5).

Ověření odstranění sigma fáze

Připravené vzorky pro mikroskopii byly zkoumány na světelném a elektronovém mikroskopu. U první sady vzorků, které byly podrobeny tepelnému zpracování za teploty 900 °C nedošlo k rozpuštění sigma fáze. Teplota byla nízká pro zahájení rozpouštění.

Tepelné zpracování bylo z teploty 900 °C optimalizováno na teplotu 1000 °C, kde sice došlo k částečnému vyčištění hranic zrn a drobnému zakulacení sigma fáze, dodaná energie však stále nestačila pro úplnou eliminaci sigma fáze. Dle rešerše v kapitole 2.6 by tato teplota měla být dostačující pro rozpuštění sigma fáze. Tomu však praktický experiment rozporoval, a proto byla zvolena vyšší teplota.

Za úspěšné je považováno až tepelné zpracování za teploty 1100 °C, a to již při době ohřevu 7 minut. To prokázalo sledování jak na elektronovém, tak i na světelném mikroskopu - sigma fáze již nebyla patrná.

Zhodnocení dopadu úspěšného tepelného zpracování na vlastnosti oceli SUPER 304H

U vzorků po tepelném zpracování při teplotě 1100 °C došlo k úplnému obnovení struktury (austenitická zrna s rovnoměrně rozptýlenými částicemi karbonitridů v matici), aniž by došlo ke zhrubnutí zrna.

Číslo velikosti zrna základního materiálu ZM1 bylo $G = 8$, a stejně tak u tepelně zpracovaných EM4 a EM5 bylo stanoveno $G = 8$. Pro úplnost byla velikost zrna vypočtena u všech zkoumaných vzorků. Hodnota čísla velikosti zrna G se však nelišila o více než jeden stupeň velikosti G (hodnoty shrnuje Tabulka 9).

Měření tvrdosti ukázalo, že přítomnost sigma fáze souvisí s nárůstem tvrdosti materiálu. U základního materiálu dodaného výrobcem dosahuje tvrdost hodnot 170 HV10, naopak po teplotní expozici 20 000 hod/675 °C vzroste až na 200 HV10. Úspěšnost TZ lze poté potvrdit poklesem tvrdosti na hodnoty 172 HV10 u EM4 (1100 °C/7 min), resp. 169 HV10 u EM5 (1100 °C/60 min) jak je uvedeno v Tabulce 12.

6.2 Praktická doporučení

Práce prokázala výskyt sigma fáze v teplotně exponovaném materiálu SUPER 304H, ze kterého jsou vyráběny trubky a teplosměnné plochy výměníků v uhelných elektrárnách. Je vysoce pravděpodobné, že sigma fáze může být místem, na němž dojde ke vzniku a rozvoji creepových kavit vedoucích k nebezpečí havárie.

Z důvodu závažnosti vlivu přítomnosti sigma fáze na vlastnosti oceli SUPER 304H je vhodné přikročit k určitým opatřením. Základem je zařazení kontrol výskytu sigma fáze při pravidelných odstávkách energetického celku. Opatřením pro odstranění sigma fáze může být včasná výměna degradovaných částí, nebo provedení tepelného zpracování. Obě varianty vyžadují vysoké finanční výdaje a v případě tepelného zpracování i náročné provedení v samotném provozu.

Důležitým faktorem je bod v cyklu životnosti, kde se potenciální porucha vedoucí k nutnosti rozpuštění sigma fáze nachází. Tepelné zpracování může obecně vést k prodloužení aktuální zbytkové životnosti, nebo řešení nastalé kritické situace.

6.3 Budoucí práce

V této diplomové práci byl zmapován výskyt sigma fáze ve vzorcích po laboratorní expozici, ve kterých byla sigma fáze úspěšně rozpuštěna tepelným zpracováním. Do budoucna by bylo vhodné sledovat, jaký vliv má toto tepelné zpracování na opětovný vznik a kinetiku růstu sigma fáze a do jaké míry lze TZ úspěšně opakovat.

Jak již bylo zmíněno v podkapitole 6.2, sigma fáze bude pravděpodobně místem vzniku creepových kavit. Budoucí výzkum by se měl zaměřit na potvrzení jejich předpokládaného formování.

