

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**DIPLOMOVÁ
PRÁCE
2020**

**ADAM
ZÍTEK**

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, v příloženém seznamu jsou uvedeny veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem č. 1/2009, o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací, vydaným ČVUT v Praze 1. 7. 2009.

V Praze dne: 29.7.2010

podpis: 

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Jakubu Horváthovi, Ph.D, IWE za vedení mé diplomové práce, rady a připomínky při jejím vypracování. Děkuji také svým rodičům za soustavnou podporu v průběhu celého mého studia.

Anotace

| | |
|-------------------------------|--|
| Autor: | Bc. Adam Zítek |
| Název BP: | Posouzení vlivu napěťové složky zatížení na precipitaci sigma fáze v oceli SUPER 304H |
| Rozsah práce: | 63 |
| Školní rok vyhotovení: | 2019/2020 |
| Škola: | ČVUT v Praze, Fakulta strojní |
| Ústav: | Ústav materiálového inženýrství |
| Vedoucí BP: | Ing. Jakub Horváth, Ph.D, IWE |
| Klíčová slova: | SUPER 304H, Sigma fáze, prostorová napjatost, precipitace, kvantifikace precipitátů |
| Anotace: | Tato diplomová práce se zabývá vlivem tlaku a teploty na precipitaci sigma fáze v austenitické oceli Super 304H. Cílem je práce je pro zvolené druhy expozice měřených vzorků vyskytující sigma fázi kvalitativně a kvantitativně popsat. |

Annotation

Author: Bc. Adam Zítek

Title : Assesment of influence of stress on sigma phase precipitation in SUPER 304H steel

Extent: 63

Academic year: 2019/2020

University: CTU in Prague, Faculty of Mechanical Engineering

Department: Department of Material Engineering

Supervisor: Ing. Jakub Horváth, Ph.D, IWE

Key words: SUPER 304H, Sigma phase, spatial tension, precipitation, precipitation quantification

Annotation: This thesis explores influence of temperature and pressure on sigma phase precipitation in austenitic steel Super 304H. The goal of this thesis is to qualitatively and quantitatively describe sigma phase precipitates in relation to different exposure parameters

Zadání diplomové práce



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Zítek** Jméno: **Adam** Osobní číslo: **437105**
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:

Posouzení vlivu napětové složky zatížení na precipitaci sigma fáze v oceli SUPER 304H

Název diplomové práce anglicky:

Assessment of influence of stress on sigma phase precipitation in SUPER 304H steel

Pokyny pro vypracování:

Cílem práce je posouzení vlivu mechanického napětí na akceleraci precipitace sigma fáze.

Postup:

1. Provedení literární rešerše k tématu.
2. Návrh parametrů zkoušení bez a s mechanickou složkou napětí.
3. Provedení degradace vzorků.
4. Mikrostrukturní vyhodnocení experimentálních vzorků.
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: **30.04.2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **31.07.2020**

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

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

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Obsah

| | | |
|---------------------|--|----|
| 1 | Úvod..... | 10 |
| 2 | Cíle práce..... | 11 |
| REŠERŠNÍ ČÁST | | 12 |
| 3 | Austenitické oceli..... | 12 |
| 3.1 | Progresivní austenitická ocel SUPER 304H..... | 13 |
| 3.1.1 | Vývoj..... | 13 |
| 3.1.2 | Chemické složení [7]..... | 14 |
| 3.1.3 | Mechanické a fyzikální vlastnosti [8] | 15 |
| 3.1.4 | Vysokoteplotní creep | 15 |
| 3.2 | Vliv legujících prvků na creepové vlastnosti oceli SUPER 304H..... | 17 |
| 3.2.1 | Chrom..... | 17 |
| 3.2.2 | Nikl..... | 18 |
| 3.2.3 | Niob | 18 |
| 3.2.4 | Mangan | 18 |
| 3.2.5 | Vliv mědi na odolnost proti creepu [11]..... | 18 |
| 3.3 | Creepové zkoušky oceli Super 304H | 20 |
| 4 | Sigma fáze | 23 |
| 4.1 | Historie | 23 |
| 4.2 | Charakteristika precipitace sigma fáze | 24 |
| 4.3 | Mikrostrukturní charakteristika sigma fáze..... | 26 |
| 4.4 | Klasifikace morfologie sigma fáze [12]..... | 27 |
| 4.4.1 | Precipitace na hranicích zrn | 27 |
| 4.4.2 | Precipitace v trojném bodě | 27 |
| 4.4.3 | Rohová precipitace | 27 |
| 4.4.4 | Buněčná precipitace | 28 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.5 | Identifikace a kinetika formace σ fáze..... | 29 |
| 5 | Vliv napětí na akceleraci precipitace | 30 |
| 5.1 | Termodynamická stabilita..... | 30 |
| 5.2 | Difuze | 31 |
| 5.2.1 | Difuzivita chromu a niklu | 31 |
| 5.2.2 | Aktivační energie difuze | 33 |
| 5.3 | Deformací indukovaná precipitace sigma fáze | 34 |
| | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 36 |
| 6 | Příprava laboratorních vzorků..... | 36 |
| 6.1 | Parametry isotermického starnutí..... | 36 |
| 6.2 | Příprava metalografických a mechanicky zkoušených vzorků..... | 36 |
| 6.3 | Mechanické zpracování metalografických vzorků | 37 |
| 6.4 | Leptání | 37 |
| 7 | Světelná mikroskopie | 38 |
| 7.1 | Identifikace a morfologie sigma fáze | 38 |
| 7.1.1 | Základní materiál..... | 38 |
| 7.1.2 | Tepelně exponovaný materiál | 39 |
| 7.1.3 | Kombinovaně exponovaný materiál | 40 |
| 7.2 | Mikrostruktura oceli Super 304H | 41 |
| 7.2.1 | Základní materiál..... | 41 |
| 7.2.2 | Tepelně exponovaný materiál | 42 |
| 7.2.3 | Kombinovaně exponovaný materiál | 43 |
| 7.3 | Velikost zrna | 44 |
| 7.4 | Kvantifikace výskytu sigma fáze..... | 45 |
| 8 | Měření tvrdosti oceli Super 304H HV10..... | 46 |
| 9 | Tahová zkouška oceli Super 304H | 47 |

| | | |
|------|--|----|
| 10 | Zkouška rázem v ohybu oceli Super 304H | 49 |
| 11 | Elektronová mikroskopie | 51 |
| 11.1 | Základní materiál..... | 51 |
| 11.2 | Tepelně exponovaný materiál..... | 52 |
| 11.3 | Kombinovaně exponovaný materiál | 53 |
| 11.4 | Kombinovaně exponovaný materiál 2..... | 54 |
| 12 | Závěr | 56 |
| 12.1 | Diskuze | 56 |
| 12.2 | Dosažení stanovených cílů | 57 |
| 13 | Seznam použitých veličin, jednotek a zkratk..... | 59 |
| 14 | Literatura..... | 62 |

1 Úvod

Ekologická a efektivní výroba elektrické energie je hlavním cílem moderního energetického průmyslu. V současné době je konvenční uhlím poháněná tepelná elektrárna stále hlavním a nejrozšířenějším zdrojem elektrické energie. Za účelem navýšení efektivity a ekologičnosti její výroby se pro provoz moderních tepelných elektráren používají tzv. nadkritické bloky.

Jejich použití umožňuje navýšení provozní teploty a tlaku. Příмым důsledkem je nárůst efektivity a snížení množství CO₂ emisí. Takový provoz však klade vyšší nároky na materiál, z něhož je zhotoveno teplosměnné potrubí nadkritického bloku. Jedním z materiálů, jenž byl vyvinut pro tuto aplikaci společností *Sumi-tomo Metal Industries of Japan*, je progresivní austenitická ocel SUPER 304H. Tato ocel disponuje dobrou korozivzdorností, žáruvzdorností a odolností proti creepu. Těchto vlastností je dosaženo legováním a mikrolegováním. Jednou z hlavních legur této oceli je chrom, jenž se vyskytuje v množství 18-20% wt. Přítomnost chromu v takovém množství sice zajišťuje dobrou korozivzdornost, je však ale také spojena s precipitací tzv. *sigma fáze*.

Sigma fáze je intermetalická sloučenina, která byla objevena roku 1923 ve slitině Fe-Cr-Ni. Výskyt sigma fáze v systémech Fe-Cr a Fe-V je klíčový, neboť tyto slitiny tvoří bázi pro komerčně produkováné oceli pro aplikace v energetickém průmyslu. Přítomnost fáze sigma je spojena s výraznou změnou mechanických vlastností. Tažnost a houževnatost klesají, naopak tvrdost, pevnost a mez kluzu narůstají.

Precipitace fáze sigma je tedy jedním z hlavních důvodů zhoršení mechanických vlastností nerezových ocelí. Kontrola obsahu fáze sigma v aplikacích pro energetický průmysl a porozumění kinetiky její precipitace je klíčovým prvkem pro úspěšnou výrobu vhodného materiálu, který bude i po dlouhé době kombinované expozice zajišťovat stabilní a bezpečný provoz nadkritického bloku tepelné elektrárny. Tato práce se zabývá problematikou precipitace sigma fáze v závislosti na různých parametrech zatížení a to teploty a tlaku. [1] [2]

2 Cíle práce

Cíle práce byly stanoveny v návaznosti na literární podklady a téma diplomové práce následující:

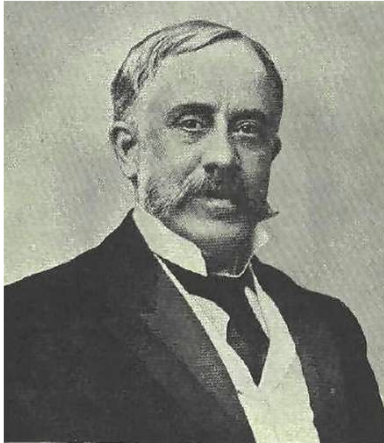
- 1) Provést hodnocení vyprecipitované sigma fáze v závislosti na stupni a způsobu expozice prostřednictvím plošeného podílu sigma fáze.
- 2) Analyzovat rozdíl v precipitaci jak z pohledu morfologie tak z pohledu procentuální odlišnosti pro vzorek zatížený teplotně a kombinací teploty a tlaku.
- 3) Provést měření tvrdosti a základních mechanických vlastností z pohledu zkoušky tahem a zkoušky rázem v ohybu na vzorcích ze základního materiálu a vzorcích z materiálu exponovaného tlakem a teplotou s cílem stanovení dopadu superponování mechanické složky napětí na změnu vlastností degradované ocele SUPER 304H.

REŠERŠNÍ ČÁST

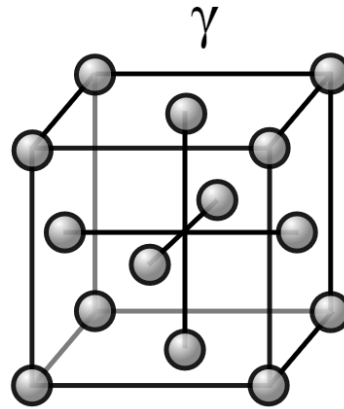
3 Austenitické oceli

Austenit je intersticiální tuhý roztok uhlíku v železe gama. Tato alotropická modifikace železa byla pojmenována po jejím objeviteli Siru Williamu Chandleru Roberts Austenovi (1843 - 1902) (obr. 1). Austenitické oceli mají mezi korozivzdornými a žáruvzdornými ocelemi dominantní postavení (přes 70 % produkce těchto ocelí). Přidáním niklu k základní Fe-Cr bázi nejen vzrostla odolnost proti elektrochemické a plynné korozi, ale také se stabilizovala kubická plošně středěná mřížka (obr. 2). Elementární buňka je tvořena celkem 14 atomy. Tyto oceli mohou být stabilní v oblasti nízkých teplot, pevné při zvýšených teplotách, jsou dobře tvařitelné a paramagnetické. Slitiny austenitických ocelí jsou polykrystalické, skládající se z austenitických zrn, která obsahují substituční a intersticiální atomy. Dále jsou zde precipitáty na hranicích zrn, které mohou mít mnohem komplexnější chemické složení než tuhý roztok austenitické matrice. [3] [4]

Chemické a mechanické vlastnosti austenitické oceli záleží tedy na charakteristice austenitu, podobě hranic zrn a vlastnostech precipitátů. Každý atom v mřížce austenitu zabírá zhruba o 1 % méně objemu než atom ferritu. Důsledkem jsou menší meziatomové vzdálenosti, navzdory kterým však austenitická ocel i přesto disponuje větším intersticiálním prostorem než ferrit. Příмым důsledkem je větší rozpustnost atomů legujících prvků. Tento rozdíl v rozpustnosti je významným poznatkem při tepelném zpracování a je plně využíván pro navýšení jejich pevnosti. Hustější struktura austenitické mřížky (FCC) je dále příčinou nižší difuzivity jak substitučních, tak intersticiálních atomů rozpouštěných látek. Lze tedy očekávat, že difuzí kontrolovaná precipitace bude u austenitických ocelí pomalejší než u feritických. [3] [4]



Obr. 1 Sir William Chandler
Roberts Austen [4]



Obr.2 Austenitická mřížka [4]

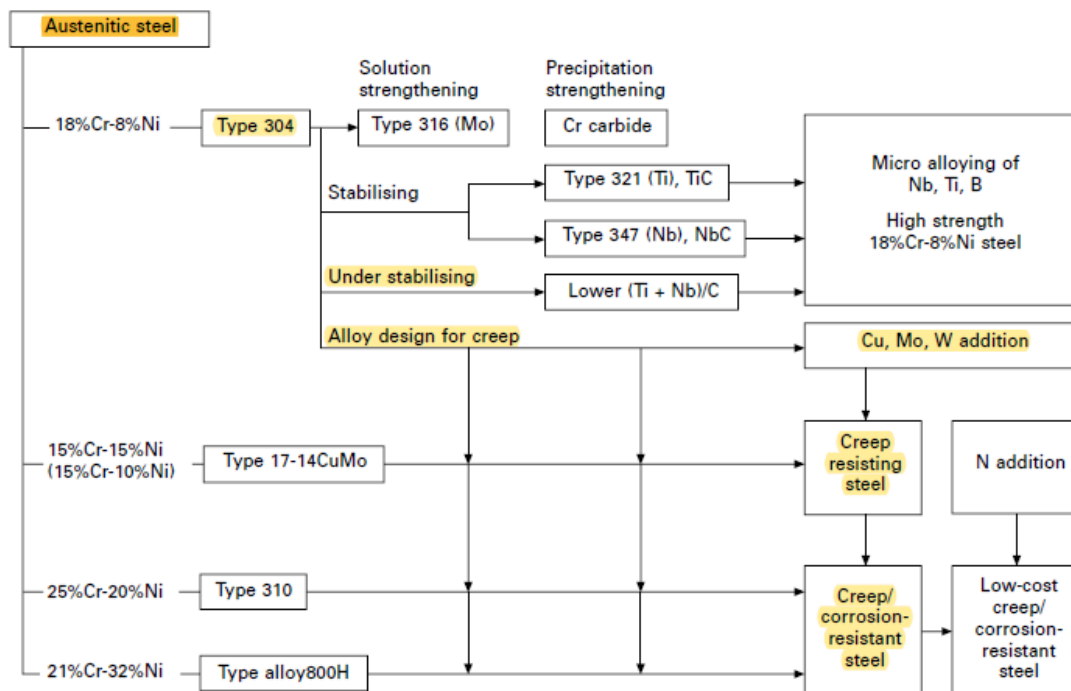
3.1 Progresivní austenitická ocel SUPER 304H

Tato podkapitola sumarizuje základní vlastnosti oceli Super 304H.

3.1.1 Vývoj

Vývoj moderních ocelí pro nadkritické bloky elektráren má za cíl zvýšit jejich účinnost. Toho lze dosáhnout použitím nadkritických parametrů páry o tlaku až 30 MPa a teplotě 600°C, kde oproti stávajícím blokům pracujícím s teplotou 540°C narůstá účinnost až o 8 % a dále dochází ke snížení emise oxidu uhličitého o 20 %. Oceli používané pro bloky tepelných a jaderných elektráren musí vykazovat dobrou korozivzdornost, žáruvzdornost, žárupevnost a odolnost proti tečení (creepu). Progresivní austenitická ocel SUPER 304H vychází konstitučně z oceli s obchodním názvem AISI 302 (18 %Cr-8 %Ni) (obr. 3). V případě, že vývoj nového typu oceli vychází z již existujícího typu oceli, oxidační a korozivzdorné vlastnosti, stejně tak jako ty mechanické, lze očekávat přibližně ekvivalentní původnímu materiálu. Chemické složení a tepelné zpracování je bráno v potaz se zřetelem na zlepšení odolnosti proti creepu. Následující diagram ukazuje koncepci návrhu takového materiálu. Austenitické ocele typu 304 (18 %Cr-8 %Ni) mezi které dále řadíme typ 316/321/347, byly původně vyvinuty pro aplikaci v chemickém průmyslu, tedy především s důrazem na korozivzdornost. Odolnost proti creepu byla dosažena neúplnou stabilizací uhlíku a upraveným chemickým složením. Neúplná stabilizace uhlíku je technika zlepšující morfologii precipitačních dějů zafixováním uhlíku ve slitině a snížením obsahu karbidotvorných prvků jako je titan a niob, které zamezují

formování Cr kardibů do takové míry, kdy jsou jejich obsahy pro fixaci uhlíku nedostatečné. [5] [6]



Obr. 3 Filosofie návrhu austenitické korozivzdorné oceli [6]

3.1.2 Chemické složení [7]

Cílem vývoje této nové oceli bylo dosáhnout hodnoty meze pevnosti v tečení pro teplotu 600°C po dobu 100 000 h 100 MPa. Ocel Super 304H splňuje tuto podmínku až do teploty 625-650°C, je tudíž ideální a v současnosti preferovanou volbou pro konstrukci teplosměnných trubek pro nadkritické bloky elektráren. Chrom je feritotvorný prvek, jeho vysoké zastoupení zajišťuje korozivzdornost oceli SUPER 304H. Za zvýšených teplot může vyprecipitovat v karbid chromu $Cr_{23}C_6$ nebo sigma fázi. Niob je naopak prvek austenitotvorný, potlačující precipitaci fáze sigma. Odolnost proti tečení je dále získána adicí niobu, dusíku a mědi (viz Tabulka 1), která v oceli precipituje v koherentní sférické nanočástice. (viz kapitola 3.8)

Tabulka 1 Chemické složení oceli SUPER 304H

| Chemické složení oceli SUPER 304H [%wt] | | | | | | | | | |
|---|------|-----|----|------|----|--------|-----|-------|-------|
| | C | Si | Mn | Ni | Cr | Nb(Cd) | Cu | Al | B |
| %min. | 0,07 | | | 7,5 | 17 | 0,3 | 2,5 | 0,003 | 0,001 |
| %max. | 0,13 | 0,3 | 1 | 10,5 | 19 | 0,6 | 3,5 | 0,03 | 0,01 |

3.1.3 Mechanické a fyzikální vlastnosti [8]

Následující dvě tabulky sumarizují mechanické a fyzikální vlastnosti oceli SUPER 304H. Uvedené hodnoty jsou platné pro měření při pokojových teplotách, není-li specifikováno jinak.

