

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
**FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: B2301 Strojní inženýrství  
Studijní obor: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Kvantitativní hodnocení částic minoritních fází u oceli CB2 po zkouškách tečení

Autor: **Karel KEPKA**

Vedoucí práce: **Doc. RNDr. Dagmar JANDOVÁ, Ph.D.**

Akademický rok 2011/2012

## Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne: .....

.....  
podpis autora

## ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

|                      |   |                   |                         |  |
|----------------------|---|-------------------|-------------------------|--|
| <b>AUTOR</b>         | Příjmení<br>Kepka   | Jméno<br>Karel    |                         |  |
| <b>STUDIJNÍ OBOR</b> | „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“                             |                   |                         |  |
| <b>VEDOUCÍ PRÁCE</b> | Příjmení (včetně titulů)<br>Doc. RNDr. Jandová Ph.D.                            | Jméno<br>Dagmar   |                         |  |
| <b>PRACOVISŤE</b>    | ZČU - FST - KMM   |                   |                         |  |
| <b>DRUH PRÁCE</b>    | <b>DIPLOMOVÁ</b>  | <b>BAKALÁŘSKÁ</b> | Nehodící se<br>škrtněte |  |
| <b>NÁZEV PRÁCE</b>   | Kvantitativní hodnocení částic minoritních fází u oceli CB2 po zkouškách tečení |                   |                         |  |

|                |         |                |     |                    |      |
|----------------|---------|----------------|-----|--------------------|------|
| <b>FAKULTA</b> | strojní | <b>KATEDRA</b> | KMM | <b>ROK ODEVZD.</b> | 2012 |
|----------------|---------|----------------|-----|--------------------|------|

### POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

|               |    |                     |    |                      |   |
|---------------|----|---------------------|----|----------------------|---|
| <b>CELKEM</b> | 52 | <b>TEXTOVÁ ČÁST</b> | 52 | <b>GRAFICKÁ ČÁST</b> | 0 |
|---------------|----|---------------------|----|----------------------|---|

|                      |  |
|----------------------|--|
| <b>STRUČNÝ POPIS</b> | Bakalářská práce se zabývá kvantitativním hodnocením minoritních fází oceli CB2, která se chemickým složením řadí mezi tzv. modifikované (9-12)%Cr ocelí, po zkouškách tečení. Hodnocené snímky byly pořízeny na transmisním a řádkovacím elektronovém mikroskopu, které byly zpracovány pomocí obrazové analýzy. Je diskutován vliv precipitace na žáropevnost materiálu. |
| <b>KLÍČOVÁ SLOVA</b> | Modifikované (9-12)%Cr oceli, CB2, precipitace částic, creepová expozice, kvantitativní hodnocení, EDX mikroanalýza  |

## SUMMARY OF BACHELO SHEET

|                          |  |                 |                                   |
|--------------------------|--|-----------------|-----------------------------------|
| <b>AUTHOR</b>            | Surname<br>Kepka   | Name<br>Karel   |                                   |
| <b>FIELD OF STUDY</b>    | “ Materials Engineering and Engineering Metallurgy“  |                 |                                   |
| <b>SUPERVISOR</b>        | Surname (Inclusive of Degrees)<br>Doc. RNDr. Jandová Ph.D.                                       | Name<br>Dagmar  |                                   |
| <b>INSTITUTION</b>       | ZČU - FST - KMM  |                 |                                   |
| <b>TYPE OF WORK</b>      | <b>DIPLOMA</b>   | <b>BACHELOR</b> | <b>Delete when not applicable</b> |
| <b>TITLE OF THE WORK</b> | Quantitative evaluation of particles of minority phases in the steel CB2 after creep exposition. |                 |                                   |

|                |                        |                   |     |                     |      |
|----------------|------------------------|-------------------|-----|---------------------|------|
| <b>FACULTY</b> | Mechanical Engineering | <b>DEPARTMENT</b> | KMM | <b>SUBMITTED IN</b> | 2012 |
|----------------|------------------------|-------------------|-----|---------------------|------|

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

|                |    |                  |    |                       |   |
|----------------|----|------------------|----|-----------------------|---|
| <b>TOTALLY</b> | 52 | <b>TEXT PART</b> | 52 | <b>GRAPHICAL PART</b> | 0 |
|----------------|----|------------------|----|-----------------------|---|

|                          |   |
|--------------------------|---|
| <b>BRIEF DESCRIPTION</b> | This bachelor thesis deals with quantitative evaluation of minority phases in the steel CB2 which belongs by the chemical composition to so called modified (9-12)%Cr steels after a creep exposition. Evaluated image were taken at transmission and scanning electron microscopes and they were processed by using image analysis. Influence of precipitation on creep resistance of the material is discussed. |
| <b>KEY WORDS</b>         | Modified (9-12)%Cr steels, CB2, particles precipitation, creep exposition, quantitative evaluation, EDX microanalysis   |

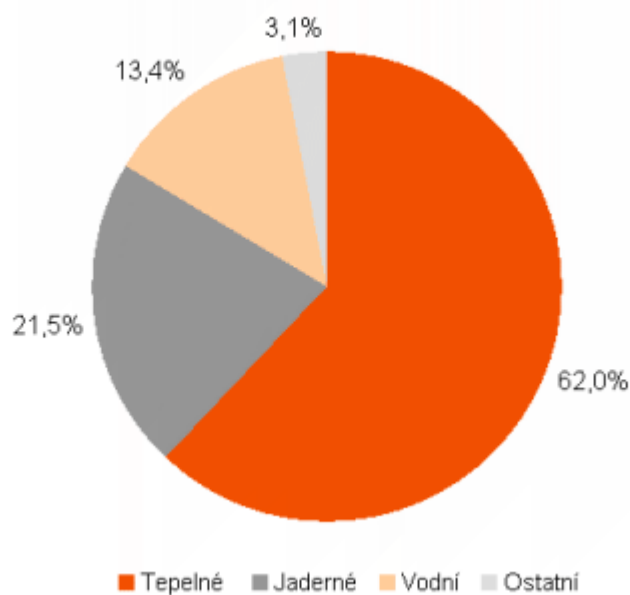
## Obsah

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Úvod .....</b>   | <b>2</b>  |
| <b>2</b> | <b>Modifikované (9-12)% Cr oceli .....</b>  | <b>4</b>  |
| 2.1      | Cíle vývoje nových žárovevých feritických ocelí .....   | 4         |
| 2.2      | Chemické složení.....   | 4         |
| 2.2.1    | Vliv chemických prvků .....   | 5         |
| 2.3      | Mirkostruktura (9-12)%Cr ocelí .....  | 8         |
| 2.3.2    | Transformační charakteristiky ocelí .....   | 8         |
| 2.3.3    | Mikrostrukturní změny během popouštění.....   | 8         |
| 2.3.4    | Vývoj mikrostruktury během dlouhodobého žihání a creepové expozice                              | 10        |
| 2.4      | Mikrostrukturní stabilita ocelí .....   | 12        |
| 2.5      | Oxidační odolnost ocelí .....   | 13        |
| 2.6      | Mechanismy zkřehnutí (9-12)% Cr ocelí .....   | 14        |
| <b>3</b> | <b>Experimentální materiál a cíle bakalářské práce.....</b>                                     | <b>15</b> |
| <b>4</b> | <b>Měření tvrdosti.....</b>   | <b>18</b> |
| <b>5</b> | <b>Metalografický rozbor vzorků.....</b>  | <b>19</b> |
| <b>6</b> | <b>Kvantitativní hodnocení minoritních fází v oceli CB2 pomocí elektronové mikroskopie.....</b> | <b>25</b> |
| 6.1      | Měřené parametry kvantitativní elektronové mikroskopie.....                                     | 25        |
| 6.2      | Příprava vzorků pro transmisní elektronovou mikroskopii .....                                   | 26        |
| 6.3      | Výsledky kvantitativního vyhodnocování minoritních fází v programu NIS – ELEMENTS 3.10 .....    | 29        |
| 6.3.1    | Transmisní elektronová mikroskopie replik.....  | 29        |
| 6.3.2    | Řádkovací elektronová mikroskopie metalografických výbrusů .....                                | 35        |
| 6.3.3    | Řádkovací elektronová mikroskopie – podíl Lávesovy fáze.....                                    | 40        |
| 6.4      | EDX mikroanalýza částic na replikách .....  | 43        |
| <b>7</b> | <b>Diskuse výsledků .....</b>   | <b>47</b> |
| <b>8</b> | <b>Závěr .....</b>  | <b>49</b> |
| <b>9</b> | <b>Použitá literatura .....</b>   | <b>51</b> |

# 1 Úvod

Globálně nejrozšířenějším zdroj elektrické energie v současné době představují tepelné elektrárny spalující uhlí. I přes značné snahy vlád vyspělých zemí, ekologické nátlaky, zavedení emisních limitů, převyšoval podíl elektrické energie vyrobené v tepelných elektrárnách spalujících především uhlí téměř 60% světové produkce (viz Obrázek 1-1). Havárie japonské jaderné elektrárny Fukušima, která instalovaným výkonem 4 696 MW patřila mezi dvacet nejvýkonnějších elektráren na světě, v březnu roku 2011 vyvolala ve většině států světa diskusi na téma bezpečnosti jaderných elektráren a budoucnosti jaderné energie. V některých státech, jako např. Německo a postiženého Japonska, došlo k politickému rozhodnutí o postupné úplné odstávce všech bloků jaderných elektráren, v jiných se s výstavbou nových bloků či renovací již stávajících do budoucnosti nepočítá. V současné době není technologicky možné tento výpadek nahradit energií z tolik propagovaných obnovitelných zdrojů. Vše naznačuje, že tento pokles produkce bude muset být nahrazen z tradičních zdrojů, jako je uhlí, popř. novějšími elektrárnami na zemní plyn. Mnoho indicií naznačuje, že nás v příštích letech čeká renesance tepelných elektráren a dají se tedy předpokládat četné investice do tohoto ještě před nedávnou dobou ustupujícího energetického odvětví.

**Struktura světové výroby elektřiny v zemích OECD (2010)**



**Obrázek 1-1** Struktura výroby elektrické energie

Četné požadavky na redukci ceny a snížení množství škodlivých emisí vyvolávají tlak na zvyšování účinnosti nově budovaných tepelných elektráren, kterého lze dosáhnout zvyšováním parametrů páry, tj. teploty a tlaku páry na vstupu do parních turbín. V současné době se standardní teploty páry pohybují v rozmezí teplot 545-565 °C, ale v posledních 15 letech bylo vynaloženo značné úsilí na výzkum využití páry o nad teplotou 565 °C. Při použití ultra super kritických parametrů páry (USC), tj. teplota od 600°C a tlak do 26 MPa, při

kterých neexistuje rozdíl mezi plynným a kapalným skupenstvím vody, lze významně zvýšit tepelnou účinnost tepelných elektráren a zároveň snížit spotřebu fosilních paliv, což následně přispívá ke snižování množství škodlivých emisí. Čistě matematicky by navýšení z dnes standardních 540 °C/18 MPa na páru o parametrech 610°C/30MPa mělo za následek zvýšení účinnosti o cca 8% a zároveň by došlo k snížení emisí dnes tak proklínaného oxidu uhličitého o přibližně 20%.

Využití páry s USC parametry v tepelných elektrárnách je podmíněno dostupností vhodných konstrukčních materiálů. Pro komponenty pracující v oblasti creepu, např. rotory, lopatky turbín, kotlové komponenty atd., hraje klíčovou roli odolnost materiálu proti tečení, tzv. žárovevnost. Kromě toho musí tyto materiály vykazovat zvýšenou odolnost proti oxidaci v prostředí vodní páry. Požadovaných vlastností dosahují CrNi(Mo) austenitické oceli, ale jejich využití v tepelných elektrárnách je omezeno jejich nízkou tepelnou vodivostí a zároveň vysokou tepelnou roztažností, jež má za následek v případě cyklického provozu elektráren nebezpečí vzniku únavového lomu. Pro komponenty tepelných elektráren byly po několik desetiletí úspěšně užívány nízkolegované a modifikované chromové oceli, ale žárovevné vlastnosti klasických značek těchto ocelí nevyhovují v prostředí páry s USC parametry. V této souvislosti je v průmyslově rozvinutých zemích velké úsilí věnováno vývoji nových martenzitických ocelí na bázi (9-12)%Cr ocelí se zvýšenou úrovní užitečných vlastností, především meze pevnosti při creepové expozici. Intenzivní vývoj (9-12)%Cr ocelí je motivován především nízkou cenou materiálů na bázi železa oproti jiným vysokoteplotním materiálům jako například niklovým superslitinám.

Důležitou součástí vývoje žárovevných ocelí je detailní mikrostrukturní analýza, která umožňuje získat důležité poznatky o základních zpevňujících mechanismech a degradaci mikrostruktury ocelí v průběhu tepelného zpracování a hlavně během dlouhodobé creepové expozice. Tyto informace získané studiem mikrostruktury jsou strategické jak pro další optimalizaci chemického složení, tak i pro verifikaci správnosti výsledků matematického a fyzikálního modelování. Je dlouhodobě experimentálně ověřeno, že oceli s vyšší mikrostrukturní stabilitou dosahují vyšší úrovně žárovevných vlastností.

Detailní poznatky o mechanismech degradace mikrostruktury ocelí jsou nezbytné pro rozvoj metod hodnocení zbytkové životnosti. Této problematice je věnována značná pozornost, neboť v případě elektráren je navrhovaná životnost některých komponent až 250 000 hodin [1].

Bakalářská práce je věnována kvantitativnímu vyhodnocování částic minoritních fází během creepové expozice u oceli CB2, jež se svým chemickým složením řadí mezi již výše zmíněné modifikované (9-12)%Cr oceli. Během zkoušky tečení dochází ke změnám velikosti, počtu a chemickému složení částic precipitátů. Bakalářská práce se zabývá studiem těchto změn za pomoci elektronové mikroskopie.

## 2 Modifikované (9-12)% Cr oceli

### 2.1 Cíle vývoje nových žárovevných feritických ocelí

Evropský vývoj modifikovaných (9-12)%Cr ocelí pro aplikace do 600°C byl zahájen v 80. letech minulého století. Dominantní role náleží programům COST (CO-operation in the field of Science and Technology), ale kromě toho existuje celá řada národních i mezinárodních projektů. V rámci 3 etapového programu COST 501 (1986-1997) byla studována řada taveb ocelí s empiricky navrženými obsahy uhlíku, chromu, molybdenu, vanadu, wolframu, niobu, dusíku a bóru. Vývojové práce byly zaměřeny především na splnění následujících požadavků:

- ❖  $R_{mT/10^5 h/600^\circ C} \geq 100$  MPa,
- ❖  $R_{p0,2min} = 600$  MPa u ocelí pro rotory a  $R_{p0,2min} = 450$  MPa u ocelí pro odlitky,
- ❖ lomová tažnost při creepu a houževnatost by měly být ekvivalentní nebo lepší než u klasických nízkolegovaných 1CrMoV ocelí,
- ❖ odolnost proti zkřehnutí v průběhu dlouhodobé creepové expozice při pracovních teplotách,
- ❖ dobrá tvařitelnost za tepla,
- ❖ dobré slévárenské vlastnosti,
- ❖ prokalitelnost přinejmenším do průměru 1200 mm u rotorů a do 500 mm u odlitků,
- ❖ dobrá svařitelnost,
- ❖ dobrá odolnost vůči oxidaci v prostředí vodní páry [1].

Vůbec první modifikovaná (9-12)%Cr ocel byla ocel 12CrMoV, která byla vyrobena v polovině 60. let. Za posledních 40 let bylo představeno mnoho kvalitativně lepších ocelí jako např. parovodní ocel s 9 hm. % Cr ocel, známá pod zkratkou P91 a její wolframová modifikace 9CrW značená P92. V rámci programu COST 501, 522 a 536 byla vyvinuta ocel pro parní turbíny 9-10CrMo(W)B. Dlouhodobé creepové zkoušky této oceli jsou prováděny v rámci European Creep Collaborative – ECCC a německé asociace provozovatelů kotlů – VGB. Je zdokumentováno, že všechny současné 9-10Cr oceli za teplot předpokládané aplikace vykazují creepovou stabilitu při zkouškách tečení trvajících 100 000 hodin a více. Nejlepší (9-12)%Cr oceli v současné době jsou: ocel P92 pro parní potrubí, na výkovky ocel FB2 a pro odlitky ocel CB2. Třetí etapa programu, resp. COST 536 probíhající v letech 2004-2009 byla zaměřena především na užití (9-12)% Cr ocelí při teplotách 650 °C.

### 2.2 Chemické složení

Chromové oceli byly původně vyvíjeny pro aplikace v korozním prostředí. Teprve během vývoje materiálů pro chemický průmysl byl rozpoznán potenciál chromových ocelí jako žárovevných ocelí. Základní žárovevná ocel o složení 9% Cr-1% Mo byla vyvinuta již v roce 1936. Další vývoj chromových ocelí pro použití v energetice vedl k modifikaci složení této ocele celou řadou dalších legujících prvků [1].



Legování (9-12)% Cr ocelí dalšími feritotvornými prvky, jako je molybden, wolfram nebo vanad, vede k výraznému zlepšení odolnosti proti tečení, ale má za následek zúžení oblasti stabilního austenitu a zvyšuje pravděpodobnost tvorby nežádoucího vysokoteplotního  $\delta$ -feritu. Přítomnost  $\delta$ -feritu v mikrostruktuře je nežádoucí, protože tato fáze zhoršuje svařitelnost za tepla, pevnostní i křehkolomové charakteristiky ocelí. Pro eliminaci účinků feritotvorných prvků na konstituci těchto ocelí je proto nutné použít přísadu vhodného austenitotvorného prvku, např. uhlíku, dusíku, manganu, niklu, mědi nebo kobaltu [3].

Vliv chemického složení na konstituci ocelí se obvykle vyjadřuje pomocí ekvivalentních obsahů chromu a niklu, které je možné stanovit pomocí empirických vztahů. Mezi nejpoužívanější empirické rovnice patří:

$$Ni_{ekv} = Ni + Co + 0,5Mn + 0,3Cu + 30C + 25N$$

$$Cr_{ekv} = Cr + 2Si + 1,5Mo + 0,75W + 5V + 1,75Nb + 1,5Ti$$

Pro orientační stanovení fázového složení ocelí pomocí ekvivalentních obsahů chromu a niklu se používají diagramy, z nichž nejznámější je Schäffer-Schneiderův diagram. Plně martenzitickou strukturu u (9-12)% ocelí lze očekávat za předpokladu, že rozdíl mezi chromovým a niklovým ekvivalentem je menší než 8%.

### 2.2.1 Vliv chemických prvků

- Uhlík, dusík

Uhlík zvyšuje úroveň žárovevnosti ocelí, ale se vzrůstajícím obsahem uhlíku dochází k degradaci technologických vlastností, především tvařitelnosti a svařitelnosti. S rostoucím obsahem uhlíku klesají teploty rozpadu austenitu, tj. Ms a Mf, což zvláště v případě rozměrných výrobků vytváří předpoklady pro stabilizaci významného množství zbytkového austenitu v kovové matici. U moderních ocelí se obsah uhlíku pohybuje v rozmezí 0,08 – 0,20 hm%.

Dusík pozitivně ovlivňuje žárovevné vlastnosti ocelí, a proto se v některých moderních ocelích jeho obsah pohybuje v rozmezí 0,04 – 0,08 hm%. Další zvyšování obsahu dusíku má za následek degradaci žárovevných vlastností ocelí. V případě ocelí legovaných bórem musí být obsah dusíku nižší než 0,02 hm%, aby se zabránilo tvorbě nitridů bóru, které odčerpají potřebný dusík a bór z kovové matrice.

- Molybden, Wolfram

Tyto prvky mají výrazně větší atomový poloměr než atomy železa, a proto jejich přísada do ocelí umožňuje zvýšit zpevnění tuhého roztoku. Vzhledem k obdobnému působení těchto prvků se jejich celkový obsah v ocelích vyjadřuje pomocí následujícího vztahu, který zohledňuje v molární hmotnosti obou prvků

$$Mo_{ekv} = hm\%Mo + 0,5(hm\%W)$$

Zpevnění tuhého roztoku molybdenem a wolframem je limitováno rozpustností těchto prvků v kovové matici. Při překročení meze rozpustnosti dochází k precipitaci např.

Lávesovy fáze nebo fáze  $M_6X$ , jež vykazují v průběhu creepové expozice malou rozměrovou stabilitu a mají za následek rozpouštění disperzních částic typu MX (nejčastěji VC či VCN), jejichž vliv na stabilitu při creepové expozici je naopak pozitivní, popř. ochuzují kovovou matici o molybden a wolfram [16].