Reference

- [1] MICHELE, František. Parní bloky výkonových tříd 600 až 1000 MW s nadkritickými parametry páry. *Technický týdeník*. Business Media, 2006. ISSN 0040-1064. Dostupné také z: https://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/parni-bloky-vykonovych-trid-600-az-1000-mw-s-nadkritickymi-parametry-pary_12133.html
- [2] KOZÁK, Tomáš. *Termodynamika parního cyklu jaderných elektráren*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=65241
- [3] NICOL, Kyle. *Status of advanced ultra-supercritical pulverised coal technology*. IEA Clean Coal Centre, 2013. ISBN 978-92-9029-549-5. Dostupné také z: https://www.usea.org/sites/default/files/122013_Status%20of%20advanced%20ultra-supercritical%20pulverised%20coal%20technology_ccc229.pdf
- [4] CHI, Chengyu, Hongyao YU a Xishan XIE. Advanced Austenitic Heat-Resistant Steels for Ultra-Super-Critical (USC) Fossil Power Plants. In: *Alloy Steel - Properties and Use*. China: Intech, 2011, s. 171-200. ISBN 978-953-307-484-9. Dostupné také z: <https://www.intechopen.com/books/alloy-steel-properties-and-use/advanced-austenitic-heat-resistant-steels-for-ultra-super-critical-usc-fossil-power-plants>

- [5] HRDLIČKA, František a Tomáš DLOUHÝ. Technické parametry moderních uhelných bloků. *Tlak.info: Oborový portál pro vyhrazená tlaková zařízení* [online]. 5.10.2004 [cit. 2019-01-08]. Dostupné z: <http://www.tlakinfo.cz/t.py?t=2&i=736>
- [6] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *HELE coal-fired power generation roadmap*. 2nd. Paris, 2012. Dostupné také z: https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/HELE_Foldout_A3_2ndProofs.pdf
- [7] VŠB - VÝZKUMNÉ ENERGETICKÉ CENTRUM. *Moderní energetické stroje*. Ostrava. Dostupné také z: <http://vec.vsb.cz/katalog-obrazku/clanek-115/203-moderni-1.pdf>
- [8] FORSBERG, Urban et al. UNS S31035/1.4990 – a newly developed high strength heat resistant austenitic stainless steel for advanced high efficient coal fired power plants. In: *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Eighth International Conference. Ohio, USA: ASM International*, 2016, s. 310-317. ISBN 978-1-62708-131-3.
- [9] KUHN, Bernd et al. Development of creep- and corrosion-resistant steels for future steam power plants. In: *International VDI conference on Alloys in Power Plant Technology*. Berlin: Institute of Energy and Climate Research, 2012. Dostupné také z: <https://tinyurl.com/y8ahu48k>
- [10] KRAJSKÝ ÚŘAD ÚSTECKÉHO KRAJE. *Integrované povolení pro zařízení „Zdroj 660 MWe“*. Ústí nad Labem, 2008. 2413/ŽPZ/07/IP-162/Rc. Dostupné také z: [http://www.mzp.cz/ippc/ippc.nsf/5E66B61046569DF4C125744A001DDD A9/\\$file/ELE%20-%20Zdroj%20660%20MW %20-%20IP.doc](http://www.mzp.cz/ippc/ippc.nsf/5E66B61046569DF4C125744A001DDD A9/$file/ELE%20-%20Zdroj%20660%20MW %20-%20IP.doc)

- [11] Elektrárny Prunéřov. ČEZ, A.S. *Skupina ČEZ* [online]. 2019 [cit. 2019-01-21]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/vyroba-elektriny/uhelne-elektrarny/cr/prunerov.html>
- [12] Elektrárny Tušimice. ČEZ, A.S. *Skupina ČEZ* [online]. 2019 [cit. 2019-01-21]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/vyroba-elektriny/uhelne-elektrarny/cr/tusimice.html>
- [13] ABE, Fuji a Torsten-Ulf KERN. *Creep-resistant steels*. Cambridge: Woodhead, 2008. ISBN 978-1-84569-178-3.
- [14] MASUYAMA, Fujimitsu. History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steels. *ISIJ International*. Japonsko, 2001, **41**(6), 612-625. ISSN 1347-5460. Dostupné také z: https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational1989/41/6/41_6_612/_pdf
- [15] HUANG, Xiang, Qingwen ZHOU, Wei WANG, Wen SHENG LI a Yan GAO. Microstructure and property evolutions of a novel Super304H steel during high temperature creeping. *Materials at High Temperatures*. 2017, **35**(5), 438-450. DOI: 10.1080/09603409.2017.1376831. ISSN 0960-3409. Dostupné také z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09603409.2017.1376831>
- [16] KUBOŇ, Zdeněk. New Austenitic Creep Resistant Steels for Superheaters of USC Boilers. *Key Engineering Materials*. 2014, **635**, 75-80. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.635.75. ISSN 1662-9795. Dostupné také z: <https://www.scientific.net/KEM.635.75>