Tabulka 2 Mechanické vlastnosti oceli SUPER 304H [8]

| ocel | R_m [Mpa] | R_e [Mpa] | A [%] | HVR | HVB | KV [J] |
|------------|----------------|----------------|----------|-----|-----|-----------|
| Super 304H | 515 | 205 | 40 | 92 | 201 | 85 |

Tabulka 3 Fyzikální vlastnosti oceli SUPER 304H [8]

| Hustota ρ [g/cm ³] | Specifická teplota [J/kg-°K] (0-100°C) | Modul pružnosti [Gpa] | Tepelná vodivost [W/m- °K] (100°C) | Teplota tání [°C] | Elektrická resistivita [μΩ/cm] (20°C) | α [cm/°C] (20 - 500°C) |
|---|---|-----------------------------|--|-------------------------|--|--|
| 7.9 | 500 | 200 | 16,3 | 1420 | 73 | 18 10 ⁻⁶ |

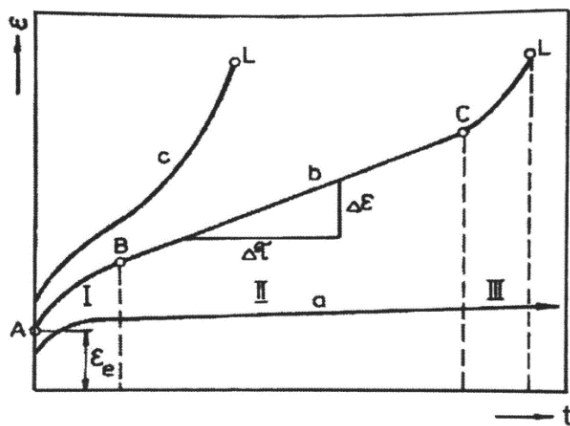
3.1.4 Vysokoteplotní creep

Creep nebo-li tečení je časově a teplotně závislá deformace materiálu, způsobená napětím nižším než je mez kluzu. Křivka (b) (obr.4) znázorňuje průběh vysokoteplotního creepu (A), který se skládá ze tří úseků: *primární tečení* (A-B) je charakterizováno převládajícím podílem zpevňovacích pochodů nad odpevňovacími (zotavení). Dochází ke skluzovému pohybu dislokací a jejich vzájemnému protínání za vzniku těžko pohyblivých hranových stupňů na šroubových dislokacích. Zdroje dislokací jsou aktivní, hustota dislokací roste a vzniká stabilní dislokační síť. Při *sekundárním tečení* (B-C) se již více uplatňují tepelně aktivované odpevňovací procesy. Rychlost tečení je kontrolována zejména nekonzervativním pohybem hranových stupňů na šroubových dislokacích, šplháním hranových dislokací, vlečením atmosfér za dislokacemi, zotavením dislokačních sítí. Ustavuje se stacionární creep. *Terciální tečení*, (C-L) je závěrečným stádiem procesu tečení. Deformace rychle roste vlivem zvýšení

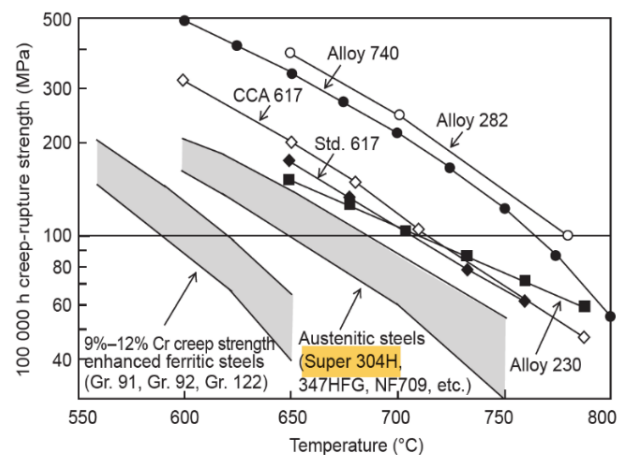
skutečného napětí ve zmenšeném průřezu materiálu, a to dosud uskutečněnou deformací doprovázenou vznikem, růstem a spojováním nečelistvostí v objemu materiálu (kavity, dutiny, trhliny). Může též docházet k strukturním změnám. Toto stadium tečení je zakončeno lomem. Změny v mikrostruktuře během creepu většinou zahrnují dynamické zotavení, dynamickou rekrytalizaci, hrubnutí precipitátů a další děje, které způsobují snížení pevnosti a odolnosti proti creepu.[3] [6]

Výzkumy dále prokázaly, že během creepu se mikrostruktura materiálu neustále vyvíjí. Z toho vyplývá, že neexistuje dynamické ekvilibrium v ocelích používaných v podmínkách, za kterých creep nastává. [6]

Jestliže teplota tání (T_t) materiálu je 1420°C , homologická teplota je rovna $0,457 T_t$. Z hlediska tepelného zatížení se tedy jedná o technicky nejvýznamnější vysokoteplotní creep. Progresivní austenitická ocel SUPER 304H byla navržena tak, aby splnila creepové zkoušky při kombinované expozici: 650°C , 100 MPa, po dobu 100 000h -viz obr.5. [9]



Obr. 4 Creepové křivky [3]



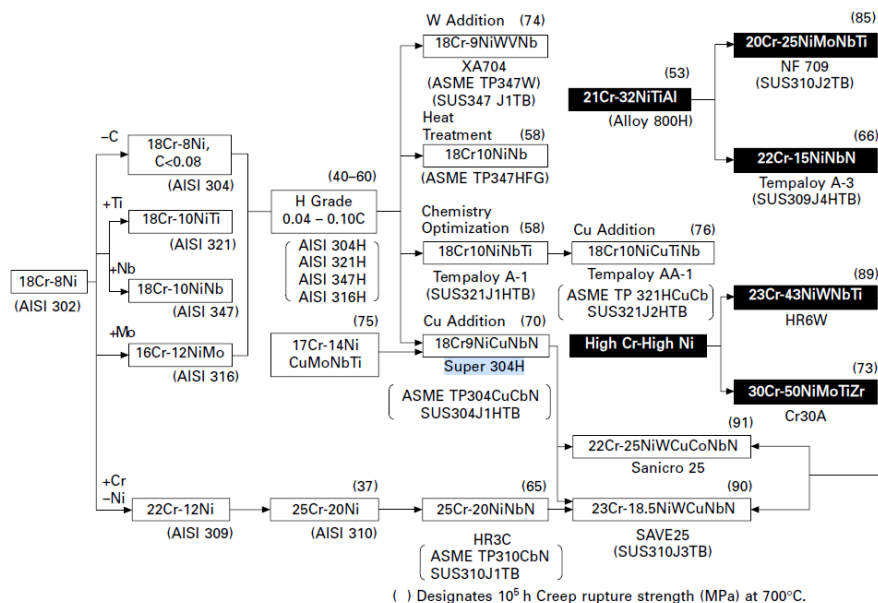
Obr.5 Odolnost proti creepu austenitické oceli Super 304H [9]

3.2 Vliv legujících prvků na creepové vlastnosti oceli SUPER 304H

Odolnost oceli Super 304H proti creepu je tvořena souborem vlastností vyplývajících z komplexního chemického složení viz (3.1.2). Každá ze zvolených legur ovlivňuje odolnost materiálu proti creepu jiným způsobem (obr.6).

3.2.1 Chrom

Jako první s největším zastoupením (18 % wt) je zde chrom. Chrom je feritotvorným prvkem zajišťujícím především korozivzdornost materiálu. Jeho přítomnost je však také spojena s jevy negativně ovlivňujícími odolnost proti creepu. V případě oceli Super 304H se jedná o precipitaci sigma fáze. Sigma fáze je křehká intermetalická sloučenina precipitující přednostně na hranicích zrn. Pro austenitickou ocel Super 304H v aplikaci pro nadkritické bloky je žádána jemnozrnná struktura. Z té vyplývá vysoká hustota dislokační sítě. Stejně jak pro precipitáty i pro dislokace je jakákoliv mezifázová hranice energeticky výhodnou pozicí k obsazení. Při uvedení nadkritického bloku do provozu je pak materiál vystaven kombinované expozici. Ta iniciuje skluzové dislokační systémy, dislokace se tak na hranicích zrn „potkávají“ s fází sigma. Křehká intermetalická fáze je oproti houževnaté austenitické matici náchylnější na vznik kavit, dutin a dalších porušení. Součástí tak hrozí ztráta integrity lomem vedeným po mezikystalové hranici. [3] [6]



Obr. 6 Legování oceli Super 304H [6]

3.2.2 Nikl

Druhé největší zastoupení má nikl (9 % wt). Nikl je austenitotvorný prvek, který se přidává do korozivzdorných ocelí jako stabilizátor vyvažující feritotvornost chromu. Jedná se o velice drahou leguru, která však významně navyšuje žárupevnost a žáruvzdornost materiálu, a tedy i zlepšuje odolnost materiálu proti creepu. [3] [6]

3.2.3 Niob

Niob se vyskytuje v oceli Super 304H v zastoupení 0,4 % wt. Jedná se o silně karbidotvorný prvek, který je příbuzný tantalu. Niob má prostorově středěnou kubickou mřížku (bcc). Jedná se o stabilizační prvek. Zvyšuje pevnost za tepla a odolnost proti tečení. Niob nerezové oceli vytvrzuje precipitací jemně rozptýlených karbidů (NbC), dále brání mezikrystalové korozi v tepelně ovlivněných oblastech. [10]

3.2.4 Mangan

Mangan je zastoupen v množství 0,4% wt.. Jedná se o kov s kubickou krystalickou mřížkou. Mangan je klíčovým prvkem pro výrobu nerezových ocelí kvůli své schopnosti vyvázat síru (MnS) a tím zabránit vzniku sulfidových vměstků potenciálně způsobujících praskání za tepla. Mangan dále deoxidizuje taveninu tvorbou oxidů (MnO). Jeho přítomnost zvyšuje vytvrditelnost oceli. [10]

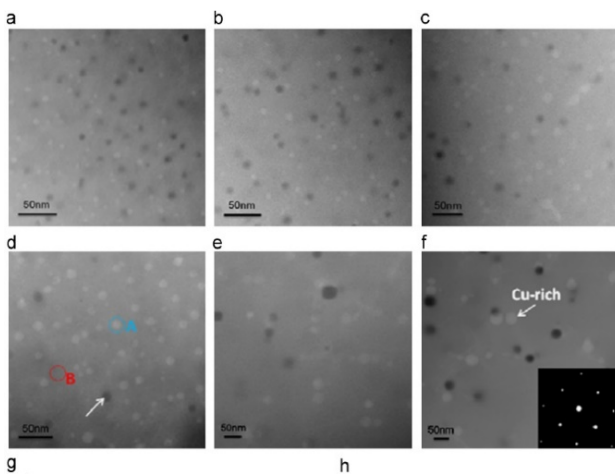
3.2.5 Vliv mědi na odolnost proti creepu [11]

Měď slouží v oceli Super 304H jako precipitační vytvrzovací prvek. U feriticko martenzitických ocelí precipituje měď nejprve v metastabilní BCC fázi a má koherentní rozhraní s matricí. S nárůstem precipitátů se transformuje do stabilní FCC fáze a rozhraní se stává inkoherentní. V austenitické oceli však k přeměně fáze z důvodu nárůstu precipitátu nedochází díky nízké energii mezifázového rozhraní mezi austenitickou matricí a precipitáty. Ukazuje se, že přidání mědi ve výši 3 % wt vede k formaci fáze bohaté na měď, která disponuje ideální kombinací velikosti (6-8 nm), rozmístění a množství. V počáteční fázi stárnutí oceli dochází kvůli nemísitelnosti mědi a železa k rychlé separaci saturované mědi od austenitické matrice. Atomy mědi se shromáždí a utvoří shluky bohaté na měď. Jakmile koncentrace mědi dosáhne určité hranice začne

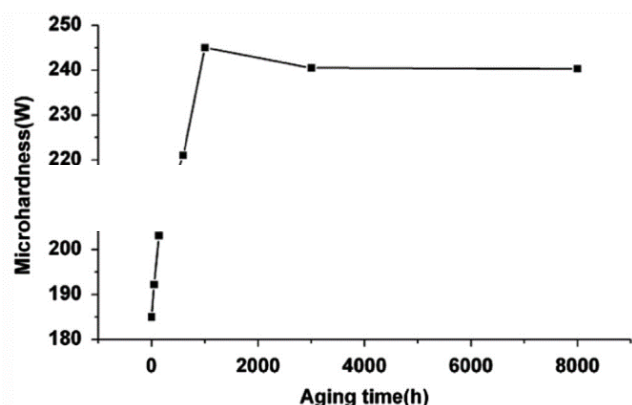
precipitovat ve fázi bohatou na měď. Na následujících snímcích (obr. 7) je možné tyto shluky pozorovat jako světlé sférické útvary.

Graf na obr. 8 znázorňuje závislost mikro-tvrlosti na čase stárnutí oceli (tedy tepelné expozici oceli při teplotě 650 °C po dobu až 10 000h). Z počátku procesu je patrný nárůst mikro-tvrlosti, k poklesu dochází krátce po 1000 hodině, poté však již k významnému poklesu nedochází a hodnota mikro-tvrlosti se ustaluje.

Koherentní precipitáty mědi v oceli Super 304H mají pozitivní dopad na odolnost materiálu proti creepovému porušení. Měď materiál precipitačně vytvrzuje a zároveň slouží jako překážka proti pohybu mezifázového rozhraní sigma/gama. Při tvorbě precipitátů dochází k přenosu hmoty na krátkou vzdálenost, měď tedy brání pohybu mezifázového rozhraní, čímž zpomaluje další hrubnutí precipitátů.



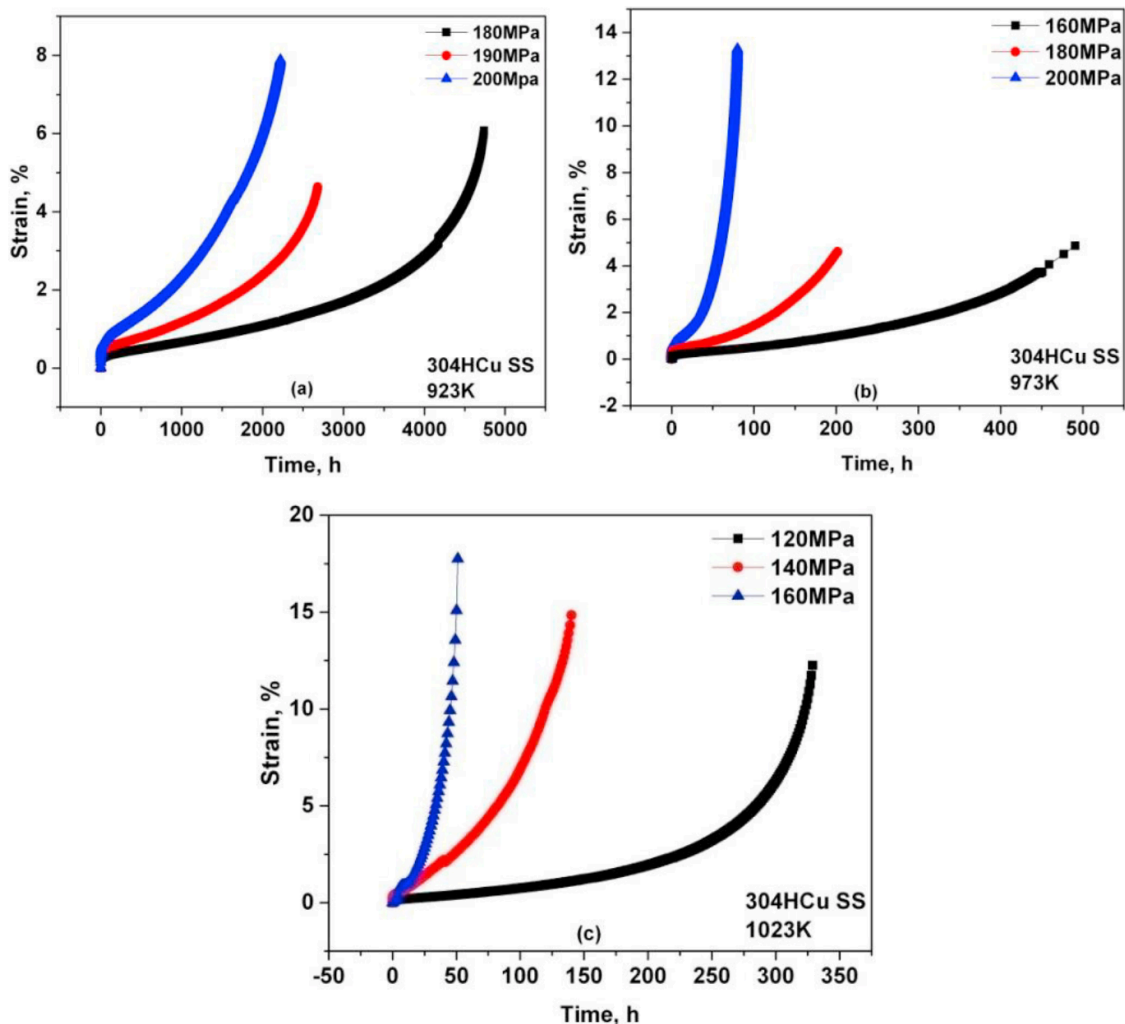
Obr.7 Distribuce mědi v oceli Super 304H pro různé časy tepelné expozice, (a) 10 h, (b) 100 h, (c) 500h, (d) 1000h, (e) 5000h a (f) 10 000h [11]



Obr.8 Mikrotvrдость oceli Super304H v závislosti na době staření. [11]

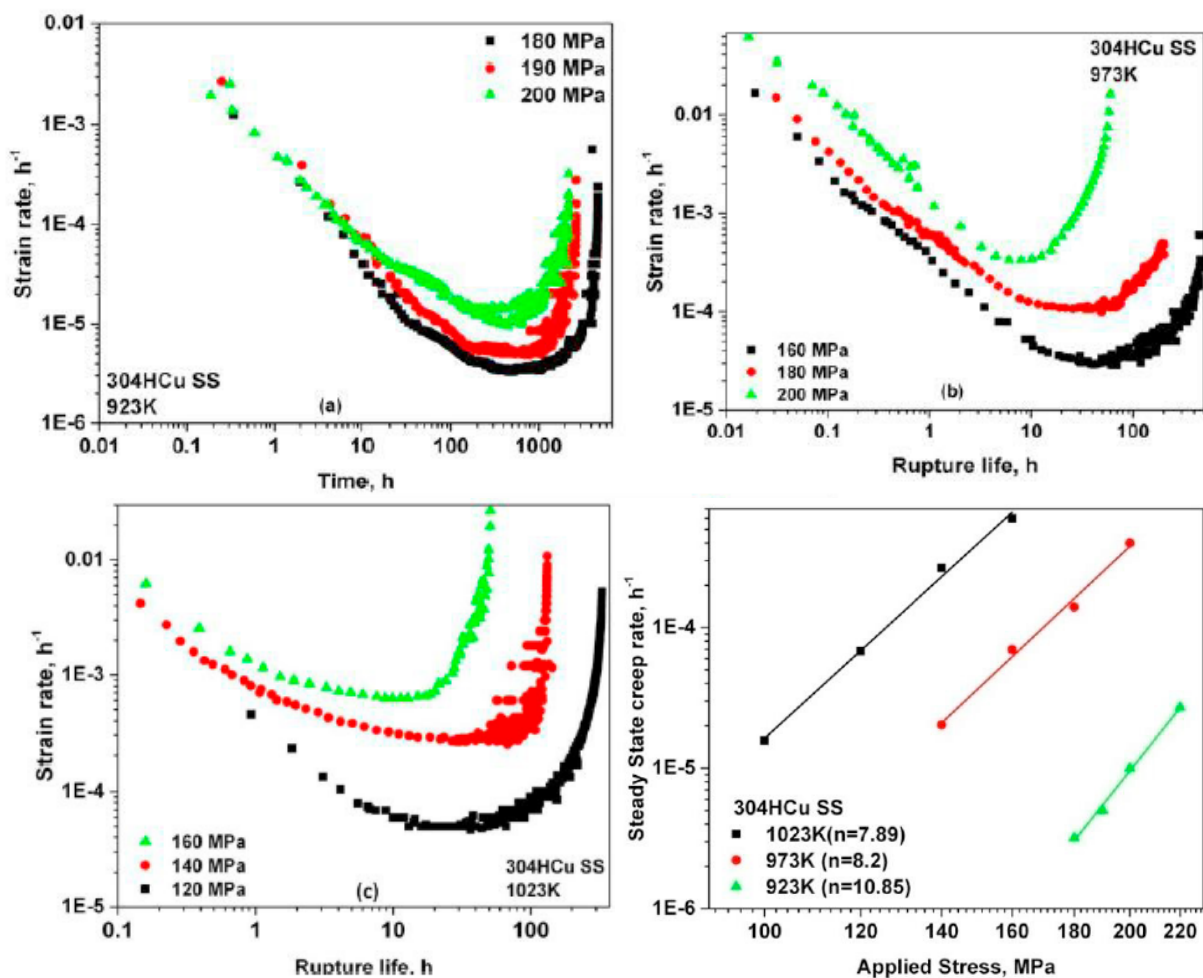
3.3 Creepové zkoušky oceli Super 304H

V literatuře [12] (Assessment of creep deformation and rupture behaviour of 304HCu austenitic stainless steel) byly creepové zkoušky austenitické oceli Super 304H byly provedeny při teplotách 923K, 973K a 1023K při zatíženích od 120 do 200 MPa. Následující grafy (obr.9) znázorňují křivky tečení získané měřením při výše zmíněných parametrech. Jejich průběh se skládá z krátké oblasti okamžitého nárůstu napětí, označované též jako primární fáze tečení viz (3.6). Následuje krátká přechodové fáze, po které materiál vstupuje do stacionárního tečení, ve kterém je ustanovena dynamická rovnováha mezi procesy zpevňování a odpevňování. Křivka je zakončena prodlouženou terciální fází tečení. [12]



