

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Rozbor a návrh přípravy precipitačního modelu tepelně
aktivované precipitace pro progresivní austenitickou ocel**

**Analysis and design of preparation of precipitation model
of thermally activated precipitation for progressive austenitic steel**

AUTOR: Lukáš Nevstával

STUDIJNÍ PROGRAM: Výroba a ekonomie ve strojírenství

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Jakub Horváth, Ph.D., IWE

PRAHA 2021

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Nevstával** Jméno: **Lukáš** Osobní číslo: **485357**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Výroba a ekonomika ve strojírenství**
Studijní obor: **Technologie, materiály a ekonomika strojírenství**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Rozebírání a návrh přípravy precipitačního modelu tepelně aktivované precipitace pro progresivní austenitickou ocel

Název bakalářské práce anglicky:

Analysis and design of preparation of precipitation model of thermally activated precipitation for progressive austenitic steel

Pokyny pro vypracování:

1. Vypracování rešeršní části
 - a. Ocel SUPER 304H
 - b. Princip precipitace
 - c. Matematický popis precipitačních procesů
2. Vytvoření precipitačního modelu se zohledněním oceli SUPER 304H
3. Porovnání s reálně měřenými daty a zhodnocení možností aplikace

Seznam doporučené literatury:

- [1] ABE, Fujio. Creep-resistant steels. Editor Torsten-Ulf KERN, editor Ramaswamy VISWANATHAN. Cambridge: Woodhead, 2008. ISBN 978-1-84569-178-3.
- [2] GOLANŃSKI, Grzegorz, Adam ZIELIŃSKI a Hanna PURZYŃSKA. Precipitation Processes in Creep-Resistant Austenitic Steels. BOREK, Wojciech, Tomasz TANSKI a Zbigniew BRYTAN, ed. Austenitic Stainless Steels - New Aspects [online]. InTech, 2017, 2017-12-20 [cit. 2021-03-20]. ISBN 978-953-51-3701-6. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.70941
- [3] NIS-Elements AR: User Manual. 4.11.00. Praha 10: Laboratory Imaging, 2012.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

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

Jméno a pracoviště druhého(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **04.04.2021** Termín odevzdání bakalářské práce: **25.07.2021**

Platnost zadání bakalářské 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

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

_____ Datum převzetí zadání

_____ Podpis studenta

Prohlášení

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

V Praze dne:

.....

Podpis

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá přiblížením problematiky precipitace v progresivní austenitické oceli SUPER 304H se zaměřením na precipitaci sigma fáze. Cílem této práce je položit základy pro návrh zjednodušeného precipitačního modelu oceli SUPER 304H a porovnání získaných dat s reálnými vzorky.

Klíčová slova

Ocel, SUPER 304H, Precipitace, Sigma fáze, Difuze, Difuzivita, Larson-Millerův parametr, Creep

Abstract

This Bachelor's thesis deals with the problem of precipitation in progressive austenitic steel SUPER 304H with a focus on sigma phase precipitation. The goal of this thesis is to lay the foundation for a design of a simplified precipitation model of SUPER 304H steel and compare the results with a real sample.

Keywords

Steel, SUPER 304H, Precipitation, Sigma phase, Diffusion, Diffusivity, Larson-Miller parameter, Creep

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Jakobovi Horváthovi, Ph.D., IWE za vedení mé bakalářské práce a za jeho připomínky a rady k zdárnému vypracování a odevzdání. Poděkoval bych také svým rodičům, kteří mě po celou dobu studia podporují.

Obsah

1. Úvod	9
2. Cíle práce.....	9
3. Teoretická část	10
3.1. SUPER 304H	10
3.1.1. Vývoj	10
3.1.2. Chemické složení.....	11
3.1.3. Mechanické vlastnosti	12
3.1.4. Fyzikální vlastnosti.....	12
3.1.5. Tečení.....	12
3.1.6. Creepové zkoušky oceli SUPER 304H	13
3.2. Precipitace.....	14
3.2.1. Homogenní precipitace.....	15
3.2.2. Heterogenní nukleace.....	16
3.3. Precipitace v austenitických žárupevných ocelí	17
3.3.1. $M_{23}C_6$	17
3.3.2. MX.....	18
3.3.3. ϵ -Cu.....	19
3.3.4. Z fáze	19
3.3.5. Lavesova (η) fáze	20
3.3.6. χ fáze	21
3.3.7. G fáze.....	21
3.3.8. σ fáze	22
3.4. Difuze v pevných látkách	23
3.4.1. Mechanismy difuze	23
3.4.2. Urychlení difuze mřížkovými poruchami.....	24
3.4.3. První Fickův zákon	25

3.4.4.	Druhý Fickův zákon	25
3.4.5.	Tepelná závislost difuze	26
3.4.6.	Difuzní koeficienty významných prvků v γ -Fe	27
3.4.7.	Matematické řešení diferenciálních rovnic difuze	27
3.5.	Larson-Millerův parametr.....	29
4.	Praktická část.....	30
4.1.	Difuzní koeficienty	30
4.2.	Chování prvků.....	30
4.3.	Larson-Millerův parametr.....	31
4.4.	Výpočet vzdálenosti difuze prvků	31
4.5.	Hypotéza	33
4.6.	Porovnání s reálnými daty.....	33
4.6.1.	Naměřená data pro 12 000 hodin	34
4.6.2.	Naměřená data pro 27 000 hodin	35
5.	Závěr	36
6.	Seznam použitých veličin, jednotek a zkratk.....	37
7.	Bibliografie.....	38
8.	Seznam obrázků.....	40
9.	Seznam tabulek.....	41

1. Úvod

Cílem energetického průmyslu je stále větší ekologičnost a stále větší efektivita produkce energie. Největším dodavatelem energie jsou v dnešní době i nadále uhelné elektrárny, které používají častokrát spíše klasické bloky elektráren. Moderním způsobem řešení ekologických a produkčních nároků jsou tzv. nadkritické bloky [1].

Výhodou nadkritických bloků elektráren je zvýšení provozního tlaku a teploty, což má za následek zvýšení efektivnosti a snížení množství CO₂ odváděného do ovzduší. Problémem je, že při zvýšeném tlaku a teplotě nejsou konvexní materiály dostačující a vzniká tím snaha o tvorbu materiálů, které budou použity na teplosměnné potrubí nadkritických bloků. Jedním z nich je právě ocel SUPER 304H. Jedná se o progresivní austenitickou ocel s jemnozrnnou strukturou. Je korozivzdorná, žáruvzdorná a disponuje vysokou odolností proti creepu [2].

Ocel SUPER 304H je vysoce legována chromem. Chrom zajišťuje vysokou korozivzdornost, ale je mimo jiné spojen s precipitací sigma fáze. Sigma fáze negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti. Snižuje houževnatost a tažnost a zvyšuje tvrdost, mez kluzu a pevnost [2].

Porozumění precipitaci sigma fáze v oceli SUPER 304H by mohlo znamenat bezpečné zavedení oceli do provozu, zvýšení účinnosti až o 8% a snížení emisí oxidu uhličitého až o 20% [1].

2. Cíle práce

Cíle práce byly stanoveny následovně:

1. Návrh zjednodušeného precipitačního modelu založeného na difuzních procesech pro ocel SUPER 304H.
2. Provést porovnání s reálnými vzorky a zhodnocení možnosti aplikace námi vytvořeného precipitačního modelu.

3. Teoretická část

V této části jsou uvedeny všechny teoretické předpoklady potřebné k vypracování precipitačního modelu se zohledněním oceli SUPER 304H a následné porovnání s reálně naměřenými daty.

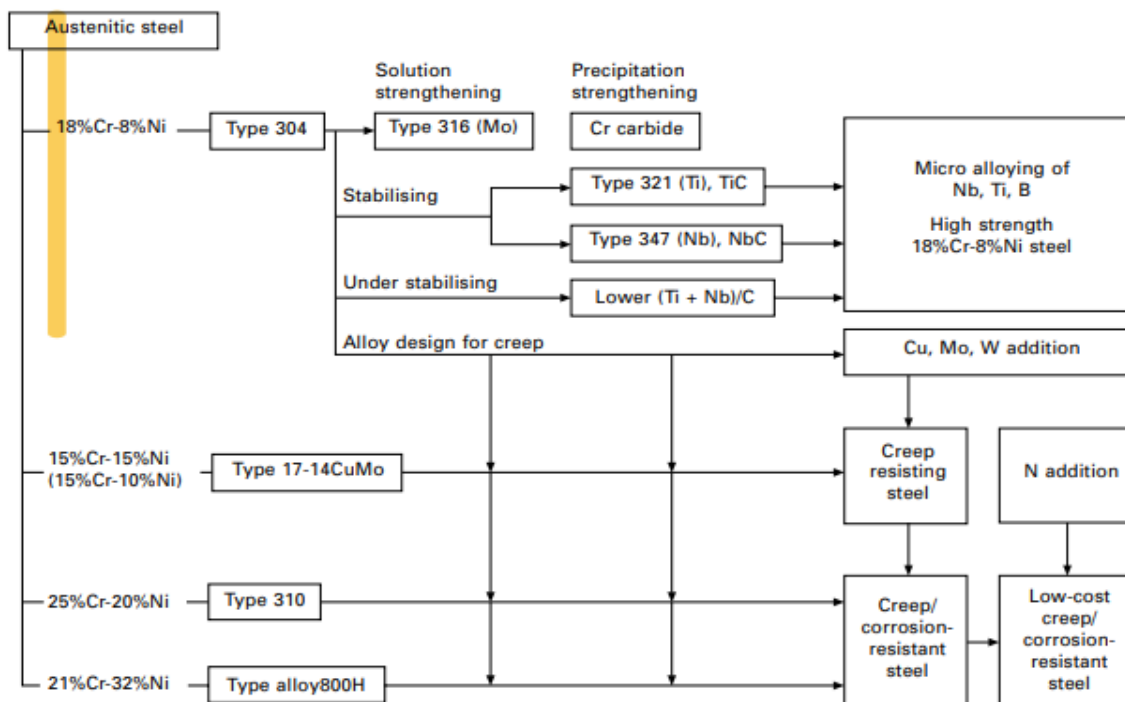
3.1. SUPER 304H

Ocel SUPER 304H patří do skupiny austenitických ocelí 300, které dosahují své austenitické struktury hlavně kvůli legování niklem. Má jemnozrnnou mikrostrukturu, která přispívá k odolnosti proti oxidaci párou. Má dobrou fázovou stabilitu, která byla prokázána dlouhodobými zkouškami tečení a provozními výsledky kotlů USC [2].