- [17] NIPPON STEEL & SUMITOMO METALS. *Seamless Steel Tubes and Pipes for Boilers*. Japan, 2015. Dostupné také z: http://www.nssmc.com/product/catalog_download/pdf/P008en.pdf
- [18] SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD. *Inspection Certificate*. Amagasaki, Japan, 2012.
- [19] BRENNER, Otakar. Korozivzdorné oceli jako konstrukční materiály. *MM Průmyslové spektrum*. Praha, 2003, (6), 76. ISSN 1212-2572. Dostupné také z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/korozivzdorne-oceli-jako-konstrukcni-materialy-2-2.html>
- [20] ROUBAL, Milič. *Sigma fáze a její vlastnosti*. Praha: Státní výzkumný ústav materiálu, 1967. Zpráva č. Z-67-1867/I.
- [21] HSIEH, Chih-Chun a Weite WU. Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels. *ISRN Metallurgy*. 2012, **2012**, 1-16. DOI: 10.5402/2012/732471. ISSN 2090-8717. Dostupné také z: <https://www.hindawi.com/archive/2012/732471/>
- [22] VILLANUEVA, D. M. E., F. C. P. JUNIOR, R. L. PLAUT a A. F. PADILHA. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. *Materials Science and Technology*. 2013, **22**(9), 1098-1104. DOI: 10.1179/174328406X109230. ISSN 0267-0836. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/174328406X109230>
- [23] FONSECA, Gláucio Soares da, Priscila Sousa Nilo MENDES a Ana Carolina Martins SILVA. Sigma Phase: Nucleation and Growth. *Metals*. 2019, **9**(1). DOI: 10.3390/met9010034. ISSN 2075-4701. Dostupné také z: <https://www.mdpi.com/2075-4701/9/1/34>

- [24] ZHU, F. a R.G. FAULKNER. Prediction of Microstructural Evolution in Austenitic Stainless Steels for Extended Life Power Plant Applications. In: *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Sixth International Conference*. Sante Fe, New Mexico, USA: ASM International, 2011, s. 949-961. ISBN 978-1-61503-724-7.
- [25] MARQUES, Igor Jordão, André de Albuquerque VICENTE, Jorge Alberto Soares TENÓRIO a Tiago Felipe de Abreu SANTOS. Double Kinetics of Intermetallic Phase Precipitation in UNS S32205 Duplex Stainless Steels Submitted to Isothermal Heat Treatment. *Materials Research*. 2017, **20**(suppl 2), 152-158. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2016-1060. ISSN 1980-5373.
- [26] TEHOVNIK, F a J BURJA. Precipitation of sigma phase in superaustenitic stainless steel UHB 904L. *Metallurgija*. Slovenia, 2017, **56**, 63-66. ISSN 0543-5846.
- [27] KONOSU, S a H MASHIBA. Effects of pretest aging on creep crack growth properties of type 308 austenitic stainless steel weld metals. *Engineering Failure Analysis*. 2001, **8**(1), 75-85. DOI: 10.1016/S1350-6307(99)00047-3. ISSN 13506307. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350630799000473>
- [28] HOSSEINI, Vahid a Leif KARLSSON. Effect of Sigma Phase Morphology on the Degradation of Properties in a Super Duplex Stainless Steel. *Materials*. 2018, **11**(6). DOI: 10.3390/ma11060933. ISSN 1996-1944. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/11/6/933>
- [29] BADJI, R. a M. BOUABDALLAH. Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of σ -phase in 2205 duplex stainless

- steel welds. *Materials Science and Engineering: A*. 2008, **496**(1-2), 447-454. DOI: 10.1016/j.msea.2008.06.024. ISSN 09215093. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509308007235>
- [30] GILL, T.P.S., M. VIJAJAYALAKSHMI a J.B. GNANAMOORTHY. Transformation of Delta-Ferrite during the Postweld Heat Treatment of Type 316L Stainless Steel Weld Metal. *Welding Research Supplement*. American Welding Society, 1986, (3), 122-130. Dostupné také z: https://app.aws.org/wj/supplement/WJ_1986_05_s122.pdf
- [31] MACEK, Karel, Petr ZUNA a Jiří JANOVEC. *Tepelné zpracování kovových materiálů*. V Praze: České vysoké učení technické, 2008. ISBN 978-80-01-04186-4.
- [32] VIHHERKOSKI, Mimmi. *Sigma-Phase Formation in Heat-Resistant Cast Stainless Steels*. Tampere, Sweden, 2012. Dostupné také z: <https://dspace.cc.tut.fi/dpub/bitstream/handle/123456789/21004/viherkoski.pdf?sequence=3>. Diplomová práce. Tampere University of Technology.
- [33] GARIN, Jorge L. a Rodolfo L. MANNHEIM. Sigma-phase precipitation upon industrial-like heating of cast heat-resistant steels. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009, **209**(7), 3143-3148. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2008.07.026. ISSN 09240136. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013608005803>
- [34] BUEHLER SUM-MET. *The Science Behind Materials Preparation: A Guide to Materials Preparation & Analysis*. 2007. ISBN 0-9752898-0-2.
- [35] DRASTÍK, František. *Kovářství*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1960.