Obr. 9 Creepové křivky oceli Super 304H při jednoosé napjatosti pro teploty (a) 923K, (b) 973K, (c) 1023K. [12]

Změny rychlosti deformace při tečení ($\dot{\epsilon}$) v závislosti na čase oceli Super 304H znázorňují grafy 1-3 na obr. 10. Rychlost deformace klesá s časem v oblasti stacionárního creepu. V terciální oblasti křivek dochází k prudkému nárůstu až do okamžiku lomu měřeného vzorku. Graf 4 ukazuje změnu rychlosti deformace stacionární fáze tečení v závislosti na napětí pro zvolené teploty expozice (923K, 973K, 1023K). [12]



Obr. 10 Změny rychlosti deformace při tečení v závislosti na čase (grafy 1-3), Vliv napětí na průběh stacionární fáze tečení (graf 4) [12]

Tato změna se řídí Nortonovým silovým zákonem (1). Hodnota exponentu „n“ klesá s narůstající teplotou. Vyšší hodnoty exponentu „n“ jsou výsledkem interakce mezi dislokacemi a koherentními precipitovanými nanočásticemi mědi. K překonání bariéry bránící v pohybu dislokací je zapotřebí vyšší aktivační energie. Materiál tak odolává tečení lépe. Když exponent napětí a velikost aktivační energie výrazně překročí hodnoty matrice, je třeba vzít v úvahu

existenci tzv. prahového napětí σ_0 . Prahové napětí vyjadřuje míru napětí bránící v pohybu dislokací zpevňovacími částicemi. To vede k úpravě rovnice do tvaru (3). Koeficient B v rovnici (2) je materiálová konstanta, Q_c aktivační energie tečení. [12] [13]

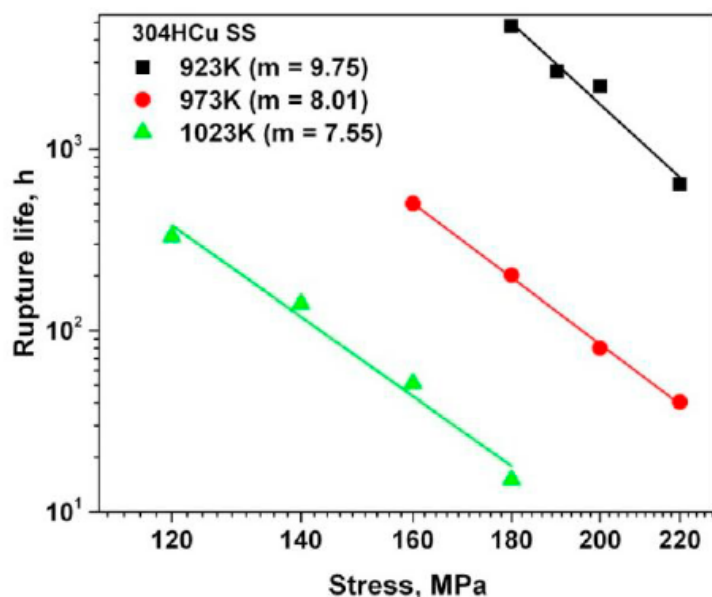
$$\dot{\epsilon}_s = A\sigma_a^n \quad (1)$$

$$A = B \cdot \exp\left[-\frac{Q_c}{RT}\right] \quad (2)$$

$$\dot{\epsilon}_s = A(\sigma_a - \sigma_0)^n \quad (3)$$

Závislost aplikovaného napětí na čase, při kterém dojde k lomu, je znázorněna v grafu (11). Výdrž testovaného vzorku, dle předpokladu, klesá s narůstajícím napětím, v souladu s rovnicí (4), kde „m“ a „M“ jsou koeficienty napětí. Hodnoty exponentů „n“ a „m“ jsou blízké, to by mohlo znamenat, že deformace i lom jsou řízeny stejným mechanismem. [12]

$$tr = M\sigma^{-m} \quad (4)$$



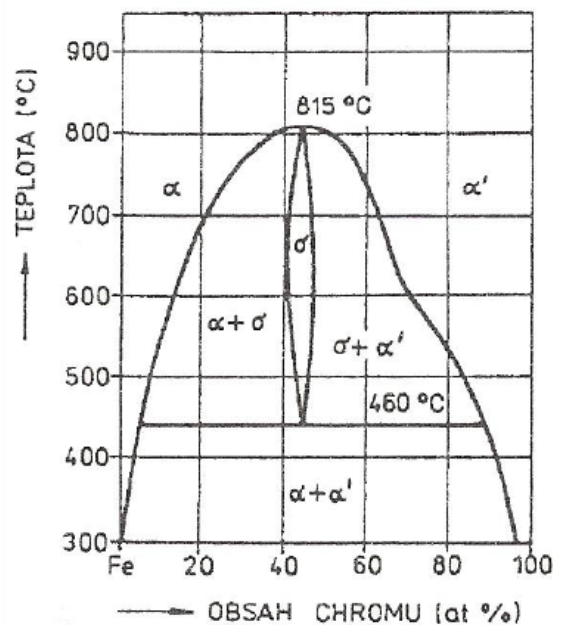
Obr. 11 Závislost napětí na času lomu pro zvolené teplotní expozice [12]

4 Sigma fáze

4.1 Historie

Sigma fáze byla objevena roku 1923 ve slitině Fe-Cr-Ni. Její krystalografická struktura byla definitivně ustanovena roku 1954 na vzorku σ -FeCr jako tetragonální s 30 atomy rozmístěnými přes pět různých oblastí. Z toho důvodu je systém Fe-Cr sigma fáze je považován jako archetypální případ. Charakteristickým znakem struktury je vysoké koordinační číslo (12-15), což ji řadí do Frank-Kasperovy skupiny fází. Od té doby, více než 50 případů struktury sigma fáze bylo pozorováno v binárních a také v mnoha terciálních slitinách. Mezi jejich společné vlastnosti patří především křehkost a tvrdost.

Fáze sigma je tedy intermetalická sloučenina, jenž vzniká ve slitinách kovů, z nichž jeden má mřížku prostorově a druhý plošně středěnou, a jejich atomové poloměry se neliší o více než 8 %. V systému železo-chrom se sigma fáze vyskytuje od 20 do 70 % chromu při teplotách 600-1000 °C (obr.12). Fáze sigma vzniká v místech s vyšší hodnotou energie, čímž jsou například trojné body, hranice zrn nebo fázová rozhraní. Výskyt fáze sigma v austeniticko-feritických ocelích je spojen s výraznou změnou mechanických vlastností. Tažnost a houževnatost klesají, naopak tvrdost, pevnost a mez kluzu narůstají, a to tím více, čím víc se sigma fáze vyloučilo. Dále dochází k zhoršení korozivzdornosti a svařitelnosti. Výskyt sigma fáze v systémech Fe-Cr a Fe-V je klíčový, neboť tyto slitiny tvoří bázi pro komerčně produkováné oceli pro aplikace v energetickém průmyslu. [2] [14] [15]

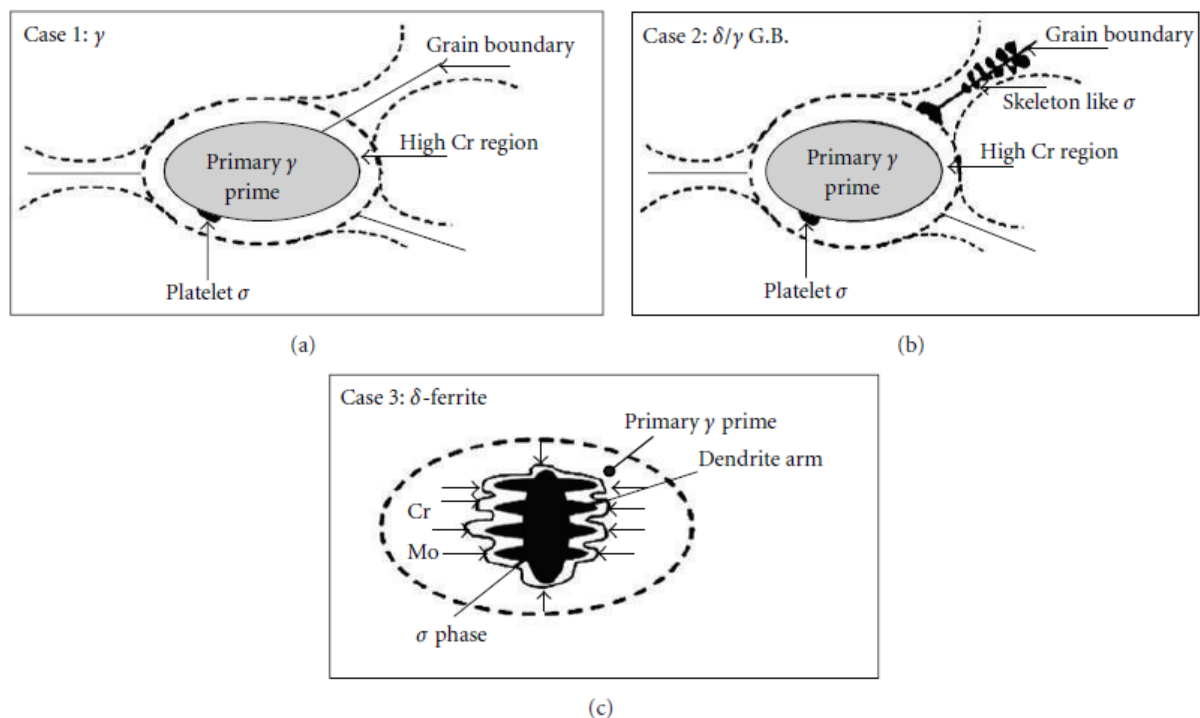


Obr. 12 Oblast fáze sigma v rovnovážném diagramu soustavy Fe-Cr [14]

4.2 Charakteristika precipitace sigma fáze

Fáze sigma je Frank-Kasperova fáze s tetragonální krystalickou strukturou, precipitující v intervalu teplot 600-1000°C. Vzniká při fázové transformaci δ feritu na σ fázi (obr.14). Když k této fázové transformaci dochází, sigma fáze precipituje přednostně v místech s vysokou koncentrací chromu přímo uvnitř δ -ferit částice. Ferrit je totiž bohatší na obsah chromu a oproti austenitu disponuje prostorově středěnou mřížkou. Chrom ve ferritu snadno difunduje a je zároveň jeho stabilizátorem. Precipitace sigma fáze je difuzí řízený proces. Rychlost precipitace v delta feritu je zhruba 100 krát větší než v gama austenitu. Je-li obsah chromu pod 20 wt % precipitaci fáze sigma nepozorujeme. Nicméně již při obsahu chromu v rozmezí 25 wt % - 30 wt % může sigma fáze precipitovat velice rychle. Dále může sigma fáze precipitovat z austenitu (Super 304H), kde se žádný ferrit nenachází. Dochází k tomu u ocelí exponovaných teplotám nad 1000°C

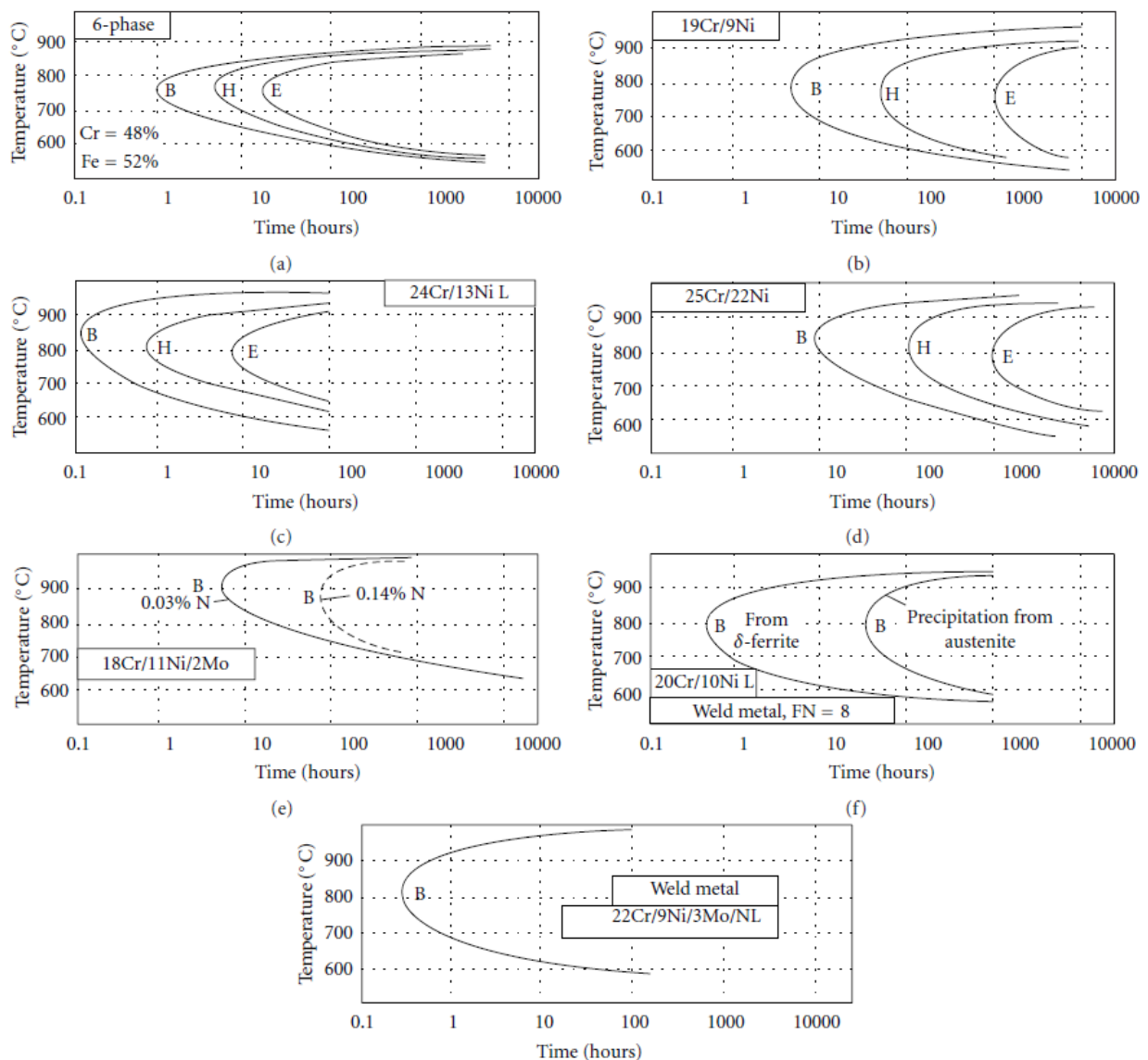
Delta ferrit je tedy ideální (preferovanou) oblastí k precipitaci sigma fáze. Precipitace fáze sigma dále favorizuje mezifázové rozhraní δ/σ (viz „Case 2“),



Obr.13 Precipitace sigma fáze [14]

protože jsou to místa s vysokou energií hranic, a tudíž vhodná k heterogenní nukleaci fáze. [14]

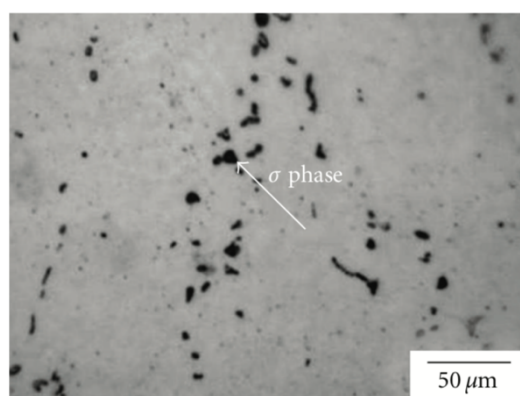
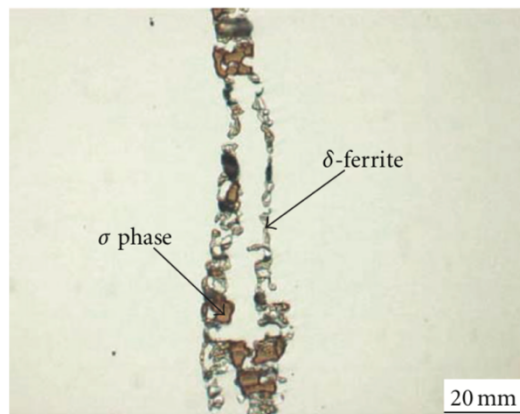
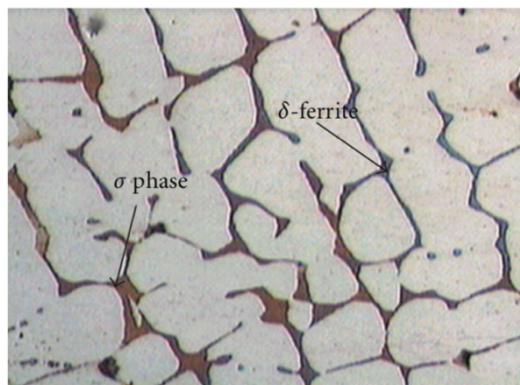
Následující grafy (obr.15) znázorňují TTT (Time-Temperature-Transformation) křivky sigma fáze pro různé nerezové oceli. Z grafů je patrné, že „nos“ TTT křivky se nachází v rozmezí teplot 800°C-850°C, což znamená, že toto teplotní rozmezí se vyznačuje největší rychlostí precipitace. (Nejblíže našemu případu 19 Cr/9Ni). Tyto diagramy podporují možnost precipitace v rámci vzorků hodnocených v této práci [14]



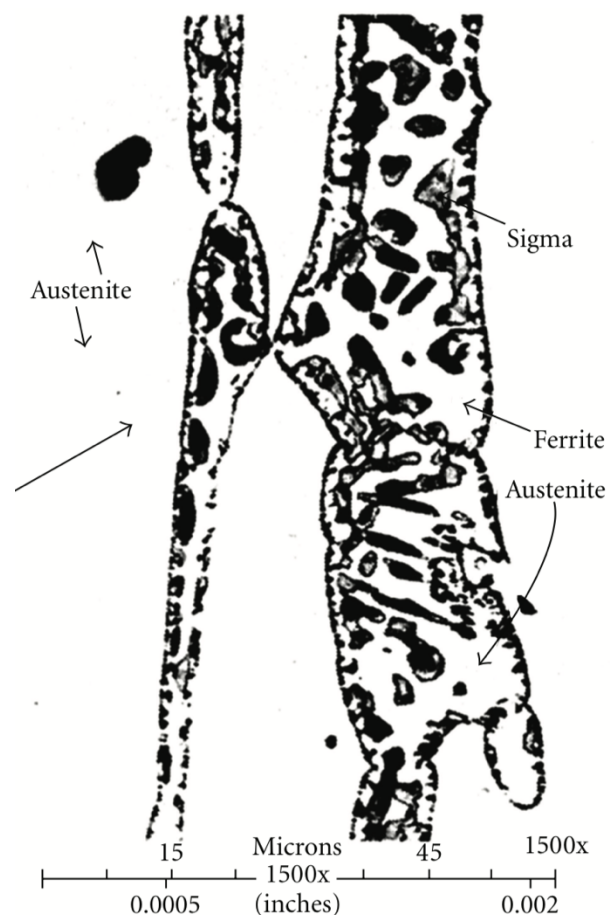
Obr. 14 TTT křivky sigma fáze pro nerezové oceli (B: počáteční precipitace, H: pokročilá fáze precipitace, E: finální precipitace) [14]

4.3 Mikrostrukturní charakteristika sigma fáze

Roku 1978 Gray et al. použil tehdy pokročilé magnetické leptací techniky k pozorování a zachycení eutektoidní dekompozice delta feritu na sigma fázi a austenit. Využili tak feromagnetismu sigma fáze obklopené paramagnetickým austenitem viz obr. 16. Na obrázku lze pozorovat mikrostrukturu AISI 304 nerezové oceli stažené při teplotě 650°C po dobu 31 000 hod. Pro austenitické nerezové oceli obr. 17a zachycuje mikrostrukturu sigma fáze v oceli AISI 309Li v její typické dendritické precipitační morfologii. Na obrázku (17b) lze pozorovat mikrostrukturu sigma fáze ve struktuře válcovaného austenitu. Sigma fáze se zde vyznačuje „krajkovou“ strukturou a precipituje ve fixních krystalografických směrech. Obrázek 17c ukazuje sigma fázi ve své stabilní globulární morfologii.