3.1.1. Vývoj

Od konce osmdesátých let 20. století probíhá intenzivní vývoj v oblasti energetických zařízení, a to v celosvětovém měřítku. Cílem tohoto vývoje je snaha o zlepšení účinnosti tepelných elektráren. Jedním ze způsobů, kterým lze dosáhnout větší účinnosti tepelných elektráren je použití nadkritických parametrů páry. Za nadkritické parametry se považuje, když je pára pod tlakem až 30 MPa a teplotě 600°C. Stávající bloky jaderných a tepelných elektráren pracují s teplotou okolo 540°C. S vyšší teplotou se předpokládá nárůst účinnosti od 6 % do 8 % a ke snížení emisí oxidu uhličitého až o 20 % [1] [2].

Ocel SUPER 304H pochází konstitučně z oceli AISI 304, jak je vidět na obr. 1. Pokud design slitiny pochází z oceli již existující, tak můžeme očekávat podobné korozivzdorné, oxidační i mechanické vlastnosti jako má původní materiál. U této oceli byl brán důraz hlavně na zlepšení odolnosti proti creepu. Austenitické oceli typu 304 byly vyvinuty pro aplikaci v chemickém průmyslu. Mají tedy vysokou korozivzdornost, která je požadována při využití v chemickém průmyslu. Odolnost proti creepu se dosáhla pomocí neúplné stabilizace uhlíku a chemickým složením [2].



Obr. 1: Diagram návrhu progresivní austenické korozivzdorné oceli [2]

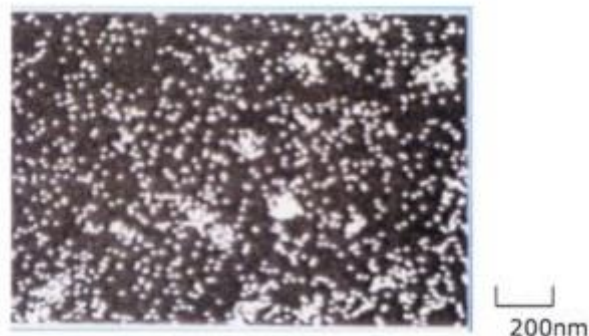
3.1.2. Chemické složení

Chemické složení dle materiálového listu je vidět v tab. 1.

Tab. 1: Chemické složení dle ASME Case 2328-1 v hmotnostních procentech [3]

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb	Cu	N	Al	B
% min.	0,07					17,00	7,50	0,30	2,50	0,05	0,003	0,001
% max.	0,13	0,30	1,00	0,04	0,01	19,00	10,50	0,60	3,50	0,12	0,030	0,010

Poměr základních legujících prvků je 18/9 (18% chrom a 9% nikl). Dalšími legujícími prvky jsou hliník, bór, dusík a měď. Obsah hliníku je mezi 0,07% a 0,13%. Vysoký obsah mědi zlepšuje creepovou odolnost pomocí disperze koherentních precipitátů, jak je vidět na obr. 2. Dusík s uhlíkem precipituje na karbonitrid chromitý uvnitř zrn a tím snižuje možnost precipitace karbidů chromu na hranicích zrn [2].



Obr. 2: Porovnání oceli austenitických s feritickými při vysokoteplotním creepu [6]

3.1.3. Mechanické vlastnosti

Tab. 2 popisuje mechanické vlastnosti oceli SUPER 304H [3].

Tab. 2: Mechanické vlastnosti oceli SUPER 304H [3]

Ocel	R_m [MPa]	R_e [MPa]	A [%]	HRB	HV	KV [J]
SUPER 304H	515	205	40	94	201	85

3.1.4. Fyzikální vlastnosti

Tab. 3 popisuje fyzikální vlastnosti oceli SUPER 304H [3].

Tab. 3: Fyzikální vlastnosti oceli SUPER 304H [3]

Ocel	Hustota [g/cm ³]	Modul pružnosti [GPa]	Tepelná vodivost [W/m·K]	Teplota tání [°C]	Elektrická rezistivita [$\mu\Omega$ /cm]
SUPER 304H	7,9	200	16,3	1420	73

3.1.5. Tečení

Plastická deformace je nevratná a skládá se z časově závislé a nezávislé složky. Obecně je tečení deformace, která se řadí mezi časově závislé. To znamená, že creep je pomalá nepřetržitá deformace materiálu během delší doby. Creep se může vyskytovat od teplot nad absolutní nulou, přesto je tečení spojováno s deformací za vyšších teplot často nad teplotou $0,4 \cdot T_t$, kde

Tt je absolutní teplota tání materiálu, protože se ke creepu při vyšších teplotách přidá difuze [2].

Creepové zkoušky lze provádět při stálém zatížení nebo při stálém namáhání. Ve strojírenství se tyto testy nejčastěji provádějí při stálém zatížení v tahu a při konstantní teplotě. Výsledky zkoušek je možno vykreslit jako křivky tečení, které graficky představují časovou závislost deformace na referenční nebo měřené délce [2].

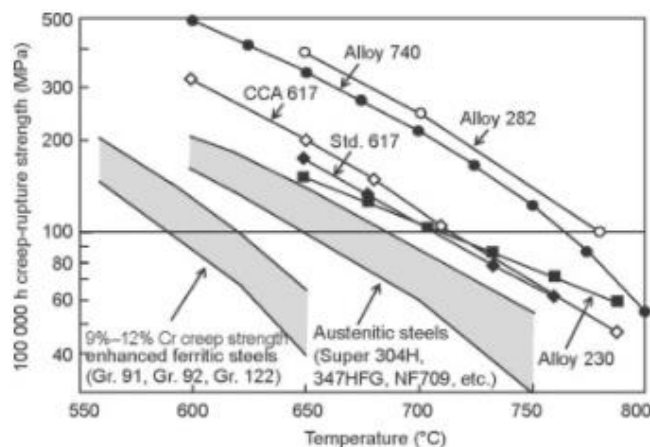
3.1.6. Creepové zkoušky oceli SUPER 304H

Progresivní austenitická ocel SUPER 304H byla testována pro zatížení 150 a 180 MPa a za kombinací teplot 650,675,700,725 a 750 °C. Výsledky jsou shrnuty v tab. 4. [4].

Tab. 4: Creepová zkouška oceli SUPER 304H [4]

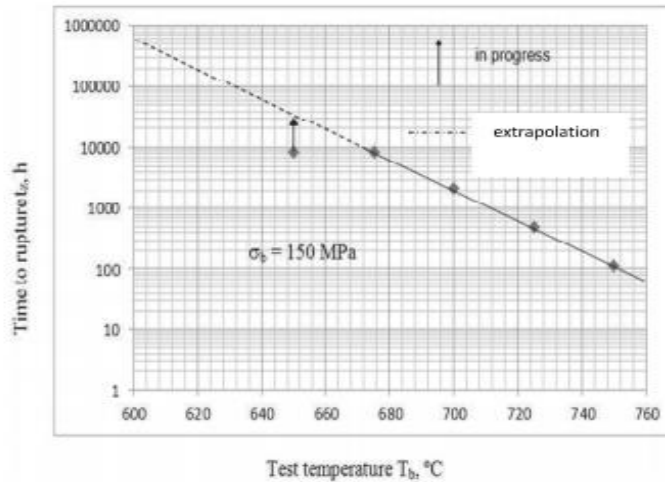
Zkušební zatížení [MPa]	Zkušební teplota [°C]				
	650	675	700	725	750
	Čas do prasknutí [h]				
150	(10000)	8330	250	484	111
180	6770	1805	430	103	22

Na obr. 3 je vidět srovnání odolnosti proti creepu austenitických ocelí, jako je ocel SUPER 304H a ocelí feritických. Z obrázku je jasně poznat, že oceli austenitické odolávají creepu výrazně lépe a k porušení dochází za vyšších teplot a tlaků než u ocelích feritických [4].

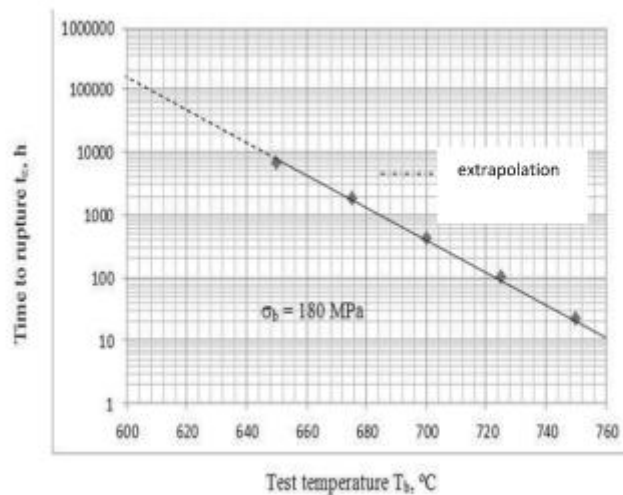


Obr. 3: Porovnání oceli austenitických s feritickými při vysokoteplotním creepu [4]

Na obr. 4 a 5 jsou graficky znázorněny výsledky z tab. 4.