- Chrom

Je feritotvorný prvek, jehož obsah se v předmětných ocelích pohybuje mezi 9 - 12 hm%Cr oceli. Vysoké obsahy chromu zvyšují odolnost ocelí proti oxidaci, zároveň však negativně ovlivňují rozměrovou stabilitu na chrom bohatých precipitátů typu  $M_{23}X_6$ , což má za následek snížení pevnosti při dlouhodobé creepové expozici. Modifikované 9%Cr oceli dosahují vysoké úrovně žárovevnosti, jejich oxidační odolnost v prostředí páry o teplotě 600 – 650°C je však nedostatečná [3]. Chrom zlepšuje kalitelnost ocelí a umožňuje dosáhnout plně martenzitické struktury i při velkých průřezech ochlazováním na vzduchu [14].

- Křemík

Křemík, který má menší atomový poloměr než železo, vyvolává zpevnění tuhého roztoku, pozitivně ovlivňuje odolnost ocelí proti oxidaci, avšak negativně ovlivňuje chemickou heterogenitu ingotů, příp. odlitků a mikrostrukturní stabilitu ocelí [1].

- Hliník

Hliník má velmi negativní vliv na úroveň žárovevnosti modifikovaných (9-12)%Cr ocelí, především v případě ocelí s přísadou dusíku, neboť hliník je silný nitridotvorný prvek, který na sebe váže volný dusík, a brání tak vylučování jemných nitridů. Je nezbytné uzpůsobit výrobní proces tak, aby došlo k minimalizaci jeho obsahu. V současné době se limitní obsah předpokládá max. 0,02 hm% Al v oceli [3].

- Vanad, Niob

Pro dosažení účinného precipitačního zpevnění kovové matrice jemnými částicemi typu MX se (9-12)%Cr oceli legují přísadou vanadu. Obsah vanadu se odvíjí od obsahu dusíku v dané oceli, parametrech tepelného zpracování a parametrech předpokládané creepové expozice [1].

- Nikl, Mangan, Kobalt

Nikl, mangan, kobalt jsou austenitotvorné prvky, a jsou proto používány ke kompenzaci účinku feritotvorných prvků na konstituci ocelí. Je však známo, že nikl způsobuje degradaci žárovevných vlastností (9-12)%Cr ocelí, a proto se v moderních ocelích redukuje na velmi nízkou úroveň. V nově používaných ocelích se často používá přísada kobaltu, popř. mědi. Kobalt na rozdíl od většiny prvků zvyšuje teplotu  $M_s$ , nevýhodou je však jeho vysoká cena. Obsah manganu je většinou velmi nízký, neb má za následek snižování transformační teploty a negativně ovlivňuje úroveň chemické heterogenity ingotů [1]. Nikl v oceli, který je ovšem všeobecně popisován jako příznivý prvek, může zkomplikovat tepelné zpracování např. svarových spojů, neboť každá desetina obsahu niklu snižuje bod přeměny  $A_{C1}$  o cca 10

°C a překročení teploty  $A_{C1}$  může vést k výraznému zhrubnutí karbidického precipitátu a poklesu žárovevnosti [3].

V tabulce 2-1 jsou uvedena chemická složení některých vybraných značek ocelí vyvinutých v rámci programu COST v posledních 20 letech.

**Tabulka 2-1** Přehled chemického složení a tepelného zpracování některých ocelí vyvinutých v posledních 20 letech [2]

| hm. %                           | Oceli pro parovodní potrubí |        |        | Oceli na turbíny |           |            |
|---------------------------------|-----------------------------|--------|--------|------------------|-----------|------------|
|                                 | 12CrMoV                     | P91    | P92    | Ocel E/F         | Ocel FB2  | Ocel CB2   |
| C                               | 0.2                         | 0.1    | 0.1    | 0.1              | 0.13      | 0.12       |
| Mn                              | 0.5                         | 0.5    | 0.5    | 0.5              | 0.8       | 0.9        |
| Cr                              | 11                          | 9      | 9      | 10               | 9         | 9          |
| Mo                              | 0.9                         | 0.9    | 0.5    | 1/1.5            | 1.5       | 1.5        |
| W                               | -                           | -      | 1.8    | 1/0              | -         | -          |
| Ni                              | 0.5                         | 0.1    | 0.05   | 0.6              | 0.15      | 0.15       |
| Co                              | -                           | -      | -      | -                | 1         | 1          |
| V                               | 0.3                         | 0.2    | 0.2    | 0.2              | 0.2       | 0.2        |
| Nb                              | -                           | 0.05   | 0.06   | 0.05             | 0.15      | 0.15       |
| N                               | -                           | 0.06   | 0.06   | 0.05             | 0.05      | 0.06       |
| B                               | -                           | -      | 0.001  | -                | 0.0085    | 0.011      |
| Austenitizace                   | 1050°C                      | 1050°C | 1065°C | 1070°C           | 1100°C    | 1100°C     |
| Popouštění                      | 750°C                       | 750°C  | 770°C  | 690°C            | 710°C     | 730°C      |
| $\sigma_{b/10^5 h/600^\circ C}$ | 59MPa                       | 90MPa  | 113MPa | cca95MPa         | cca125MPa | cca125 MPa |

## 2.3 Mikrostruktura (9-12)%Cr ocelí

### 2.3.2 Transformační charakteristiky ocelí

Vysoký obsah chromu a přítomnost dalších legujících prvků v modifikovaných (9-12)% Cr ocelí vyvolává posun křivek rozpadu austenitu v ARA diagramech k dlouhým časům. To má za následek, že jsou tyto oceli plně prokalitelné v tlustých průřezích a to i při ochlazování na vzduchu. Transformační charakteristiky jsou závislé na konkrétním chemickém složení ocelí – viz tabulka 2-2.

Modifikované oceli jsou používány buď ve stavu normalizačně žíhaném a popuštěném nebo kaleném a popuštěném. Optimální teplota austenitizace závisí na chemickém složení oceli. Vysoké teploty austenitizace se používají převážně u ocelí legované wolframem. Předepsaná austenitizační teplota by měla zajistit rozpuštění většiny částic minoritních fází bez výrazného nárůstu velikosti zrna austenitu a zároveň by během austenitizace v oceli neměl vznikat  $\delta$ -ferit [1].

Tabulka 2-2 Vliv přísady 1hm. % legujících prvků na teploty  $A_{Cl}$  a  $M_S$  [°C]

| Prvek | Změna $A_{Cl}$ | Změna $M_S$ |
|-------|----------------|-------------|
| Mn    | -25            | -33         |
| Si    | +25            | -11         |
| Ni    | -30            | -17         |
| Mo    | +25            | -21         |
| Co    | -5             | +15         |
| V     | +50            | -11         |
| AL    | +30            | -17         |
| Cr    |                | -11         |
| W     |                | -10         |
| Cu    |                | -11         |
| Nb    |                | -474        |
| C     |                |             |

### 2.3.3 Mikrostrukturní změny během popouštění

K poklesu tvrdosti martenzitu při popouštění dochází na teplotách 500–550°C. Při vyšších a nižších teplotách popouštění jsou změny tvrdosti pozvolnější. Přísady silných feritotvorných a karbidotvorných prvků v (9-12)%Cr oceli nevyvolávají v průběhu popouštění jev sekundárního vytvrzení. Při nízkých teplotách dochází k precipitaci částic typu  $M_3C$  neboli cementitu. Při vyšších teplotách či delších časech je precipitace  $M_3C$  doprovázena vylučováním dusíkem bohatých částic typu  $M_2X$  a karbidů  $M_7C$ . Se zvyšující se teplotou a časem popouštění klesá stabilita  $M_3C$  a  $M_7C_3$  a tyto karbidické částice jsou postupně nahrazeny chromem bohatými karbidy typu  $M_{23}C_6$ . Rovněž tak na dusík bohaté částice typu  $M_2X$  mohou být nahrazeny

stabilnějšími jemnými částicemi MX. Při vysokých teplotách a dlouhých časech jsou popouštěcí procesy doprovázeny též postupnou rekrytalizací matrice [1].

Nejdůležitější částicí u (9-12)% Cr ocelí jsou chromem bohaté částice typu  $M_{23}C_6$ , jež nukleují převážně po hranicích původních austenitických zrn a rovněž podél hranic martenzitických látek. V této fázi se kromě chromu a uhlíku rozpouští také významné množství železa, wolframu a molybdenu. Obsahují též stopová množství vanadu a niobu. Bylo zjištěno, že částice  $M_{23}C_6$  precipitují již během popouštění, k jejich hrubnutí dochází až v průběhu creepové expozice [5].

V případě ocelí legovaných bórem bylo zjištěno, že částice typu  $M_{23}C_6$  v sobě rozpouští 50-100% z celkového obsahu bóru v oceli. Díky malému poloměru je velké množství bóru koncentrováno na hranicích původních austenitických zrn, a proto částice vylučující se na těchto hranicích obsahují více bóru než částice precipitující na hranicích martenzitických látek. Předpokládá se, že bór zvyšuje rychlost nukleace částic  $M_{23}C_6$ , což má za následek jemnější distribuci částic této fáze v kovové matici [1]. Koncentrace bóru na hranicích původních austenitických látek způsobuje rovnoměrnější rozložení částic  $M_{23}C_6$ . Rovnoměrné rozložení částic  $M_{23}C_6$  lze pozorovat i u některých ocelí bez obsahu bóru, avšak bylo dokázáno, že v těchto ocelích dochází k rozsáhlému hrubnutí daných částic. Pomocí metody AES (Auger Electron Spectroscopy) bylo prokázáno, že množství bóru přítomného v částicích  $M_{23}C_6$  se směrem od hranice původního austenitického zrna snižuje [10]. Obohacení Lávesovy fáze bórem nebylo prokázáno [5].

V průběhu popouštění martenzitu se rovněž vylučují částice dusíkem bohatých minoritních fází. Typ precipitujících fází závisí na chemickém složení ocelí a parametrech popouštění. U oceli 12CrMoVNbN bylo zjištěno, že při popouštění na teplotách pod 700 °C jsou v kovové matici přítomny částice  $M_2X$  a při popouštění na vyšších teplotách se v matici přednostně vyskytují částice MX fáze. Stabilita částic  $M_2X$  závisí na chemickém složení oceli a teplotou creepové expozice. Částice typu  $M_2X$  precipitují převážně uvnitř martenzitických látek a mají tvar jehlic. V případě popouštění na teplotě 550°C byly pozorovány tyto částice mající globulitický tvar. Při zkoušení oceli 9%Cr-1,5%Mo-1%Co obsahující též malé množství bóru se prokázal pozitivní efekt částic  $Mo_2C$  na žárovevnost, ačkoliv je tento vliv v průběhu creepové expozice omezen termodynamickou stabilitou těchto částic. Se zvyšující se teplotou se stabilita těchto částic snižuje a mohou být nahrazeny termodynamicky stabilnějšími fázemi typu MX [6].

V průběhu popouštění modifikovaných (9-12)% Cr ocelí na teplotě ~700°C a vyšší precipitují v martenzitické matici částice typu MX. Tato fáze je zpravidla označována jako sekundární MX fáze nebo (V, Nb)X s cílem odlišit ji od nerozpuštěných NbX částic. Karbidy a nitridy typu MX jsou navzájem plně rozpustné a vytváří kontinuální tuhé roztoky karbonitridů. V případě (9-12)% Cr ocelí bylo prokázáno, že se jedná téměř o čisté nitridy. Částice sekundární MX fáze precipitují přednostně uvnitř látek/subzrn kovové matrice [1].

Částice typu MX a  $M_2X$  jsou obvykle distribuovány v popouštěném martenzitu heterogenně uvnitř martenzitických látek na dislokacích.

U modifikovaných (9-12)% Cr ocelí se mohou vyskytovat částice vysokoteplotního  $\delta$ -feritu. V těchto částicích se vyskytuje výrazné množství atomů feritotvorných prvků (chrom, molybden, wolfram, křemík, vanad...), jež způsobuje v průběhu popouštění intenzivní precipitaci. Intenzita precipitace a typy precipitujících fází závisí na chemickém složení  $\delta$ -feritu. Dalším důležitým aspektem precipitace jsou parametry popouštění. Uvnitř útvarů  $\delta$ -feritu se vylučují karbidické částice a MX částice ve větším množství než v okolní martenzitické matici. Na rozhraní martenzitu a  $\delta$ -feritu se zpravidla vylučují hrubé karbidické částice typu  $M_{23}C_6$  [3].

V průběhu popouštění dochází v martenzitické matici k významným změnám dislokační substruktury. Intenzita těchto změn závisí na chemickém složení ocelí a parametrech popouštění. V některých případech dochází pouze k poklesu hustoty staticky náhodně uspořádaných dislokací uvnitř martenzitických látek, zatímco v jiných případech vznikají dislokační buňky, nebo zřetelně definovaná subzrna. Změny dislokační struktury jsou brzděny částicemi precipitátu přítomnými v kovové matici [1].

### 2.3.4 Vývoj mikrostruktury během dlouhodobého žíhání a creepové expozice

Purmenský s Foldynou definují žárovevnost jako odolnost proti tečení za vysokých teplot, jedná se o schopnost dané oceli, resp. slitiny odolávat plastické deformaci za konstantního napětí a konstantní teploty. V reálném provozu energetických bloků se jedná o vnitřní přetlak páry, resp. směsi páry/voda při teplotách cca 400 až 600°C (650)°C. V těchto teplotních oblastech již nestačí na definici odolnosti vůči vnějším vlivům krátkodobé pevnostní charakteristiky jako mez kluzu, resp. mez pevnosti a je nezbytné počítat s aplikací procesu tečení jako dominantního mechanismu porušujícího integritu dané součásti [9].

Zásadní význam z hlediska žárovevnosti (9-12)% Cr ocelí mají tyto mechanismy zpevnění – zpevnění tuhého roztoku, precipitační zpevnění, dislokační zpevnění.

- zpevnění tuhého roztoku

Ke zpevnění tuhého roztoku v (9-12)% Cr ocelích přispívají především atomy molybdenu a wolframu. V případě, že obsah molybdenu, wolframu v oceli překračuje mez rozpustnosti, dochází v průběhu creepové expozice k precipitaci na molybden a wolfram bohatých minoritních fází, především Lávesovy fáze, popř.  $M_6X$  [16], čímž dochází k prudkému poklesu obsahu molybdenu a wolframu v tuhém roztoku, který má za následek snížení meze pevnosti při tečení.  $Mo_{ekv}$  by neměl přesáhnout 1hm.% [16], Fujita připouští až 1,2-1,5 hm. % [1].

- precipitační zpevnění

Precipitační zpevnění v průběhu dlouhodobého žíhání nebo creepové expozice závisí na rozměrové a termodynamické stabilitě jednotlivých minoritních fází, které v dané oceli precipitují. Stabilita částic minoritních fází má klíčový vliv na kinetiku změn dislokační substruktury. Důležitou podmínkou pro dosažení vysoké úrovně žárovevnosti je, aby změny dislokační substruktury probíhaly co nejpomaleji. Původní martenzitické látky jsou nahrazovány subzrny, která pozvolna rostou. Na stabilizaci hranic subzrn mají vliv částice precipitátu, jejichž vliv byl experimentálně zkoumán např. v práci pánů Sawada, Kimura, Abe viz [5]. Hlavní přínos precipitačnímu zpevnění představují karbidy  $M_{23}C_6$ . Tento mechanismus zpevnění je označován také jako „karbidy stabilizované substrukturní zpevnění“ [1].

Částice typu  $M_{23}C_6$  tvoří majoritní podíl částic minoritních fází. V průběhu creepové expozice dochází k pozvolným změnám chemického složení fáze  $M_{23}C_6$ . V průběhu creepové expozice dochází k růstu a následně hrubnutí těchto částic, což se projevuje poklesem počtu

částic a zvětšováním jejich střední velikosti. Rychlost hrubnutí roste se zvyšujícím se obsahem chromu v oceli. Byl též prokázán negativní vliv niklu na kinetiku procesu hrubnutí.

Stabilita částic  $M_2X$  silně závisí na chemickém složení ocelí a teplotě zkoušení. Na oceli 12CrMoVNbN bylo prokázáno, že v průběhu creepové expozice mezi teplotami 600-650°C dochází vylučování jemných intragranulárních částic typu MX, což má za následek nestabilitu daných částic. Stabilita  $M_2X$  silně závisí na obsahu niklu v oceli [1][10].

Vysoká úroveň odolnosti proti tečení modifikovaných (9-12)% Cr ocelí je často spojována s precipitací jemných částic sekundární MX fáze. Jedná se o prakticky čisté nitridy, a proto je objemový podíl této fáze přímo závislý na obsahu dusíku v oceli. Částice MX mohou být v mikrostruktuře přítomny po tepelném zpracování na jakost nebo precipitují v průběhu creepové expozice. Hnací sílu pro precipitaci sekundárních MX částic v průběhu creepové expozice představuje buď přesycení tuhého roztoku, které je funkcí rozdílu teploty creepové expozice a teplot popouštění, nebo přítomnost termodynamicky méně stabilních dusíkem bohatých fází. Částice dané fáze jsou v průběhu žhání nebo creepové expozice rozměrově velmi stabilní [1].

V případě ocelí s obsahem niobu však MX nepředstavuje termodynamicky stabilní fázi a dochází k jejímu rozpouštění v důsledku precipitace stabilnějšího nitridu Cr(V,Nb)N. Jedná se o tzv. modifikovanou Z-fázi. Nukleační rychlost modifikované Z-fáze je velmi malá. Tato fáze se vylučuje ve formě tenkých destiček, které rychle rostou a nepřispívají tak ve svém důsledku k precipitačnímu zpevnění. Částice často vznikají na povrchu primárních částic NbX, které se v průběhu dlouhodobé creepové expozice pozvolna rozpouštěly. Současně docházelo také k rozpouštění jemných vytvrzujících částic fází typu  $M_2X$  a MX, z čehož jasně vyplývá, že precipitace Z-fáze sebou nese značné urychlení degradačního procesu dané oceli. V těsné blízkosti Z fáze byly často pozorovány částice karbidů  $M_{23}C_6$ , které precipitovaly v důsledku uvolňování uhlíku z rozpouštějících se částic NbX [1].

V závislosti na obsahu molybdenu a wolframu může v průběhu žhání a creepové expozice precipitovat tzv. Lávesova fáze. Vylučování částic Lávesovy fáze probíhá už od ~0.6hm.%Mo v oceli. Lávesova fáze typu  $Fe_2Mo$  je stabilní pouze do teploty ~650°C, wolframem bohatá fáze typu  $Fe_2W$  je stabilní až do teploty ~750°C. Kromě železa, molybdenu a wolframu se v Lávesově fázi rozpouští též chrom a křemík, jehož přítomnost v oceli významným způsobem akceleruje tvorbu Lávesovy fáze. Stejně jako Z-fáze, i Lávesovy fáze jsou pozorovány v blízkosti  $M_{23}C_6$  částic, což souvisí s faktem, že v blízkosti rozhraní  $M_{23}C_6$ /matrice se nachází větší množství křemíku, neboť křemík se v karbidu  $M_{23}C_6$  nerozpouští a je tak vytěsňován do okolní matrice. Lávesova fáze se často nachází podél hranic původních austenitických zrn nebo subzrn. Její částice rychle rostou, avšak rychlost hrubnutí je výrazně nižší. Po dlouhodobé expozici tvoří částice Lávesovy fáze obvykle nejhrubší částice přítomné v mikrostruktuře modifikovaných (9-12)% Cr ocelí, a proto není příliš pravděpodobný významný příspěvek této fáze k precipitačnímu vytvrzení dané oceli [1][3].

Další možnou fází v mikrostruktúře (9-12)% Cr ocelí jsou hrubé částice  $M_6X$ , kde X je uhlík, popř. dusík. Precipitaci  $M_6X$  usnadňuje zvýšený obsah molybdenu a wolframu a je doprovázena rozpouštěním jemných částic MX a  $M_2X$ . Kromě toho fáze rozpouští také velké množství chromu a niklu a malé množství křemíku, vanadu a železa. Hrubé částice nepřispívají k precipitačnímu zpevnění oceli a v důsledku odčerpání molybdenu a wolframu z kovové matrice snižují též zpevnění tuhého roztoku. Stejně jako Z-fáze, představuje  $M_6X$  významný mechanismus degradace mikrostruktury modifikovaných chromových ocelí [1].