[14]



Obr. 15 Eutektoidní dekompozice [14]

Obr. 16 a) AISI 309 LSi nerezová ocel, b) válcovaná AISI 316 nerez. Ocel, c) AISI-globulární struktura sigma fáze.[14]

4.4 Klasifikace morfologie sigma fáze [12]

Morfologii sigma fáze v korozivzdorných ocelích lze rozdělit do čtyřech kategorií. Precipitace na hranicích zrn, precipitace v trojném bodě, rohová precipitace a precipitace uvnitř zrna.

4.4.1 Precipitace na hranicích zrn

Sigma fáze precipituje snadno podél fázového rozhraní delta feritu a gama austenitu, neboť to jsou oblasti s vysokým obsahem chromu, o kterém víme, že je klíčovým prvkem pro precipitaci sigma fáze. Podél těchto míst dále dochází vlivem precipitace fáze sigma k depleci chromu v okolí, což má za důsledek snížení korozivzdornosti materiálu. Pro austenitickou progresivní ocel Super 304H toto však nepředstavuje relevantní riziko, neboť je tato ocel legována chromem ve výši 18 % wt. To zaručuje dostatečnou korozivzdornost i po depleci chromu po hranicích zrn. Mezifázová rozhraní jsou zpravidla místa s vysokým počtem defektů a vysokým energetickým potenciálem. To z nich činí ideální místo pro heterogenní nukleaci fáze sigma. Při nukleaci na mezifázovém rozhraní dochází k zániku některých defektů. To způsobí uvolnění volné energie materiálu. Důsledkem je snížení velikosti aktivační energetické bariéry, kterou je potřeba překonat pro nukleaci koherentní fáze. Formace sigma fáze na mezifázovém rozhraní je tedy přímo ovlivněna koherencí a velikostí energie na mezifázovém rozhraní.

4.4.2 Precipitace v trojném bodě

Sigma fáze precipituje v trojném bodě hranic zrn delta feritu, tento typ precipitátu je nazýván precipitace na trojných stycích zrn. Aby docházelo k precipitaci v trojném bodě, materiál musí být exponován teplotou vyšší než 600°C po dobu 10 000 – 15 000 hodin. TPSP se dále utváří na nekoherentním rozhraní dvojčat a v okolí vnitrozrných vměstků.

4.4.3 Rohová precipitace

Rohová precipitace fáze sigma znamená, že fáze sigma se formuje přímo v rohu delta ferit částic, protože delta ferit je fáze s vysokým obsahem chromu. Při precipitaci sigma fáze v rohu delta ferit částic dochází ke konzumaci obsahu chromu delta ferit částic.

4.4.4 Buněčná precipitace

Buněčná precipitace znamená, že sigma fáze a sekundární austenit ($\sigma+\gamma_2$) precipitují obdobně jako laminární precipitáty v delta feritických částicích. Tato reakce se nazývá eutektoidní dekompozice ($\delta \rightarrow \sigma+\gamma_2$). Když je eutektoidní dekompozice u konce, sigma fáze pohltí chrom, molybden a křemík z delta feritických částic ve svém okolí viz obr. 12.

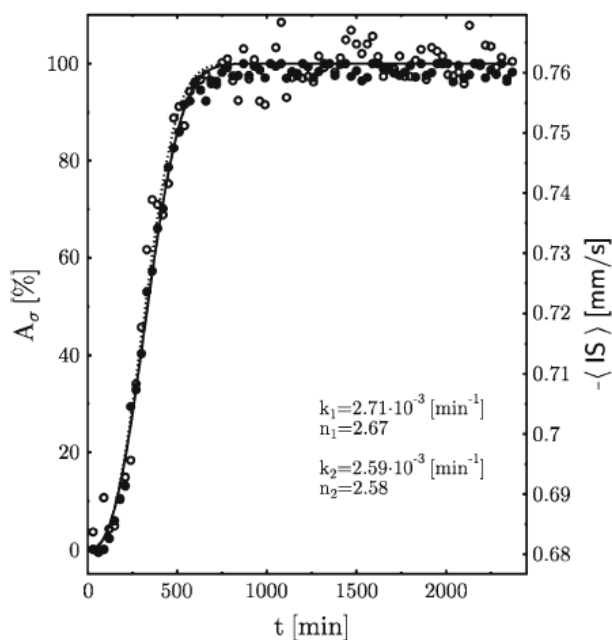
4.5 Identifikace a kinetika formace σ fáze

Sigma fáze je snadno odlišitelná od austenitu, z kterého se formuje Mössbauerovou spektroskopií, protože při pokojové teplotě je austenit paramagnetický, zatímco sigma je magnetická. Díky tomu je možné v materiálu kvantitativně posuzovat transformaci austenitu na fázi sigma. Pro případ oceli Super 304H však sigma fáze magnetická není. Kinetika může být kvantitativně sledována nejenom klasickým způsobem, tedy určením spektrální oblasti asociované s fází sigma ale také z průměrného isomerního posunu viz obr. (18). Transformace je zde popsána Johnson-Mehl-Avramiho rovnicí parametry spektrální oblasti A_σ (1) a průměrným isomerním posuvem (isomer shift IS). [1]

$$A_\sigma[\%] = [1 - \exp\{-(k_1 t)^{n_1}\}] * 100 \quad (5)$$

$$IS = IS_\alpha + [IS_\sigma - IS_\alpha] * \exp\{-(k_2 t)^{n_2}\} \quad (6)$$

Ze získaných výsledků je zřejmé, že oba přístupy jsou správné a ekvivalentní. Znalost hodnot „k“ změřených při dvou různých teplotách umožňuje díky Arrheniovu zákonu určit aktivační energii „E“ pro alfa-> sigma transformaci. Pro systém Fe-Cr jsou průměrné hodnoty $E = 196 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ pro čistou slitinu a $E = 153 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ pro slitinu legovanou 0,3 at% Ti. [1]



Obr.17 Kinetika formace sigma fáze ve vzorku σ -FeCr0,1%Ti určená ze spektrální oblasti A_σ (plné znaky a levá stupnice) a isomerního posunu $\langle IS \rangle$ (bílé symboly a pravá stupnice) s parametry „k“ a „n“ pro oba přístupy [1]

5 Vliv napětí na akceleraci precipitace

Podstatou rozpadu přesyceného tuhého roztoku a vzniku precipitující fáze je zmenšení rozpustnosti jednoho nebo více prvků v tuhém roztoku při změně vnějších podmínek. K popsání a pochopení vlivu napětí a deformace na akceleraci precipitace sigma fáze v oceli Super 304H je třeba zkoumat kauzalitu fyzikálních dějů a zákonů spjatých s těmito vnějšími vlivy a jejich dopad na snížení rozpustnosti a urychlení vyloučení nové fáze z matrice materiálu.

5.1 Termodynamická stabilita

Ke zvýšení termodynamické stability vede pouze taková nevratná přeměna, která je charakterizována toliko kladnou změnou entropie soustavy a okolí. Z termodynamického hlediska je každá fázová přeměna, tedy i precipitace sigma fáze, provázena určitým tepelným efektem – entalpií fázové přeměny, o kterou se mění entalpie soustavy. Volná entalpie „G“ je veličina, která popisuje tendence zkoumané soustavy ke změně jejího stavu. V případě komplexně legované oceli je volná entalpie soustavy složena z volných entalpií jednotlivých fází, které se v oceli vyskytují. Čím menší je G, tím menší je tendence soustavy k jakékoliv změně jejího stavu. Rozdíl volných entalpií mezi počátečním stavem fázové přeměny a konečným stavem je hybnou silou uskutečněné přeměny. Volná entalpie je veličina závislá na teplotě a tlaku viz rovnice úplného diferenciálu volné entalpie. [3]

$$dG = dU + P \cdot dV + V \cdot dP - T \cdot dS - S \cdot dT \quad (7)$$

Jak deformace, tak napětí přímo ovlivňují napjatostní stav i teplotu (vznik deformačního tepla) materiálu. Z termodynamického hlediska tedy zatížením materiálu vnějším napětím a deformací přispíváme k tendenci soustavy přeuspořádat se do energeticky výhodnější konfigurace, akcelerujeme proces heterogenní nukleace nově precipitující fáze. Termodynamicky stabilní pak bude ta fáze, která má při dané teplotě vzhledem k ostatním fázím nejnižší volnou entalpii.

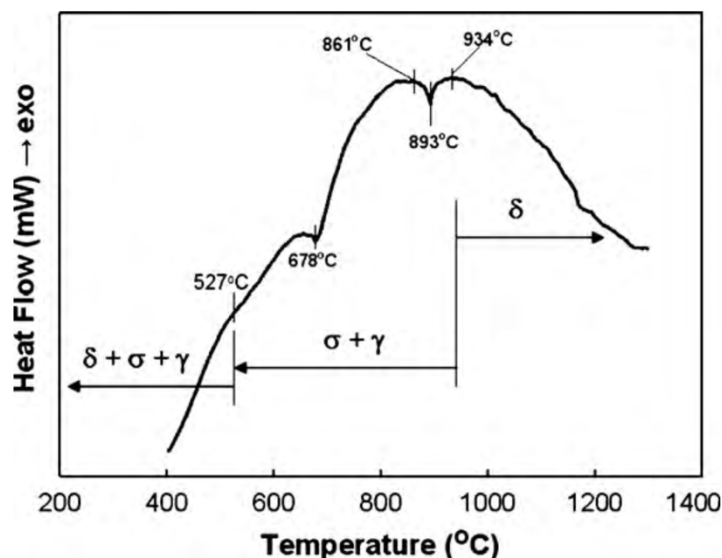
5.2 Difuze

Technický význam difuze spočívá v tom, že difúze je řídicím dějem při všech fázových přeměnách s tepelně aktivovaným růstem. Do těchto přeměn řadíme i precipitaci fáze sigma. Difuze je dále důležitá vzhledem k dlouhodobé strukturní stabilitě slitin za zvýšených teplot, pro časově závislou plastickou deformaci (creep). [3]

V obecném pojetí difuze dle Onsagera se předpokládá, že rychlost, kterou se soustava vrací do rovnovážného stavu, je úměrná velikosti všech termodynamických hybných sil tvořených gradienty teploty, tlaku, chemického potenciálu a dalších vhodně zvolených potenciálů. Důsledkem velkého množství legujících prvků v oceli Super 304H je precipitace velkého množství sekundárních fází včetně fáze sigma. Tato vysoká fázová heterogenita znamená potenciálně vysoký výskyt gradientů termodynamických hybných sil. Fázové přeměny vyvolané těmito silami, jsou, jak již bylo řečeno, řízeny mechanismy difuze. Z tohoto důvodu je studium vlivu tepelného zatížení na difuzivitu prvků, které se na těchto přeměnách podílí, relevantním tématem. [3]

5.2.1 Difuzivita chromu a niklu

Pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) byly experimentálně určeny teploty peaků teplotního intervalu 600-1000°C, při kterých dochází k precipitaci sigma fáze viz obr. 19. [16]



Obr. 18 DSC tepelná analýza fúzní oblasti svarového spoje. [16]

Při těchto peakových teplotách byla difuze chromu a niklu signifikantním faktorem pro průběh fázové transformace sigma -> delta. Za předpokladu, že formace sigma fáze při eutektoidní dekompozici je proces řízený difuzí prvků, jenž ji utváří, byl sestaven matematický model výpočtu difuzivit těchto prvků zvaný „Vítkův model“. Tyto rovnice (2)-(5) slouží výpočtu difuzivit chromu a niklu v delta ferritu a austenitu a jsou aplikovatelné pro většinu nerezových ocelí. [16]

$$D_{Cr}^{\delta} = 2 \cdot \exp\left(\frac{-28,866}{T}\right) \quad (8)$$

$$D_{Ni}^{\gamma} = 2,3 \cdot \exp\left(\frac{-35,722}{T}\right) \quad (9)$$

$$D_{Ni}^{\delta} = \left(\frac{D_{Cr}^{\delta}}{1,3}\right) \quad (10)$$

$$D_{Cr}^{\gamma} = 3,4 D_{Ni}^{\gamma} \quad (11)$$

Do této soustavy rovnic byly dosazeny naměřené teploty peaků (678, 861, 893, 934 °C) získané z DSC a následně vypočteny hodnoty difuzivit-viz tabulka koeficientů difuzivit. Z výsledků je patrné, že v souladu s teoretickým předpokladem hodnoty difuzivit stoupaly společně s teplotou. Nejvyšší hodnotu difuzivity dosahoval chrom uvnitř delta feritu. Disponoval vysokým počtem vakancí, jelikož chrom i delta ferit zaujímají, v měřeném teplotním intervalu, BCC strukturu mřížky. Vyšší hodnoty difuzivit v delta feritu oproti austenitu vedou k upřednostnění delta-> sigma fázové transformace. [16]

Tabulka 4 Difuzivita chromu a niklu v delta feritu a austenitu

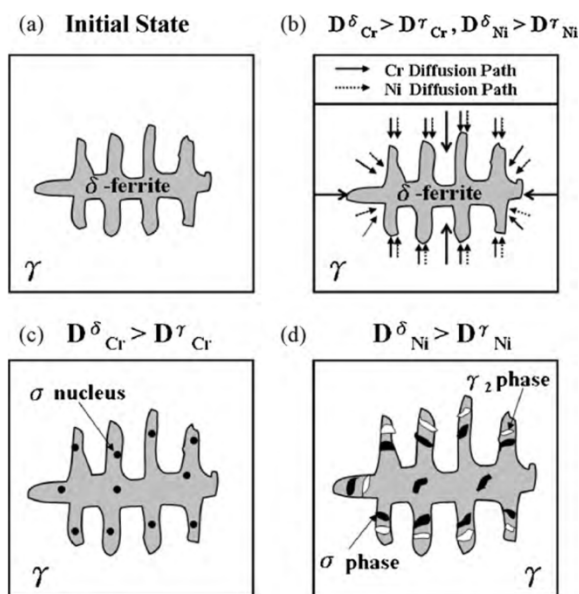
| Teplota peaku [°C] | Difuzivita (cm ² /s) | | | |
|-----------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | D_{Cr}^{δ} | D_{Cr}^{γ} | D_{Ni}^{δ} | D_{Ni}^{γ} |
| 678 | 1,31x10 ⁻¹³ | 1,31x10 ⁻¹⁶ | 1,31x10 ⁻¹³ | 1,31x10 ⁻¹⁶ |
| 861 | 1,31x10 ⁻¹¹ | 1,31x10 ⁻¹⁴ | 1,31x10 ⁻¹¹ | 1,31x10 ⁻¹³ |
| 893 | 1,31x10 ⁻¹¹ | 1,31x10 ⁻¹³ | 1,31x10 ⁻¹¹ | 1,31x10 ⁻¹³ |
| 934 | 1,31x10 ⁻¹¹ | 1,31x10 ⁻¹³ | 1,31x10 ⁻¹¹ | 1,31x10 ⁻¹² |

Na základě vypočtených hodnot difuzivit prvků, byl zkonstruován schématický diagram (obr.20) vysvětlující mechanismus precipitace sigma fáze.

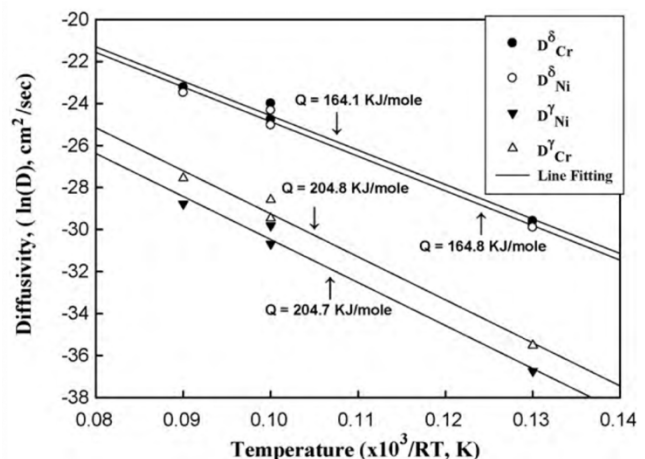
Diagram zachycuje difuzní tok chromu a niklu z austenitu do částic delta feritu. Vyšší difuzivita chromu v delta feritu, vede ke vzniku oblasti bohaté na chrom a ta se tak stává preferovanou oblastí pro nukleaci fáze sigma. Difuzivita niklu je také vyšší v delta feritu než v austenitu. Nikl je austenitotvorný prvek a jeho vyšší difuzivita ve feritu zde vede k jeho hromadění. Důsledkem je tvorba sekundárního austenitu při eutektoidní dekompozici uvnitř částic delta feritu viz (4.4.4). [16]

5.2.2 Aktivační energie difuze

Hodnoty difuzivit a reciproké hodnoty teplot peaků, získaných měření DSC, mohou být použity k výpočtu aktivační energie difuze pro jednotlivé prvky. Difuzní aktivační energie je parametr, kterým lze odhadnout schopnost difuze podílet se na fázové transformaci delta-> sigma oceli AISI 304 pro různé teplotní peaky. Z vypočtených hodnot byl sestaven graf (obr.21). Je z něj patrné, že hodnoty aktivační energie, představující energetickou bariéru pro průběh fázové transformace, je pro difuzi chromu a niklu stejná v delta feritu i austenitu. Lze tedy předpokládat, že sigma fáze preferuje precipitaci v oblastech delta feritu na základě vyšší difuzivity chromu a niklu. [16]



Obr. 19 Schématický diagram eutektoidní dekompozice: a) počáteční stav, b) difuze Cr a Ni v delta ferritu, c) formace sigma zárodků, d) precipitace sigma fáze a sekundárního austenitu v delta ferritu [16]

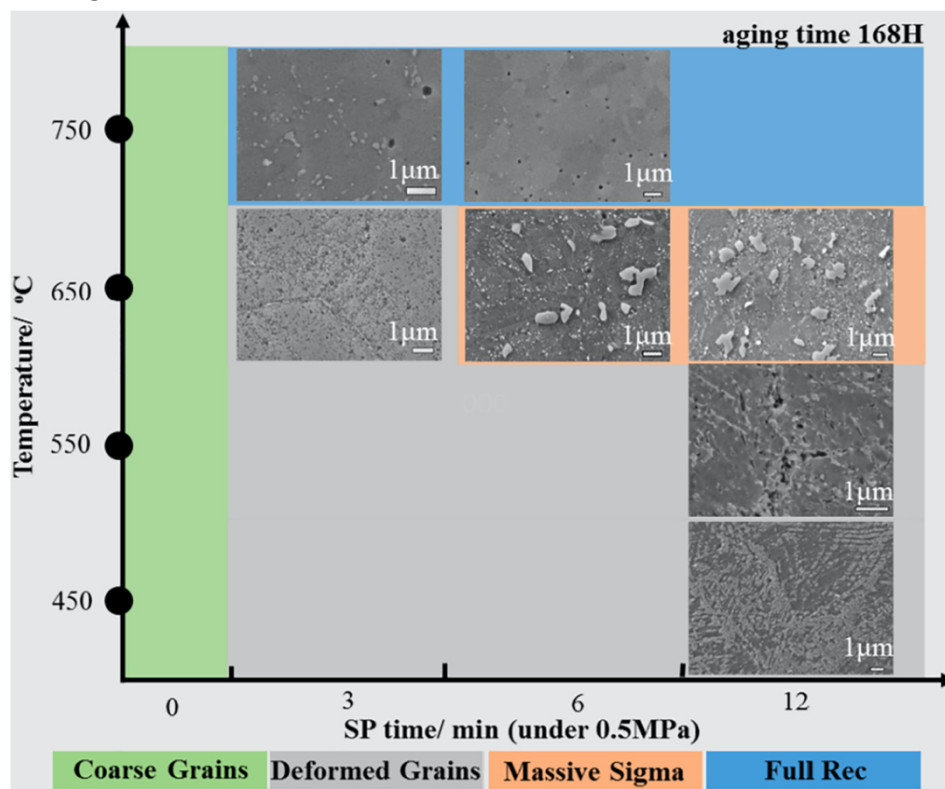


Obr. 20 Difuzní aktivační energie chromu a niklu v delta ferritu a austenitu pro různé teploty [16]

5.3 Deformací indukovaná precipitace sigma fáze

Součástí zpracování oceli Super 304H pro aplikaci v tepelném reaktoru do podoby teplosměnné trubky je kuličkování vnitřního povrchu. Účelem je primárně navýšení odolnosti proti oxidizaci. Vnitřní povrch trubky je bombardován kuličkami, mikrostruktura pod povrchem podléhá plastické deformaci, doprovázené zjemněním zrna a zvýšením tvrdosti. Důsledkem je urychlená difuze po hranicích zrn, které slouží jako difuzní kanály urychlující přesun chromu. Ten utváří na povrchu souvislou pasivační vrstvu oxidu chromitého. [7][17]