Obr. 4: grafické znázornění výsledků při zatížení 150 MPa [4]



Obr. 5: grafické znázornění výsledků při zatížení 180 MPa [4]

3.2. Precipitace

Precipitace je fázová přeměna s tepelně aktivovaným růstem a přenosem hmoty na dlouhou vzdálenost. Je jednou z forem rozpadu přesyceného tuhého roztoku. I když precipitací vzniká minoritní fáze, dochází k významné změně vlastností slitin. K precipitačnímu zpevnění dochází při vytvrzování, zušlechťování, tepelně-mechanickém zpracování. Precipitace však může mít i záporný vliv jako např. zkrěhnutí či zcitlivění vůči mezikrystalové korozi [5].

Příčinou precipitačního rozpadu tuhého roztoku je jeho přesycení nějakým prvkem, které nastane za nízkých teplot po rychlém ochlazení anebo za vyšších teplot při pomalém ochlazování, případně vlivem plastické deformace. [5].

Precipitační reakce by se daly vyjádřit následující rovnicí:



3.2.1. Homogenní precipitace

Během precipitace musí docházet k difuzi atomů z přesyceného tuhého roztoku α tvorbě útvarů se složením fáze β . Pokud je to potřeba, tak se musí atomy přeuspořádat do jiné krystalové struktury, která bude odpovídat struktuře β fáze. Při tomto procesu vniká rozhraní α/β , které má za příčinu aktivační energetickou bariéru [6].

Celkovou změnu volné energie při homogenní nukleaci v tuhé fázi nám popisuje rovnice (3.2) [6]:

$$\Delta G = -V\Delta G_V + A\gamma + V\Delta G_S \quad (3.2)$$

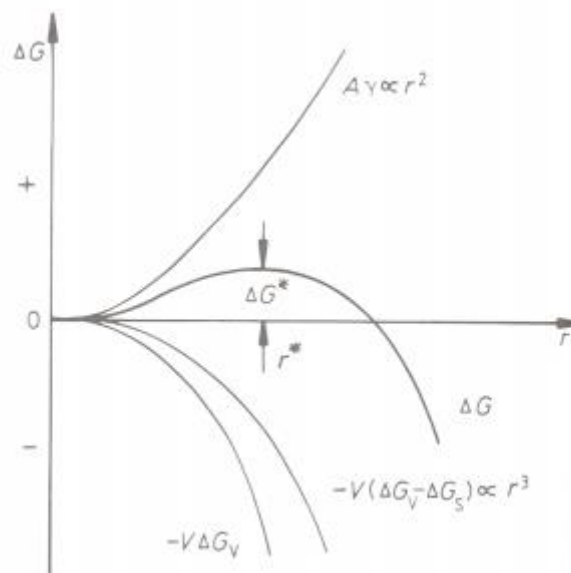
Jestliže se rozhodneme vynechat změny povrchové energie, které jsou spojeny s vlastnostmi rozhraní a řekneme, že zárodek bude kulovitý s poloměrem r , rovnice bude vypadat následovně [6]:

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 (\Delta G_V - \Delta G_S) + 4 \pi r^2 \gamma \quad (3.3)$$

Grafická závislost ΔG oproti r je vidět na obr. 6. Po první derivaci rovnice (3.3) dokážeme získat rovnice pro kritickou nukleační bariéru a kritický poloměr zárodků [6]:

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_V - \Delta G_S)} \quad (3.4)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V - \Delta G_S)^2} \quad (3.5)$$



Obr. 6: Změna ΔG s poloměrem r pro homogenní zárodek, G^* [6]

3.2.2. Heterogenní nukleace

V pevných látkách se nukleace uskutečňuje většinou pomocí heterogenního mechanismu. Místa vhodná pro nukleaci jsou nejčastěji místa s výskytem nerovnovážných defektů, např. dislokace, vakance, hranice zrn, částice vměstků atd. Společnou vlastností těchto míst je zvýšená volná energie materiálu. Pokud by vznik zárodků narušoval defekty uvolní se určitá volná energie (ΔG_d), což způsobí pokles energetické nukleační bariéry [6]:

$$\Delta G_{het} = -V(\Delta G_V - \Delta G_S) + A\gamma - \Delta G_d \quad (3.6)$$

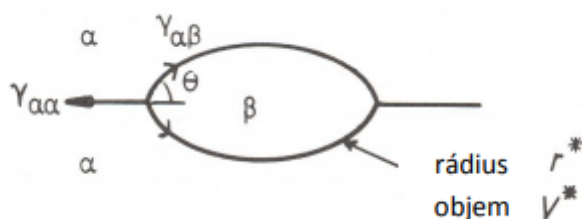
Nejběžnějším případem heterogenní nukleace je tvorba zárodků na hranicích zrn. Pokud bychom zanedbali deformační energii nesouladu, tak tvar zárodku bude vždy takový, který bude mít nejnižší celkovou mezifázovou volnou energii. Jestliže hranice zrna bude nekoherentní optimální tvar zárodku bude čočka. Hodnota úhlu smáčení θ by se mohla vyjádřit následovně, pokud hodnota $\gamma_{\alpha\beta}$ bude izotropní a je totožná pro obě zrna [6].

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2\gamma_{\alpha\beta}} \quad (3.7)$$

Volná energie zárodku by se vyjádřila pomocí rovnice [6]:

$$\Delta G = -VG_V + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} \quad (3.8)$$

kde $A_{\alpha\beta}$ je povrch α/β rozhraní s povrchovou energií $\gamma_{\alpha\beta}$, a $A_{\alpha\alpha}$ je původní povrch hranice zrna s energií $\gamma_{\alpha\alpha}$, který při nukleaci zmizí a V je objem zárodku. Poslední člen bychom dostali z rovnice (3.6) [6].



Obr. 7: Kritická velikost a tvar zárodku při nukleaci na hranici zrna [6]

Kritický rádius čočkovitého zárodku na hranici zrna popisuje rovnice (3.9) a graficky je znázorněn na obr. 7 [6]:

$$r^* = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_V} \quad (3.9)$$

3.3. Precipitace v austenitických žárupevných ocelí

3.3.1. $M_{23}C_6$

Jde o karbid, který se v austenitických ocelích objevuje ve velice rané fázi precipitace, jelikož precipituje velice snadno, ale má pouze metastabilní charakter. Nejsnadněji se tvoří na hranicích zrn a na koherentních a nekoherentních hranicích dvojčat, ale může se tvořit i uvnitř zrn [7].

Jemně rozptýlený karbid $M_{23}C_6$ na hranicích zrn v počátečním stádiu přispívá k odolnosti proti creepu a také k zpoždění procesu změkčování matrice. Nicméně karbidy $M_{23}C_6$ mají poměrně nízkou tepelnou stabilitu, což má za následek zvětšení těchto precipitátů a tvorbu tzv. spojitě sítě precipitátů na hranicích zrn v průběhu používání. Vytvoření spojitě sítě $M_{23}C_6$ a zvětšení

velikosti karbidů má za důsledek výskyt míst s redukováným obsahem chrómu poblíž hranic zrn. To vede k zvýšené náchylnosti k mezikrystalové korozi. Místa ochuzená o chrom tvoří anodu, která vede k jejich oxidaci. Takový typ koroze je velmi nebezpečný, protože k deformaci dochází velice rychle na hranicích zrn a nezanechává na povrchu materiálu žádné viditelné stopy [7].

Existují způsoby, jak zabránit tvorbě a hrubnutí precipitátu $M_{23}C_6$ a s nimi spjatá místa ochuzená o chrom. První metodou je snížení obsahu uhlíku, což má za důsledek snížení aktivity uhlíku a tím pádem nemusí docházet k tvorbě karbidu $M_{23}C_6$. Druhou účinnější metodou je stabilizace oceli přidáním Ti a Nb. Tyto prvky mají větší afinitu k uhlíku, tím pádem se bude nejdříve tvořit karbid těchto prvků (MX fáze) [7].

3.3.2. MX

Sekundární fáze MX vznikají v austenitických oceli za pomoci karbidotvorných prvků, jako je titan, niob nebo hafnium. Precipitát MX je jeden z nejvýhodnějších precipitátů v austenitických ocelích. Tato fáze má za důsledek dvě věci:

- Zvýšení odolnosti proti tečení
- Zvýšení odolnosti proti mezikrystalové korozi

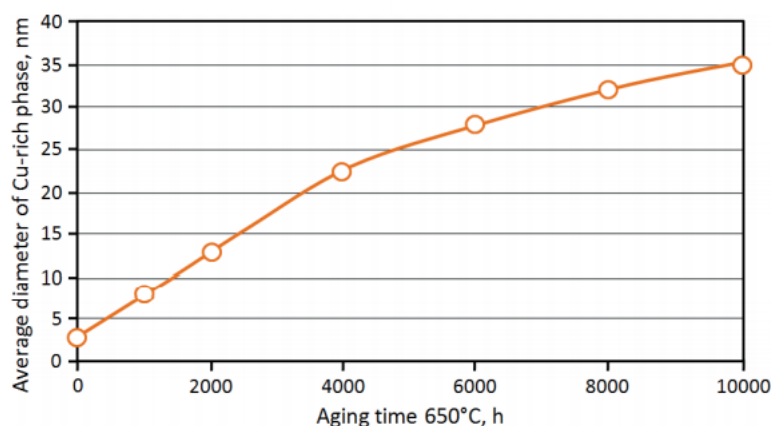
Nejvíce vzniká v místech dislokací uvnitř austenitické matrice, ale může vznikat i na dvojčatech, vrstevných chybách a hranicích zrn. Pokud bychom fázi MX porovnali s fází $M_{23}C_6$, tak se fáze MX bude tvořit přednostně, čímž zabraňuje tvorbě míst s redukováným obsahem chrómu, a tak zvyšuje odolnost proti mezikrystalové korozi. Fáze MX se vyznačuje vysokou stabilitou, rychlost růstu je tím výrazně nižší než u $M_{23}C_6$ a má nižší mezifázovou energii. Pro mechanické vlastnosti oceli je dobré mít v oceli dané množství jemných precipitátů MX. Je však potřeba si uvědomit, že prvky Ti a Nb mají vysokou afinitu k dusíku, takže může docházet k tvorbě nitridů a s tím spojené uvolňování uhlíku, který tvoří precipitáty s Cr a při hrubnutí těchto precipitátů může dojít k zcitlivění hranic zrn [7].