- dislokační zpevnění

Přerozdělení dislokací v průběhu žíhání a creepové expozice je doprovázeno výrazným poklesem hustoty dislokací v kovové matrici. Významný vliv na stabilitu dislokační substruktury uvnitř latic mají intragranulární částice precipitátu, především sekundární fáze MX. Bylo experimentálně prokázáno, že pokles hustoty dislokací uvnitř subzrn je výrazně pomalejší u modifikovaných (9-12)% Cr ocelí s obsahem bóru [1][10].

## 2.4 Mikrostrukturní stabilita ocelí

Změna Gibbsovy energie  $G$  je definována jako  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , kde  $H$  je entalpie a  $T$  termodynamická teplota a  $\Delta S$  změna entropie. Při  $\Delta G = 0$  se systém nachází v rovnováze. Pro creepovou expozici však platí, že  $\Delta G < 0$  (Gibbsova energie výchozího stavu  $>$  konečného stavu), což v praxi znamená, že v průběhu creepové expozice dochází samovolně k pozvolným změnám mikrostruktury směrem k rovnovážnému stavu, kterému odpovídá minimální hodnota Gibbsovy energie [21].

Mezi nejdůležitější mikrostrukturní procesy patří snižování celkové plochy hranic zrn, pokles hustoty dislokací, rozpouštění metastabilních a precipitace stabilních fází. V oblasti dislokačního creepu je odolnost (9-12)% Cr ocelí vůči tečení významně závislá na interakcích mezi dislokacemi a částicemi precipitátů, které brzdí kinetiku procesů zotavení a rekrytalizace kovové matrice, a proto je třeba věnovat velkou pozornost precipitačním reakcím.

- nukleace

Podle klasické teorie o nukleaci se celková změna Gibbsovy energie skládá z následujících dílčích příspěvků:

- a) tvorba zárodku nové fáze a odstranění příslušného objemu matrice
- b) vytvoření mezifázového rozhraní mezi zárodkem a matricí
- c) změna elastických napětí systému v závislosti na míře nesouladu krystalové mřížky matrice a nukleující fáze
- d) při heterogenní nukleaci dochází ke změně koncentrace defektů v matrici [1]



- růst částic precipitátu

Malé částice mají větší poměr povrchu a objemu částic, a proto rozpustnost malých částic je větší než v případě velkých částic. Tento fakt má za následek to, že velké částice rostou na úkor malých částic. Rychlost růstu je obvykle řízena pravidlem, že částice precipitátu zůstávají jemné, pokud je jejich růst mnohem pomalejší než jejich nukleace. V případech, kdy je nukleační rychlost malá ve srovnání s rychlostí růstu, vzniká pouze malé množství zárodků, které však rychle rostou a v pozdním stádiu nastupuje pomalé hrubnutí. Je matematicky dokázáno z tzv. Gibbs – Thomasovy rovnice, že nejstarší částice rostou s nejvyšší rychlostí a zůstávají největšími částicemi precipitátu. Malé částice se naopak v průběhu creepové expozice rozpouštějí. Po překročení přesycení kovové matrice, kdy objemový podíl precipitátu dosahuje maximální hodnoty, nastává proces hrubnutí[1].

- hrubnutí

Proces hrubnutí, tedy případ, kdy dochází k rozpuštění malých částic a růstu větších částic byl poprvé pozorován Ostwaldem při studiu solných roztoků. Z tzv. Ostwaldovy teorie hrubnutí vyplývá, že stadia růstu a hrubnutí se ve skutečnosti překrývají. Důsledkem procesu hrubnutí je pokles počtu částic a růstu jejich střední velikosti. Objemový podíl precipitátu se ve stádiu hrubnutí nemění. Hnací silou tohoto závěrečného precipitačního procesu je celkové snižování povrchové energie systému. Z teorie difúzí řízeného procesu bylo odvozeno, že precipitáty s větším poloměrem porostou během procesu hrubnutí pomaleji a budou postupně dostihnuty částicemi s poloměrem menším (udává se 1,5-2 násobek středního poloměru). To má za následek, že po určité době hrubnutí by v mikrostruktuře neměly být přítomny částice dané minoritní fáze s poloměrem větším než je dvojnásobek středního poloměru částic

V modifikovaných (9-12)%Cr ocelích koexistuje několik minoritních fází, které ve většině případů nejsou rozlišitelné na konvenčních elektronomikroskopických zobrazení ve světlém poli pouze na základě tvaru a velikosti částic, pomocí které lze vyhodnotit zdánlivou rychlost hrubnutí, jenž reprezentuje průměrnou rychlost hrubnutí koexistujících fází [1].

## 2.5 Oxidační odolnost ocelí

Pro dosažení oxidační odolnosti kovových materiálů je nezbytné, aby se na povrchu těchto materiálů vytvořila kompaktní ochranná vrstvička, která zamezí pronikání koroze dovnitř materiálu. Dlouhodobé zkoušky tečení modifikovaných (9-12)%Cr ocelí na teplotách 650°C v prostředí vodní páry ukázaly, že jejich oxidační odolnost je nedostatečná. Dominantní vliv na oxidační odolnost má v daných ocelích zásadní vliv hmotnostní podíl chrómu přítomného v kovové matici. Pro dosažení potřebné oxidační odolnosti je tedy zapotřebí zajistit obsah chrómu v oceli minimálně na úrovni 11hm.%. Oxidační odolnost může být dále zlepšena přísadami křemíku a manganu v oceli, které přispívají ke vzniku ochranné oxidické vrstvy.

Bez zajímavosti nezůstává fakt, že oxidační odolnost u daných ocelí je při teplotě 650°C vyšší než při teplotě 600°C. Tento jev je spojován s rostoucím obsahem chromu v povrchové vrstvě se zvyšující se teplotou expozice, což je důsledek vyšší difúzní rychlosti chromu v kovové matici.

Vzhledem k faktu, že většina nově vyvinutých ocelí s vysokou úrovní creepové pevnosti obsahuje pouze cca 9hm.% chromu, jsou intenzivně hledány možnosti jak překonat jejich malou oxidační odolnost v prostředí vodní páry. Potenciální řešení představuje užití povlaků, což je však velmi nákladné[1][3].

## 2.6 Mechanismy zkřehnutí (9-12)% Cr ocelí

Velmi důležitý problém z hlediska spolehlivé exploatace (9-12)%Cr ocelí v energetickém průmyslu představuje zkřehnutí ocelí, které může být vyvoláno celou řadou mechanismů. Obecně se dělí do dvou skupin:

- zkřehnutí vyvolávající pokles vrubové houževnatosti při pokojové teplotě, což je nebezpečné při odstávkách elektráren
- zkřehnutí způsobující pokles creepové tažnosti

V matici kovových materiálů jsou přítomny poruchy krystalové struktury a strukturní nehomogenity, které mají nižší úroveň volné entalpie a jsou potencionálními místy pro segregaci (např. volné povrchy, hranice zrn, mezifázová rozhraní, vrstevné a bodové poruchy). K nejvýraznější segregaci dochází na hranicích původních austenitických zrn, která jsou nekoherentní a disponují mnohem větším „volným objemem“ než převážně malouhlové hranice mezi martenzitickými lankami. Tloušťka vrstev segregovaných atomů se pohybuje v jednotkách atomů, přičemž poměr obsahu příměsí v segregované vrstvě a v matici může být  $10^2$  až  $10^6$ . Ke zkřehnutí hranic zrn rovněž přispívají hrubé částice minoritních fází, které usnadňují tvorbu dutin. Typickým projevem takového zkřehnutí je interkrystalický mikromechanismus porušení. V případě takového mechanismu porušení jsou na lomové ploše přítomny hladké plošky odpovídající velikostně i strukturně hranici zrna nebo případně vyloučené precipitáty na hranicích zrn. V této souvislosti je důležité, aby oceli nebyly tzv. „přelegovány“, tj. obsahy legujících prvků, které tvoří minoritní fáze s vysokou rychlostí hrubnutí, by neměly výrazněji převyšovat mez rozpustnosti v matici [1][4].

Ke zkřehnutí ocelí atomy příměsí dochází, pokud je snížení volné entalpie při segregaci atomů škodlivého prvku na hranice zrn menší, než když atomy tohoto prvku segregují na volný povrch. Z tabulky 2-3 je zřejmé, že prvky jako fosfor, antimon, cín a síra mají potenciál vyvolat zkřehnutí ocelí. Segregační procesy jsou intenzivnější při teplotě kolem 500°C. Při nižších teplotách je pohyblivost atomů příměsí malá, kdežto při vyšších teplotách dochází ke změně kinetiky segregace na hranice zrn v důsledku termodynamických faktorů [1].

**Tabulka 2-3 Volná entalpie segregace vybraných prvků na hranice zrna a volný povrch**

| Prvek   | $-\Delta G_{\text{hranice zrn}}$ | $-\Delta G_{\text{volný povrch}}$ |
|---------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Uhlík   | 50-75                            | 73-85                             |
| Cín     | 30-35                            | 61-87                             |
| Fosfor  | 32-41                            | 76-80                             |
| Antimon | 8-25                             | 85-130                            |
| Síra    | 50-58                            | 165-190                           |
| Vodík   | 65-68                            | 71-109                            |

Klasický způsob, jak snížit náchylnost ocelí ke zkřehnutí, spočívá jak v redukci atomů nečistot, tak přísadou prvků, které potlačují jejich vliv. Zkřehnutí je vyvoláno snížením kohezních sil hranic zrn. Ty prvky, které zvyšují vazbu ve směrech kolmých k hranicím zrn, redukují rozsah zkřehnutí. Výpočty vazebných sil ve slitinách železa potvrdily, že fosfor způsobuje zkřehnutí, zatímco bor zvyšuje lomovou houževnatost. Pozitivní vliv vůči zkřehnutí rovněž vykazuje přísada molybdenu. Náchylnost ocelí ke zkřehnutí lze orientačně posoudit pomocí empirických rovnic, tzv. X-faktor a J-faktor, nebo na základě stupňovitého tepelného zpracování v kritickém intervalu teplot (step-cooling) [4].

### 3 Experimentální materiál a cíle bakalářské práce

Ocel CB2 vyvinutá v rámci programu COST se řadí do skupiny (9-12)% Cr ocelí. Jedná se o nízkouhlíkovou ocel s obsahem chrómu mírně nad 9 hm. %. V rámci výzkumu žárovečných vlastností tohoto materiálu byl odlit v PHB Stahlguss GmbH v sárském Sankt Inkbertu v Německé spolkové republice odlitek pilotního ventilu (obrázek 3-1). Materiál tohoto ventilu byl zkoumán v rámci předložené bakalářské práce. Chemická složení oceli CB2, zkušební tavby a odlitku pilotního ventilu jsou v tabulkách 3-1, 3-2.



Obrázek 3-1 Odlitek pilotního ventilu

Tabulka 3-1 Tabulka chemického složení pilotního ventilu

|                            | C(%) | Si(%) | Mn(%) | P(%)  | S(%)  | Al(%) | Cr(%) | Mo(%) | Ni(%) | V(%) | W(%) | Co(%) | Nb(%) | B(%)  | N(%)  |
|----------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Předpis<br>CB2             | 0.11 | 0.20  | 0.80  |       |       |       | 9.0   | 1.4   | 0.10  | 0.18 | -    | 0.9   | 0.050 | 0.008 | 0.015 |
|                            | 0.14 | 0.30  | 1.00  | 0.010 | 0.010 | 0,020 | 9.6   | 1.6   | 0.20  | 0.22 |      | 1.1   | 0.070 | 0.015 | 0.030 |
| Zkušební<br>tavba<br>CB2   | 0,12 | 0,20  | 0,88  | 0,012 | 0,005 | 0,009 | 9,20  | 1,49  | 0,17  | 0,21 | -    | 0,98  | 0,06  | 0,011 | 0,02  |
| Odlitek<br>ventilu<br>CB2P | 0,11 | 0,29  | 0,86  | 0,013 | 0,007 | 0,003 | 9,14  | 1,45  | 0,22  | 0,19 | 0,03 | 0,95  | 0,06  | 0,012 | 0,021 |

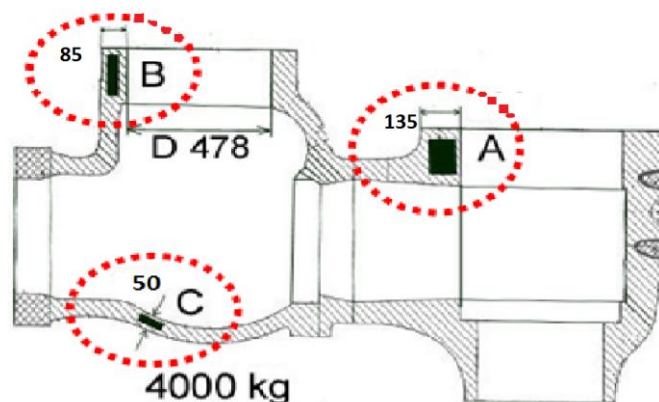
Tabulka 3-2 Chemické složení v jednotlivých pozicích pilotního ventilu

|             | C(%) | Si(%) | Mn(%) | P(%)  | S(%)  | Al(%) | Cr(%) | Mo(%) | Ni(%) | V(%) | W(%) | Co(%) | Nb(%) | B(ppm) | N(%)  |
|-------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|--------|-------|
| Pozice<br>A | 0,11 | 0,28  | 0,85  | 0,013 | 0,007 | 0,004 | 9,14  | 1,44  | 0,22  | 0,19 |      | 0,96  | 0,062 | 112    | 0,021 |
| Pozice<br>B | 0,11 | 0,29  | 0,87  | 0,013 | 0,007 | 0,005 | 9,13  | 1,46  | 0,22  | 0,19 |      | 0,99  | 0,061 | 117    | 0,021 |
| Pozice<br>C | 0,10 | 0,28  | 0,86  | 0,013 | 0,006 | 0,004 | 9,10  | 1,45  | 0,22  | 0,19 |      | 0,99  | 0,058 | 102    | 0,021 |

Vzorky byly odebrány ze tří různých míst o maximální tloušťce stěny odlitku A max. 140mm, B max. 95mm a C max. 50mm (viz obrázek 3-2). Žáropevné vlastnosti oceli CB2 jsou v rámci programu COST zkoumány firmou VZÚ Plzeň s.r.o. Některé zkušební tyče byly zaslány do VZÚ Plzeň s.r.o. a byly podrobeny zkouškám tečení při 650°C v creepové laboratoři firmy (obrázek 3-1, 3-2, 3-3). Z původních 16 zkoušek tečení 2 stále k datu 16. 6. 2012 probíhají (v tabulce 3-3 označeny \*).

V průběhu vývoje oceli CB2 bylo v rámci programu COST zkoumáno ideální tepelné zpracování a jeho následný vliv na mechanické vlastnosti z této oceli vyrobených odlitků [13]. Pilotní ventil byl po odlití normalizačně žíhán na teplotě 1100°C po dobu 9 hodin a poté

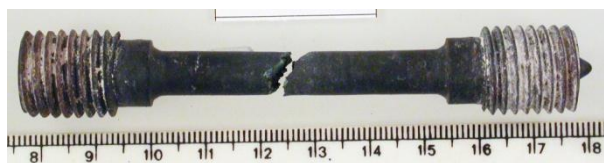
ochlazen pomocí stlačeného vzduchu. Následně byl odlitek dvakrát popuštěn - 740°C/10hod a 730°C/24hod, v obou případech byl ventil ochlazován na vzduchu.



Obrázek 3-2 Schéma pilotního ventilu

Tabulka 3-3 Přehled ukončených a stále probíhajících zkoušek k 16. 6. 2012

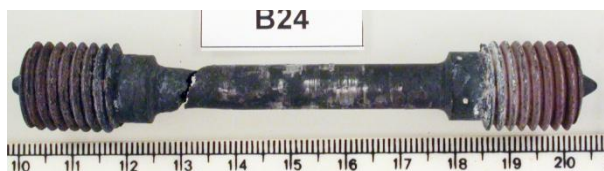
| Zkušební program          | Pořadové číslo | Zkušební tyč | Poloha | Teplota [°C] | Napětí [MPa] | Doba do lomu [h] |
|---------------------------|----------------|--------------|--------|--------------|--------------|------------------|
| 1008/1<br>hladké tyče     | 1              | A1           | A      | 20           | -            | -                |
|                           | 2              | A15          |        | 650          | 50           | 84 257*          |
|                           | 3              | A14          |        | 650          | 60           | 81 824           |
|                           | 4              | A13          |        | 650          | 94           | 3 840            |
|                           | 5              | A12          |        | 650          | 85           | 17 924           |
|                           | 6              | A11          |        | 650          | 100          | 3 436            |
|                           | 7              | A16          |        | 650          | 120          | 464              |
| 1008/10<br>tyče<br>vrubem | 8              | AV21         | A      | 650          | 75           | 38 875           |
|                           | 9              | AV22         |        | 650          | 85           | 9 116            |
|                           | 10             | AV23         |        | 650          | 100          | 5665             |
|                           | 1              | B13          | B      | 20           | -            |                  |
| 1009/1<br>hladké tyče     | 2              | B25          |        | 650          | 50           | 87 625*          |
|                           | 3              | B24          |        | 650          | 60           | 67 857           |
|                           | 4              | B23          |        | 650          | 85           | 13 902           |
|                           | 5              | B22          |        | 650          | 85           | 13 962           |
|                           | 6              | B21          |        | 650          | 100          | 1 996            |
| 7                         | B26            | 650          |        | 120          | 100          |                  |
| 1009/10<br>tyče<br>vrubem | 8              | BV11         | B      | 650          | 75           | 14 516           |
|                           | 9              | BV12         |        | 650          | 85           | 4 999            |
|                           | 10             | BV13         |        | 650          | 100          | 1 261            |



Obrázek 3-3 Zkušební tyč A12



Obrázek 3-4 Zkušební tyč B22



Obrázek 3-5 Zkušební tyč 24

Na všech zkoumaných vzorcích byla ve VZU Plzeň provedena fraktografie a standardní metalografický rozbor pomocí světelné mikroskopie (SM).

V rámci bakalářské práce bylo u vybraných vzorků (žlutě vyznačených v tabulce 3-3) detailně hodnocena mikrostruktura pomocí konfokálního mikroskopu, precipitáty pak kvantitativně vyhodnocovány ze snímků z transmisního a řádkovacího elektronového mikroskopu. Hlavní náplní práce bylo kvantitativní hodnocení částic sekundárních fází před a po zkouškách tečení vzorků z lokalit A a B pomocí ŘEM naleptaných metalografických výbrusů a TEM extrakčních uhlíkových replik. Cílem bylo porovnání obou metod a posouzení vhodnosti jejich použití pro hodnocení degradace žárovevých vlastností feritické oceli po dlouhodobém creepu.

## 4 Měření tvrdosti

Žlutě označené vzorky v tabulce 3-3 byly po zkoušce tečení příčně rozříznuty a následně zalaty do dentakrylu.

Na každém vzorku bylo vyhotoveno pět vtisků dle Vickerse podle ČSN 42 0374 o zatížení 10kg. Byly změřeny úhlopříčky vtisku, zprůměrovány a následně jim byla z tabulek přidělena hodnota HV. Výsledky jsou zpracovány v tabulce 4-1. U výchozího stavu materiálu A1, kde byla tloušťka stěny max. 135 mm, je tvrdost o 30HV vyšší než materiálu ve výchozím místě B, kde byla tloušťka stěny max. 85 mm, konkrétně vzorku B13. Jak je patrné

z naměřených hodnot, v průběhu creepové expozice dochází vlivem mikrostrukturních změn k poklesu tvrdosti. Tento pokles je ovlivněn dobou trvání zkoušky tečení a napětím.