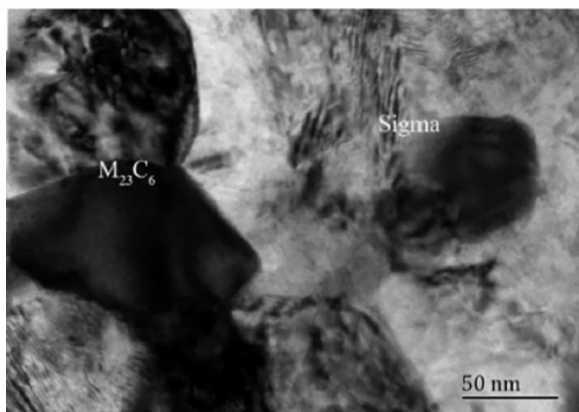
Deformovaná struktura však může díky zbytkovému napětí způsobovat akceleraci precipitace fáze sigma. Fáze sigma může v austenitu precipitovat v raném stádiu rekrytalizace na rozhraní rekrytalizovaných a deformovaných zrn. Děje se tak kvůli zmenšení energetické bariéry, způsobené reorganizací dislokací na rekrytalizačním rozhraní. Dosažená míra plastické deformace a teplota jsou kritickými parametry, určujícími, zda k precipitaci sigma fáze dojde viz diagram na obr.22. [17]



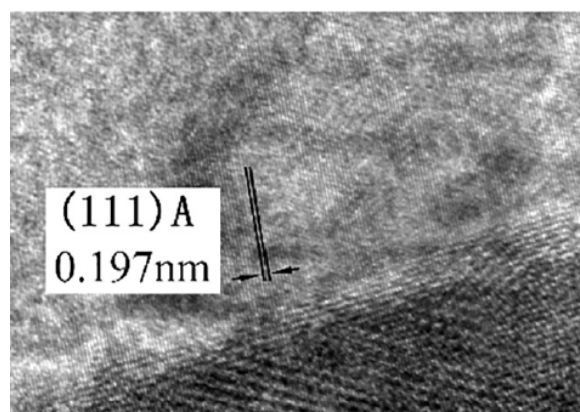
Obr. 21 Vliv teploty a stupně deformace na precipitaci fáze sigma [15]

Mikrostruktury stařených vzorků, zachycených v diagramu, se liší v závislosti na teplotě a času kuličkování. U nedeformovaných vzorků je stárnutí proces vyznačovaný hrubnutím zrna, nicméně u vzorků s deformovanou strukturou dochází k relaxaci a rekrystalizaci. Při teplotě 450-550°C ke změně mikrostruktury nedochází, neboť není dosaženo rekrystalizační teploty. Experimentálně bylo zjištěno, že k iniciaci precipitace fáze sigma dochází při dosažení teploty 650°C u vzorků kuličkových tlakem 0,5 MPa po dobu 6 minut. Při dosažení teploty 750 °C mikrostruktura kuličkové vrstvy plně rekrystalizovala a sigma fáze není nadále přítomná. [17]

Na obr. (23) je zachycena mikrostruktura sigma fáze v kuličkováném vzorku (650°C/0,5 MPa). Jak fáze sigma tak karbid $M_{23}C_6$ se nacházejí na hranicích zrn, kde dochází k lokálnímu nerovnoměrnému rozložení napětí. Díky měření difrakční mikroskopii byl změřený mřížkový parametr deformované austenitické mřížky roven 0,207nm. Tato hodnota je rovna hodnotě u nedeformované mřížky. Mřížkový parametr austenitické matrice tedy není kuličkováním ovlivněn, ačkoliv proces zanechal zbytkové tlakové pole. Nicméně vzdálenost meziatomárních rovin s orientací (111)A byla naměřena pouze 0,197 nm v oblasti, kde dochází k precipitaci fáze sigma viz obr.(24) [17] To poukazuje na existenci zvýšeného lokálního zbytkového tlakového napětí. Změna mřížkového parametru na obr. (24) dále dokazuje, že precipitace fáze sigma skutečně favorizuje vysokonapětové oblasti. [17]



Obr. 22 TEM snímek mikrostruktury sigma fáze stařeného vzorku (650°C/0,5 MPa) [17]



Obr. 23 Zvětšený HR-TEM snímek fázové hranice mezi fází sigma a austenitem [17]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6 Příprava laboratorních vzorků

6.1 Parametry isotermického starnutí

Pro účely experimentálního zkoumání vlivu tlaku na precipitaci sigma fáze v oceli Super 304H byly zvoleny dva způsoby expozice.

- | | |
|--|-----------|
| 1) Tepelná expozice (700°C, 3750 hod.) | TP |
| 2) Kombinovaná expozice (700°C, 25 MPa, 3750 hod.) | KM |
| 3) Základní materiál (bez expozice) | ZM |

Základní (neexponovaný) materiál poslouží v následujících měřeních pro získání referenčních hodnot, díky nimž bylo možno posoudit míru, kterou zatížení teplotou a tlakem přispívá k precipitaci fáze sigma. Po dokončení starnutí, byly vzorky dodané v podobě teplosměnných bezešvých trubek vyjmuty z pece a postupně ochlazeny vzduchem na teplotu okolí.



Obr. 24 (zleva) Neexponovaný materiál, Kombinově exponovaný mat., Tepelně exponovaný mat.

6.2 Příprava metalografických a mechanicky zkoušených vzorků

K dělení exponovaných trubek byla použita laboratorní metalografická pila LECO MSX 255 M1 s manuálním posuvem hloubky řezu o výkonu 4 kW. Řezný kotouč byl použit od firmy Struers (50A25, 250x1,5x32 mm). Při dělení vzorků metalografickou pilou byl řezný kotouč chlazen vodou, aby nedošlo k tepelnému ovlivnění nově vzniklého povrchu. Ze základního materiálu a exponovaných trubek bylo vytvořeno pět metalografických vzorků, tři z řezu příčného a dva

z podélného. Takto připravené vzorky byly následně zality do směsi metakrylátové licí pryskyřice pro technické použití s obchodním názvem „dentacryl“.

6.3 Mechanické zpracování metalografických vzorků

Všech pět metalografických vzorků (zákl. materiál-ZM, tepelně exp. materiál-TM a kombinovaně exp. materiál-KM) bylo připravováno na metalografické brusce a leštičce s označením MTH Kompakt 1031. Vzorky byly nejprve broušeny sérií brusných papírů s drsností 60, 180, 320, 600, 1200, 4000 zrn/cm². Takto vybroušené vzorky byly dále leštěny na leštícím kotouči nejprve za použití 3 μ diamantové pasty a následně koloidní suspenze Al₂O₃ (0,5 mikronů).

6.4 Leptání

Leptání metalografických vzorků probíhalo ve dvou etapách. První, selektivní leptání, jehož účelem je zvýraznění sigma fáze. Druhé, leptání uniformní, za účelem zvýraznění mikrostruktury povrchu (především hranice zrn). Leptání vzorků sumarizují následující body:

- 1) Selektivní elektrolytické leptání sigma fáze v 10% roztoku NaOH, (DC, vzorek připojen na záporné elektrodě, I=1 A, U=5 V, t=7-9 sec.)
- 2) Uniformní elektrolytické leptání exponovaných vzorků v 10% roztoku (COOH)₂, (DC, vzorek připojen na záporné elektrodě, I=3 A, U=15 V, t=4 sec.)
- 3) Uniformní chemické leptání základního materiálu směsí kyselin HCl:CH₃COOH:HNO₃ a 0,1 % wt glycerolu, aplikováno potíráním na horkým vzduchem předehřáté vzorky (cca 60-70°C)

7 Světelná mikroskopie

Snímky metalografických vzorků byly pořízené světelným mikroskopem značky Zeiss Neophot 32 ve spojení s digitální kamerou vysokého rozlišení a za použití softwaru NIS Elements Advanced Research. Tento pozorovací aparát umožňuje kvantitativně posoudit výskyt fáze sigma a její morfologii v austenitické oceli Super 304H.

7.1 Identifikace a morfologie sigma fáze

Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, následující snímky pořízené světelným mikroskopem ve 400x zvětšení slouží k identifikaci, kvantifikaci, určení morfologie a umístění sigma fáze. Důsledkem selektivního elektrolytického leptání 10% roztokem NaOH, je fáze sigma dobře identifikovatelná díky svému hnědo-oranžovému zbarvení.

7.1.1 Základní materiál

Protože sigma fáze precipituje v teplotním intervalu 600-1000°C viz kapitola 4.1, tak se v základním materiálu, jak lze vidět na snímcích podélného a příčného řezu metalografických vzorků (obr.27, obr.28), nevyskytuje. Na snímcích jsou viditelné pouze karbidy niobu (světle žluté zbarvení).



Obr. 25 Podélný řez základního materiálu austenitické oceli Super 304H

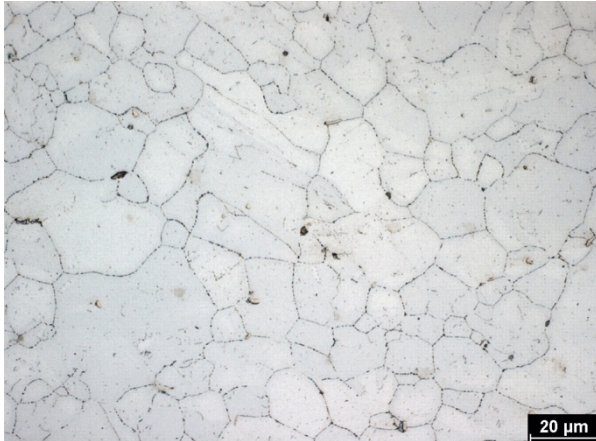


Obr. 26 Příčný řez základního materiálu austenitické oceli Super 304H

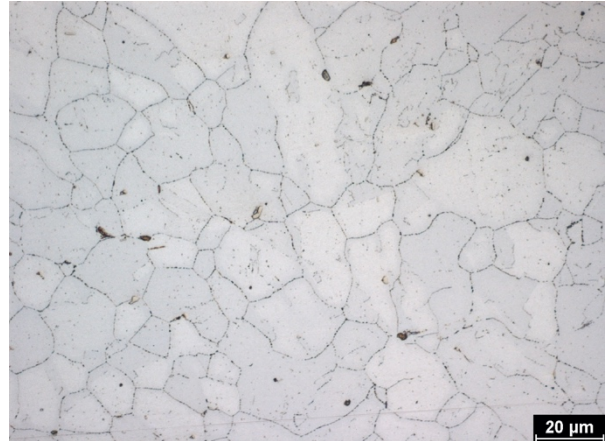
V horním segmentu snímku podélného řezu je dobře viditelné uskupení karbidů niobu, jenž v průběhu tuhnutí vyprecipitoval z matrice základního komplexně legovaného materiálu.

7.1.2 Tepelně exponovaný materiál

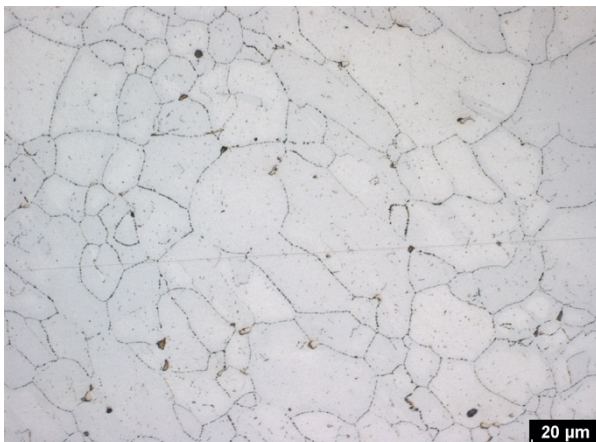
Následující série čtyřech snímků zachycuje sigma fázi ve vzorcích příčného řezu, jenž byl tepelně exponován na teplotě 700°C po dobu 3750 hod. Fáze sigma se zde vyskytuje především na trojných bodech hranic zrn, neboť to je energeticky nejvýhodnější místo k nukleaci nové fáze viz 4.4.1. Pro delší časy tepelné expozice lze předpokládat nukleaci nových precipitátů menších rozměrů podél hranic zrn a další hrubnutí precipitátů již utvořených.



Obr.27 Sigma fáze na příčném řezu tepelně exponované oceli Super 304H



Obr. 28 Sigma fáze na příčném řezu tepelně exponované oceli Super 304H



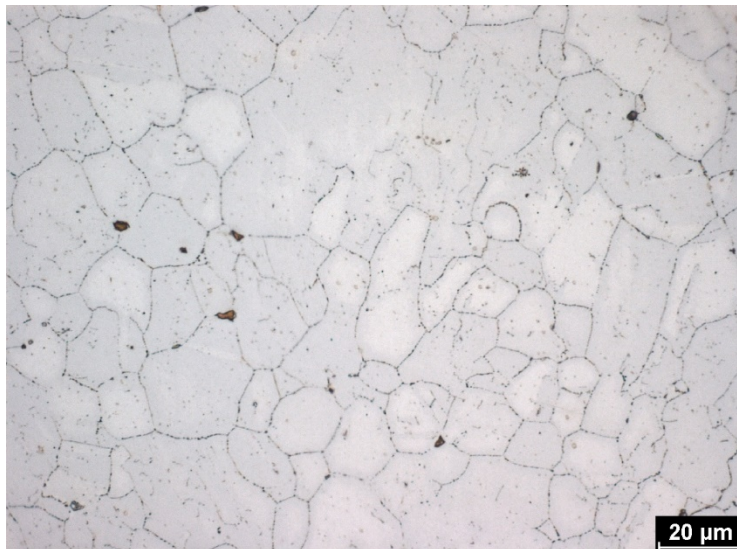
Obr. 29 Sigma fáze na příčném řezu tepelně exponované oceli Super 304H



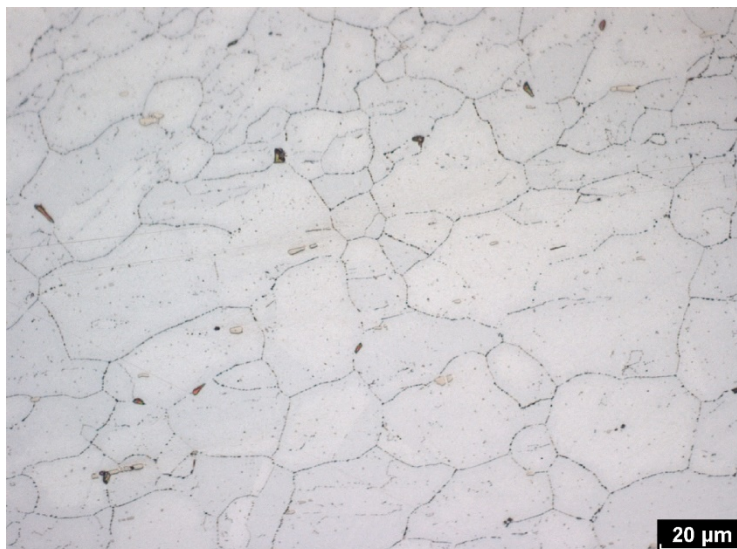
Obr. 30 Sigma fáze na příčném řezu tepelně exponované oceli Super 304H

7.1.3 Kombinovaně exponovaný materiál

U kombinovaně exponovaných vzorků (700°C, 25 MPa, 3750 hod.) na snímcích pozorujeme, jak v podélném, tak v příčném řezu, hrubnutí precipitátů fáze sigma (hodnoty získané prahováním v softwaru NIS v kapitole 7.3 viz tabulka 35). Na hranici zrn dochází vlivem tlaku k nukleaci dalších fází, jež však díky nízké rozlišovací schopnosti světelného mikroskopu nelze blíže identifikovat. K buněčné precipitaci fáze sigma nedochází, důvodem může být krátký čas kombinované expozice. Morfologie sigma fáze je ovlivněna lokací své precipitace. Na trojných bodech hranic zrn se tak fáze sigma vyskytuje v plochých a trojúhelníkových tvarech ovlivněných distribucí lokálního napětí.



Obr. 31 Sigma fáze na příčném řezu kombinovaně exponované oceli Super 304H

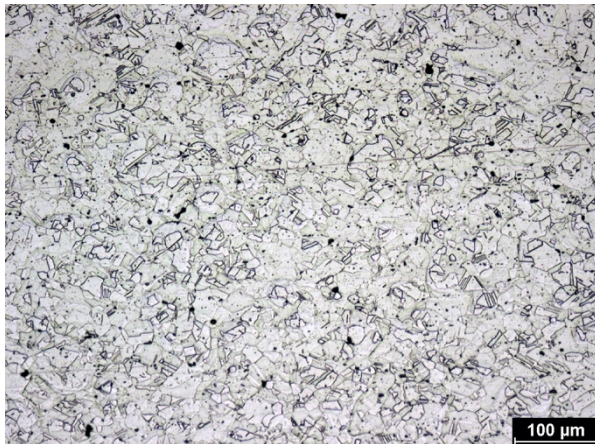


Obr. 32 Sigma fáze na podélném řezu kombinovaně exponované oceli Super 304H

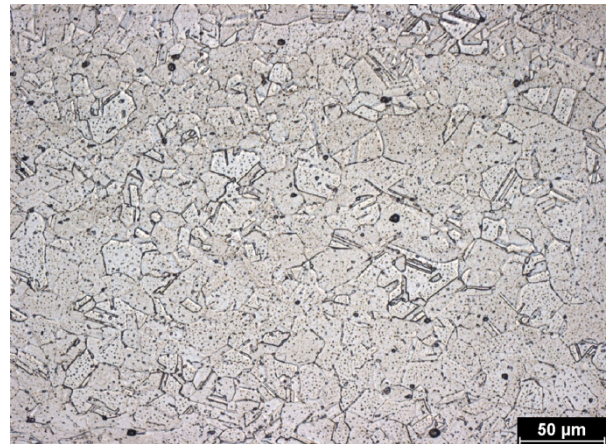
7.2 Mikrostruktura oceli Super 304H

Snímky mikrostruktury oceli Super 304H slouží k posouzení vlivu teploty a tlaku na míru degradace materiálu. Dlouhodobé tepelné a tlakové zatížení může v materiálu indukovat deformaci, přispívající k precipitaci fáze sigma viz 5.3. Dále pak nárůst zrna spojený se změnou houževnatosti materiálu a při delších časech expozice i kavitaci způsobující nižší odolnost proti tečení. Migrace a rekonfigurace hranic zrn dále může vytvářet nové energeticky výhodné pozice pro precipitaci fáze sigma, jako jsou trojné body a dvojčata.

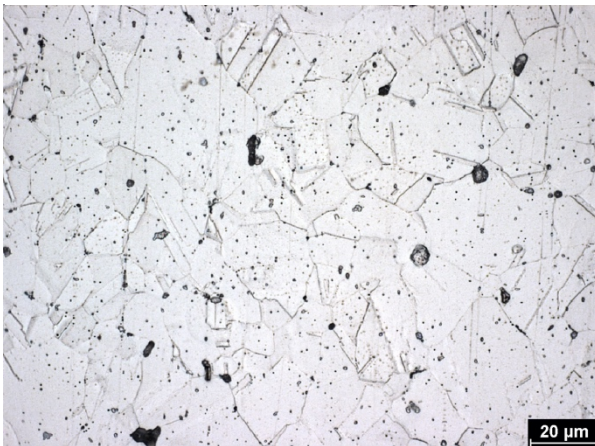
7.2.1 Základní materiál



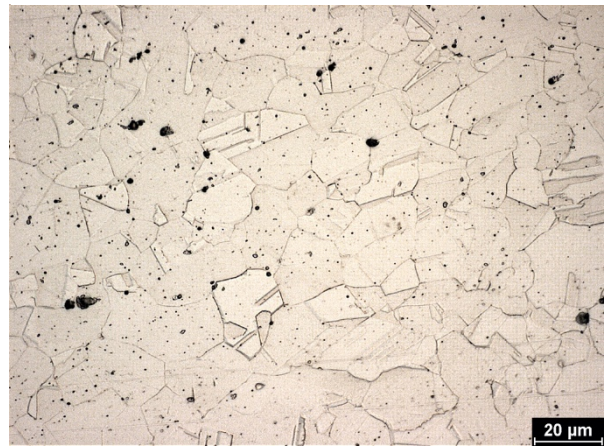
Obr.33 Podélný řez ZM



Obr. 34 Podélný řez ZM



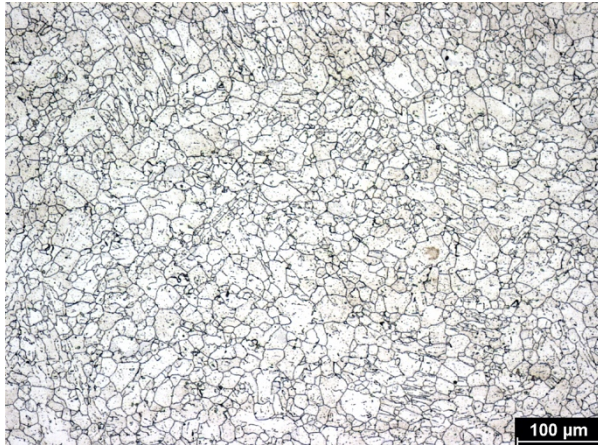
Obr. 35 Podélný řez



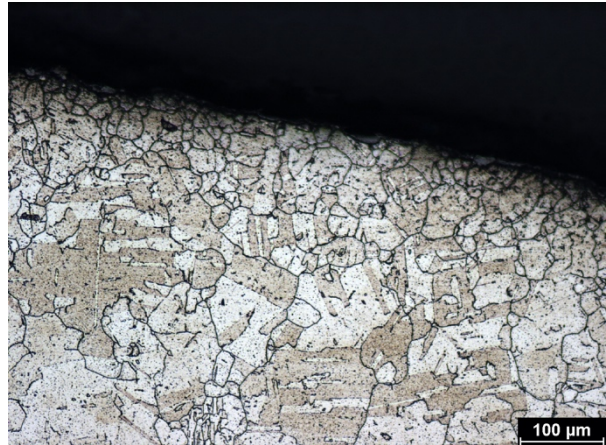
Obr. 36 Příčný řez ZM

Základní materiál vykazoval vysokou chemickou odolnost, která způsobila nerovnoměrné leptání povrchu. Jelikož materiál nebyl exponován, nedochází zde k degradaci ani dalším výše popsaným jevům. Mikrostruktura základního materiálu poslouží jako referenční pro vyhodnocení změn u materiálu exponovaných.