3.3.3. ϵ _Cu

V austenitických ocelích bohatých na obsah mědi, jako ocel SUPER 304H, je jeden z hlavních zpevňujících mechanismů precipitace částic bohatých na měď [7].

Částice ϵ _Cu mohou v sobě rozpouštět atomy železa, chromu a niklu a vytvářet precipitáty. Tyto precipitáty jsou ze začátku bohaté na železo, chrom a nikl a obsah chromu nepřevyšuje 20%. Postupem času se stávají bohaté na Cu a bylo pozorováno, že po 500h vystavení teplotě okolo 650°C se skládají z 90% z mědi. Precipitace těchto částic je velice rychlá a fungují jako velmi účinná bariéra proti pohybu dislokaci [7].

Částice bohaté na měď se při dlouhodobém vystavení vyšším teplotám zvětšují, jako je vidět na obr. 8, což má pozitivní vliv na dlouhodobé udržení dobrých mechanických vlastností oceli, ale precipitace ϵ _Cu fáze má za následek destabilizaci pasivní vrstvy na povrchu oceli a má tak za následek snížení korozivzdornosti oceli [7].



Obr. 8: Závislost růstu velikosti ϵ _Cu precipitátu na čase v oceli SUPER 304H [7]

3.3.4. Z fáze

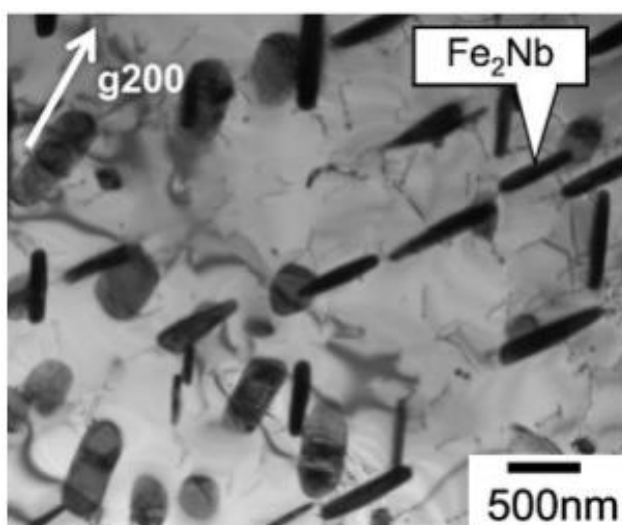
Precipitát NbCrN (fáze Z) se tvoří hlavně v austenitických ocelích s vysokým obsahem niobu a dusíku, a to zejména na hranicích zrn, jak je vidět na obr. 9, ale i uvnitř zrn. Precipitáty NbCrN se vyznačují vysokou termodynamickou stabilitou až do 700°C, což znamená pomalý nárůst velikosti. Jemně rozptýlené částice NbCrN precipitují uvnitř zrna a způsobují precipitační vytvrzování a přispívají tak k vyšší odolnosti proti creepu [7].



Obr. 9: Precipitát Z fáze na hranici zrn v SUPER 304H [8]

3.3.5. Lavesova (η) fáze

Intermetalická Lavesova fáze (Fe_2Nb , Fe_2Ti , Fe_2Mo) precipituje v austenitické oceli při teplotách nad 600°C . Nejvíce precipituje na hranicích zrn, ale i uvnitř zrn a je stabilnější než M_{23}C_6 . Lavesova fáze vyskytující se na hranicích zrn zvyšuje odolnost proti creepu, ale zároveň má negativní vliv na vysokoteplotní pevnostní vlastnosti oceli. Jemně rozptýlené částice Lavesovy fáze uvnitř zrn také zvyšují odolnost proti tečení a zároveň mají pozitivní dopad na únavové vlastnosti. Ovlivnění vlastností oceli při vzniku precipitátu uvnitř zrn je však závislé na velikosti částic [7].



Obr. 10: Snímek z TEM obsahující Fe_2Nb [9]

3.3.6. χ fáze

Intermetalická χ fáze precipituje v ocelích s vysokým obsahem dusíku s přídavkem molybdenu. Podobně jako karbidy $M_{23}C_6$ vzniká nejčastěji na hranicích zrn, ale i na koherentních a nekoherentních hranicích dvojčat a na dislokacích uvnitř zrn. V počátečním stádiu precipitace má disperzní χ fáze pozitivní vliv na odolnost proti tečení, protože brání skluzu podél hranic zrn [7].

Zvětšení χ fáze vyskytující se na hranicích zrn sebou nese řadu nepříznivých změn. Jednou z nich je menší tažnost oceli, což souvisí se snížením vrubové houževnatosti. Fáze χ zvyšuje náchylnost oceli k interkrystalickému praskání a horší odolnost proti creepu. Účinek této fáze je těžké definovat, protože se vyskytuje v mikrostruktuře společně s fází σ . V austenitické oceli pracující při teplotě vyšší než 700°C se může χ fáze transformovat na intermetalickou σ fází [7].

3.3.7. G fáze

G fáze je komplexní silicid s obecným vzorcem $A_{16}D_6Si$, kde A-nikl a D– niob, nebo titan. G fáze precipituje v titanem nebo niobem stabilizovaných austenitických ocelích. Jako většina sekundárních fází precipituje během provozu a vyskytuje se na hranicích zrn. Tvoří se díky přeměně NbC karbidů a obohacení $M_{23}C_6$ o křemík [7].

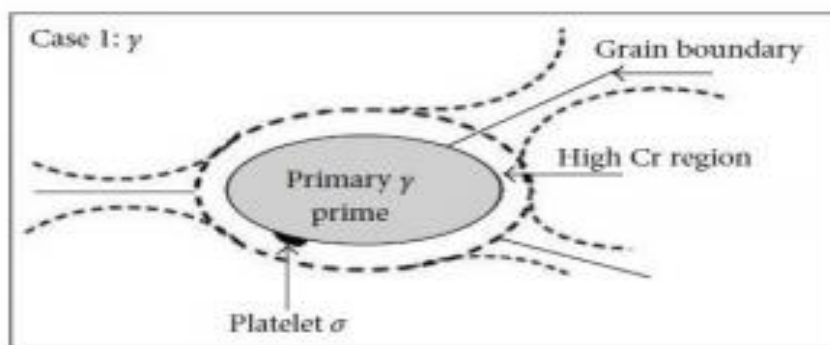
Vliv G fáze na vlastnosti austenitických ocelí je nejednoznačný. G fáze vyskytující se na hranicích zrn zpomaluje sekundární rekrytalizační procesy. Pozitivně působí také na odolnost proti tečení během provozu při teplotě kolem 750°C, ale přesto má i negativní vliv na tažnost oceli. Rozsah negativních dopadů G fáze je ovlivněn množstvím a velikostí precipitátů na hranicích. Dále může vytvářet místa ochuzená o nikl, což zvyšuje nestabilitu matrice a ocel je tím pádem více náchylná ke korozi. Místa ochuzená o nikl jsou také napomáhají tvorbě σ fáze [7].

3.3.8. σ fáze

Fáze σ je v austenitických ocelích sekundární intermetalická fáze, která precipituje hlavně na hranicích zrn, a zvláště na místech kontaktu třech hranic zrn. Zároveň může být precipitace σ fáze doprovázena rozpouštěním $M_{23}C_6$. Tvorba σ je výrazně pomalejší než tvorba $M_{23}C_6$, kvůli nízké rozpustnosti uhlíku a dusíku v austenitu, proto se nejdříve tvoří karbidy a nitridy [7].

Velký vliv na precipitaci σ fáze mají kromě chromu stabilizační prvky jako titan a niob. V austenitických ocelích s vyšším obsahem titanu a niobu se σ fáze tvoří mnohem snadněji, protože uhlík a atomy dusíku se vážou na precipitáty MX. Dále čím více je ve slitině oceli chromu, tím rychleji se bude σ fáze tvořit, a i křemík napomáhá precipitaci σ fáze. K zpomalení precipitace pomáhá uhlík, který vytváří karbidy $M_{23}C_6$, a tak snižuje obsah chromu v matici [7].

Precipitace σ fáze v austenitických ocelích na hranicích zrn je velmi nepříznivým jevem, protože zvyšuje křehkost a náchylnost k bodové korozi. Bylo také prokázáno, že fáze má negativní vliv na plastické vlastnosti během tahové zkoušky. Dopad na odolnost proti tečení je nejednoznačný. V počátečním stádiu se ukázalo, že může mít pozitivní dopad, ale při delším provozu je opak pravdou [7].



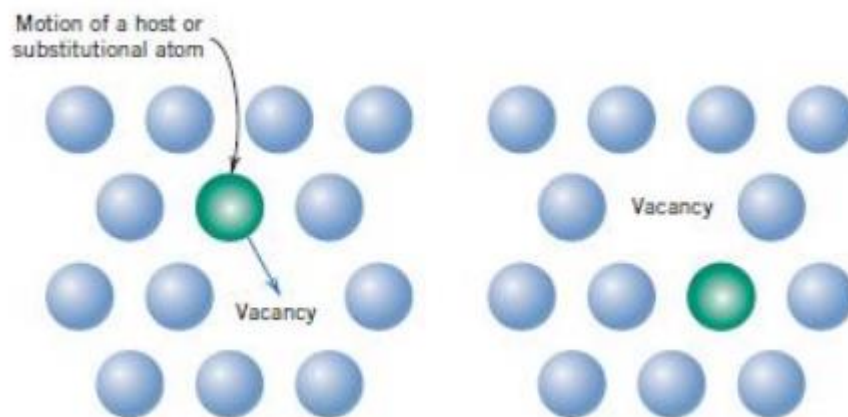
Obr. 11: Schéma precipitace sigma fáze [7]

3.4. Difuze v pevných látkách

Difuze hraje velkou roli v mnoha změnách v pevných látkách a v kinetice mikrostrukturálních změn během metalurgického zpracování.