**Tabulka 4-1 Měření tvrdosti dle Vickerse u jednotlivých vzorků**

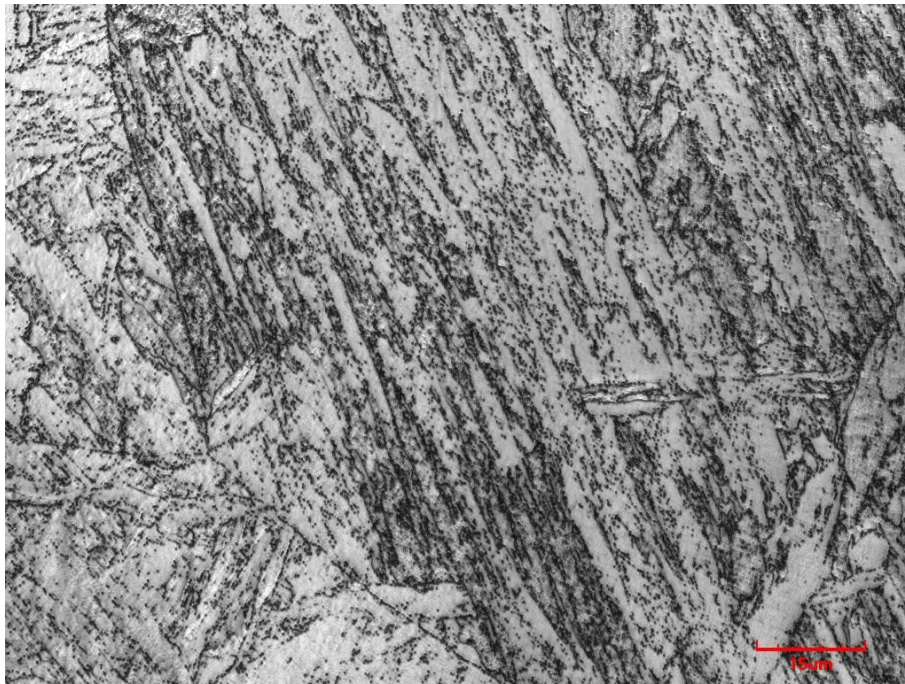
| Vzorek | Počet vtisků | rozměr vtisku [μm] | hodnota HV dle tabulky | Sřední hodnota HV | Směrodatná odchylka |
|--------|--------------|--------------------|------------------------|-------------------|---------------------|
| A1     | 5            | 288                | 224                    | 225               | ±5                  |
|        |              | 287                | 225                    |                   |                     |
|        |              | 282                | 235                    |                   |                     |
|        |              | 289                | 222                    |                   |                     |
|        |              | 287                | 225                    |                   |                     |
| A12    | 5            | 316                | 186                    | 198               | ±5                  |
|        |              | 306                | 198                    |                   |                     |
|        |              | 305                | 199                    |                   |                     |
|        |              | 307                | 197                    |                   |                     |
|        |              | 303                | 202                    |                   |                     |
| B13    | 5            | 308                | 196                    | 197               | ±10                 |
|        |              | 296                | 212                    |                   |                     |
|        |              | 307                | 197                    |                   |                     |
|        |              | 320                | 181                    |                   |                     |
|        |              | 306                | 198                    |                   |                     |
| B22    | 5            | 316                | 186                    | 183               | ±2                  |
|        |              | 318                | 183                    |                   |                     |
|        |              | 316                | 186                    |                   |                     |
|        |              | 319                | 182                    |                   |                     |
|        |              | 318                | 183                    |                   |                     |
| B24    | 5            | 323                | 178                    | 178               | ±3                  |
|        |              | 326                | 175                    |                   |                     |
|        |              | 319                | 182                    |                   |                     |
|        |              | 325                | 176                    |                   |                     |
|        |              | 319                | 182                    |                   |                     |

## 5 Metalografický rozbor vzorků

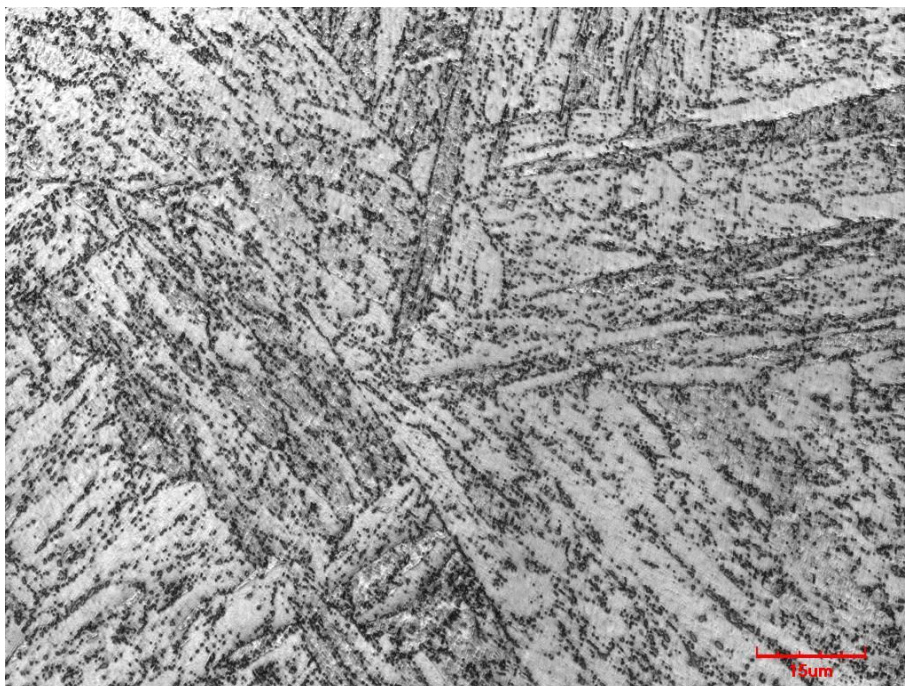
Po měření tvrdosti jednotlivých vzorků následovalo hodnocení mikrostruktury při použití konfokálního mikroskopu (KM).

### Vzorek A1 a B13

Mikrostruktura výchozího stavu má strukturu popuštěného martenzitu s relativně velkou velikostí původního austenitického zrna (danou litým stavem materiálu) bez přítomnosti  $\delta$ -feritu (viz obrázky 5-1, 5-2, 5-3, 5-4). Vzorky obsahují vměstky hlinitanů a v hojném množství i relativně velké částice nitridů bóru. Bór je vázán v částicích, což snižuje jeho koncentraci v tuhém roztoku a možný pozitivní vliv na žárovevnost.

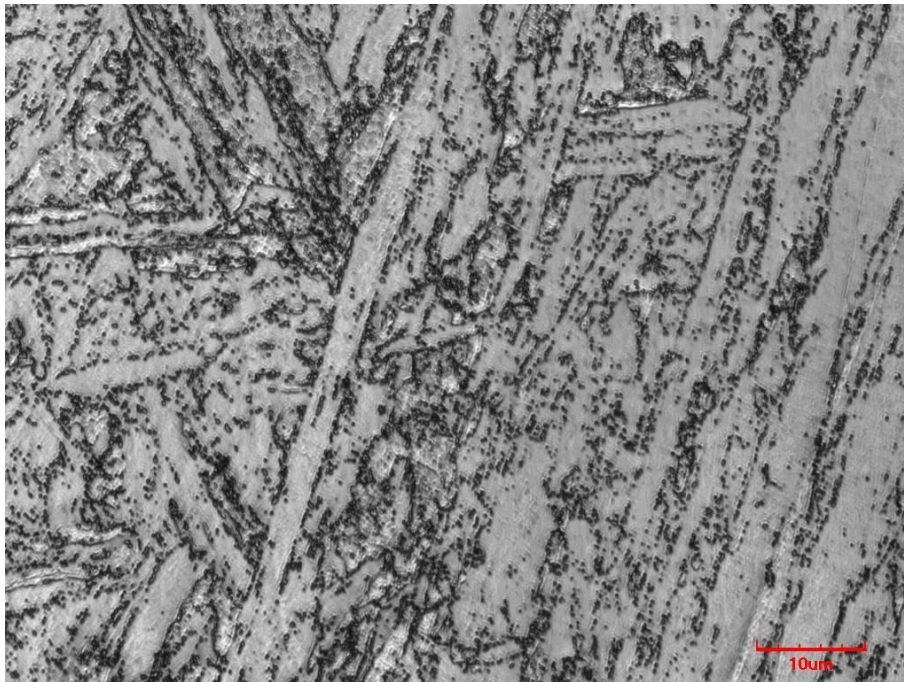


Obrázek 5-1 Vzorek A1, KM

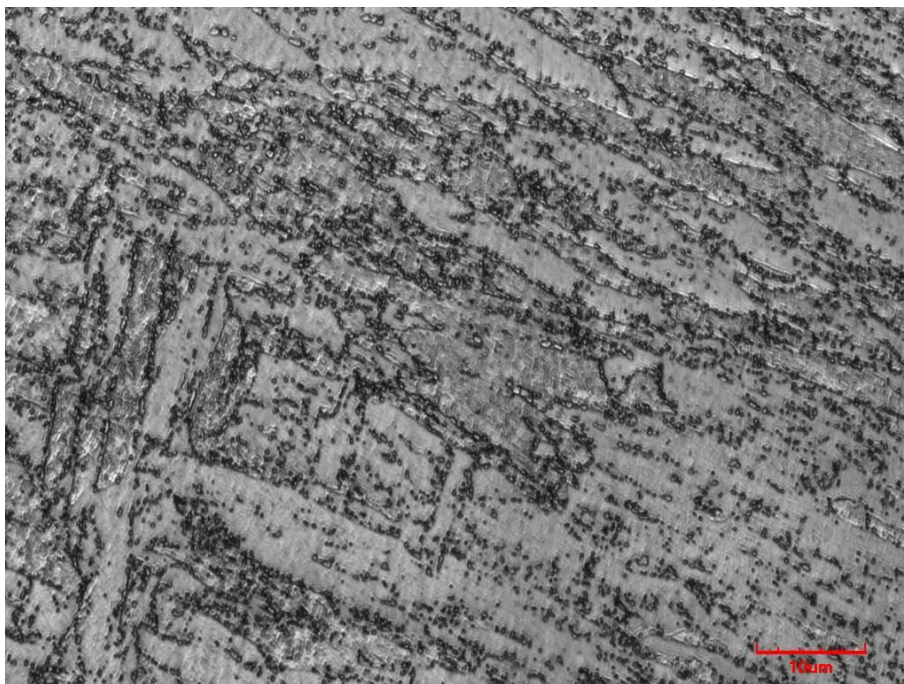


Obrázek 5-2 Vzorek A1, KM





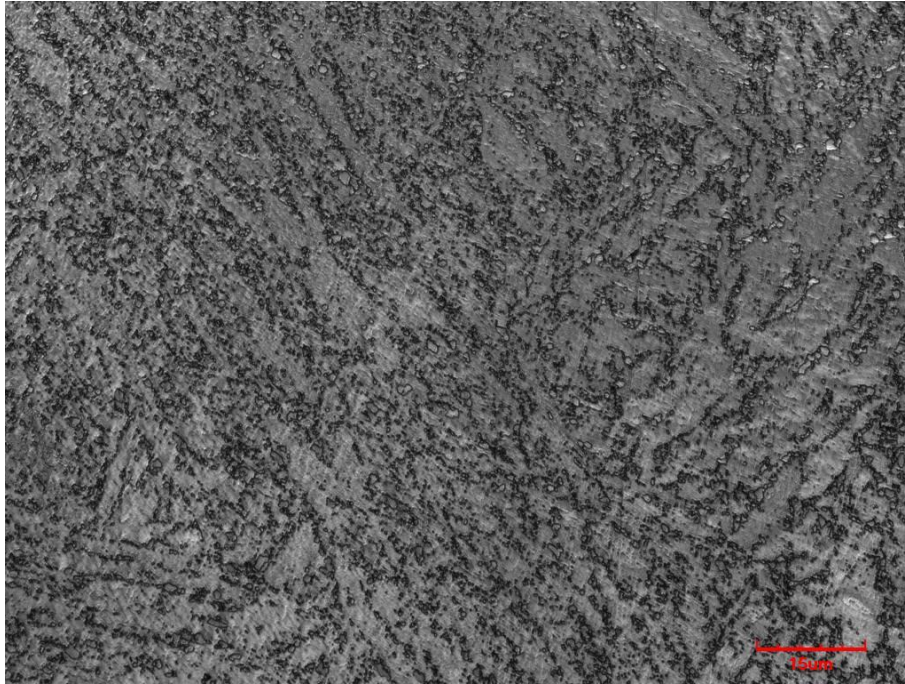
Obrázek 5-3 Vzorek A1, KM



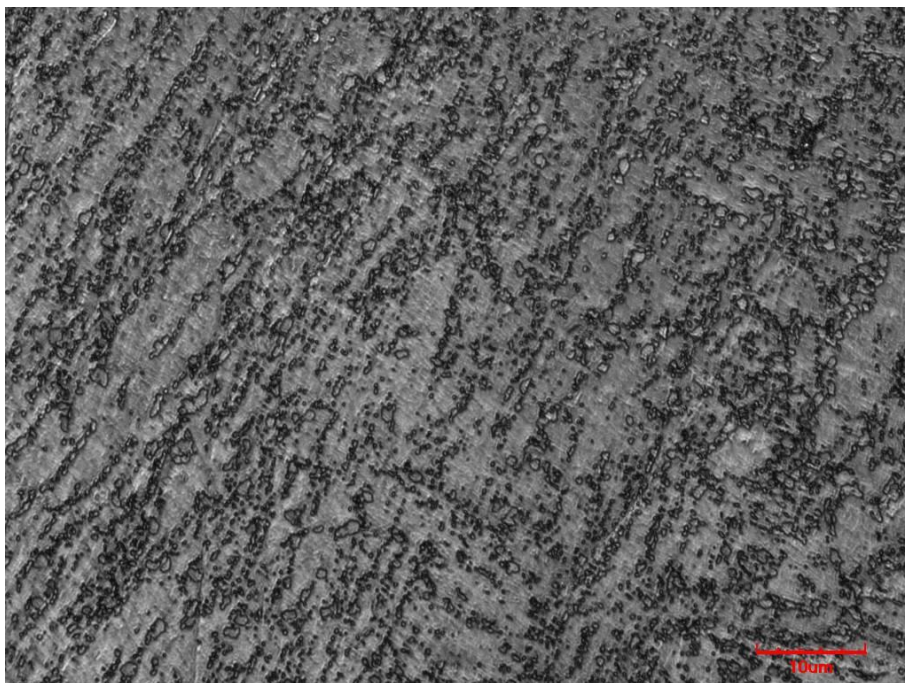
Obrázek 5-4 Vzorek B13, KM

**Vzorek A12**

Na pozorování vzorku A12 (viz obrázky 5-5, 5-6) v konfokálním mikroskopu je vidět jasná změna mikrostruktury. Nejsou patrné hranice původních austenitických zrn a došlo k viditelnému nárůstu velikosti precipitátů.



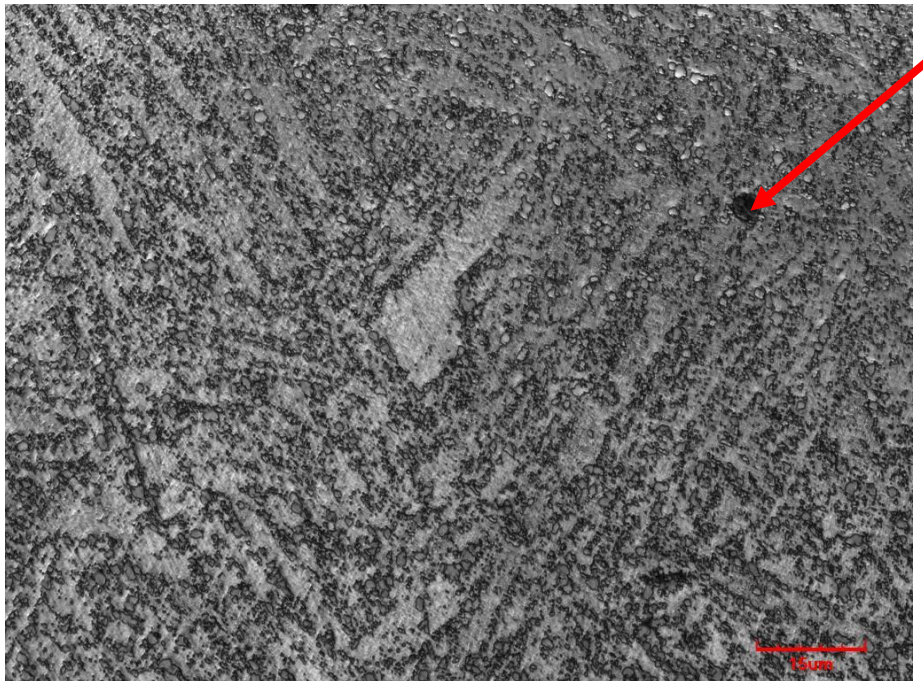
Obrázek 5-5 Vzorek A12, KM



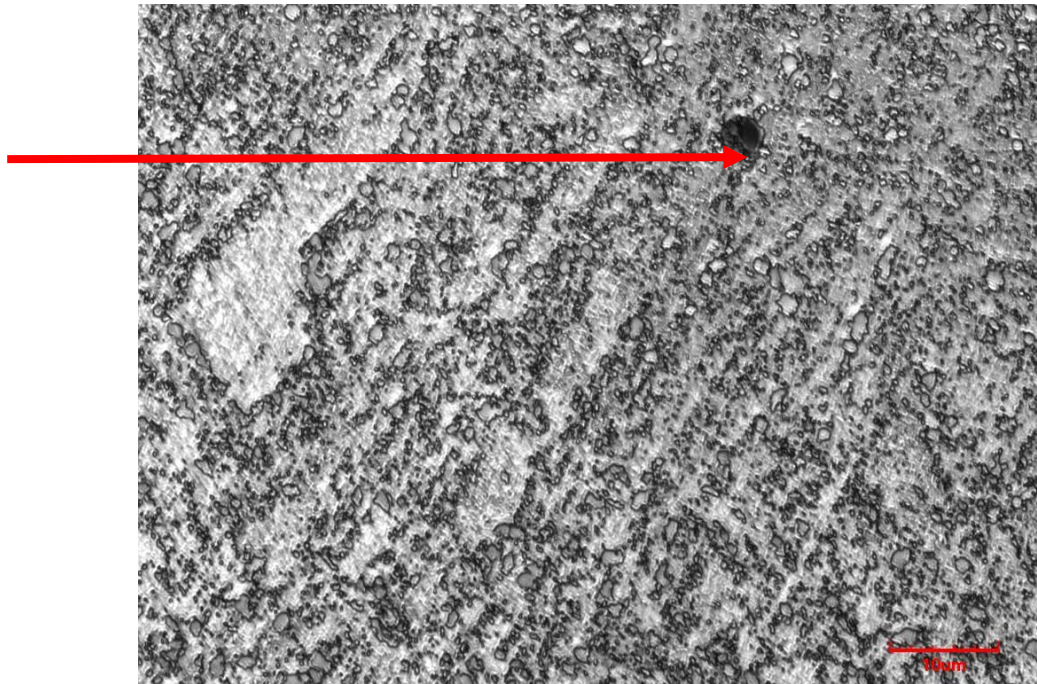
Obrázek 5-6 Vzorek A12, KM

### Vzorek B22

Na vzorku B22 je vidět jasná změna mikrostruktury oproti výchozímu stavu. Původní martenzitické laťky a hranice austenitických zrn jsou jen stěží pozorovatelné, neboť byly postupně v průběhu creepové expozice nahrazovány subzrny. Došlo ke značnému nárůstu velikosti precipitátů. Na snímcích jsou dobře pozorovatelné částice primárních nitridů bóru. Patrně se jedná o nitridy bóru (na obrázcích 5-7, 5-8 označeny šipkami), které se v průběhu creepové expozice nerozpouští.