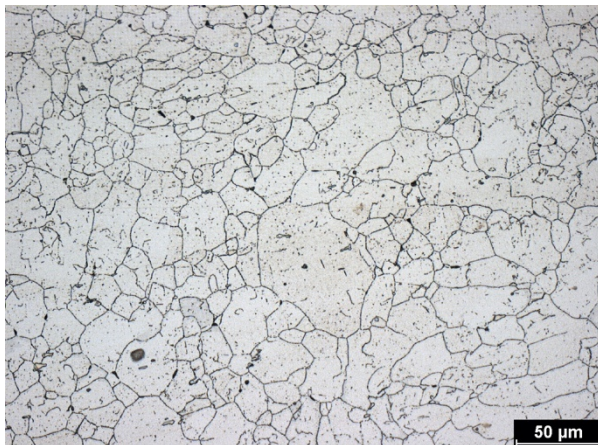
7.2.2 Tepelně exponovaný materiál



Obr. 37 Příčný řez TM, střed stěny trubky



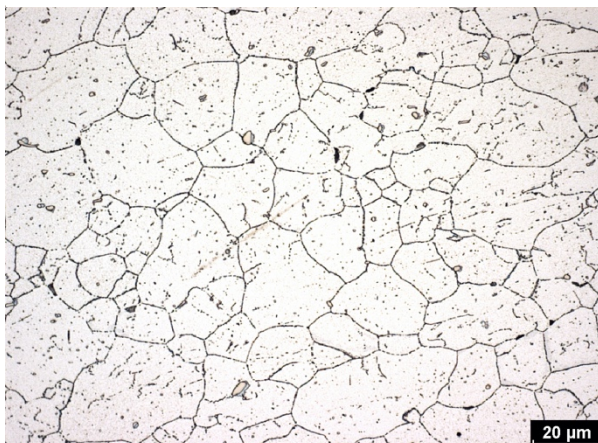
Obr. 38 Povrch příčného řezu TM



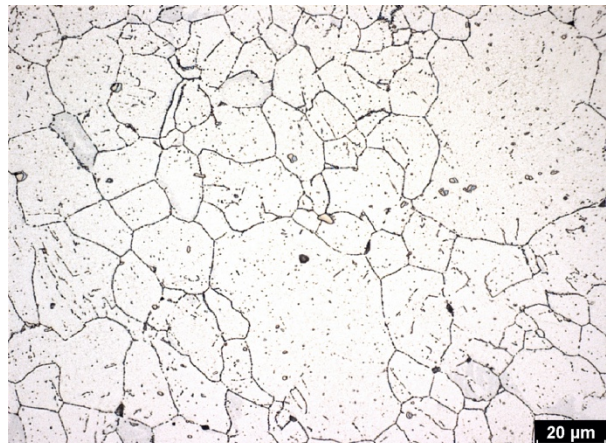
Obr. 39 Příčný řez TM, střed stěny trubky



Obr. 40 Povrch příčného řezu TM



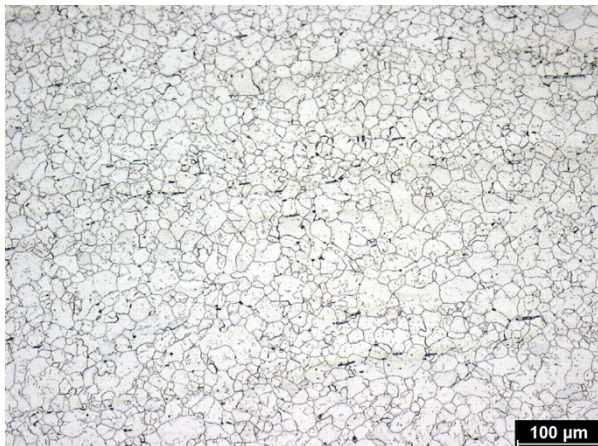
Obr. 41 Příčný řez TM, střed stěny trubky



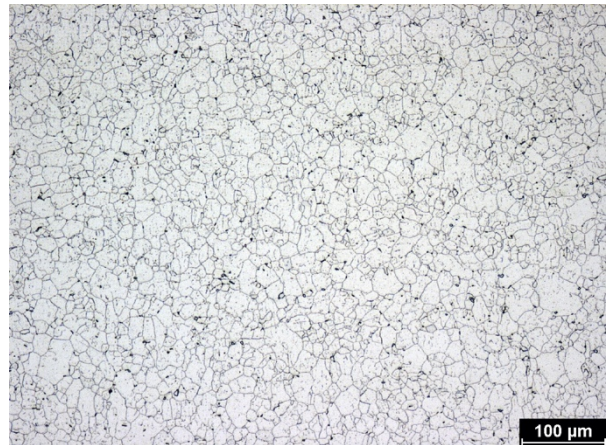
Obr. 42 Příčný řez TM, střed stěny trubky

U tepelně exponovaného materiálu nevykazuje struktura známky deformace, zrna austenitu mají typický polyedrický tvar. Na obrázcích povrchu (obr. 38, 40) je však vidět lokální hrubnutí zrn pod povrchem, v pásmu o šířce zhruba 500 mikronů. Toto lokální hrubnutí může být výsledkem nehomogenního rozložení teploty a deformace při tvářecím procesu. Tepelná expozice pak může dodat zbývající energii potřebnou k iniciaci lokálního růstu.

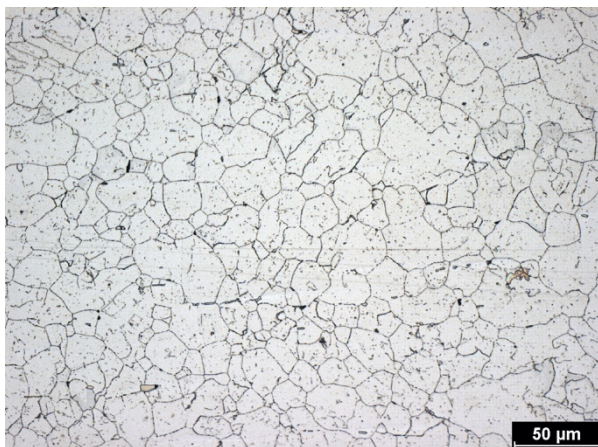
7.2.3 Kombinovaně exponovaný materiál



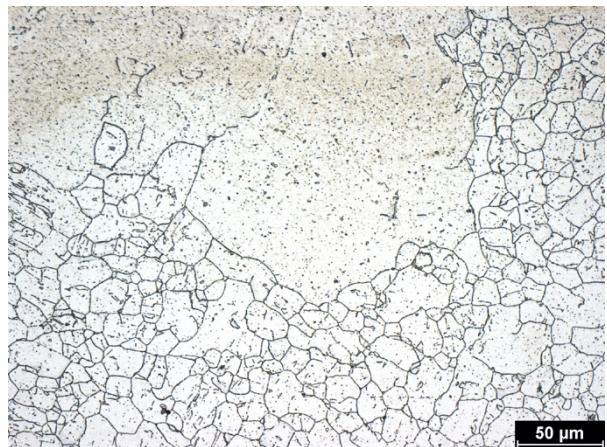
Obr. 43 Podélný řez KM



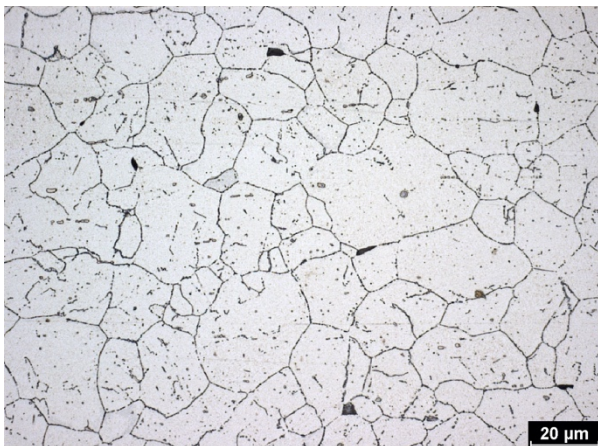
Obr. 44 Příčný řez KM



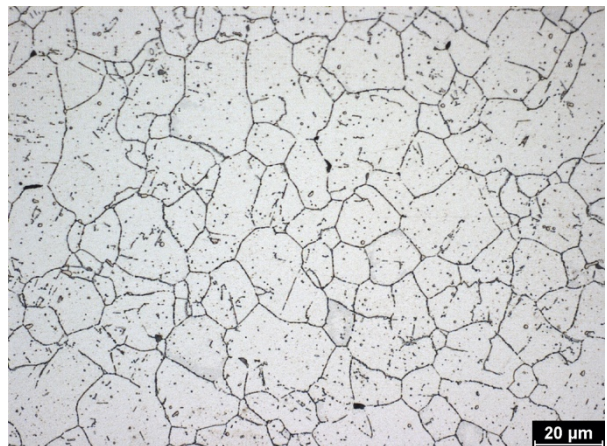
Obr. 45 Podélný řez KM



Obr. 46 Příčný řez KM



Obr. 47 Podélný řez KM



Obr. 48 Příčný řez KM

Mikrostruktura kombinovaně exponovaného materiálu taktéž nevykazuje známky degradace či deformace. Stejně jako u tepelně exponovaného materiálu se zde vyskytuje pásmo lokálního hrubnutí zrna viz obr 46

7.3 Velikost zrna

Pro exponované vzorky byla mikrograficky vyhodnocena velikost zrna dle normy ČSN EN ISO 643. Pro příčný a podélný řez kombinovaně exponovaného materiálu byla velikost zrna vyhodnocena jako G5. Tepelně exponovaný materiál v příčném řezu má velikost zrna G6,5. Oproti základnímu materiálu, u něž je velikost zrna dle normy výrobcem garantována jako G7 a jemnější [7], se tedy v souladu s teoretickými předpoklady (viz kapitola Termodynamická stabilita) v obou případech jedná o nárůst způsobený navýšením množství energie v materiálu uložené, která následně umožňuje snažší překonání energetické bariéry, potřebné k nárůstu zrna.

Tabulka 5 Velikost zrna

| ČSN EN ISO 643 | ZM | TM | KM |
|----------------|----|------|----|
| Velikost zrna | G7 | G6,5 | G5 |

7.4 Kvantifikace výskytu sigma fáze

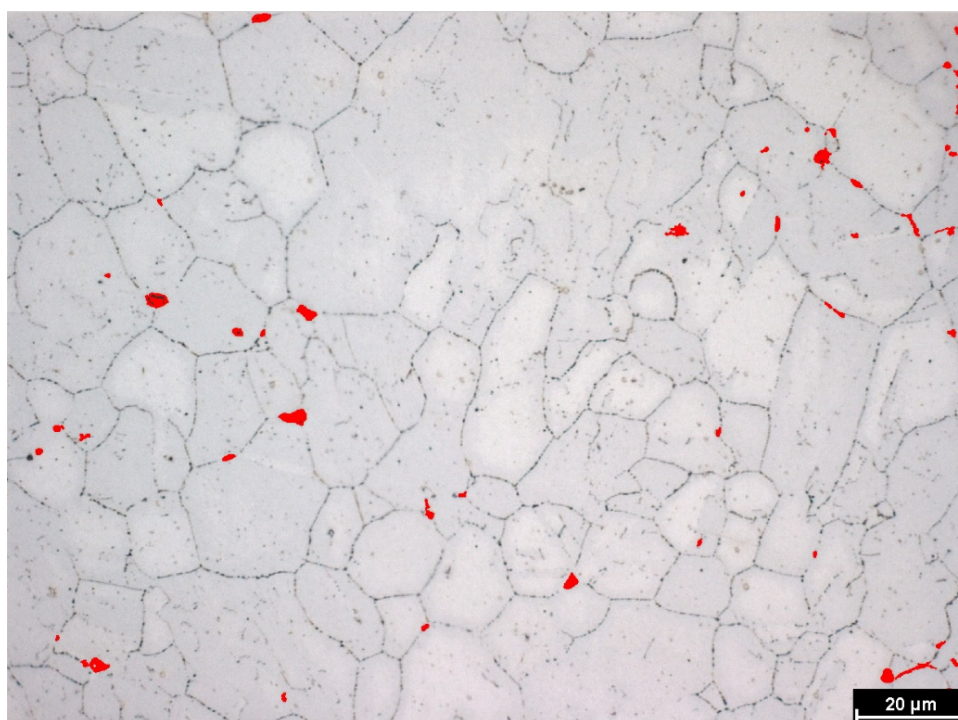
Určení množství sigma fáze, vyskytující se v exponovaných vzorcích, bylo provedeno funkcí tzv. prahování v softwaru NIS Elements.

Precipitáty fáze sigma byly na snímcích identifikovány funkcí „threshold“. Tato funkce, díky uživatelem zvolenému barevnému spektru (hnědo-oranžová), automaticky označí na pořízeném snímku precipitáty fáze sigma. Podíl označené plochy precipitátů z celkové plochy snímku pak umožňuje určit množství vyskytující se fáze. Pro každý druh expozice bylo pořízeno a následně prahováno pět snímků. Aritmetický průměr získaných hodnot sumarizuje následující tabulka.

Tabulka 6 Procentuální podíl plochy prahovaných precipitátů

| | TM příčný řez | KM příčný řez | KM podélný řez |
|------------|------------------|------------------|-------------------|
| Plocha [%] | 0,26 % | 0,46 % | 0,44 % |

Výsledky prahování potvrzují teoretický předpoklad. Kombinovaná expozice teploty a tlaku akceleruje nukleaci nových precipitátů sigma fáze. Lze dále předpokládat, že s delším časem expozice by se rozdíl mezi tepelnou a kombinovanou expozicí dále navyšoval.



Obr.49 Ukázka prahování precipitátů sigma fáze

8 Měření tvrdosti oceli Super 304H HV10

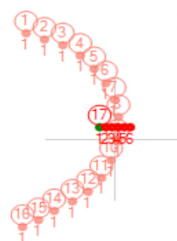
Měření tvrdosti probíhalo dle Vickerse (ČSN 42 0374) na tvrdoměru DURAMIN-40 AC3. Indentorem je diamantový pravidelný čtyřboký jehlan o definovaném vrcholovém úhlu mezi protilehlými stěnami. Ten je po danou dobu vtlačován do povrchu materiálu silou F . Tvrdost podle Vickerse se vyjadřuje bezrozměrně a je určena poměrem vlačovací síly F a povrchem vtisku, d = úhlopříčka vtisku.

$$HV = 0,189 * \left(\frac{F}{d^2}\right) \quad (12)$$

Pro měření tvrdosti základního materiálu a exponovaných vzorků byla zvolena trasa znázorněná obrázkem na obr. 37 a obr. 38. Doba výdrže indentoru byla nastavena na $t = 10$ sekund.

Tabulka 7 Tvrdost oceli Super 304H

| ČSN 42 0374 HV 10 | ZM | TM | KM |
|----------------------|---------|---------|---------|
| Příčný řez | 167 ± 3 | 183 ± 7 | 185 ± 4 |
| Podélný řez | 163 ± 5 | X | 187 ± 5 |



Obr.50 Trasa měření příčného řezu



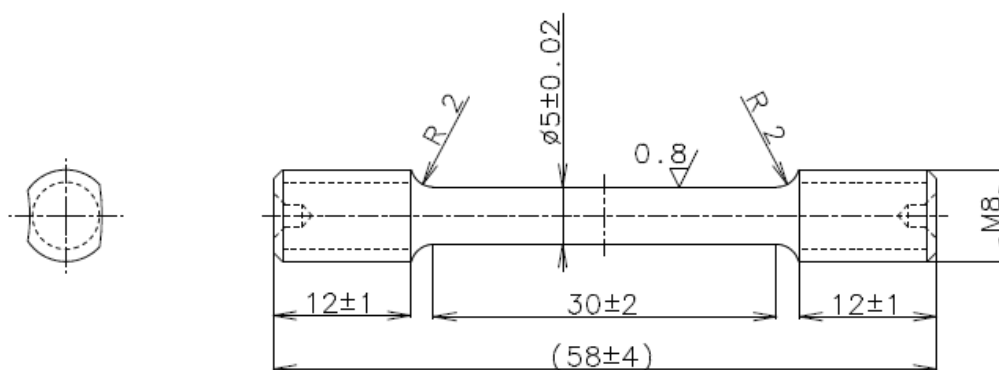
Obr. 51 Trasa měření podélného řezu

Hodnoty uvedené v tabulce jsou aritmetický průměr z 22 a 15 hodnot, získaných z měření příčného a podélného řezu vzorků viz trasy měření. Výsledky potvrzují teoretický předpoklad z kapitoly 4.1. Precipitace fáze sigma, doprovázená distorzí okolní mřížky, způsobuje precipitační vytvrzení materiálu. Naměřené hodnoty tvrdosti nevykazovaly znatelné výkyvy v závislosti na měřeném místě, dá se tedy předpokládat, že tvrdost materiálu je napříč objemem stejná. O negativních doprovodných jevech bude pojednáno v diskuzi výsledků.

9 Tahová zkouška oceli Super 304H

Zkouška tahem vzorků základního materiálu a kombinovaně exponovaných vzorků oceli austenitické oceli Super 304H byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 6892-1.