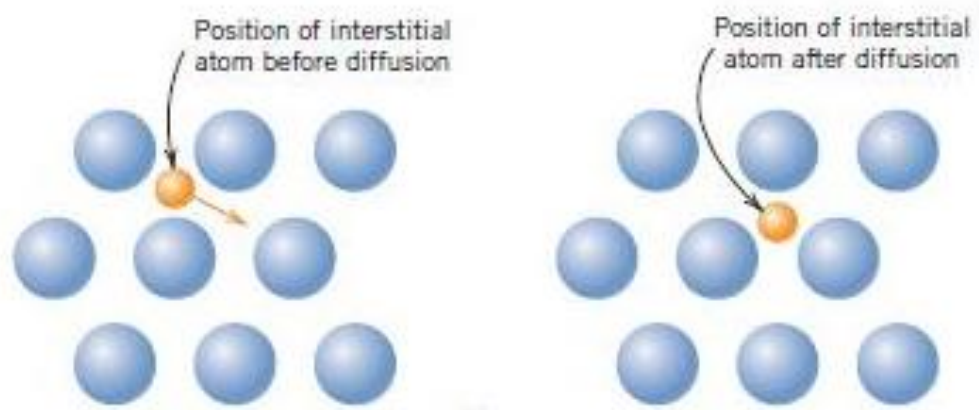
3.4.1. Mechanismy difuze

- Vakantní mechanismus – Tento mechanismus je vidět na obr. 12. Jde o přesun atomu do neobsazeného místa. Tento typ difuze se nejvíce vyskytuje u ocelí FCC, BCC, HCC a slitin s tuhým roztokem [8].



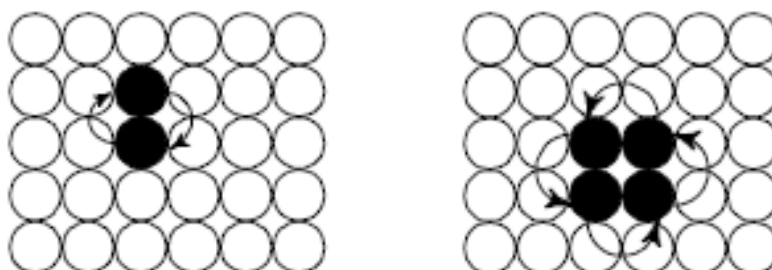
Obr. 12: Vakantní mechanismus [8]

- Intersticiální mechanismus – Pro výskyt tohoto mechanismu je nezbytné splnění podmínky pro vznik intersticiálního tuhého roztoku a atomy difundujícího prvku musí být dost malé na to, aby umožňovaly pohyb volným prostorem v mřížce základního prvku. Mechanismus je znázorněn na obr. 13 [8].



Obr. 13: Intersticiální mechanismus difuze [8]

- Výměnný mechanismus – Tento mechanismus pracuje na principu výměny místa atomu rotací kolem středového bodu, jak si lze všimnout na obr. 14. Aktivační energie pro tento proces je velmi vysoká, a proto je tento mechanismus ve většině systému velice ojedinělý [8].



Obr. 14: Výměnný mechanismus [8]

3.4.2. Urychlení difuze mřížkovými poruchami

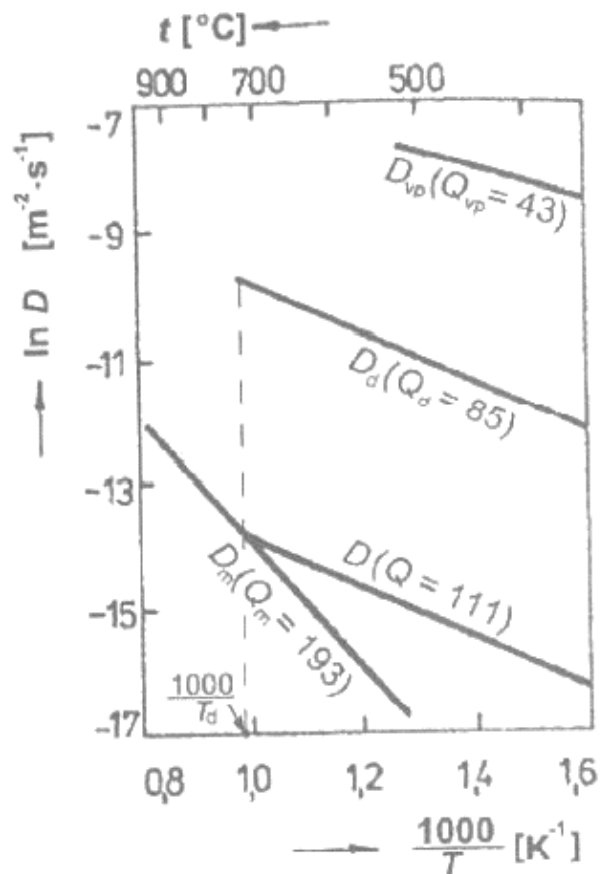
Vakantní mechanismus difuze předpokládá existenci vakancí, které jsou bodové poruchy krystalové mřížky. Čím více bude vakancí v krystalové mřížce, tím rychlejší bude probíhat difuze, což znamená větší difuzivitu prvku, která tvoří substituční tuhý roztok. Čarové a plošné poruchy krystalové mřížky urychlují difuzi více než vakance. Toto urychlení je podstatné pouze při nižších teplotách, jelikož s navýšením teploty slábne a při dosažení určité teploty je není možno dokázat [9].

Pro výpočet urychlení difuze dislokacemi, by byl použit následující vztah následujícího vztahu [9]:

$$\frac{D}{D_m} = 1 + \frac{D_d}{D_m} \zeta \quad (3.10)$$

D_m je součinitel difuze mřížkou bez vlivu mřížkových poruch, D_d je součinitel difuze podél mřížkových poruch. Vyjádření vlivu dislokací na urychlení difuze vyžaduje stanovení D_d a D_m . O urychlení difuze rozhoduje druhý člen na pravé straně vztahu (3.10), nejvíce D_m . S rostoucí teplotou, roste hodnota D_m a klesá tím hodnota druhého členu až do hodnot, kdy je zanedbatelná [9].

Schéma vlivu poruch krystalové mřížky na urychlení difuze je vidět na obr. 15, kde D_m – monokrystal, D – polykrystal, D_d – hranice zrn, D_{vp} – volný povrch [9].



Obr. 15: Teplotní závislost součinitele samodifuze ve stříbře [9]

3.4.3. První Fickův zákon

První Fickův zákon popisuje, kolik atomů a iontů a jakou rychlostí se pohybuje v materiálu. Pomocí něj se dá zjistit, jaké množství atomů projde předem určenou rovinou za sekundu. Tento pohyb vyjadřuje tok J . Předpokládá, že difuze funguje na principu dorovnání koncentrací [8].

$$J = -D \frac{dc}{dx} \tag{3.11}$$

3.4.4. Druhý Fickův zákon

U mnoha skutečných problémů ve fyzikální metalurgii se koncentrační gradient mění s časem. Pro řešení tohoto problému, si představíme dvě roviny A a B jednotkové plochy oddělené malou vzdáleností dx a rychlost zvyšování koncentrace atomů (dc / dt) v prostoru mezi těmito dvěma rovinami kvůli rozdílu

mezi tokem do a z objemu. Tok přes jednu rovinu je J_x a přes druhou $J_x + dJ_x$, rozdíl je dJ_x . V době čas dt , tento rozdíl toku vede k vyčerpání počtu volných míst v objemu o $dJ_x dt$ a to se rovná $-dc dx$. Tímto získáme druhý Fickův zákon [10].

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{dJ_x}{dx} = \frac{d}{dx} \left(D_x \frac{dc}{dx} \right) \quad (3.12)$$

Pokud D nezávisí na koncentraci pak [10]:

$$\frac{dc}{dt} = D_x \frac{d^2c}{dx^2} \quad (3.13)$$

Difuzní rovnice zmíněné výše lze transformovat tak, aby platily pro konkrétní difuzní geometrie. Pokud má gradient koncentrace sférickou symetrii kolem bodu c tak, pro konstantu D se bude c měnit v závislosti na radiální vzdálenost r [10].

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2dc}{rdr} \right) \quad (3.14)$$

Druhý Fickův zákon v zásadě uvádí, že rychlost změny složení je spíše závislá na rychlosti změny koncentračního gradientu než na samotném koncentračním gradientu. To vysvětluje, proč je často velmi časově náročné dosáhnout konečné rovnováhy pomocí difuze. Čím blíže jsme k rovnováze tím menší je gradient složení, $d^2c/dx^2 \rightarrow 0$ a $\frac{dc}{dt} \rightarrow 0$, proto i když gradient složení, dc/dt , může být velký na začátku difuze, tak na konci je procesu je velice malý [10].

3.4.5. Teplotní závislost difuze

Hodnota difuzního koeficientu prvků se může měnit velice výrazně s měnící se teplotou. Nejjednodušší formou vyjádření změny difuzního koeficientu je empirický vztah pro teplotní závislost D [10]:

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right), \quad (3.15)$$

kde T je absolutní teplota, Q je aktivační energie a D_0 je teplotně nezávislá konstanta [10].