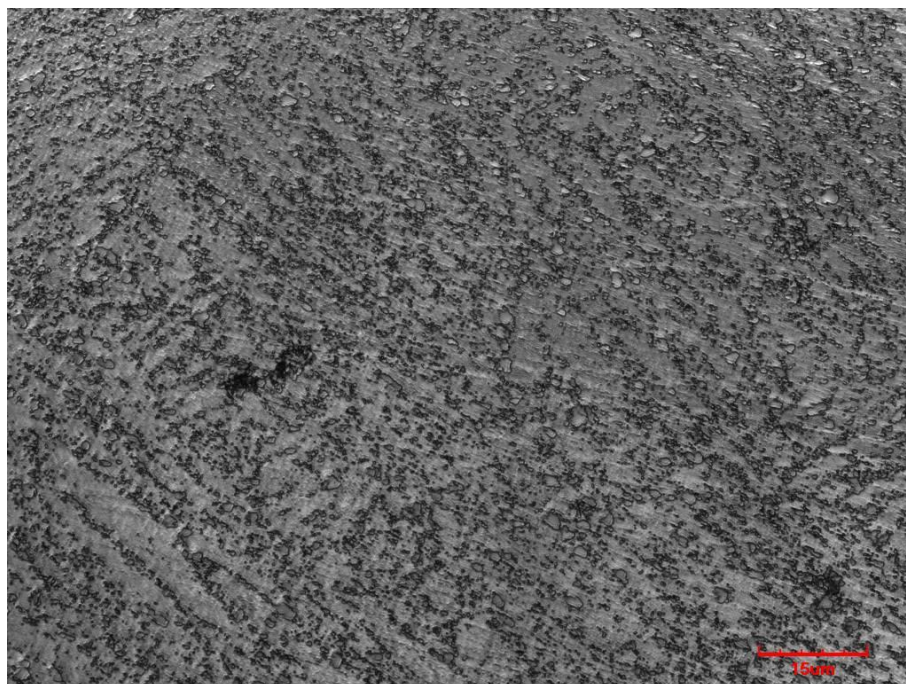
Obrázek 5-7 Vzorek B22, KM



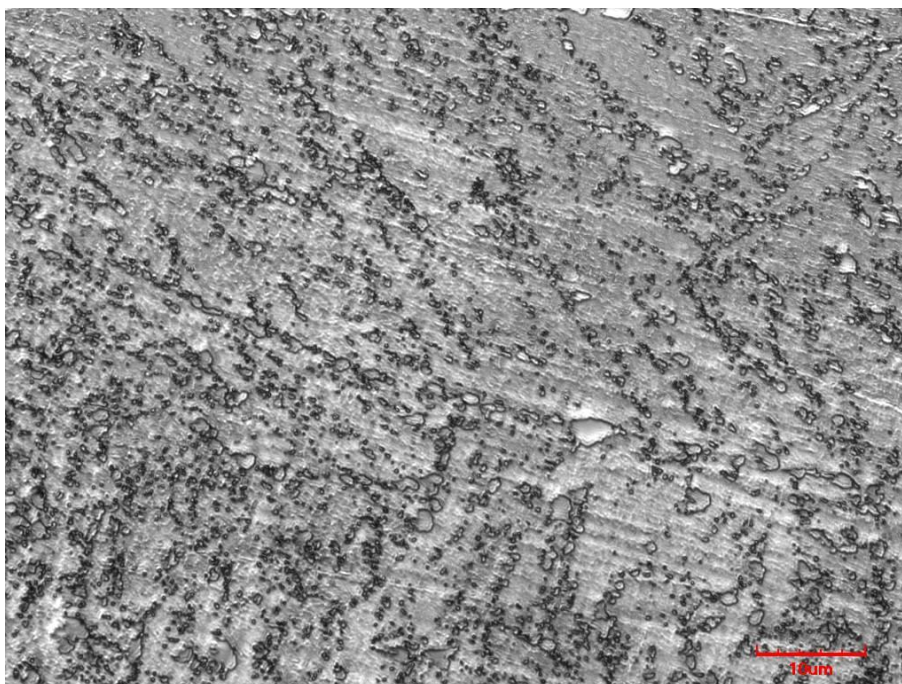
Obrázek 5-8 Vzorek B22, KM

### Vzorek B24

Na mikrostruktuře vzorku B24 je patrný výrazný vliv creepové zkoušky (obrázek 5-9, 5-10). Během creepové expozice došlo k nárůstu částic sekundární fáze a nahrazení původních austenitických zrn a martenzitických lamel subzrny. Oproti vzorkům B13 a B22 je zde patrný značný úbytek částic precipitátu.



Obrázek 5-9 Vzorek B24, zvětšení 2400x



Obrázek 5-10 Vzorek B24, zvětšení 3600x

## 6 Kvantitativní hodnocení minoritních fází v oceli CB2 pomocí elektronové mikroskopie

### 6.1 Měřené parametry kvantitativní elektronové mikroskopie

Vývoj moderních modifikovaných (9-12)%Cr ocelí vyžaduje objasnění procesů, které řídí kinetiku mikrostrukturních změn v průběhu žhání nebo creepové expozice. V této souvislosti je velká pozornost věnována kvantitativnímu popisu mikrostrukturních parametrů pomocí obrazové analýzy elektronomikroskopických zobrazení. Základní metrické a topologické parametry používané k popisu změn jednak ve velikosti a distribuci minoritních fází, a jednak v dislokační substruktuře jsou uvedeny v tabulce 6-1.

Tabulka 6-1 Základní parametry kvantitativní elektronové mikroskopie [1].

| Minoritních fáze                          | Subzrna                       |
|---|-------------------------------|
| ekvivalentní průměr ( $D_a$ )             | minimální šířka ( $L_{min}$ ) |
| minimální rozměr (Feret min)              | maximální šířka ( $L_{max}$ ) |
| maximální rozměr (Feret max)              | poměr $L_{min}/L_{max}$       |
| poměr Feret min/Feret max                 | hustota dislokací ( $\rho$ )  |
| počet částic na jednotku plochy ( $N_A$ ) |                               |
| plošný podíl částic ( $A_A$ )             |                               |
| počet částic na jednotku objemu ( $N_V$ ) |                               |
| mezičásticová vzdálenost ( $\lambda$ )    |                               |

Je dobře známo, že kvantitativní hodnocení snímků pořízených pomocí elektronové mikroskopie může být zatíženo velkými chybami. Bylo zjištěno, že nejzávažnějším zdrojem chyb je subjektivní interpretace zobrazení. V této souvislosti je problematické porovnávat kvantitativní mikrostrukturní údaje publikované různými autory, zvláště pokud nejsou k dispozici detailní informace o metodice měření.

V oceli CB2 koexistuje několik minoritních fází, které ve většině případů nejsou rozlišitelné použitím pouze konvenčních elektromikroskopických zobrazení ve světlém poli. Částice lze posuzovat pouze podle velikosti a tvaru bez ohledu na typ fáze. Proto lze při studiu kinetiky hrubnutí precipitátů většinou vyhodnotit pouze zdánlivou rychlost hrubnutí, která reprezentuje průměrnou rychlost hrubnutí koexistujících minoritních fází.

V tabulce 6-1 jsou žlutě vyznačené parametry sledované v této bakalářské práci. Výběr měřených hodnot byl proveden na základě studia literatury zabývající se kvantitativním vyhodnocováním. [1][4][12][17][18][18][19][20]

## 6.2 Příprava vzorků pro transmisní elektronovou mikroskopii

Elektrolytické leštění bylo prováděno na přístroji Lectropol – 5 při napětí  $U_L$  po dobu  $t_L$  v elektrolytu tohoto chemického složení:

- 500 ml  $C_2H_5OH$  (etanol)
- 25 ml 60%  $HClO_4$  (kyselina chloristá)
- 7,5 ml  $HNO_3$  (kyselina dusičná)

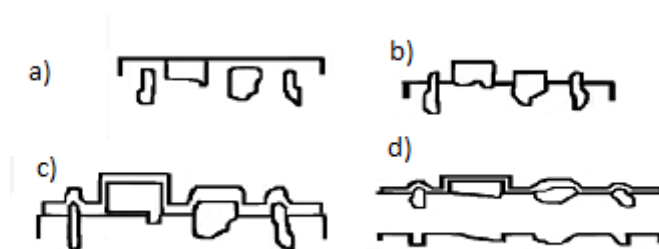
Po elektrolytickém leštění následovalo leptání činidlem **Villela – Bain** tohoto chemického složení po dobu  $t_{vb}$ :

- 200 ml  $C_2H_5OH$  (etanol)
- 6 ml  $HCl$  (kyselina solná)
- 10g  $C_6H_2OH(NO_2)_3$  (kyselina pikrová)

a následně ve speciálním leptadle na repliky po dobu  $t_s$  o složení:

- 100 ml  $C_2H_5OH$
- 6 ml  $CH_3COOH$  (kyselina octová)
- 100 ml  $HCl$  (kyselina solná)
- 1 g  $C_6H_2OH(NO_2)_3$  (kyselina pikrová)

Následné napaření tenké uhlíkové vrstvičky probíhalo na vysokovakuovém zařízení při tlaku  $p = 10^{-4}$  Pa. Vzorek byl obalen alobalem, v němž byla mezera cca 5x5mm kruhového průřezu vymezující oblast pro uhlíkovou extrakční repliku. Vzorek byl umístěn na stolku o sklonu 50 stupňů ke svislé ose. Napařování probíhalo n-krát při jiskrovém výboji trvajícím 3 sekundy s případnou jemnou manuální korekcí.



Obrázek 6-1 a) vyleštěný povrch b) naleptaný povrch c) napaření tenké uhlíkové vrstvičky d) podleptání uhlíkové vrstvy – extrakce částic

Náčrt povrchu vzorku při přípravě replik je uveden na obrázku 6-1.

Naleptaná oblast byla skalpelem nařezána na čtverečky 1x1 mm a podleptána v činidle Villela – Bain po dobu  $t_p$ .

Odleptání bylo prováděno do prvního odchlípnutí tenké uhlíkové vrstvičky při napětí  $U_o$  po dobu  $t_o$  v elektrolytu tohoto chemického složení:

- 450 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (kyselina octová)
- 40 ml  $\text{HClO}_4$  (kyselina chloristá)
- 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (destilovaná voda)

Tabulka 6-2 Parametry příprav uhlíkových extrakčních replik u jednotlivých vzorků

| VZOREK                            | A1 | B13 | B22 | B24 |
|-----------------------------------|----|-----|-----|-----|
| Elektrolytické leštění            |    |     |     |     |
| $U_L$ [V]                         | 42 | 42  | 42  | 42  |
| $t_L$ [s]                         | 10 | 10  | 20  | 20  |
| Leptání                           |    |     |     |     |
| $t_{vb}$ [s]                      | 70 | 70  | 70  | 70  |
| $T_s$ [s]                         | 10 | 10  | 12  | 12  |
| Napaření tenké uhlíkové vrstvičky |    |     |     |     |
| počet výbojů                      | 3  | 3   | 5   | 4   |
| Podleptání uhlíkové vrstvy        |    |     |     |     |
| $U_o$ [V]                         | 30 | 30  | 30  | 30  |
| $t_o$ [s]                         | 30 | 30  | 60  | 60  |

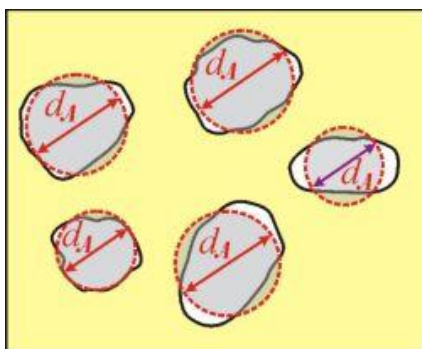
Rozdíly v parametrech jednotlivých vzorků (viz Tabulka 6-2) při přípravě uhlíkových extrakčních replik jsou dány komplikacemi souvisejícími s jejich přípravou. Repliky ze vzorků A1 a B13 se zdařily hned při prvním pokusu. Tyto repliky byly dostatečně extrakční a neobsahovaly téměř žádné otisky od nevyextrahovaných částic. Repliky u vzorků B22 a B24

bylo nutné kvůli nedostatečné extrakčnosti a zvýšenému počtu otisků od neextrahovaných částic opakovat. Když ani napodruhé při stejných parametrech přípravy nedošlo ke zlepšení, bylo nutné pozměnit parametry přípravy. Repliky u vzorku B22 se povedly na čtvrtý pokus, repliky z B24 dokonce až na pokus osmý. Problémy se často vyskytly až při samotném kvantitativním vyhodnocování v programu NIS – ELEMENTS 3.10, kdy nedostatečná extrakčnost částic zanechávající otisky na uhlíkové vrstvě a s nimi související překrývající se otisky neumožňovaly rozlišit jednotlivé částice a jejich započítání do měřených hodnot. Tím došlo ke značnému zkreslení výsledků, které měly za následek nutnost opakování celého procesu přípravy a opětovného vyhodnocování, jež byl velmi časově náročný.



### 6.3 Výsledky kvantitativního vyhodnocování minoritních fází v programu NIS – ELEMENTS 3.10

Vyhodnocování snímků z transmisního elektronového mikroskopu se provádělo za pomoci programu NIS – ELEMENTS verze 3.10. Pro měření velikosti jednotlivých objektů byl zvolen příznak ekvivalentní průměr  $D_a$  (viz. Obrázek 6-2). Dále byla změřena plocha uvnitř měřicího rámečku. Jelikož některé částice na snímku byly vždy jen z části, byly



Obrázek 6-2 Ekvivalentní průměr

započítávány pouze částice dotýkající se dvou ze čtyř hran měřicího rámečku. Na obrázcích byl nejprve upraven kontrast a následně obraz vyhlazen. Po naprahování bylo k vyhodnocení použito mnoho operací pro práci s binárním obrazem (eroze, dilatace, morfologická separace částic), mnoho korekcí však bylo nutno v prostředí NIS – ELEMENT 3.10 dodělat manuálně [25]. Přesnost výsledku je do značné míry omezena

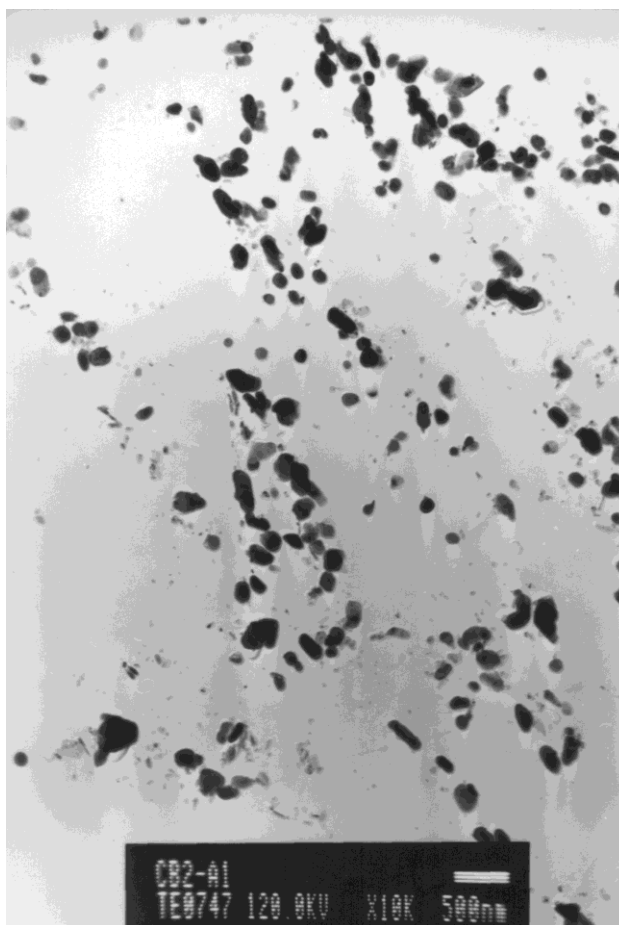
rozlišením fotografie. V případě transmisního elektronového mikroskopu se jeden pixel při rozlišení 10 000x rovnal 4,1nm, v případě řádkovacího elektronového mikroskopu se při rozlišení 2500x rovnal 19,8nm. Z důvodu použitého zvětšení bylo měření omezeno na částice o průměru větší než 40 nm, tzn., naprostá většina jemných precipitátů MX nebyla započítána. Omezení příznaků měření bylo nutné z důvodu zachování relevantnosti dosažených výsledků, neboť většina částic MX byla na snímcích jen velmi těžko rozlišitelná, velmi omezující byla též velikost pixelu.

#### 6.3.1 Transmisní elektronová mikroskopie replik

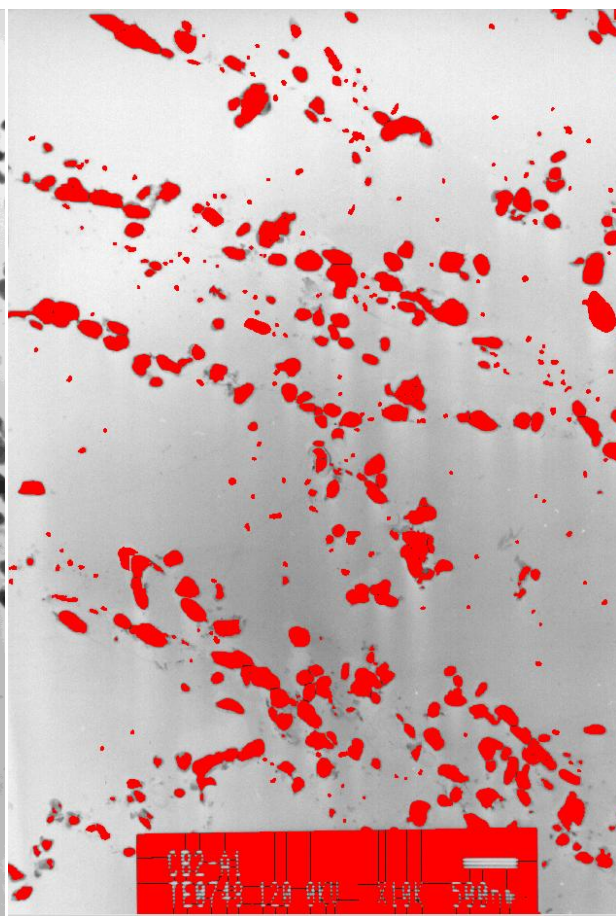
Repliky byly na transmisním elektronovém mikroskopu (TEM) fotografovány, negativy následně vyvolány a fotky pak skenovány s rozlišením 450dpi. Snímky skenované ihned z negativů se neukázaly jako příliš vhodné.

##### Vzorek A1

Vzorek A1 byl hodnocen z 10 snímků při zvětšení 10 000x. Měřená plocha na jednom snímku představovala zhruba 50  $\mu\text{m}$ . Příklady snímků replik pořízených pomocí transmisního elektronového mikroskopu ze vzorku A1 jsou na obrázcích 6-3, 6-4 (obrázek 6-4 je ukázka snímku zpracovaného pomocí obrazové analýzy v programu NIS-ELEMENTS 3.10). Na snímcích vzorku A1 bylo velké množství částic precipitátů. Oproti výchozímu stavu z místa B se zde nachází větší množství malých jemných precipitátů nitridu vanadu.



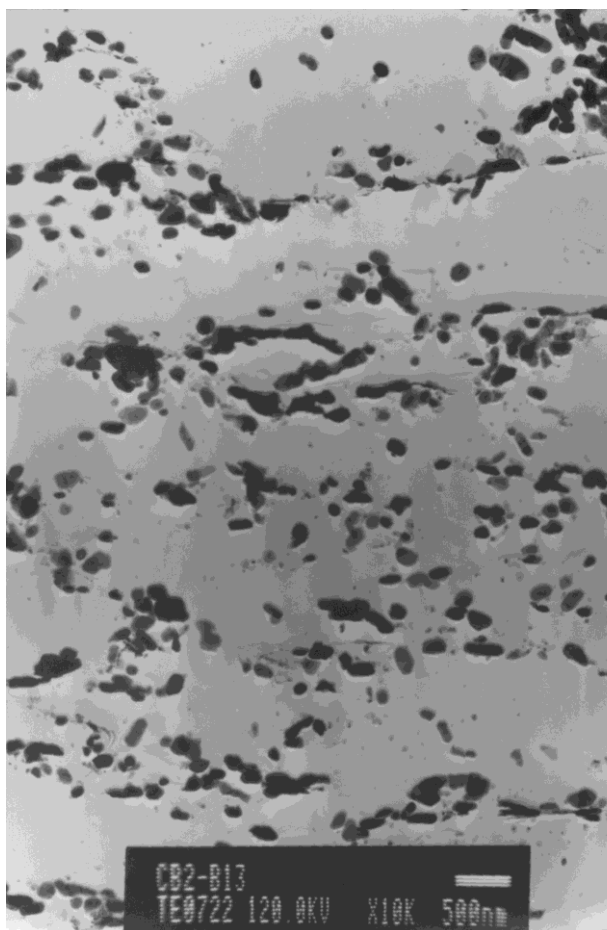
Obrázek 6-3 Vzorek A1, uhlíková extrakční replika, TEM



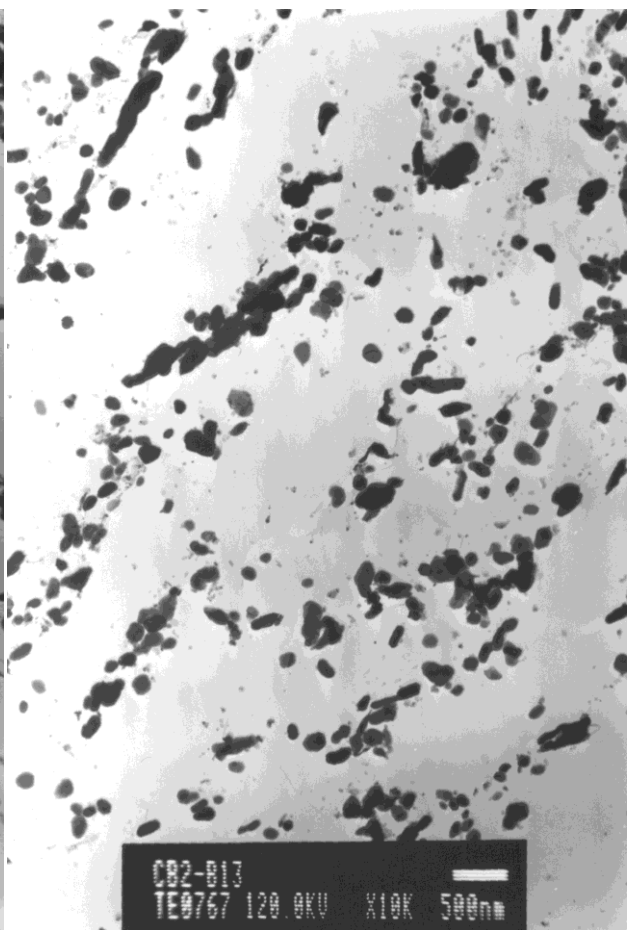
Obrázek 6-4 Vzorek A1, uhlíková extrakční replika, TEM, zpracován v NIS – ELEMENTS 3.10

### Vzorek B13

Vzorek B13 byl hodnocen z 10 snímků při zvětšení 10 000x. Měřená plocha na jednom snímku představovala zhruba  $50 \mu\text{m}^2$ . Příklady snímků pořízených na transmisním elektronovém mikroskopu z uhlíkových extrakčních replik vzorku B13 jsou uvedeny na obrázcích 6-5, 6-6. Na snímcích se nacházejí relativně hrubé částice (o rozměru nad 40 nm) karbidů chromu  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  nebo Lávesovy fáze (viz kapitola 6.4 EDX mikroanalýza), které dle literatury precipitují na hranicích původních austenitických zrn, feritických latěk, popř. subzrn. Velmi jemné částice uvnitř latěk jsou nitridy bóru.