Jako zkušební zařízení byl použit trhací stroj s označením Instron 1185R900. Jako zkušební tělesa byly zvoleny normou definované krátké válcové zkušební tyče viz obr. 35



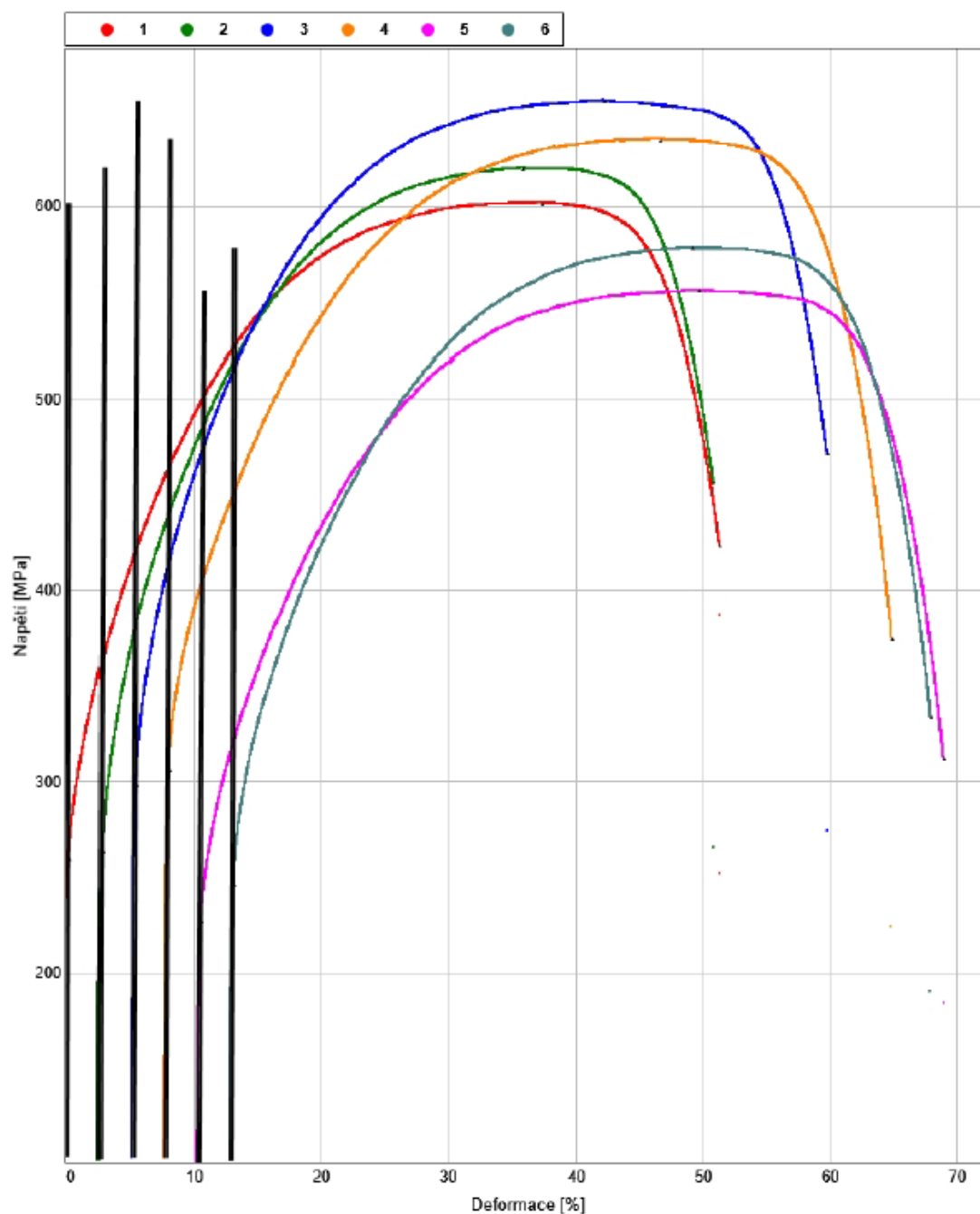
Obr.52 Krátká zkušební tyč pro zkoušku tahem

Zkušební tělesa byla v uchycených čelistích trhacího stroje předepjata silou o velikosti 2kN a následně přetrhnuta s konstantní rychlostí příčnicku 0,5mm/min.

Tabulka 8 Výsledky tahové zkoušky

| | Vzorek | d_0 [mm] | L_e [mm] | $F_{0,2}$ [N] | F_{max} [N] | $R_{p0,2}$ [Mpa] | R_m [Mpa] | A [%] |
|---|--------|---------------|---------------|------------------|------------------|---------------------|----------------|----------|
| 1 | KM1 | 4,94 | 23,73 | 4984 | 11534 | 260 | 602 | 51,2 |
| 2 | KM2 | 4,96 | 24,81 | 5097 | 11982 | 264 | 620 | 48 |
| 3 | KM3 | 4,94 | 24,97 | 5719 | 12558 | 298 | 655 | 54,4 |
| 4 | ZM1 | 4,94 | 24,77 | 5879 | 12172 | 307 | 635 | 56,9 |
| 5 | ZM2 | 4,97 | 24,95 | 4408 | 10788 | 227 | 556 | 58,4 |
| 6 | ZM3 | 4,96 | 24,33 | 4758 | 11175 | 246 | 578 | 54,9 |

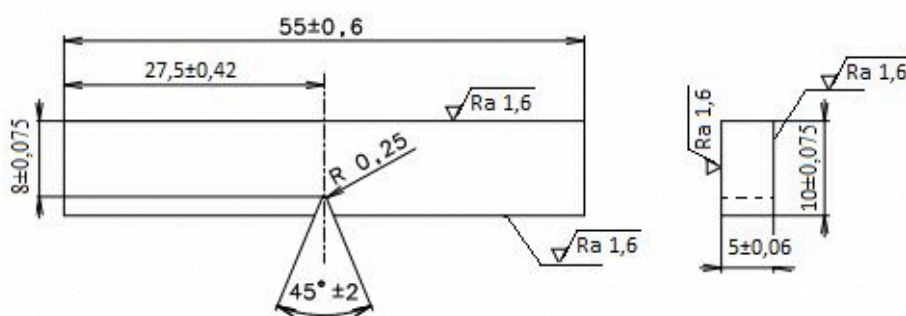
Z výsledků tahové zkoušky je patrný nárůst meze pevnosti z průměrné hodnoty ZM R_m 589 MPa na KM R_m 625 MPa. Dále byl u kombinovaně exponovaných vzorků zjištěn pokles tažnosti z průměrné hodnoty ZM 56 % na hodnotu KM 51,2 %. Kombinovaně exponované vzorky všechny přesahují minimální pevnost v tahu 590 MPa [7]. Základní materiál však tuto hodnotu přesahuje pouze v jednom případě, to může být způsobeno použitím např. použitím rozdílných zkušecích těles.



Obr.53 Tahové diagramy zkoušených vzorků.

10 Zkouška rázem v ohybu oceli Super 304H

Zkouška rázem v ohybu oceli Super 304H byla provedena v souladu s normou ČSN ISO 148-1 (420381) na třech vzorcích základního a kombinovaně exponovaného (3750 hod., 700°C, 25 MPa) materiálu. U kombinovaně exponovaných vzorků lze v důsledku výskytu křehké fáze sigma, precipitující po hranicích zrn, očekávat sníženou vrubovou houževnatost oproti vzorkům materiálu základního. Zkušební tělesa byla přeražena Charpyho padajícím kladivem, s energií nárazu 300J. Míra absorpce nárazové energie zkušebním tělesem určuje vrubovou houževnatost testovaného materiálu. Čím houževnatější materiál, tím více energie při nárazu absorbuje. Rozměry zkušebních těles s „V“ vrubem jsou přiloženy na obr.54, následuje tabulka 9 sumarizující výsledky zkoušky.



Obr. 54 Zkušební těleso zkoušky rázem v ohybu

Tabulka 9 Výsledky zkoušky rázem v ohybu

| Č. vzorku | expozice | % plocha fáze sigma | KV [J/cm ²] | KV 300/5 [J] | KV průměr | KV 300/5 průměr |
|-----------|----------|---------------------|-------------------------|--------------|-----------|-----------------|
| 1 | ZM | | 218 | 87,2 | 234 J | 93 J |
| 2 | ZM | | 246 | 97,9 | | |
| 3 | ZM | | 238 | 93,6 | | |
| 4 | KM | 0,44-0,46 | 114 | 44,7 | 111 J | 44 J |
| 5 | KM | | 109 | 43,3 | | |
| 6 | KM | | 109 | 43,5 | | |

Výsledky potvrzují teoretický předpoklad z úvodu 1 a kapitoly 4.1. Sigma fáze precipitující po hranicích zrn a v trojných bodech kombinovaně exponovaného materiálu významným způsobem snižuje lomovou houževnatost oceli Super 304H a to už při tak nízkém výskytu, jaký byl pomocí optické mikroskopie a prahování sigma fáze naměřen. Materiál sice fáze sigma precipitačně vytvrzuje a navyšuje mez pevnosti, vrubová houževnatost však klesá o více než polovinu. Pro materiál, při jehož aplikaci v energetickém průmyslu vyžadujeme 100% spolehlivost, se tak jedná o signifikantní degradaci materiálu, jenž není možno přehlížet.

11 Elektronová mikroskopie

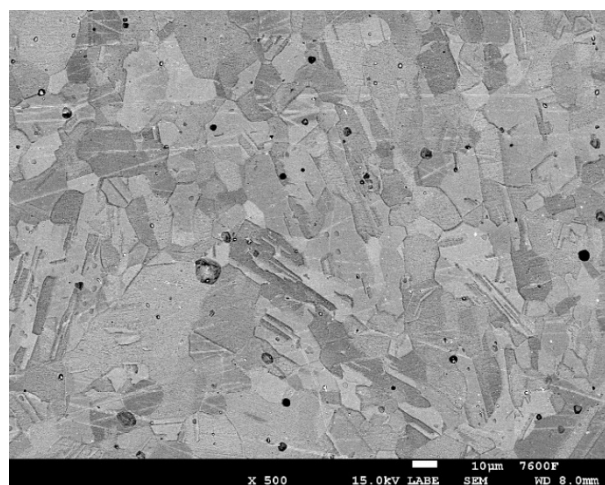
Použití skenovací elektronové mikroskopie v kombinaci s EDS (Elektrická difrakční spektrometrie) umožňuje bližší zkoumání morfologie a chemického složení precipitátů vyskytujících se ve vzorcích základního a exponovaného materiálu. Měření bylo provedeno na SEM s označením JEOL JSM-7600F.

11.1 Základní materiál

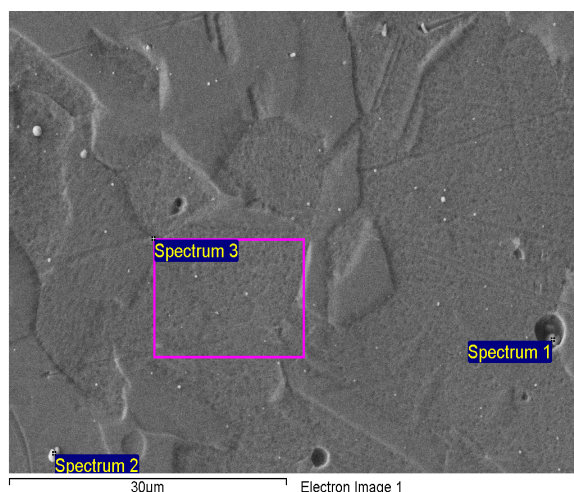
Chemická analýza označené oblasti „Spectrum 3“ potvrzuje, že se jedná o austenitickou ocel typu 18/8. Označené precipitáty 1 a 2 jsou karbidy niobu. Sigma fáze, jak již bylo v předchozích kapitolách uvedeno, se v základním materiálu nevyskytuje.

Tabulka 10 Chemická analýza základního materiálu

| [%] | Al | Si | Cr | Mn | Fe | Ni | Cu | Nb | Mo |
|------------|------|------|-------|------|-------|------|------|-------|------|
| Spectrum 1 | 0.86 | 0.37 | 8.62 | | 19.98 | 1.92 | | 68.25 | |
| Spectrum 2 | 0.14 | | 2.99 | | 5.76 | 0.7 | | 90.4 | |
| Spectrum 3 | 0.12 | 0.34 | 18.92 | 1.27 | 65.61 | 8.54 | 4.29 | 0.48 | 0.42 |



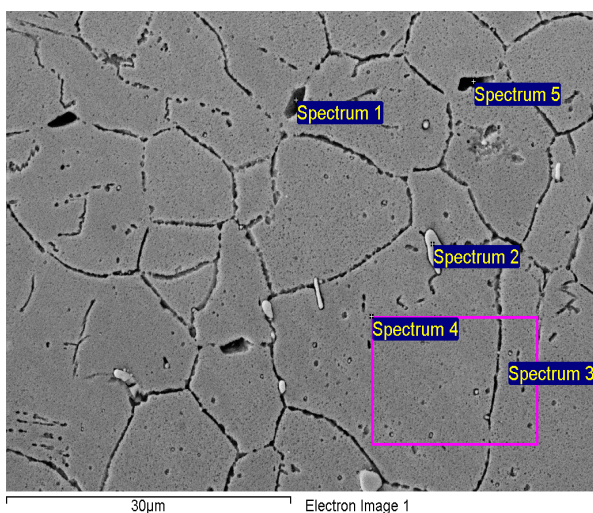
Obr.55 Mikrostruktura základního materiálu



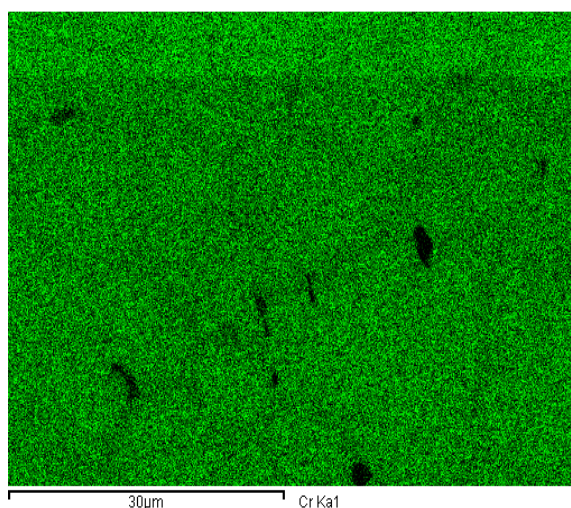
Obr.56 EDS základní materiál

11.2 Tepelně exponovaný materiál

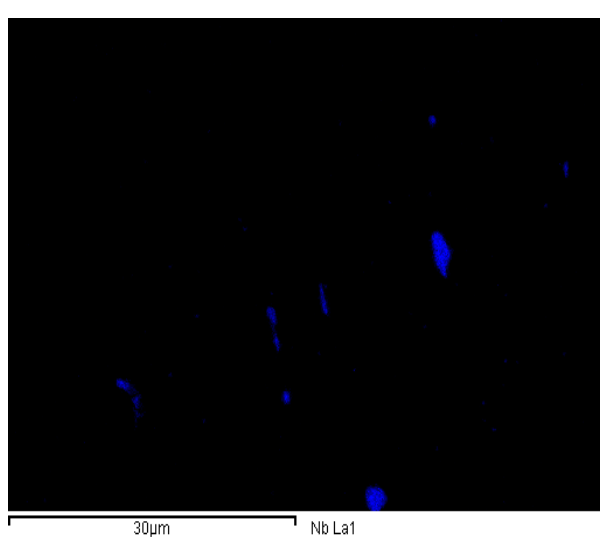
V případě tepelně exponovaného materiálu již pozorujeme výskyt hrubších precipitátů se zvýšeným obsahem chromu (Spectrum 1,3,4,5). Zda se jedná o fázi sigma však s úplnou jistotou určit nelze, neboť obsah chromu nepřekračuje 23 % (obr.50). Uvážíme-li, že fáze sigma precipituje v soustavě železo-chrom ve složení 20-70 % chromu, viz kapitola 4.1, a austenitická ocel Super 304H obsahuje v matrici základního materiálu 18 % Cr viz Spektrum 3 na obr. 40, lze spekulovat, že čas expozice (3750 hod.) je příliš krátký k uskutečnění difuzí řízené precipitace fáze sigma s vyšším obsahem chromu. Následující snímky mapující chemické složení dále potvrzují tyto předpoklady. Výrazně se na nich objevují opět pouze karbidy niobu viz obr. 43.



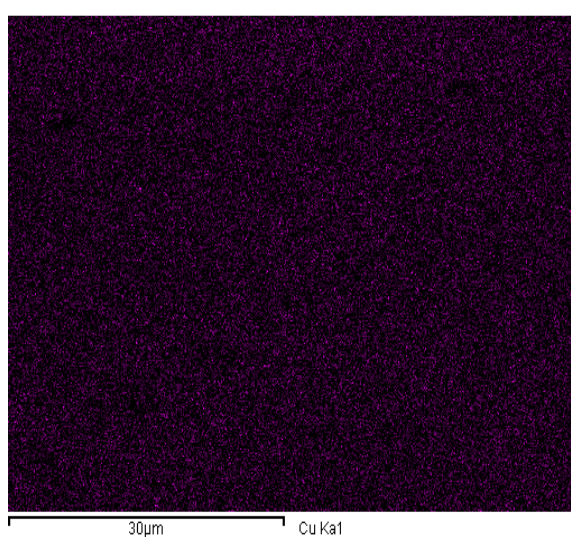
Obr.57 EDS Tepelně exponovaný materiál



Obr.58 Rozložení chromu TM



Obr.59 Rozložení niobu TM



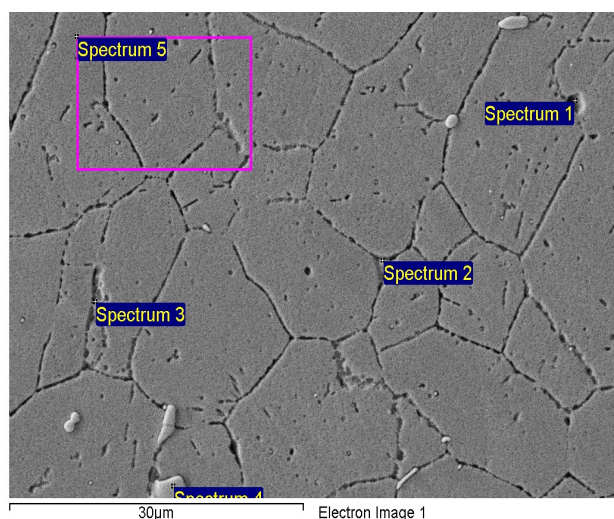
Obr.60 Dispergované nanočástice mědi

Tabulka 11 Chemická analýza tepelně exponovaného materiálu

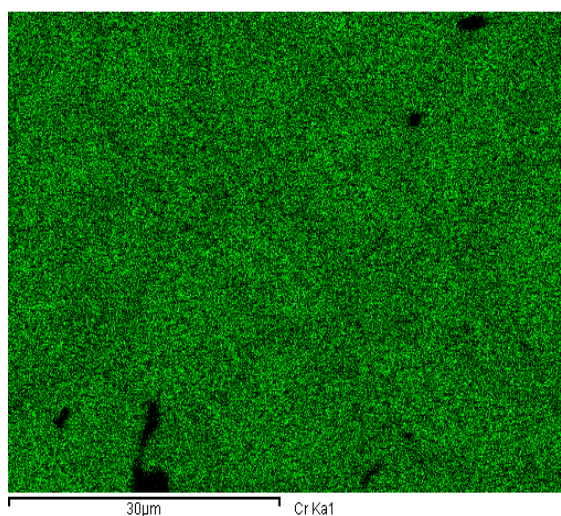
| [%] | Al | Si | Ca | Cr | Mn | Fe | Ni | Cu | Nb | Mo |
|------------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|-------|------|
| Spectrum 1 | 2.91 | | 0.92 | 19.47 | 1.46 | 66.31 | 6.49 | | | |
| Spectrum 2 | | | | 2.33 | | 2.48 | | | 95.19 | |
| Spectrum 3 | | 0.35 | | 20.19 | | 67.39 | 8.94 | 2.92 | 0.21 | |
| Spectrum 4 | | 0.31 | | 19.54 | | 66.03 | 9.30 | 4.11 | 0.55 | 0.16 |
| Spectrum 5 | | | | 22.15 | | 72.18 | 5.67 | | | |

11.3 Kombinovaně exponovaný materiál

Pro materiál, jenž byl kombinovaně tlakově a tepelně exponován, byla opět provedena chemická analýza elektronovou difrakční spektrometrií. Z výsledků uvedených v tabulce 11 je patrné, že ani zde přítomnost fáze sigma nelze explicitně potvrdit. Jedním z dalších důvodů kromě krátké doby expozice (3750 hod.), by také mohlo být použití 10% roztoku NaOH jako leptacího činidla. To by mohlo v kombinaci s malými rozměry precipitátů způsobit jejich odleptání.