3.4.6. Difuzní koeficienty významných prvků v γ -Fe

Tab. 5 nám popisuje difuzní koeficienty důležitých legujících prvků, které jsou potřeba k dalším výpočtům difuzivity prvků.

Tab. 5: difuzní koeficienty [11]

Difuzní prvek	$D_0[\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	Q [kJ·mol ⁻¹]
Fe	5,00	283,9
Cr	4,08	286,8
Ni	1,09	296,8
C	0,74	159,0
Cu	4,16	306,2

3.4.7. Matematické řešení diferenciálních rovnic difuze

Diferenciální rovnice difuze jsou parciální rovnice 2. řádu s konstantními koeficienty parabolického typu. Při hledání jejich partikulárního řešení je nutno uvažovat správné počáteční, okrajové a vedlejší podmínky, které jsou charakterizovány pro daný případ nestacionární difuze. Nalezená řešení se dají rozdělit do dvou skupin. Na řešení obsahující funkci chyby a na řešení neobsahující funkci chyby [9].

Funkce chyby (Gaussův integrál chyby) je jednou ze speciálních funkcí s danými hodnotami. Značí se erf(z) a pro libovolný argument je dán rovnicí [9]:

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-2t^2} dt = 2\Phi(x\sqrt{2}) - 1, \quad (3.16)$$

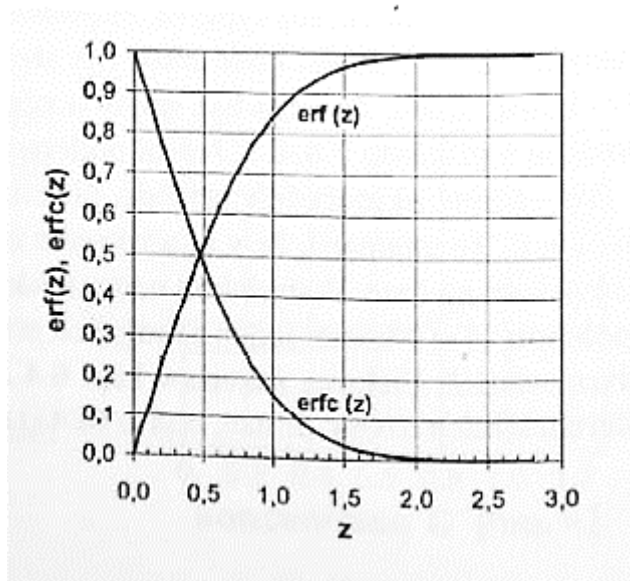
kde

$$\Phi(u) = \int_{-\infty}^u e^{-\frac{t^2}{2}} dt \quad (3.17)$$

Funkce erf(z) má definovanou i komplementární funkci [9]:

$$\text{erfc}(z) = 1 - \text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt \quad (3.18)$$

Průběh obou funkcí je znázorněn na obr. 16. a hodnoty funkce chyb pro interval $z \in \langle 0; 2,8 \rangle$ na obr. 17.



Obr. 16: Graf funkcí chyb [9]

z	erf(z)	z	erf(z)	z	erf(z)	z	erf(z)
0	0,000 0	0,65	0,642	1,35	0,943 8	2,05	0,996 3
0,025	0,028 2	0,70	0,677 8	1,40	0,952 3	2,10	0,997 0
0,05	0,056 4	0,75	0,711 1	1,45	0,959 7	2,15	0,997 6
0,10	0,112 5	0,80	0,742 1	1,50	0,966 1	2,20	0,998 1
0,15	0,168 0	0,85	0,770 7	1,55	0,971 6	2,25	0,998 5
0,20	0,222 7	0,90	0,796 9	1,60	0,976 3	2,30	0,998 9
0,25	0,276 3	0,95	0,820 9	1,65	0,980 4	2,35	0,999 1
0,30	0,328 6	1,00	0,842 7	1,70	0,983 8	2,40	0,999 3
0,35	0,379 4	1,05	0,862 4	1,75	0,986 7	2,45	0,999 4
0,40	0,428 4	1,10	0,880 2	1,80	0,989 1	2,50	0,999 6
0,45	0,475 5	1,15	0,896 1	1,85	0,991 1	2,55	0,999 7
0,50	0,520 5	1,20	0,910 3	1,90	0,992 8	2,60	0,999 8
0,55	0,563 3	1,25	0,922 9	1,95	0,994 2	2,70	0,999 9
0,60	0,603 8	1,30	0,934 0	2,00	0,995 3	2,80	0,999 9

Obr. 17: Hodnoty funkce chyb [9]

Funkci (-) můžeme aproximovat a získat tím výpočtovou rovnicí pro výpočet hodnoty erf(z). Po aproximaci jsou dvě možnosti, jak získat hodnotu erf(z) pro obě platí, že $z \geq 0$ [9].

1. Varianta

$$\operatorname{erf}(z) \cong 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-2t} (0,436183 t - 0,1201676 t^2 + 0,937298 t^3), \quad (3.19)$$

kde $t = \frac{1}{1 + 0,33267\sqrt{2}z}$ a chyba je poté přibližně $2 \cdot 10^{-5}$

2. Varianta

$$\operatorname{erf}(z) \cong 1 - (1 + 0,196854 \sqrt{2} z + 0,115194 z^2 + 0,000344 \cdot 2 \sqrt{2} z^3 + 0,019527 \cdot 4 z^4) \quad (3.20)$$

Chyba by pak byla přibližně $5 \cdot 10^{-4}$.

Řešení diferenciální rovnice difuze často obsahují bezrozměrné souřadnice např. $\frac{x}{l}$, Dt/l^2 , $x/2(Dt)^{1/2}$ atd., tyto řešení jsou často velice výhodná, protože konečné řešení zobecňují [9].

3.5. Larson-Millerův parametr

Larson-Millerův parametr je jeden z nejvíce používaných parametrů pro vyjádření ekvivalence teploty a času. Základem pro Larson-Millerův parametr je Arrheniův vztah, který nám popisuje vliv teploty na rychlost, s jakou nastane reakce. Svoje využití nachází hlavně při zpracování experimentálních dat creepových zkoušek. Za jeho pomoci lze zjednodušit čas a teplotu do lomu při creepových zkouškách do jednoho parametru [12].

$$P_{LM} = T \cdot (C + \log t) \quad (3.21)$$

4. Praktická část

Cílem praktické části je položit základy pro vytvoření precipitačního modelu sigma fáze v oceli SUPER 304H, aby v tuto chvíli bylo možno utvořit základ, bude nutno přijmout určité zjednodušující podmínky. Nebudou brány v potaz podmínky, které by urychlovaly precipitaci. Bude předpokládáno, že sigma fáze se již v oceli vyskytuje a koncentrace prvků bude zůstávat stabilní po celou dobu precipitace.

Prvním krokem bude přepočítání difuzních koeficientů pro teplotu 675°C, která pro představuje teplotu při expozici vzorků. Druhým krokem bude stanovení chemického složení našich vzorků a v nich vyskytující se sigma fáze. Dále je nutné vypočítat Larson-Millerův parametr, aby mohl být použit při výpočtu vzdálenosti difuze vybraných prvků. Posledním krokem bude porovnání získaných hodnot se vzorky a zhodnocení možnosti aplikace zjednodušeného precipitačního modelu založeného na difuzních procesech.

4.1. Difuzní koeficienty

Vzorky byly laboratorně exponované při konstantní teplotě. Pro výpočet difuzivity v konkrétních vzorcích je nutné, abych přepočítali difuzní koeficienty pro teplotu za, které byly exponovány. To znamená pro teplotu 675°C. Pro výpočet byl použit vzorec (3.15). Výsledky jsou uvedeny v tab. 6.

Tab. 6: difuzní koeficienty při 675°C

Difuzní prvek	$D_0[\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$Q [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$D[\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}]$
Fe	5,00	283,9	$0,4114 \cdot 10^{-15}$
Cr	4,08	286,8	$2,3184 \cdot 10^{-16}$
Ni	1,09	296,8	$1,7462 \cdot 10^{-17}$

4.2. Chování prvků

Pro první přiblížení dané problematiky byl přijat zjednodušující předpoklad, že v oceli se již nachází sigma fáze do, které se určité prvky musí začlenit, nebo z ní odcházet. Pro určení je nutno znát chemické složení našich vzorků a sigma fáze ve vzorku. Chemické složení sigma fáze a naší oceli SUPER 304H nám popisuje tab. 7.

Chemické složení bylo stanoveno pomocí lokálních analýz na elektronovém mikroskopu prostřednictvím energiově disperzního detektoru a následně byly výsledky potvrzeny stejnou metodou na transmisním elektronovém mikroskopu na tenkých foliích.

Tab. 7: Chemické složení Sigma fáze/SUPER 304H v hmotnostních procentech

Prvek	SUPER 304H	Sigma fáze
Cr	18,3	40,8
Ni	9	3,2
Fe	67,8	53,1

Z tab. 7 lze na základě chemického složení rozlišit, že obsah chromu se musí v místě tvorby sigma fáze zvyšovat, zatímco obsah niklu a železa zvyšovat.

4.3. Larson-Millerův parametr

Vypočet Larson-Millerova parametru (dále LMP) je významný krok k určení vzdálenosti difuze prvků v oceli SUPER 304H. Za pomocí LMP lze vyjádřit teplotu a čas v jednom parametru, což výrazně zjednodušuje výpočet. Všechny vzorky byly exponovány při teplotě 675°C, a to při časech 12 000 hodin a 27 000 hodin. Materiálová konstanta pro ocel SUPER 304H je $C=20,8$. Výsledky byly získány dosazením do rovnice (3.21) a shrnuje je tab. 8.