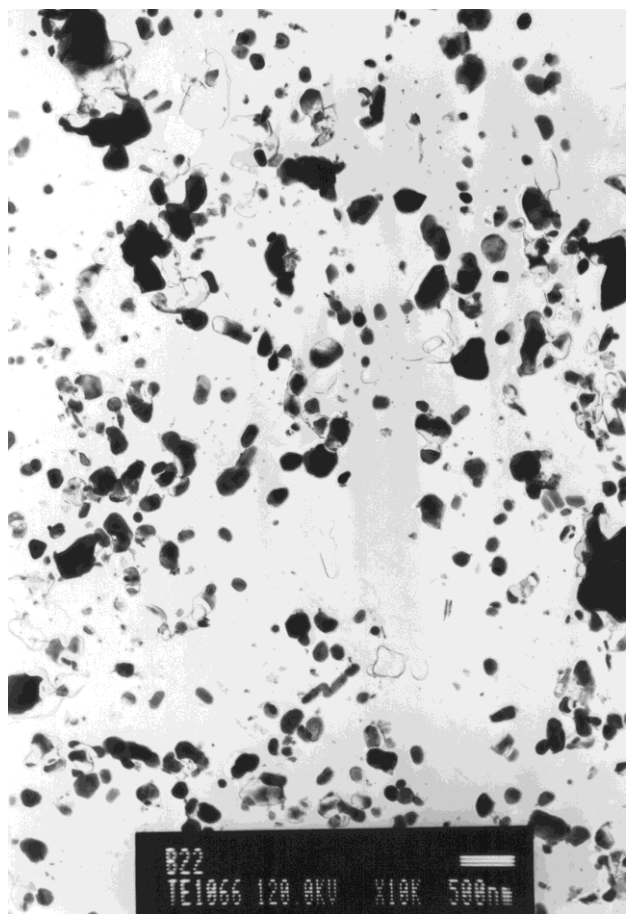
Obrázek 6-5 Vzorek B13, uhlíková extrakční replika, TEM



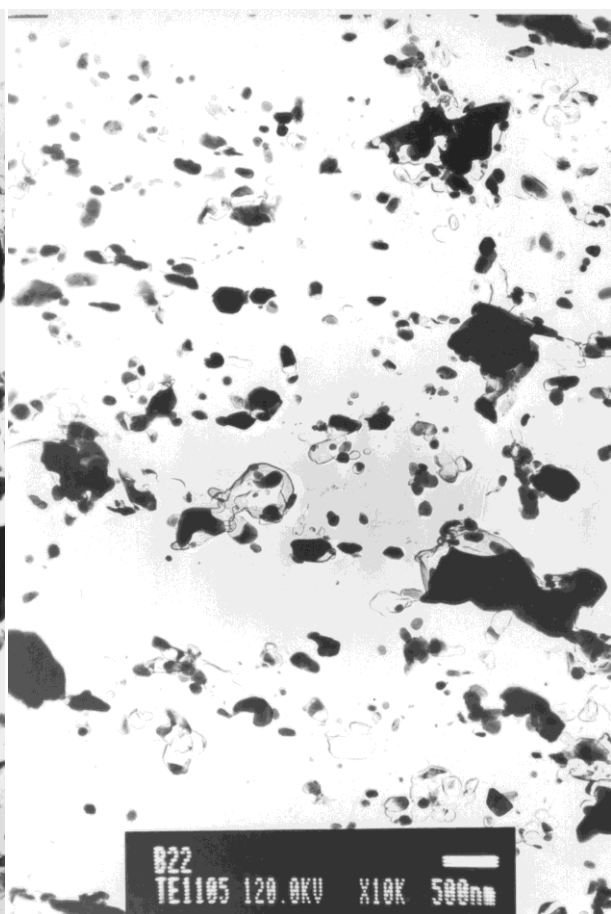
Obrázek 6-6 Vzorek B13, uhlíková extrakční replika, TEM

### Vzorek B22

Vzorek B22 byl hodnocen z 10 snímků při zvětšení 10 000x. Měřená plocha na jednom snímku představovala zhruba  $50 \mu\text{m}^2$ . Příklady snímků pořízených na transmisním elektronovém mikroskopu z uhlíkových extrakčních replik vzorku B13 jsou uvedeny na obrázcích 6-7, 6-8. Na snímcích se oproti výchozímu stavu B13 nacházejí velmi hrubé částice precipitátu. Jedná se velmi pravděpodobně o částice Lávesovy fáze, které dle literatury precipitují a rostou v průběhu creepové expozice nejrychleji.



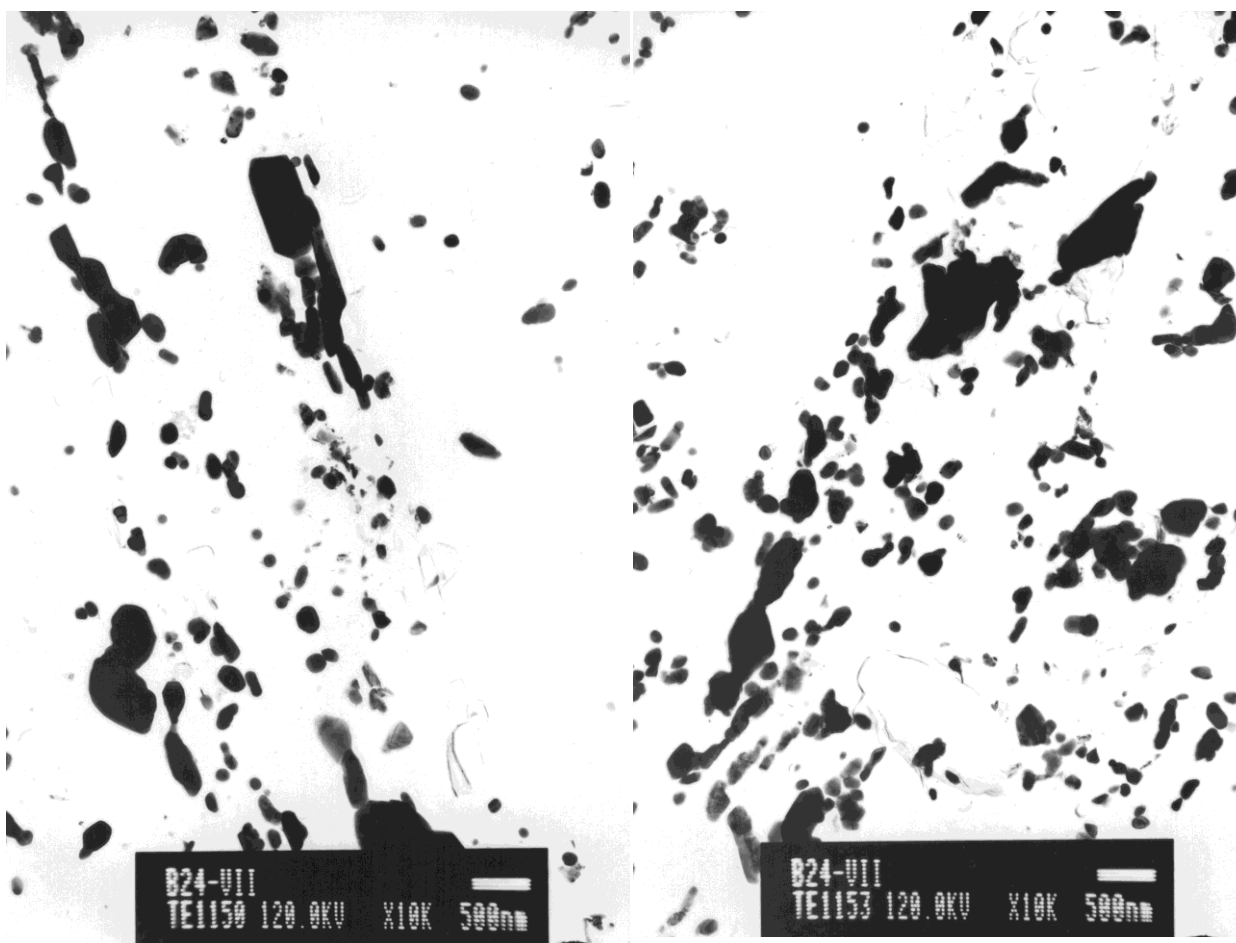
Obrázek 6-7 Vzorek B22, uhlíková extrakční replika, TEM



Obrázek 6-8 Vzorek B22, uhlíková extrakční replika, TEM

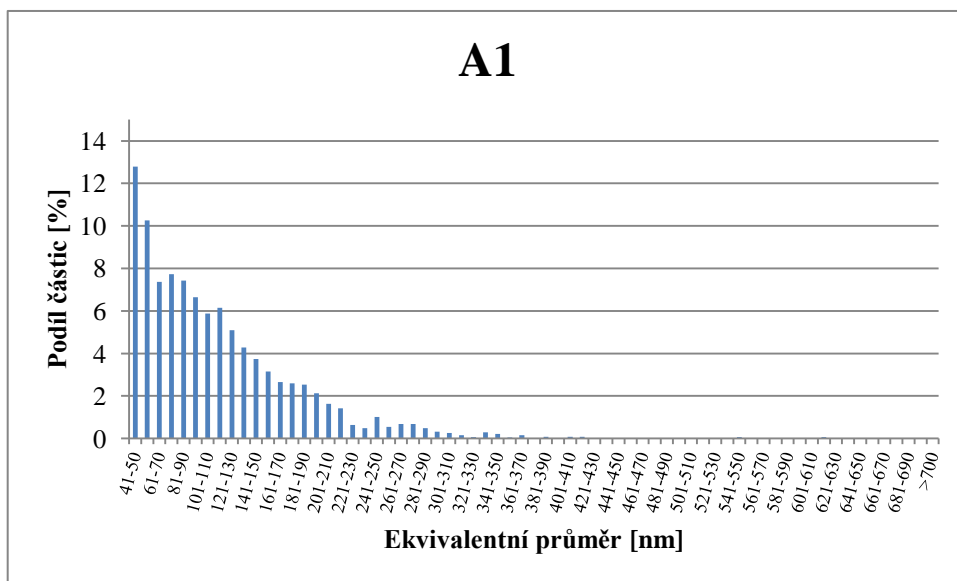
### Vzorek B24

Vzorek B24 byl hodnocen z 10 snímků při zvětšení 10 000x. Měřená plocha na jednom snímku představovala zhruba  $50 \mu\text{m}^2$ . Příklady snímků pořízených na transmisním elektronovém mikroskopu z uhlíkových extrakčních replik vzorku B24 jsou na obrázcích 6-9, 6-10. U vzorku B24 byl oproti výchozímu stavu B13 pozorován značný úbytek částic precipitátu. Oproti výchozímu stavu došlo ke zhrubnutí precipitátu a byly zde přítomny velmi hrubé částice precipitátu, především Lávesovy fáze, z nichž některé narostly téměř k 1000nm.

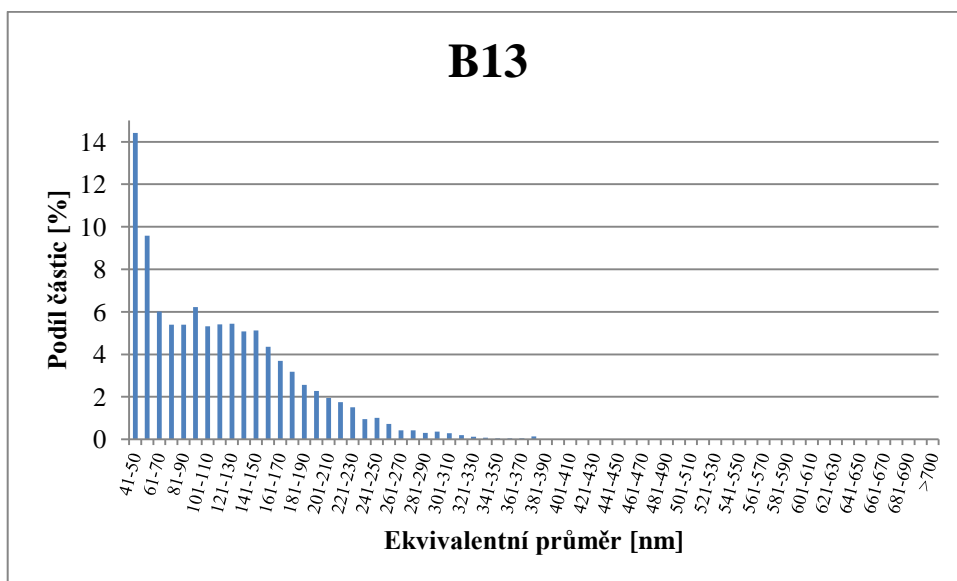


Obrázek 6-9 Vzorek B24, uhlíková extrakční replika, TEM

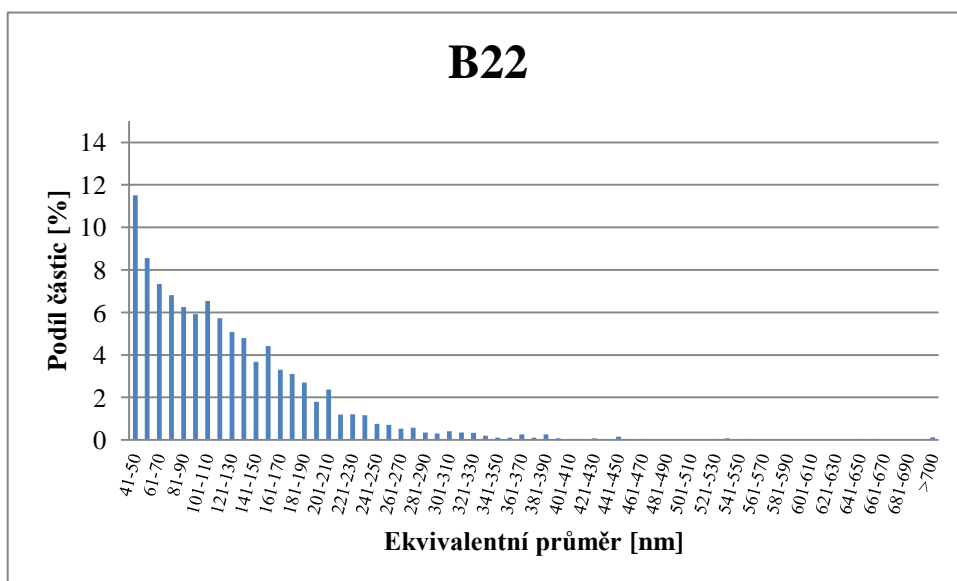
Obrázek 6-10 Vzorek B24, uhlíková extrakční replika, TEM



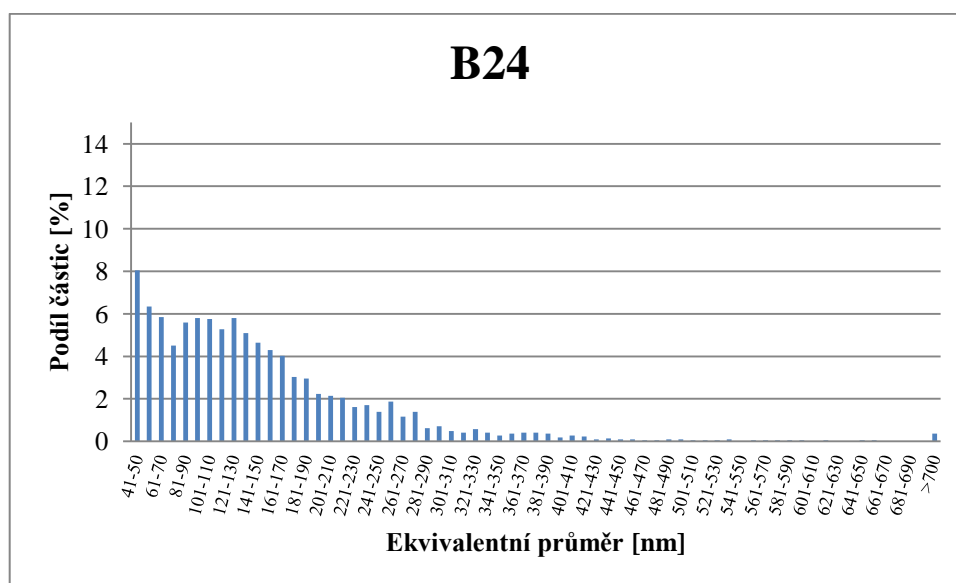
Obrázek 6-11 Histogram podílu částic dle ekvivalentního průměru, vzorek A1



Obrázek 6-12 Histogram podílu částic dle ekvivalentního průměru, vzorek B13



Obrázek 6-13 Histogram podílu částic dle ekvivalentního průměru, vzorek B22



Obrázek 6-14 Histogram podílu částic dle ekvivalentního průměru, vzorek B24

Podíl částic je v histogramech (obrázek 6-11, 6-12, 6-13, 6-14) definován jako podíl počtu částic v daném rozsahu ekvivalentního průměru ku celkovému počtu změřených částic (nad 40nm).

Tabulka 6-3 Výsledky kvantitativního hodnocení vzorků z uhlíkových extrakčních replik, TEM

| Vzorek | Počet snímků | Měřená plocha [ $\mu\text{m}^2$ ] | Plocha částic [ $\mu\text{m}^2$ ] | Počet částic | Ekvivalentní průměr $D_A$ [nm] | Směrodatná odchylka [nm] | Plošný podíl [%] | Měrná hustota [ $\mu\text{m}^{-2}$ ] |
|--------|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------------------|
| A1     | 10           | 504.3                             | 64.1                              | 4736         | 113                            | 66                       | 12.7             | 9,42                                 |
| B13    | 10           | 487.8                             | 57.1                              | 4172         | 116                            | 63                       | 11.7             | 8.56                                 |
| B22    | 10           | 505.1                             | 68.2                              | 3964         | 124                            | 81                       | 13.4             | 7.84                                 |
| B24    | 10           | 516.5                             | 54.1                              | 2239         | 146                            | 97                       | 10.5             | 4.33                                 |

Jak je patrné z tabulky 6-3, v průběhu creepové expozice došlo u částic s rozměry nad 40 nm k poklesu jejich počtu, zároveň však jejich střední velikost s časem narůstá. Plošný podíl částic mezi výchozím stavem B13 vzorkem B22 narostl o 1,7%, mezi vzorky B13 a B24 však naopak došlo k poklesu o více než 1%. Tento pokles bude nejspíše důsledkem rozpouštění menších částic precipitátů do kovové matrice a precipitace Lávesovy fáze.