Obr.61 EDS analýza KM



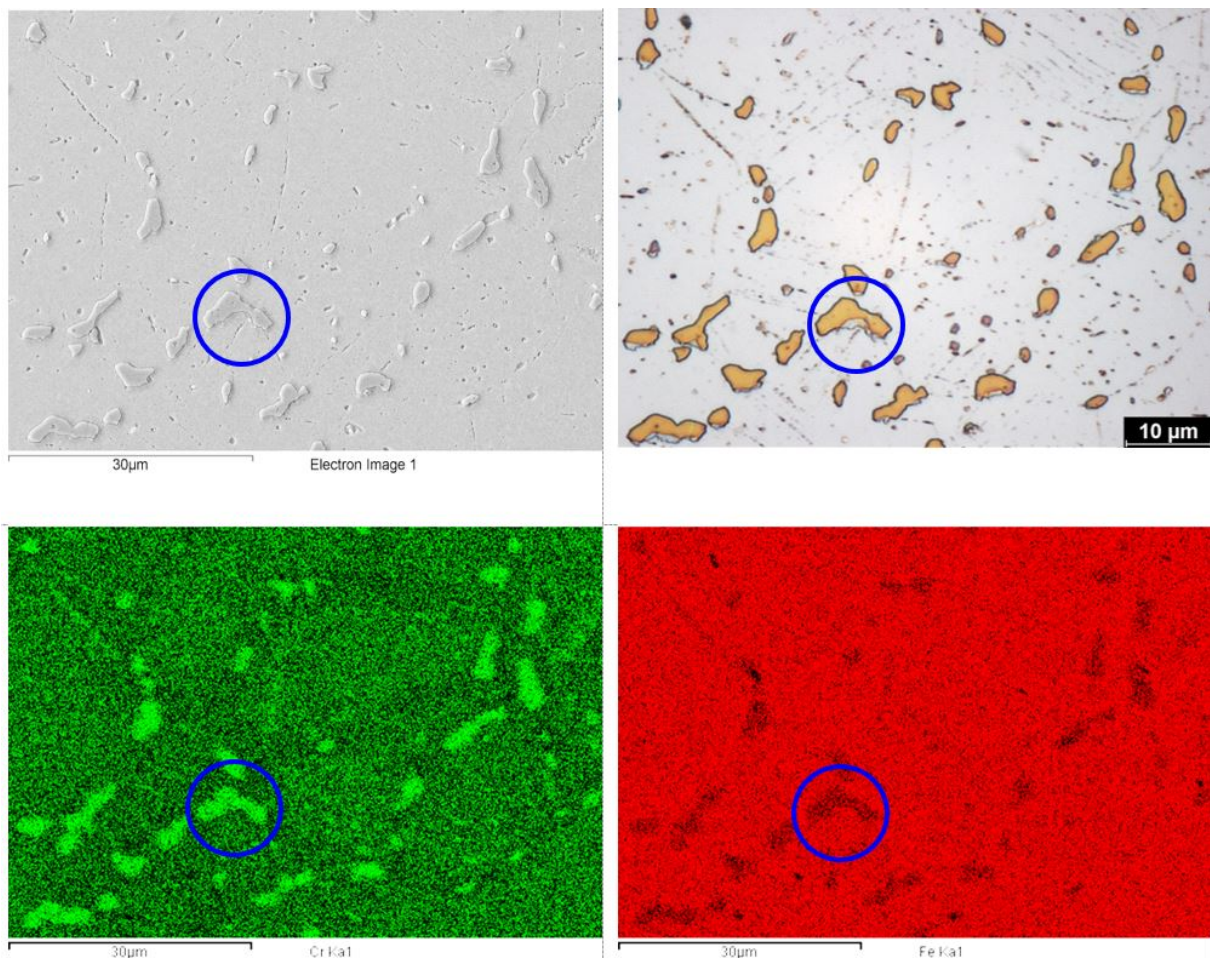
Obr.62 Rozložení chromu KM

Tabulka 12 Chemická analýza KM

| [%] | Al | Si | Ca | Cr | Fe | Ni | Cu | Nb |
|------------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|
| Spectrum 1 | 3.71 | 0.41 | | 18.97 | 68.69 | 7.71 | 0.52 | |
| Spectrum 2 | | | 0.44 | 18.68 | 69.48 | 9.07 | 2.33 | |
| Spectrum 3 | | 0.47 | | 18.67 | 70.28 | 8.95 | 1.64 | |
| Spectrum 4 | | | | 2.00 | 2.10 | | | 95.90 |
| Spectrum 5 | | 0.34 | | 18.98 | 68.56 | 8.62 | 3.50 | |

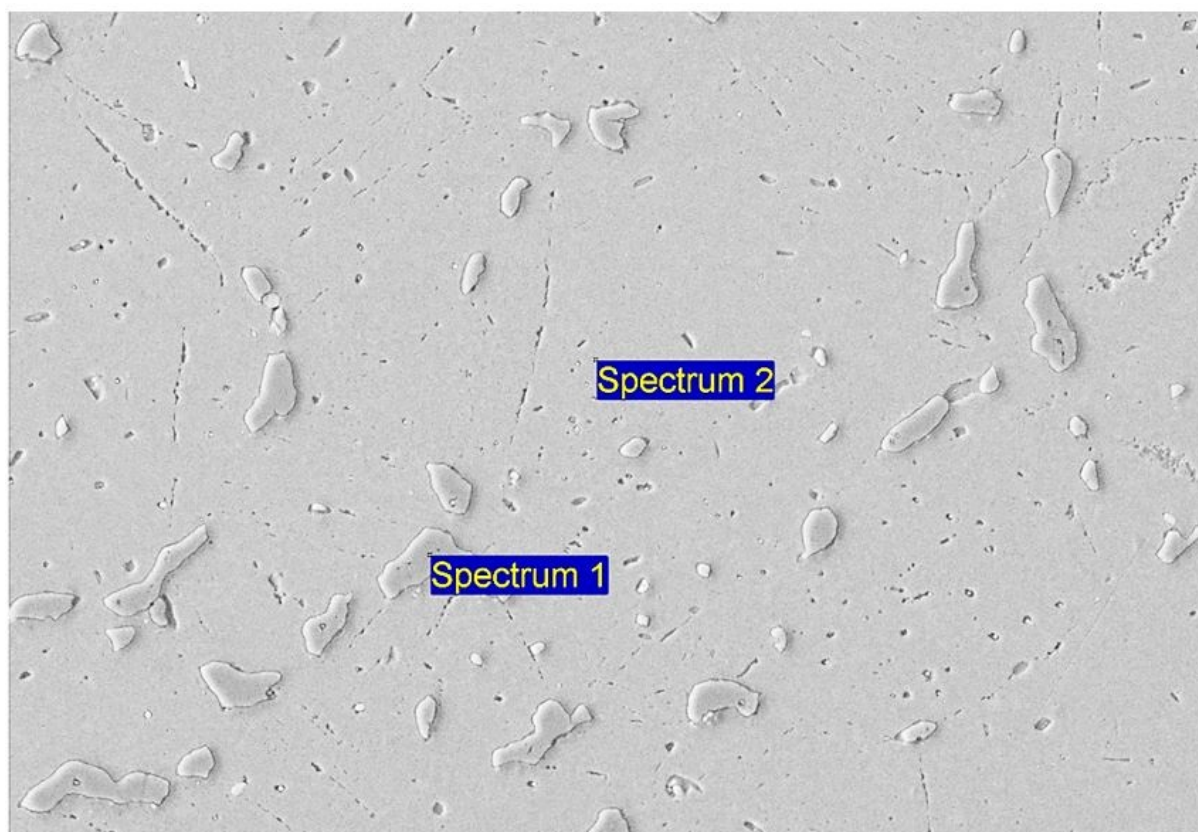
11.4 Kombinovaně exponovaný materiál 2

Protože doba expozice vzorků byla pouze 3750 hodin a stejné vzorky byly leptány uniformně a poté selektivně, byly malé částice z povrchu odleptány. Pro ilustrativní účely precipitace fáze sigma při delších časech expozice jsou na následujících snímcích přiloženy snímky vzorků stárnutých po dobu 20 000 hod. při teplotě 675°C. Zdrojem [18] je disertační práce mého vedoucího Ing. Jakuba Horvátha PhD, IWE.



Obr. 63 Komparace snímků fáze sigma pořízených optickou a elektronovou mikroskopií s EDS

Fáze sigma na obr. 62 dosahuje rozměrů až 10 mikronů [18], s takto hrubými precipitáty lze již počítat s významným poklesem houževnatosti materiálu.



| Spectrum | Si | P | Ca | Cr | Fe | Ni | Cu | Nb | Mo | W |
|------------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| Spectrum 1 | 0.97 | 0.46 | 0.35 | 36.29 | 56.27 | 3.33 | | | 1.98 | 0.35 |
| Spectrum 2 | 0.37 | | | 18.84 | 66.95 | 8.80 | 4.54 | 0.15 | 0.35 | |

Obr. 64 EDS kombinovaně exponované oceli Super 304H [18]

U kombinované expozice trvající 20 000 hod. je již u precipitátů fáze sigma (Spectrum 1) patrný vyšší obsah chromu. Důvodem je dostatek času, ve kterém se difuze jakožto řídicí děj fázové přeměny austenitické matrice na fázi sigma může uplatnit.

12 Závěr

12.1 Diskuze

Cílem této práce bylo popsat vliv kombinované expozice, jenž svými parametry simuluje provoz bloku tepelné elektrárny, na degradaci oceli Super 304H. Pro určení míry degradace byla provedena série měření, jejímž účelem bylo určit precipitační kinetiku fáze sigma a následně dopad této precipitace na mechanické vlastnosti a životnost oceli Super 304H.

Precipitační kinetika byla aproximována prahováním plošného podílu fáze sigma na snímcích pořízených světelnou mikroskopií. Hodnota plošného podílu u kombinovaně exponovaných vzorků byla naměřena 0,44-0,46 %. Pro tepelně exponované vzorky byla naměřena hodnota 0,26 %. Tento rozdíl mezi materiálem tepelně exponovaným a kombinovaně exponovaným je v souladu s teoretickými předpoklady z kapitoly 5 – tlaková složka napětí akceleruje precipitaci fáze sigma.

Zjištěná degradace způsobená přítomností fáze sigma v kombinovaně a tepelně exponovaných vzorcích se projevila především snížením průměrné hodnoty vrubové houževnatosti kombinovaně exponovaného materiálu o 52,7 % (10. Tabulka 9) a tažnosti o 5,4 % (9. Tabulka 8). Přítomnost fáze sigma dále způsobila precipitační vytvrzení materiálu, jenž se projevilo nárůstem průměrné meze pevnosti kombinovaně exponovaného materiálu o 5,3 % (9. Tabulka 8) a tvrdosti o 11,3 % (8. Tabulka 7).

Výsledky mohou sloužit jako podklad pro další zkoumání a diagnostiku závislosti napěťové a tepelné expozice na změnu precipitační kinetiky fáze sigma. Její přítomnost v dlouhodobě provozem zatížených součástkách, u nichž by docházelo k překračování provozních parametrů, ať už tlaku či teploty, tak může znamenat výrazný pokles zbytkové životnosti v praktických aplikacích pro energetický průmysl.

12.2 Dosažení stanovených cílů

- 1) Provést hodnocení vyprecipitované sigma fáze v závislosti na stupni a způsobu expozice prostřednictvím plošného podílu sigma fáze.

Hodnoty plošného podílu fáze sigma byly získány prahováním za pomoci softwaru NIS Elements pro tepelně exponovaný vzorek (3750 hod., 700°C, příčný řez) a kombinovaně exponované vzorky (3750 hod., 700°C, 25 MPa, příčný a podélný řez) zprůměrovány, pro každý vzorek, z pěti měření. Pro základní materiál byly hodnoty plošného podílu nulové. Pro příčný řez tepelně exponovaného materiálu byl naměřen plošný podíl 0,26 % a pro příčný a podélný řez kombinovaně exponovaného materiálu byl plošný podíl fáze sigma 0,44 % a 0,46 % (viz 7.4, tabulka 6).

- 2) Analyzovat rozdíl v precipitaci jak z pohledu morfologie, tak z pohledu procentuální odlišnosti pro vzorek zatížený teplotně a kombinací teploty a tlaku

Z hlediska morfologie nebyly pro oba druhy expozice shledány významné rozdíly precipitační morfologie fáze sigma. Krátká doba expozice (3750 hod.) stačila ve většině případů k precipitaci především na trojných stycích hranic zrn, neboť se jedná o energeticky nejvýhodnější pozici. Fáze sigma zde vykazuje trojúhelníkovou morfologii, v ojedinělých případech fáze sigma dále precipitovala po hranicích zrn, kde precipitáty narůstaly v podélném směru hranice.

Procentuální odlišnost mezi tepelně a kombinovaně exponovanými vzorky je 0,2 %. Tento rozdíl je v souladu s teoretickým předpokladem, že tlakové napětí přispívá k nárůstu volné entalpie systému a zvyšuje tak tendenci materiálu k heterogenní nukleaci fáze.

- 3) Provést měření tvrdosti a základních mechanických vlastností z pohledu zkoušky tahem a zkoušky rázem v ohybu na vzorcích ze základního materiálu a vzorcích z materiálu exponovaného tlakem a teplotou s cílem stanovení dopadu superponování mechanické složky napětí na změnu vlastností degradované ocele SUPER 304H.

Důsledkem kombinovaného namáhání došlo k precipitaci křehké fáze sigma. To se projevilo negativně v poklesu tažnosti z průměrné hodnoty 56,6 % základního materiálu na 51,2 % materiálu kombinovaně exponovaného. Vrubová houževnatost KV 300/5 kombinovaně exponovaného materiálu poklesla oproti základnímu materiálu z průměrné hodnoty 93 J na hodnotu 44 J tedy o 52,7 %. Mez pevnosti kombinovaně exponovaného materiálu vzrostla oproti základnímu materiálu, vlivem precipitačního vytvrzení, z průměrné hodnoty 589 MPa na hodnotu 625 MPa, tedy nárůst o 5,8 %. Tvrdost kombinovaně exponovaného materiálu byla taktéž vlivem precipitačního vytvrzení navýšena z průměrné hodnoty HV 165 na HV 186, tedy o 11,3 %,

13 Seznam použitých veličin, jednotek a zkratek

| | |
|----------------------|---------------------------------|
| Fe | Ferrum |
| Cr | Chromium |
| Cu | Cuprum |
| Al | Aluminium |
| B | Borium |
| Ni | Niccolum |
| C | Carbonium |
| Nb | Niobium |
| V | Vanadium |
| Si | Silicium |
| Mn | Manganum |
| Cd | Cadmium |
| Ti | Titanium |
| NaOH | Hydroxid sodný |
| HCl | Kyselina chlorovodíková |
| HNO ₃ | Kyselina dusičná |
| (COOH) ₂ | Kyselina šťavelová |
| CH ₃ COOH | Kyselina octová |
| NbC | Karbid niobu |
| MnS | Sulfid manganatý |
| MnO | Oxid manganatý |
| BCC | Tělesně středěná kubická mřížka |
| FCC | Plošně středěná kubická mřížka |
| % | procenta |
| % wt | Hmotnostní procenta |
| MPa | Megapascal |
| GPa | Gigapascal |

| | |
|----------------------|--|
| °K | Stupně kelvina |
| °C | Stupně celsia |
| AISI | American Iron and Steel Institute |
| F | Síla |
| R_m | Mez pevnosti |
| R_e | Mez kluzu |
| A | Tažnost |
| HVR | Tvrдость dle Rockwella |
| HVB | Tvrдость dle Brinella |
| HV | Tvrдость dle Vickerse |
| kV | Lomová houževnatost |
| J | Joule |
| kN | Kilonewton |
| ρ | Hustota |
| kg | Kilogram |
| W | Watt |
| m | Metr |
| h | hodina |
| cm | centimetr |
| Ω | Elektrický odpor |
| μ | mikro |
| T_t | Teplota tání |
| ė | Rychlost deformace |
| nm | Nanometr |
| σ_o | Prahové napětí |
| Q_c | Aktivační energie |
| R | Plynová konstanta |
| T | Termodynamická teplota |

| | |
|------------|------------------------------------|
| σ_a | Aplikované napětí |
| δ | Delta |
| σ | Sigma |
| γ | Gama |
| γ_2 | Sekundární austenit |
| IS | Isomerní posuv |
| E | Aktivační energie |
| G | Volná entalpie |
| V | Objem |
| U | Vnitřní energie |
| P | Tlak |
| EDS | Elektrická difrakční spektrometrie |
| SEM | Skenovací elektronová mikroskopie |
| A_σ | Spektrální oblast fáze sigma |
| DSC | Difrakční skenovací kalorimetrie |
| mm | Milimetr |
| kW | Kilowatt |
| A | Ampér |
| U | Napětí |
| I | Proud |
| V | Volt |
| DC | Stejnoseměrný proud |
| t | Čas |
| Min. | Minut |
| ZM | Základní materiál |
| TM | Tepelně exponovaný materiál |
| KM | Kombinovaně exponovaný materiál |
| Sec. | Sekunda |
| D | Difuzivita |
| α | Teplotní roztažnost |

14 Literatura

- [1] DUBIEL, S.M. Sigma phase—one of the main reasons for deterioration of stainless steels properties. *Hyperfine Interact* [online]. Berlin, Heidelberg, 2009, 2009(Volume 189), 53-61 [cit. 2020-07-30]. DOI: DOI 10.1007/s10751-009-9929-4. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10751-009-9929-4>
- [2] DUBIEL, Stanisław M. a Jakub CIEŚLAK. Sigma-Phase in Fe-Cr and Fe-V Alloy Systems and its Physical Properties. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2011, 36(4), 191-208. DOI: 10.1080/10408436.2011.589232. ISSN 1040-8436. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408436.2011.589232>
- [3] JANOVEC, Jiří, Petr ZUNA a Karel MACEK. *Fyzikální metalurgie*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2004. ISBN 80-01-02935-2.
- [4] Austenite. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-12-22]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Austenite>
- [5] MOHYLA, Petr, Lukáš HAVELKA a Kristýna STERNADELOVÁ. Oceli pro nadkritické bloky tepelných elektráren a jejich svařitelnost. *Allforpower* [online]. Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, 2014 [cit. 2020-07-30]. Dostupné z: <http://www.allforpower.cz/clanek/oceli-pro-nadkriticke-bloky-tepelnych-elektren-a-jejich-svaritelnost>
- [6] ABE, Fujio. *Creep-resistant steels*. Editor Torsten-Ulf KERN, editor Ramaswamy VISWANATHAN. Cambridge: Woodhead, 2008. ISBN 978-184-5694-012.
- [7] *Datasheet: DMV 304 Hcu. 1*. Germany: Salzgitter Mannesmann Stainless Tubes, 2008
- [8] *Specification sheet: Alloy 304/304H*. USA: Sandmeyer Steel Company, 2014
- [9] ABE, Fujio,. *Research and Development of Heat-Resistant Materials for Advanced USC Power Plants with Steam Temperatures of 700 °C and Above*., *Engineering* [online]., 2015(2), 211-224 [cit. 2020-07-30]. DOI: 0.15302/J-ENG-2015031. Dostupné z: www.engineering.org.cn
- [10] CUNAT, Pierre-Jean, *Alloying Elements in Stainless Steel and Other Chromium-Containing Alloys*. *Euro Inox* [online]. Paris,, 2004, 1-24 [cit. 2020-07-30]. Dostupné z: www.euroinox.org

- [11] J.W. Bai, P.P. Liu, Y.M. Zhu, X.M. Li, C.Y. Chi, H.Y. Yu, X.S. Xie, Q. Zhan, Coherent precipitation of copper in Super304H austenite steel, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 584, 2013, Pages 57-62, ISSN 0921-5093
- [12] SAHOO, K.C., Sunil GOYAL a K. LAHA. Assessment of creep deformation and rupture behaviour of 304HCu austenitic stainless steel. *Procedia Structural Integrity* [online]. 2019, 2019(Volume 14), 60-67 [cit. 2020-07-30]. ISSN 2452-321. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452321619300095>
- [13] OU, Ping, Long LI, Xing-Fei XIE a Jian SUN. Steady-State Creep Behavior of Super304H Austenitic Steel at Elevated Temperatures. *Acta Metallurgica Sinica* [online]. 2015, 2015(11), 1336–1343 [cit. 2020-07-30]. DOI: 10.1007/s40195-015-0331-8. Dostupné z: <http://link.springer.com/journal/40195>
- [14] HSIEH, Chih CHUN, WU a WEITE. Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels. *ISRN Metallurgy* [online]. 2012, 2012(Volume 2012), 16 [cit. 2020-07-30]. DOI: 10.5402/2012/732471. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/258404310_Overview_of_Intermetallic_Sigma_Phase_Precipitation_in_Stainless_Steels
- [15] ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Praha: Academia, 1999. Česká matice technická (Academia). ISBN 80-200-0671-0.
- [16] HSIEH, Chin-Chun a Weite WU. Discussing the precipitation behavior of phase using diffusion equation and thermodynamic simulation in dissimilar stainless steels. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2010, 2010(506), 820-825 [cit. 2020-07-30]. ISSN 0925-8388. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/240366364_Discussing_the_precipitation_behavior_of_s_phase_using_diffusion_equation_and_thermodynamic_simulation_in_dissimilar_stainless_steels
- [17] ZHOU, Qingwen, Jiangwen LIU a Yan GAO. An insight into oversaturated deformation-induced sigma precipitation in Super304H austenitic stainless steel. *Materials & Design* [online]. 2019, 2019(Volume 181), 1-11 [cit. 2020-07-30]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108056>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127519304940>
- [18] HORVÁTH, Jakub. *Strukturní stabilita žárupevných austenitických ocelí Super 304h a 347hfg*. CVUT Praha, 2018. Disertační práce. CVUT. Vedoucí práce Doc. Ing. Jiří Janovec, CSc.