- [36] E112-10. *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. Pennsylvania, USA: ASTM International, 2010.
- [37] ČIŽMÁROVÁ, Elena a Jana SOBOTOVÁ. *Nauka o materiálu I. a II.: cvičení*. V Praze: České vysoké učení technické, 2014. ISBN 978-800-1055-502.

Seznam zkratk

APC	Advanced Pulverized Combustion
A-USC	Advanced-Ultrasupercritical
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
EM	Exponovaný materiál
HELE	Hgh Energy, Low Emissions
IEA	International Energy Agency
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
PFBC	Pressure Fluidized Bed Combined Cycle
PWHT	Post Weld Heat treatment
SC	Supercritical
TZ	Tepelné zpracování
USC	Ultrasupercritical
ZM	Základní materiál

Seznam obrázků

Obr. 1	Vývoj austenitických ocelí pro vysokoteplotní aplikace [13]	7
Obr. 2	Růst sigma fáze od počátečního stavu až po zapojení všech mechanismů [21]	13
Obr. 3	Rozměry vzorku pro tepelné zpracování	21
Obr. 4	Rozmístění testovacích úseček případně kružnic dle [36]	23
Obr. 5	Základní materiál ZM1 bez teplotní expozice a tepelného zpracování	27
Obr. 6	Sigma fáze po hranicích zrn v dodaném exponovaném materiálu	27
Obr. 7	EM2 po tepelném zpracování 900 °C/7 min	28
Obr. 8	EM3 po tepelném zpracování 900 °C/60 min	29
Obr. 9	EM4 po tepelném zpracování 1100 °C/7 min	29
Obr. 10	EM6 po tepelném zpracování 1000 °C/7 min	30
Obr. 11	Snímek EM1 pomocí řádkovacího elektrového mikroskopu	32
Obr. 12	Vybraná spektra EM1 pro analýzu EDS	33
Obr. 13	Chemická mapa EM1 (Cr, Cu, Nb, Fe)	34
Obr. 14	Chemická mapa EM1 (C a N)	35
Obr. 15	Snímek EM3 pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu	35
Obr. 16	Oblast pro EDS analýzu u vzorku EM3	36
Obr. 17	Chemická mapa EM3 (Cr, Cu, Nb, Fe)	36
Obr. 18	Snímek EM6 pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu	37
Obr. 19	Chemická mapa EM6 (Cr, Cu, Nb, Fe)	38
Obr. 20	Snímek EM4 pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu	39
Obr. 21	Oblasti pro EDS analýzu u vzorku EM4	40
Obr. 22	Chemická mapa EM4 (Cr, Cu, Nb, Fe)	41
Obr. 23	Austenitická struktura dodaného materiálu od výrobce (vzorek ZM1)	44
Obr. 24	Mikrostruktura EM4 a ZM1	45
Obr. 25	Graf závislosti tvrdosti HV10 na LMP	47

Seznam tabulek

Tab. 1	Rozdělení energetických zařízení dle parametrů na přehříváku páry [3]	2
Tab. 2	Chemické složení vybraných ocelí (hmotnostní %) [4]	8
Tab. 3	Chemická analýza tavby SUPER 304H (hmotnostní %) [18]	11
Tab. 4	Výsledky tahové zkoušky za pokojové teploty [18]	11
Tab. 5	Výsledky tahové zkoušky při 600 °C[18]	12
Tab. 6	Složení sigma fáze pro různé oceli [hm. %]	14
Tab. 7	Parametry tepelného zpracování jednotlivých vzorků	26
Tab. 8	Výsledky tepelného zpracování vzorků	30
Tab. 9	Stanovení čísla G při zvětšení $M = 420 \times$	31
Tab. 10	Chemické složení spekter [hm. %] u EM1	33
Tab. 11	Chemické složení spekter [hm. %] u EM4	40
Tab. 12	Stanovené tvrdosti HV10.	42