### 6.3.2 Řádkovací elektronová mikroskopie metalografických výbrusů

Příprava vzorků pro pozorování v ŘEM

Vzorky byly vybroušeny a následně elektrolyticky leštěny při napětí  $U_L$  po dobu  $t_L$  v elektrolytu Lectropol 5. Vzorky byly následně leptány po dobu 10-12s v činidle Villela – Bain (přesné chemické složení elektrolytu a Villela – Bain viz kapitola 6-2). Parametry přípravy naleptaných výbrusů jsou uvedeny v tabulce 6-4.

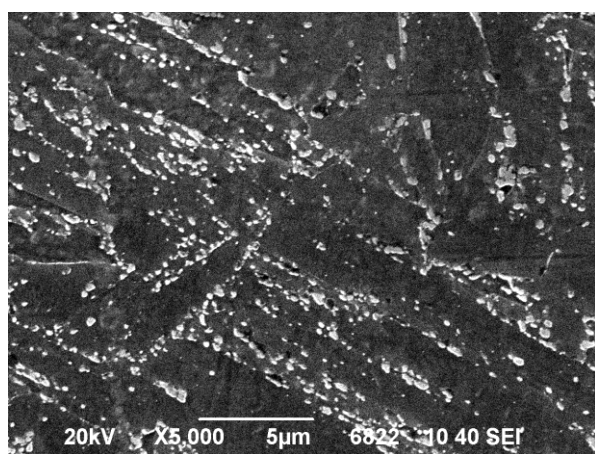
Tabulka 6-4 Parametry přípravy naleptaných výbrusů ze vzorků pro ŘEM

| Vzorek       | A1 | B13 | B22 | B24 |
|--------------|----|-----|-----|-----|
| $U_L$ [V]    | 42 | 42  | 42  | 42  |
| $t_L$ [s]    | 10 | 10  | 20  | 20  |
| Leptáno      |    |     |     |     |
| $t_{vb}$ [s] | 10 | 10  | 12  | 12  |

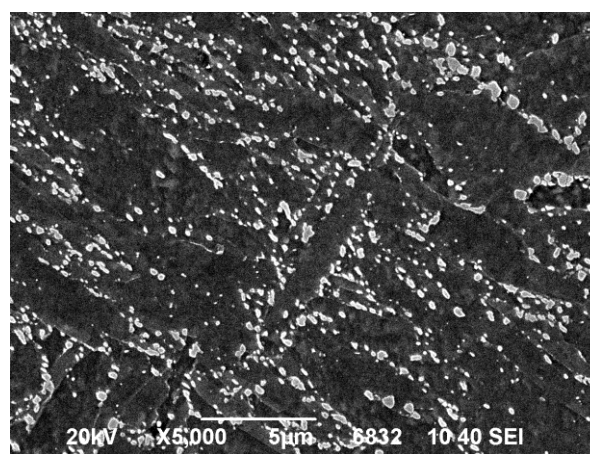
Snímky byly pořízené v elektronické podobě v nejvyšším možném rozlišení 1280x960.

### Vzorek A1

Vzorek A1 byl hodnocen z 5 snímků při zvětšení 5000x metodou sekundárních elektronů (SE). Měřená plocha na jednom snímku představovala zhruba  $440 \mu\text{m}^2$ . Příklady snímků pořízených na řádkovacím elektronovém mikroskopu z naleptaného metalografického výbrusu ze vzorku A1 jsou uvedeny na obrázcích 6-15, 6-16. Na snímcích je patrné velké množství hrubých precipitátů, které dle literatury precipitují na hranicích původních austenitických zrn, feritických latek, popř. subzrn.



Obrázek 6-15 Vzorek A1, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, SE

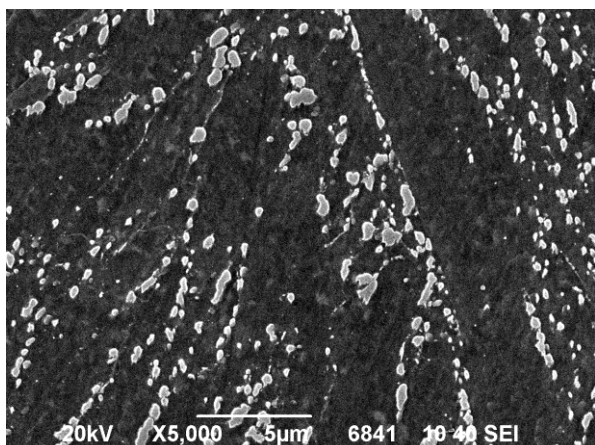


Obrázek 6-16 Vzorek A1, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, SE

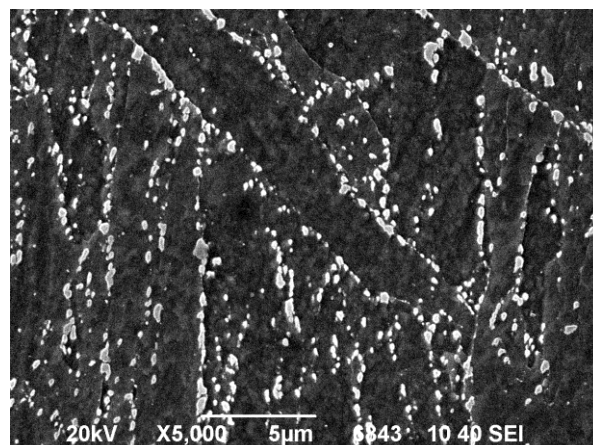
### Vzorek B13

Vzorek B13 byl hodnocen z 5 snímků při zvětšení 5000x metodou SE. Měřená plocha na jednom snímku představovala zhruba  $440 \mu\text{m}^2$ . Příklady snímků pořízených na řádkovacím elektronovém mikroskopu z naleptaného metalografického výbrusu ze vzorku B13 jsou uvedeny na obrázcích 6-17, 6-18. Na snímcích je patrné velké množství hrubých precipitátů, které dle literatury precipitují na hranicích původních austenitických zrn, feritických latek, popř. subzrn. Oproti vzorku A1 je zde patrný značný úbytek částic.





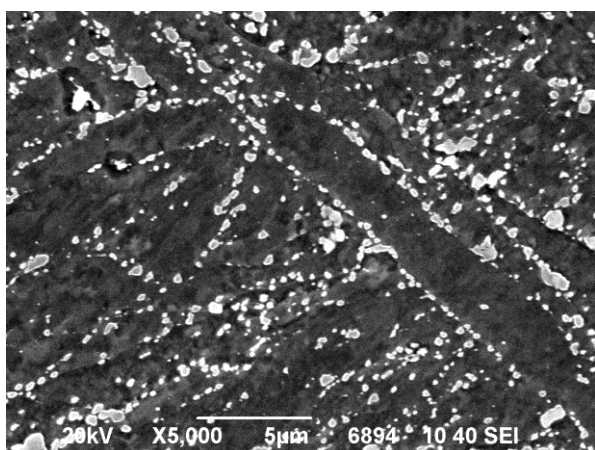
Obrázek 6-17 Vzorek B13, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, SE



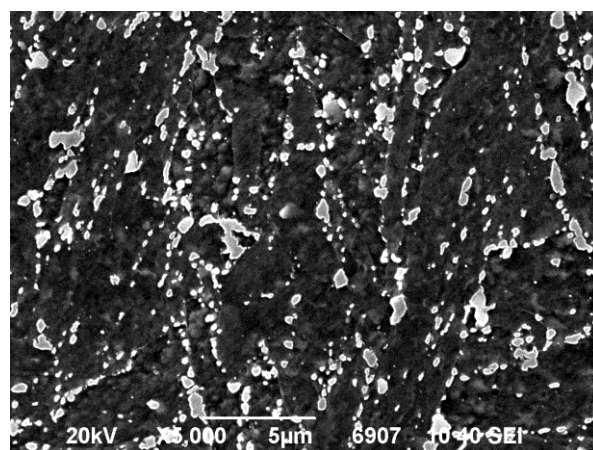
Obrázek 6-18 Vzorek B13, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, SE

### Vzorek B22

Vzorek B22 byl hodnocen z 5 snímků při zvětšení 5000x metodou SE. Měřená plocha na jednom snímku představovala zhruba  $440 \mu\text{m}^2$ . Příklady snímků pořízených na řádkovacím elektronovém mikroskopu z naleptaného metalografického výbrusu ze vzorku B22 jsou uvedeny na obrázcích 6-19, 6-20. Na snímcích se oproti výchozímu stavu B13 nacházejí velmi hrubé částice precipitátu. EDX mikroanalýzou bylo ověřeno, že se jedná o částice Lávesovy fáze, které dle literatury precipitují a rostou v průběhu creepové expozice nejrychleji.



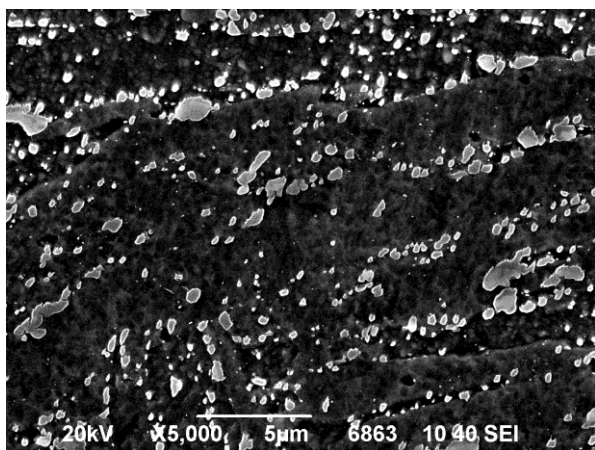
Obrázek 6-19 Vzorek B22, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, SE



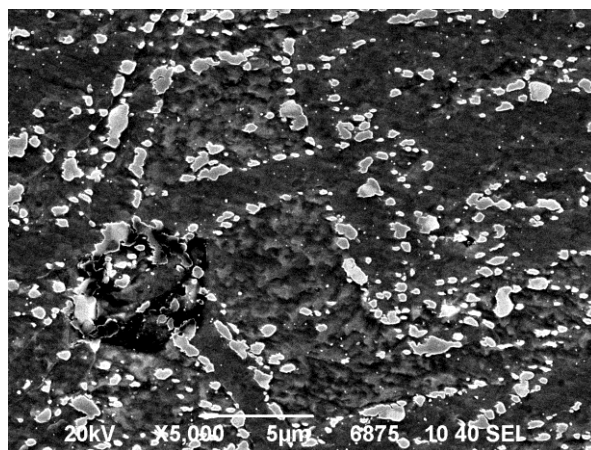
Obrázek 6-20 Vzorek B22, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, SE

### Vzorek B24

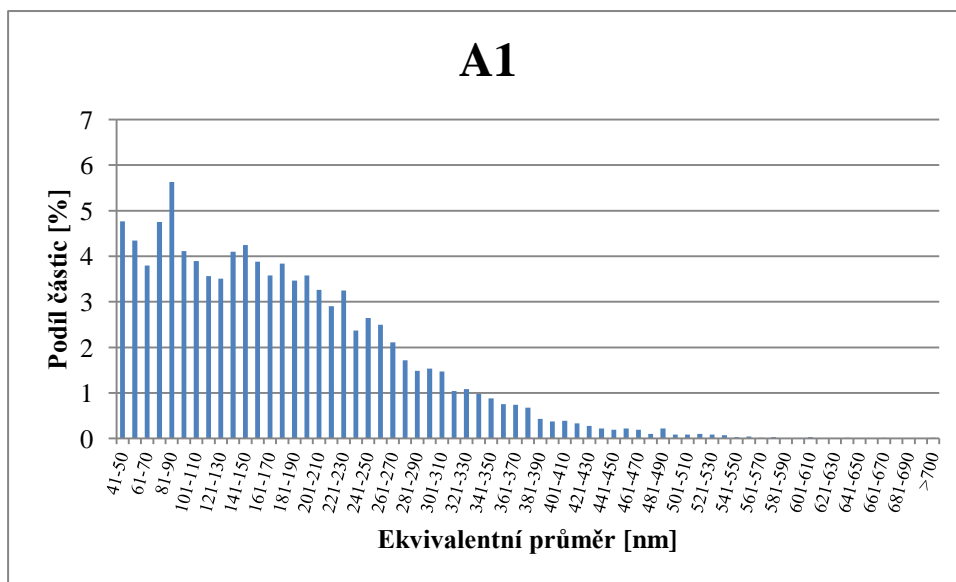
Vzorek B24 byl hodnocen z 5 snímků při zvětšení 5000x metodou SE. Měřená plocha na jednom snímku představovala zhruba  $440 \mu\text{m}^2$ . Příklady snímků pořízených na řádkovacím elektronovém mikroskopu z naleptaného metalografického výbrusu ze vzorku B24 jsou uvedeny na obrázcích 6-21, 6-22. Na snímcích se stejně jako u vzorku B22 nacházejí velmi hrubé částice precipitátu. EDX mikroanalýzou bylo ověřeno, že se stejně jako u vzorku B22 jedná o částice Lávesovy fáze.



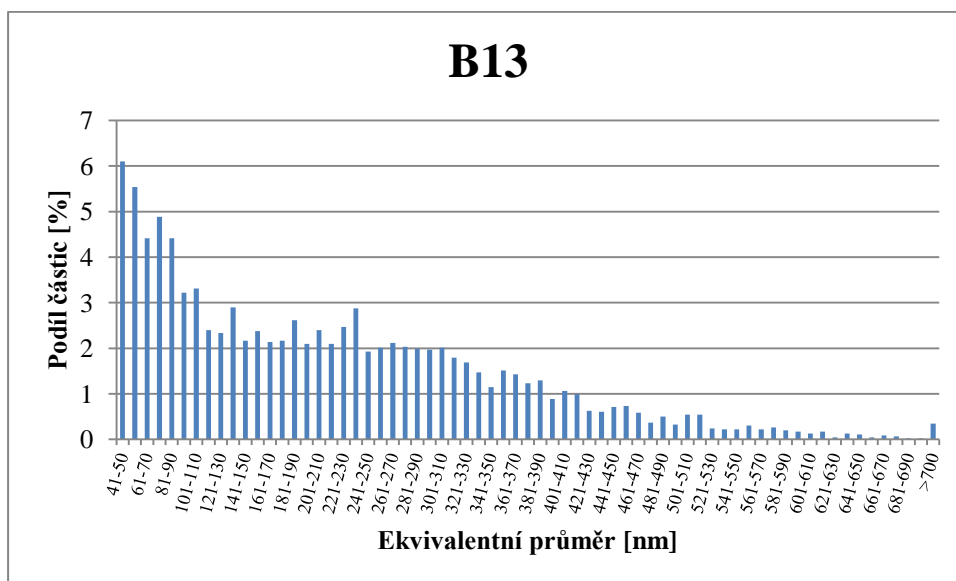
Obrázek 6-21 Vzorek B24, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, SE



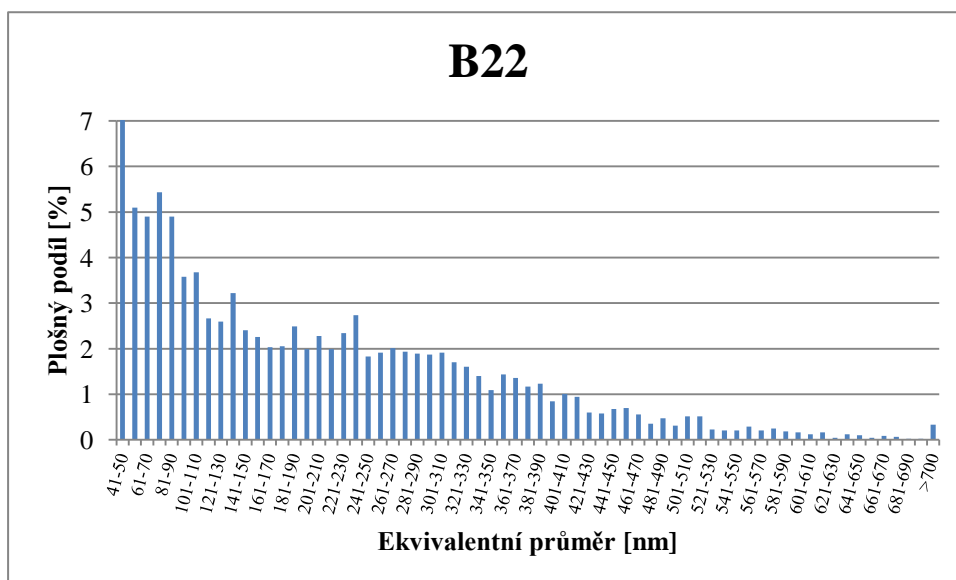
Obrázek 6-22 Vzorek B24, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, SE



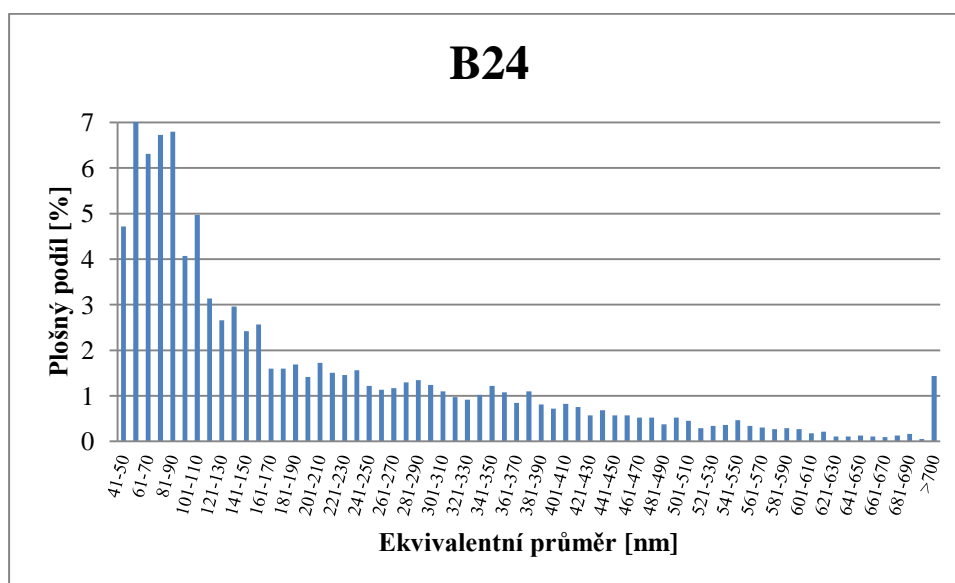
Obrázek 6-23 Histogram podílu částic dle ekvivalentního průměru, vzorek A1



Obrázek 6-24 Histogram podílu částic dle ekvivalentního průměru, vzorek B13



Obrázek 6-25 Histogram podílu částic dle ekvivalentního průměru, vzorek B22



Obrázek 6-26 Histogram podílu částic dle ekvivalentního průměru, vzorek B24

Podíl částic je v histogramech (obrázek 6-23, 6-24, 6-25, 6-26) definován jako podíl počtu částic v daném rozsahu ekvivalentního průměru k celkovému počtu změřených částic (nad 40nm).

Tabulka 6-5 Výsledky kvantitativního hodnocení částic precipitátů z metalografických výbrusů vzorků, ŘEM, SE

| Vzorek | Počet snímků | Měřená plocha [ $\mu\text{m}^2$ ] | Plocha částic [ $\mu\text{m}^2$ ] | Počet částic | Ekvivalentní průměr $D_A$ [nm] | Směrodatná odchylka [nm] | Plošný podíl [%] | Měrná hustota [ $\mu\text{m}^{-2}$ ] |
|--------|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------------------|
| A1     | 5            | 2158.8                            | 217.7                             | 6927         | 174                            | 97                       | 10.1             | 3.2                                  |
| B13    | 5            | 2171.7                            | 234.2                             | 4624         | 211                            | 140                      | 10.8             | 2.13                                 |
| B22    | 5            | 2161.1                            | 212.4                             | 4569         | 202                            | 114                      | 10,7             | 2.12                                 |
| B24    | 5            | 2162.1                            | 285.5                             | 5575         | 194                            | 165                      | 13,2             | 2,57                                 |

Jak je patrné z tabulky 6-5, výsledky jsou u jednotlivých vzorků velmi rozdílné. U vzorku A1 byla vyhodnocena nejvyšší hustota částic. U řady vzorků B došlo mezi výchozím stavem B13 a stavem po dlouhodobé creepové k nárůstu plošného podílu o 1,5% a zároveň k nárůstu měrné hustotě částic cca 25%. Vysoké hodnoty ekvivalentního průměru souvisí s nízkým rozlišením snímků a s nemožností započítat většinu částic precipitátů s ekvivalentním průměrem 40-100nm.