Tab. 8: Larson-Millerův parametr při teplotě 675°C

t [h]	LMP
12 000	23589
27 000	23923

4.4. Výpočet vzdálenosti difuze prvků

K vypočtu vzdálenosti difuze prvků byl použit upravený tvar rovnice popisující Druhý Fickův zákon, do které byl zaveden Larson-Millerův parametr pro zjednodušení. Tvar rovnice bude následující:

$$(c_0 - c_1) \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot \left(D \cdot 10^{\frac{\text{LMP}}{T} - C} \right)^{\frac{1}{2}}} \right) \cdot (c_1 - c) = 0, \quad (4.1)$$

kde

LMP	Odpovídající Larson-Millerův parametr
D	Difuzivita daného prvku při odpovídající teplotě
C	Materiálová konstanta pro LMP pro ocel SUPER 304H
T	Teplota precipitace
c_0	Chemické složení oceli SUPER 304H
c_1	Výsledné chemické složení
c	Chemické složení sigma fáze

Po dosazení a vypočítání získáme hodnoty pro dobu 12 000 hodin, jak ukazuje tab. 9a pro dobu 27 000 výsledky shrnuje tab. 10.

Tab. 9: Vzdálenost difuze prvků v oceli SUPER304H pro dobu 12 000 hodin

Prvek	Vzdálenost difuze [m]
Cr	$-1,3143 \cdot 10^{-7}$
Ni	$1,4096 \cdot 10^{-7}$
Fe	$2,6819 \cdot 10^{-7}$

Tab. 10: Vzdálenost difuze prvků v oceli SUPER 304H pro dobu 27 000 hodin

Prvek	Vzdálenost difuze [m]
Cr	$-1,9717 \cdot 10^{-7}$
Ni	$2,1146 \cdot 10^{-7}$
Fe	$4,0233 \cdot 10^{-7}$

V kapitole 4.2. jsme určili, které prvky budou z místa precipitace sigma fáze odcházet a které se musí do místa precipitace dostávat. Výsledky z tab. 9 a z tab. 10 nám toto tvrzení potvrzují a znaménko nám určuje směr difusního toku.

Výsledky, které jsme dostali říkají, jaká je maximální vzdálenost, kterou může prvek difundovat. Precipitace se bude tedy řídit prvkem, který má nejmenší schopnost difuze. Pro tento případ to znamená, že precipitace bude řízena chromem.

4.5. Hypotéza

Primárním místem pro precipitaci sigma fáze jsou hranice zrn, která jsou energeticky vhodná pro precipitaci kvůli většímu výskytu poruch krystalové mřížky a nižší velikosti energetické bariéry pro nukleaci. Precipitáty vyskytující se na hranicích zrn by proto měly být výrazně větší než precipitáty uvnitř zrn.

Pro navrhovaný precipitační model bylo zavedeno několik výrazných zjednodušení. Je uvažováno nekonečné prostředí se stabilní koncentrací prvků. Okolnosti, které by urychlovali precipitaci, jako jsou hranice zrn a bodové a čarové poruchy mřížky, nebyly zahrnuty do výpočtu. Posledním zjednodušením přijatým v modelu je, že sigma fáze se již v oceli vyskytuje a tím pádem řešen pouze její růst, nikoliv její nukleace.

Tento zjednodušený precipitační model by měl ale být použitelný pro precipitaci sigma fáze uvnitř zrna a velikost precipitátu by měla odpovídat velikosti plochy kruhu s poloměrem r =vzdálenost difuze chromu.

4.6. Porovnání s reálnými daty

Tato kapitola je zaměřena na porovnání vypočtených výsledků s reálně měřenými daty z obrazové analýzy degradovaných vzorků.

Za předpokladu, že velikost sigma fáze uvnitř zrn se dá vypočítat jako plocha kruhu s poloměrem r =vzdálenost difuze chromu, by plocha sigma fáze měla být dle tab. 11.

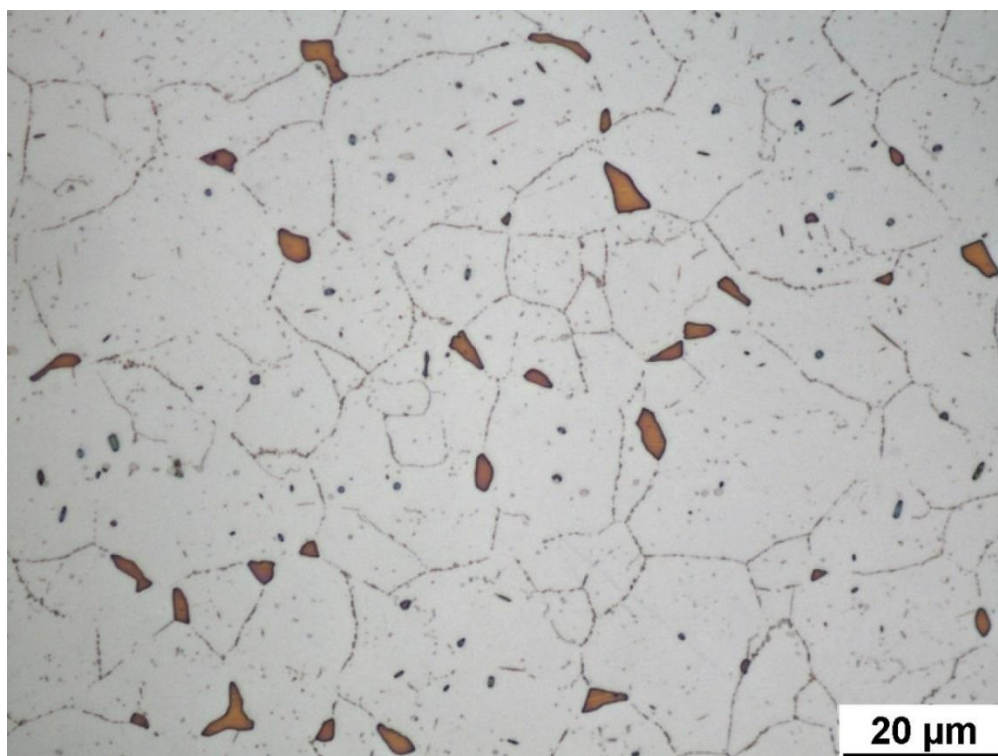
Tab. 11: Plocha sigma fáze

Doba expozice [h]	Plocha sigma fáze [μm^2]
12 000	0,0543
27 000	0,1221

4.6.1. Naměřená data pro 12 000 hodin

Vzorek exponovaný po dobu 12 000 hodin vykazuje značnou precipitaci sigma fáze na hranicích zrn a viditelnou precipitaci uvnitř zrn, jak ukazuje obr. 18. Naměřená data, ale poukazují na to, že i většina precipitátů uvnitř zrn bude větší, než se očekávalo.

Tento fakt je pravděpodobně způsoben urychlením difuzních procesů poruchami mřížky a tím pádem celkové akceleraci precipitačních procesů.



Obr. 18: Snímek z mikroskopu oceli SUPER 304H po 12 000 h [13]

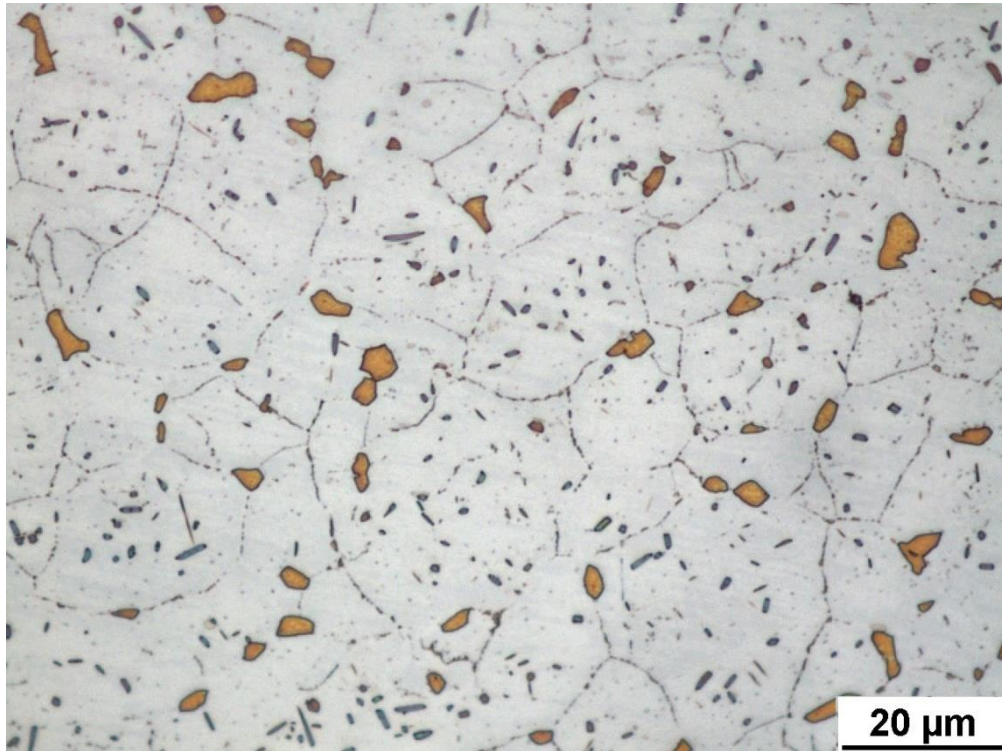
Celková data shrnuje tab. 12, kde si můžeme všimnout, že minimální plocha sigma fáze je menší, než se vypočetlo, ale při bližší kontrole naměřených dat se zjistilo, že předpokladu velikosti sigma fáze budou vyhovovat pouhé 3 zárodky sigma fáze uvnitř zrn a zbytek bude větší.

Tab. 12: Naměřená data při expozici vzorku po dobu 12 000 h [13]

Příznak	Průměr	Minimum	Maximum
Plocha [μm^2]	2,298	0,0189	48,703
Ekv. Průměr [μm]	1,3448	0,155	7,8747
Kruhovitost [-]	0,8332	0,2355	1
Měřená plocha [μm]	11595,8596	11595,86	11595,86
Délka [μm]	1,8658	0,1943	14,6498
Šířka [μm]	0,7854	0,0901	4,2201

4.6.2. Naměřená data pro 27 000 hodin

Vzorky exponované po dobu 27 000 hodin vykazují pokročilejší precipitaci sigma fáze na hranicích zrn a výrazný nárůst množství precipitátu uvnitř zrn viz obr 19.



Obr. 19: Snímek z mikroskopu oceli SUPER 304H po 27 000 h [13]

S vyšším počtem precipitátu uvnitř zrn se zvyšuje i počet, který splňuje vypočítané předpoklady, ale stále je tu více případů, kdy se vypočtená data neshodují s reálným systémem v materiálu. Celkové shrnutí dat nám zobrazuje tab. 13.

Tab. 13: Naměřená data při expozici vzorku po dobu 27 000 h [13]

Příznak	Průměrná hodnota	Minimum	Maximum
Plocha [μm^2]	1,9969	0,0094	38,483
Ekv. průměr [μm]	1,2803	0,1096	6,9999
Kruhovitost [-]	0,8094	0,1703	1
Měřená plocha [μm]	11595,8596	11595,86	11595,86
Délka [μm]	1,7731	0,0971	13,4263
Šířka [μm]	0,7531	0,0901	4,1796

5. Závěr

Cílem této práce bylo položit základy pro návrh zjednodušeného precipitačního modelu pro ocel SUPER 304H založeného na difuzi. Hlavní důraz se kladl na precipitaci sigma fáze, protože její precipitace negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti oceli SUPER 304H a způsobuje problémy při použití v nadkritických blocích elektráren.

Bylo provedeno stanovení chemického složení vzorků a sigma fáze pomocí lokálních analýz na elektronovém mikroskopu prostřednictvím energiově disperzního detektoru. Dále se navrhl precipitační model na základě výpočtů vzdálenosti difuze prvků v oceli SUPER 304H. Pro ulehčení dané problematiky se stanovilo pár zjednodušujících předpokladů. Předpokládali jsme, že se pohybujeme v nekonečném prostředí se stabilní koncentrací prvků a nepočítáme s okolnostmi, které by urychlovali precipitaci, jako jsou hranice zrn a poruchy mřížky. Výsledky se následně porovnali s reálnými vzorky, které byly exponovány při teplotě 675°C po dobu 12 000 a 27 000 hodin.

Vypočtené výsledky korespondují s reálnými daty měřenými na exponovaných vzorcích pouze částečně, a to pro oblast, která je nejbližší námi přijatými zjednodušeními. Jedná se o precipitaci malých částic uvnitř zrn, kde byla dosažena shoda s určitou částí měřených dat na reálném vzorku.

Na základě výsledků práce bude nutné věnovat další úsilí popisu dějů urychlujících difuzí a precipitační procesy v materiálu SUPER 304H, jako jsou poruchy mřížky a hranice zrn. Následnou prací by byl návrh pro reálnou strukturu zrn a postupný přechod do 3D modelu.

V návaznosti na výše uvedené další aktivity pro zpřesnění modelu tak vznikne nástroj, který bude schopen popsat precipitaci v oceli SUPER 304H a bude tak použitelný spolu s hranicí použitelnosti pro stanovení mezního užití materiálu v reálném provozu. Jinak řečeno tato aktivita pomůže zlepšit diagnostiku nadkritických elektráren.

6. Seznam použitých veličin a zkratek

Název	Zkratka	Jednotka
Oxid uhličitý	CO ₂	-
UltraSupercritical	USC	-
Hustota	ρ	g/cm ³
Mez pevnosti	R _m	MPa
Mez kluzu	R _e	MPa
Tepelná vodivost	λ	W/m·K
Elektrická rezistivita	ζ	$\mu\Omega/cm$
Tažnost	A	%
Tvrдость dle Rockwella	HRB	-
Tvrдость dle Vickerse	HV	-
Lomová houževnatost	KV	J
Modul pružnosti	E	GPa
Teplota tání	T _t	K
Volná energie	G	J
Difuzivita	D	m ² ·h ⁻¹
Difuzní koeficient	D ₀	cm ² ·s ⁻¹
Aktivační energie	Q	kJ·mol ⁻¹
Čas	t	h
Termodynamická teplota	T	K
Koncentrace prvku	c	hm. %
Materiálový koeficient	C	-
Larson-Millerův parametr	LMP	-
Molární plynová konstanta	R	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹

7. Bibliografie

- [1] Oceli pro nadkritické bloky tepelných elektráren a jejich svažitelnost. *Allforpower.cz* [online]. Ostrava: Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, 2014 [cit. 2021-01-10]. Dostupné z: <http://old.allforpower.cz/clanek/oceli-pro-nadkriticke-bloky-tepelnych-elektren-a-jejich-svaritelnost/>
- [2] ABE, Fujio. *Creep-resistant steels*. 1. Editor Torsten-Ulf KERN, editor Ramaswamy VISWANATHAN. Cambridge: Woodhead, 2008. ISBN 978-1-84569-178-3.
- [3] Tube super 304H. *Material Data Sheet: SUPER 304H* [online]. Japonsko, 2019 [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: <http://www.tubular.nipponsteel.com/product-services/specialty-tube/product/super304h>
- [4] Structure and properties of Super 304H steel for pressure elements of boilers with ultra-supercritical parameters. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*. 2012, 2012(2), 403-409.
- [5] ČIŽMÁROVÁ, Elena a Jana SOBOTOVÁ. *Nauka o materiálu I. a II.: cvičení*. 1. vyd. V Praze: České vysoké učení technické, 2014. ISBN 978-80-01-05550-2.
- [6] VODÁREK, Vlastimil. *Fázové přeměny*. 1. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3376-7.
- [7] Precipitation Processes in Creep-Resistant Austenitic Steels. *INTECH*. 2017, 2017(5), 94-112. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.70941
- [8] *Diffusion in solids* [online]. Mosul: University of mosul, 2020 [cit. 2021-02-02]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/340438781_lecture-diffusion_in_solids
- [9] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I*. 2., opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003. ISBN 80-720-4283-1.

- [10] SMALLMAN, R. E. a A. H. W. NGAN. *Modern Physical Metallurgy*. 8. Oxford: Elsevier, 2014. ISBN 978-0-08-098204-5.
- [11] KUČERA, Jaroslav a Karel STRÁNSKÝ. Diffusion in Iron, Iron Solid Solutions and Steels. *Materials Science and Engineering*. 1981, 1982(52), 1-38.
- [12] ČADEK, Josef. *Creep kovových materiálů*. 1. vyd. Praha: Academia, 1984. Fyzikálně metalurgická řada.
- [13] *NIS-Elements AR: User Manual: Laboratory Imaging*. Praha 10, 2012.

8. Seznam obrázků

Obr. 1: Diagram návrhu progresivní austenitické korozivzdorné oceli [2]	11
Obr. 2: Porovnání oceli austenitických s feritickými při vysokoteplotním creepu [6]	12
Obr. 3: Porovnání oceli austenitických s feritickými při vysokoteplotním creepu [4]	13
Obr. 4: grafické znázornění výsledků při zatížení 150 MPa [4]	14
Obr. 5: grafické znázornění výsledků při zatížení 180 MPa [4]	14
Obr. 6: Změna ΔG s poloměrem r pro homogenní zárodek, G^* [6]	16
Obr. 7: Kritická velikost a tvar zárodku při nukleaci na hranici zrna [6].....	17
Obr. 8: Závislost růstu velikost ϵ -Cu precipitátu na čase v oceli SUPER 304H [7].	19
Obr. 9: Precipitát Z fáze na hranici zrn v SUPER 304H [8].....	20
Obr. 10: Snímek z TEM obsahující Fe ₂ Nb [9]	20
Obr. 11: Schéma precipitace sigma fáze [7]	22
Obr. 12: Vakantní mechanismus [8]	23
Obr. 13: Intersticiální mechanismus difuze [8]	23
Obr. 14: Výměnný mechanismus [8].....	24
Obr. 15: Teplotní závislost součinitele samodifuze ve stříbře [9]	25
Obr. 16: Graf funkcí chyb [9]	28
Obr. 17: Hodnoty funkce chyb [9].....	28
Obr. 18: Snímek z mikroskopu oceli SUPER 304H po 12 000 h [13]	34
Obr. 19: Snímek z mikroskopu oceli SUPER 304H po 27 000 h [13]	35

9. Seznam tabulek

Tab. 1: Chemické složení dle ASME Case 2328-1 v hmotnostních procentech [3].	11
Tab. 2: Mechanické vlastnosti oceli SUPER 304H [3].	12
Tab. 3: Fyzikální vlastnosti oceli SUPER 304H [3].	12
Tab. 4: Creepová zkouška oceli SUPER 304H [4].	13
Tab. 5: difuzní koeficienty [11].	27
Tab. 6: difuzní koeficienty při 675°C	30
Tab. 7: Chemické složení Sigma fáze/SUPER 304H v hmotnostních procentech.	31
Tab. 8: Larson-Millerův parametr při teplotě 675°C.	31
Tab. 9: Vzdálenost difuze prvků v oceli SUPER304H pro dobu 12 000 hodin	32
Tab. 10: Vzdálenost difuze prvků v oceli SUPER 304H pro dobu 27 000 hodin	32
Tab. 11: Plocha sigma fáze	33
Tab. 12: Naměřená data při expozici vzorku po dobu 12 000 h [13]	34
Tab. 13: Naměřená data při expozici vzorku po dobu 27 000 h [13].	35