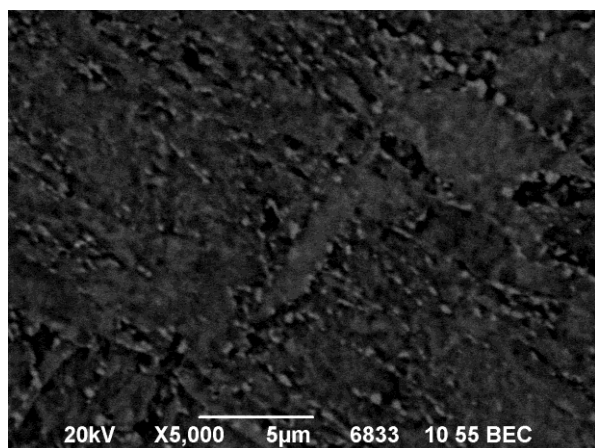
### 6.3.3 Řádkovací elektronová mikroskopie – podíl Lávesovy fáze

V řádkovacím mikroskopu byl dále pozorován výskyt částic Lávesovy fáze. Předmětná fáze rozpouští poměrně velké množství látek s vysokým atomovým číslem (v oceli CB2 se jedná v naprosté většině o molybden), což má za následek výrazně vyšší intenzitu obrazu v porovnání s kovovou maticí a karbidy obsahující chrom a zvýraznění těchto precipitátů při použití tzv. zpětně odražených elektronů (BSE – Back-Scattered Electrons).

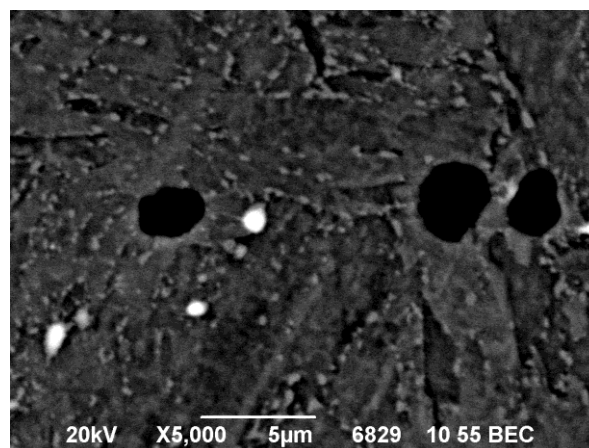
Snímky byly pořízené v elektronické podobě v nejvyšším možném rozlišení 1280x960.

### Vzorek A1

Vzorek A1 byl hodnocen z 5 snímků při zvětšení 5000x metodou zpětně odražených elektronů (BSE). Měřená plocha na jednom snímku představovala zhruba  $440 \mu\text{m}^2$ . Příklady snímků pořízených na řádkovacím elektronovém mikroskopu z naleptaného metalografického výbrusu vzorku A1 jsou uvedeny na obrázcích 6-27, 6-28. Na vzorku byla místa výskytu Lávesovy fáze velmi ojedinělá. Větší koncentrace byla nalezena pouze v několika málo lokalitách.



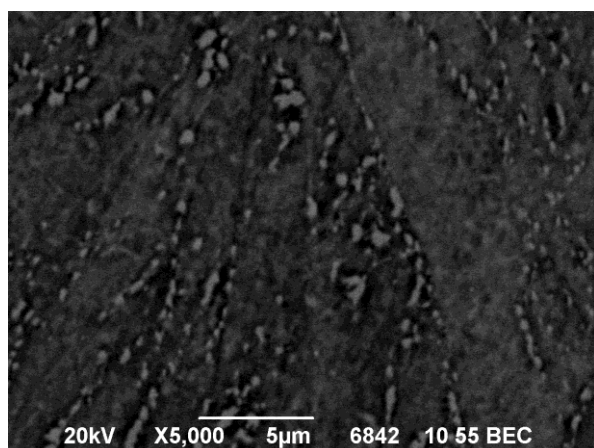
Obrázek 6-27 Vzorek A1, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, BSE



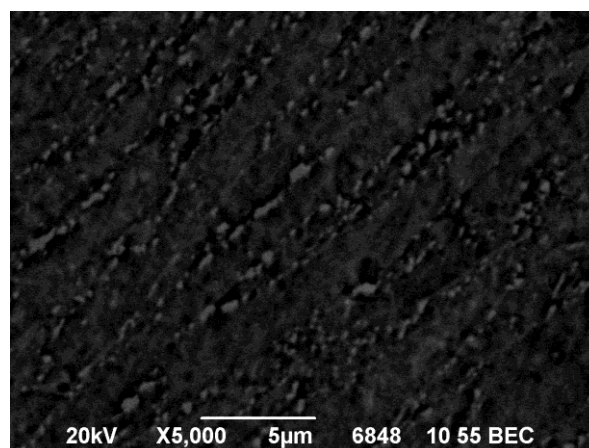
Obrázek 6-28 Vzorek A1, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, BSE

### Vzorek B13

Vzorek B13 byl hodnocen z 5 snímků při zvětšení 5000x metodou BSE. Měřená plocha na jednom snímku představovala zhruba  $440 \mu\text{m}^2$ . Příklady snímků pořízených na řádkovacím elektronovém mikroskopu z naleptaného metalografického výbrusu vzorku B13 jsou uvedeny na obrázcích 6-29, 6-30. Lávesova fáze nebyla ve vzorku B13 nalezena.



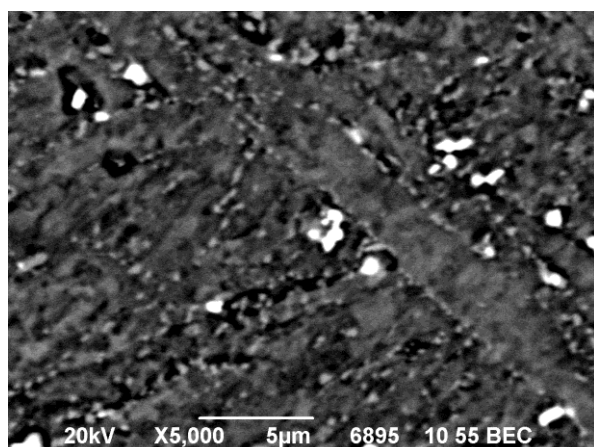
Obrázek 6-29 Vzorek B13, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, BSE



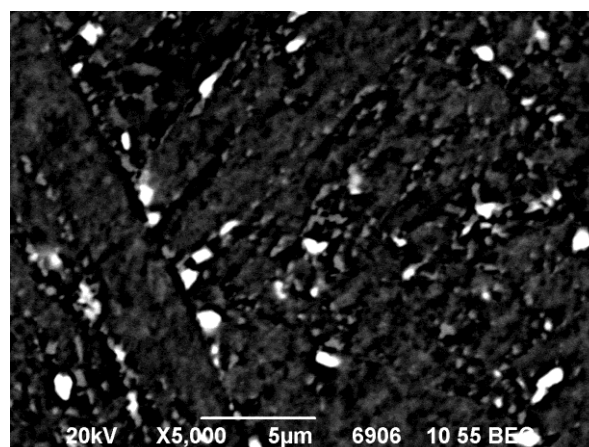
Obrázek 6-30 Vzorek B13, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, BSE

### Vzorek B22

Vzorek B22 byl hodnocen z 5 snímků při zvětšení 5000x metodou BSE. Měřená plocha na jednom snímku představovala zhruba  $440 \mu\text{m}^2$ . Příklady snímků pořízených na řádkovacím elektronovém mikroskopu z naleptaného metalografického výbrusu vzorku B22 jsou uvedeny na obrázcích 6-31, 6-32. Jak je ze snímků patrné, částice Lávesovy fáze jsou v kovové matici přítomny i po creepové expozice trvající mírně přes 13 tisíc hodin. Precipitují převážně po hranicích původních austenitických zrn a původních martenzitických latěk.



Obrázek 6-31 Vzorek B22, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, BSE

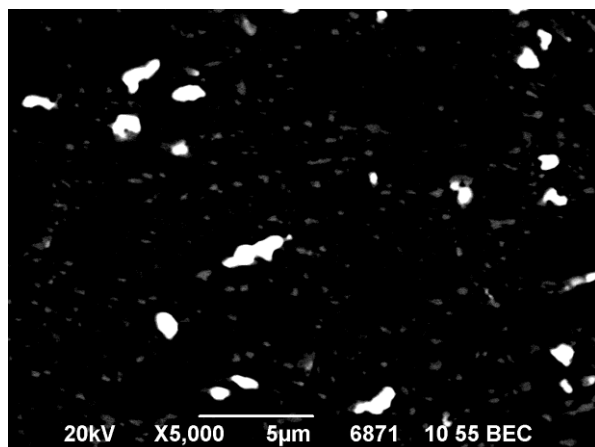


Obrázek 6-32 Vzorek B22, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, BSE

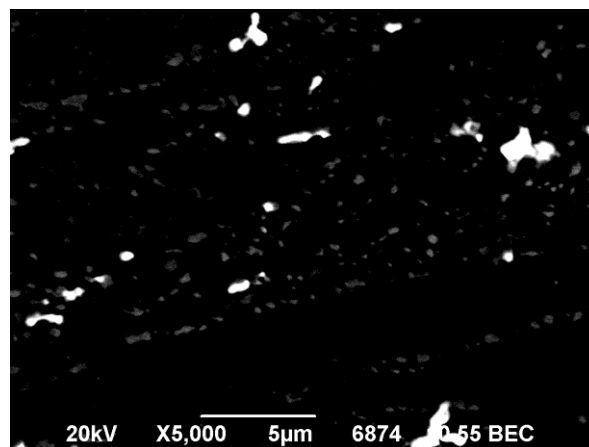
### Vzorek B24

Vzorek B24 byl hodnocen z 5 snímků při zvětšení 5000x metodou BSE. Měřená plocha na jednom snímku představovala zhruba  $440 \mu\text{m}^2$ . Příklady snímků pořízených na řádkovacím elektronovém mikroskopu z naleptaného metalografického výbrusu vzorku B24 jsou uvedeny na obrázcích 6-33, 6-34. Lávesova fáze se zde z důvodu dlouhodobé creepové

expozice vyskytuje ve velmi hojném množství na všech místech zkoumaných replik. Oproti vzorku B22 je patrné mírné zhrubnutí Lávesovy fáze.



Obrázek 6-33 Vzorek B24, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, BSE



Obrázek 6-34 Vzorek B24, naleptaný metalografický výbrus, ŘEM, BSE

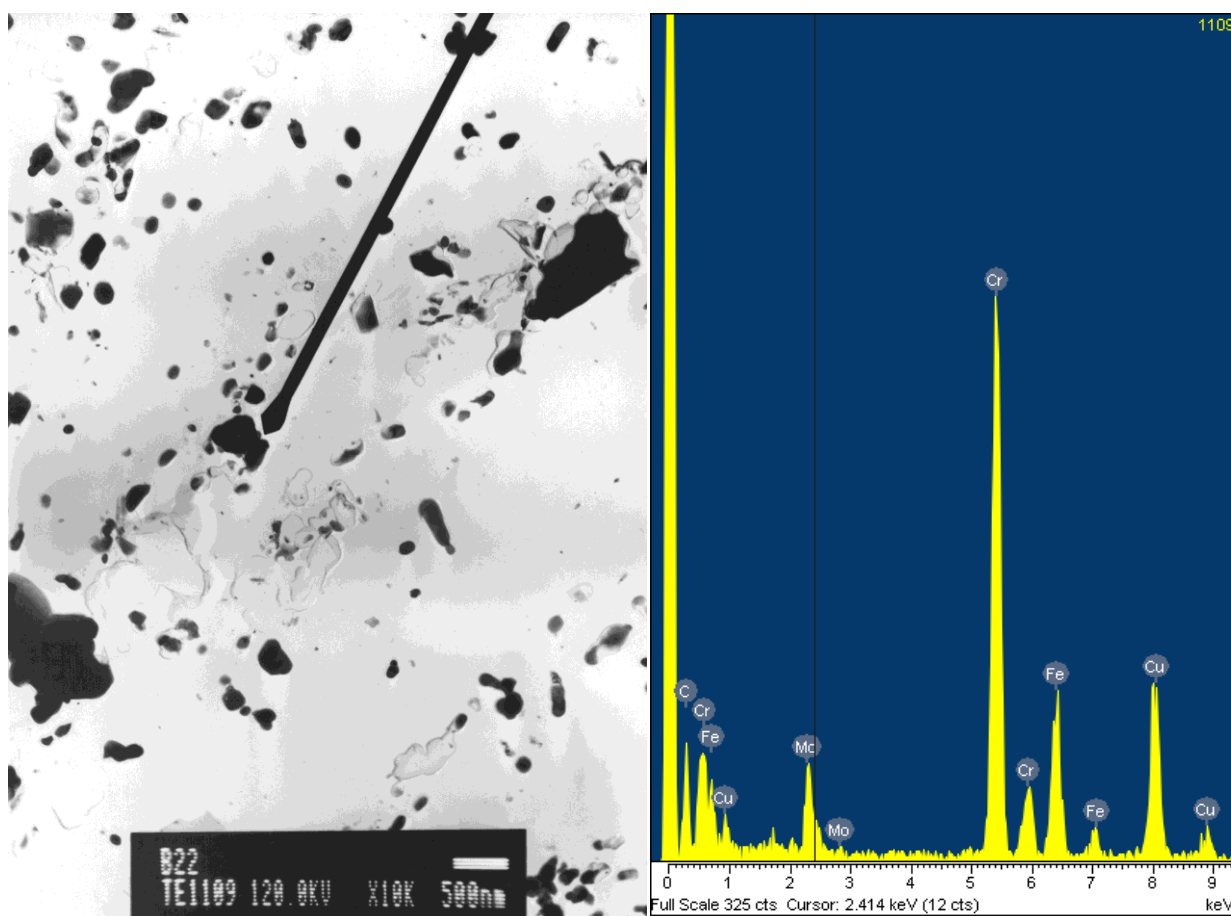
Tabulka 6-6 Výsledky kvantitativního hodnocení Lávesovy fáze metalografických výbrusů vzorků, ŘEM, BSE

| Vzorek | Počet snímků | Měřená plocha [ $\mu\text{m}^2$ ] | Plocha částic [ $\mu\text{m}^2$ ] | Počet částic | Ekvivalentní průměr $D_A$ [nm] | Směrodatná odchylka [nm] | Plošný podíl [%] | Měrná hustota [ $\mu\text{m}^{-2}$ ] |
|--------|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------------------|
| A1     | 5            | 2164.6                            | 2.15                              | 4            | 816                            | 142                      | 0.1              | -0                                   |
| B13    | 5            | 2164.6                            | -                                 | -            | -                              | -                        | -                | -                                    |
| B22    | 5            | 2163.8                            | 33.1                              | 141          | 509                            | 197                      | 1.52             | $47 \cdot 10^{-3}$                   |
| B24    | 5            | 2162.2                            | 35.3                              | 102          | 599                            | 284                      | 1.63             | $39 \cdot 10^{-3}$                   |

Snímky pořízené metodou BSE potvrdily domněnku, že částice Lávesovy fáze hojně precipitují až v průběhu creepové expozice (viz tabulka 6-6). Rychlost precipitace těchto částic je zpočátku zkoušky značná a částice dané fáze rychle rostou. Kinetika precipitace předmětné fáze je patrně urychlená poměrně velkým množstvím molybdenu, v studované oceli dosahujícím téměř 1.5 hm. %. Precipitace Lávesovy fáze v průběhu tepelného zpracování se ukázala závislá na tloušťce stěny odlitku. U vzorku A, kde byla tato tloušťka vyšší, došlo k precipitaci fáze již v jeho průběhu, na rozdíl od vzorku B, kde částice dané fáze přítomny nebyly.

## 6.4 EDX mikroanalýza částic na replikách

Za pomoci připojení EDX mikroanalyzátoru bylo dále zkoumáno chemické složení minoritních fází. EDX mikroanalýza byla ovlivněna podkladem repliky, jenž tvořil malý kruhový měděný štítek, a také replikou samotnou, neboť byla použita technika uhlíkových extrakčních replik.

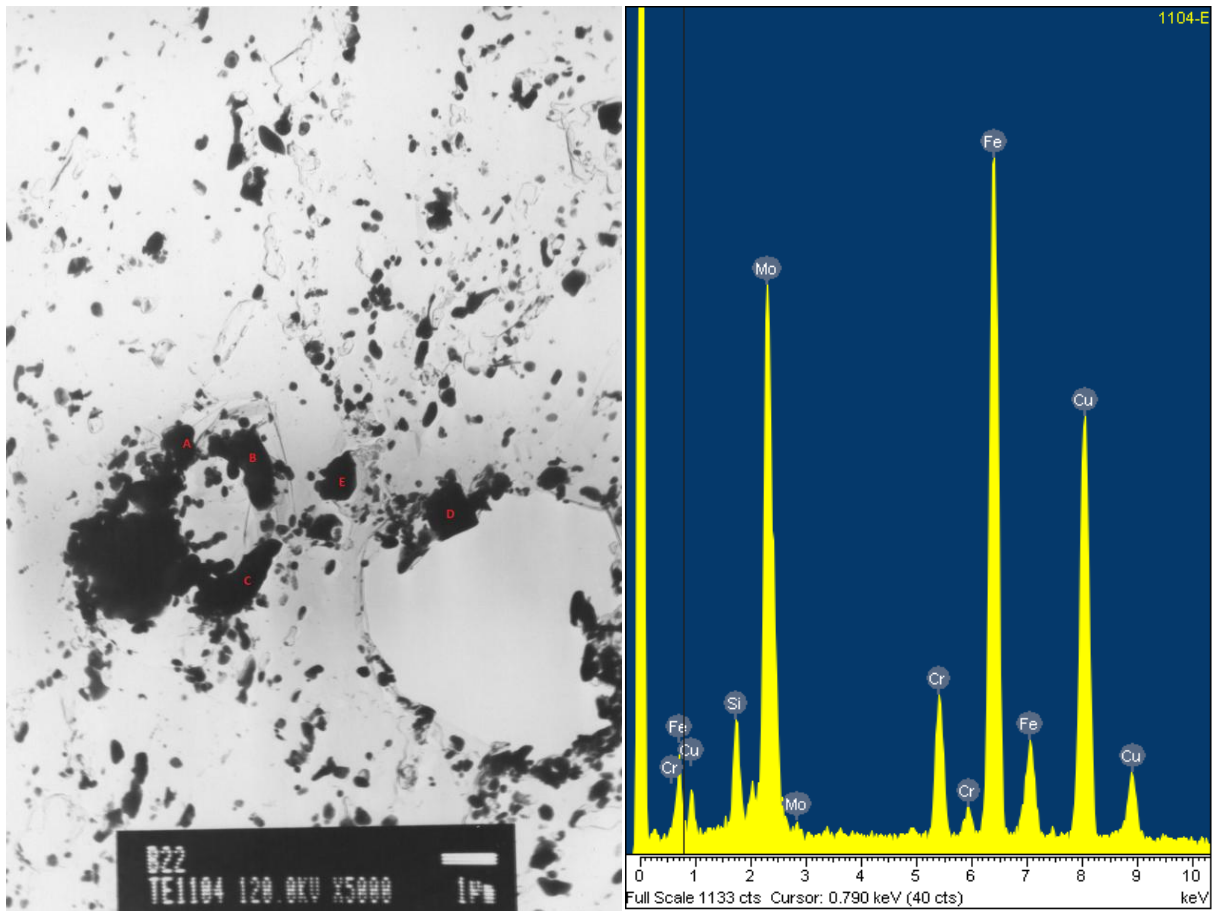


Obrázek 6-35 Vzorek B22, uhlíková extrakční replika, TEM

Obrázek 6-36 EDX mikroanalýza  $M_{23}C_6$

Na snímku 1109 ukazovátkem označené částice (obrázek 6-35) bylo pomocí EDX mikroanalýzy zjištěno, že se jedná o fázi typu  $M_{23}C_6$  (obrázek 6-36). Tyto částice precipitující převážně po hranicích původních austenitických zrn a martenzitických látek mají zásadní vliv na precipitační zpevnění v průběhu creepové expozice, tzv. „karbidy stabilizované substrukturní zpevnění.“ Částice typu  $M_{23}C_6$  v sobě rozpouštějí velké množství chromu a uhlíku, obsahují však také významná množství železa a v případě oceli CB2 také molybdenu. V případě (9-12)% Cr ocelí s obsahem bóru, mezi něž se CB2 řadí, mohou karbidy  $M_{23}C_6$  obsahovat také stopové množství bóru. V průběhu creepové expozice dochází k postupnému obohacování dané fáze chromem, čímž dochází k jeho úbytku v kovové matici, což má za následek značné snížení odolnosti proti oxidaci.

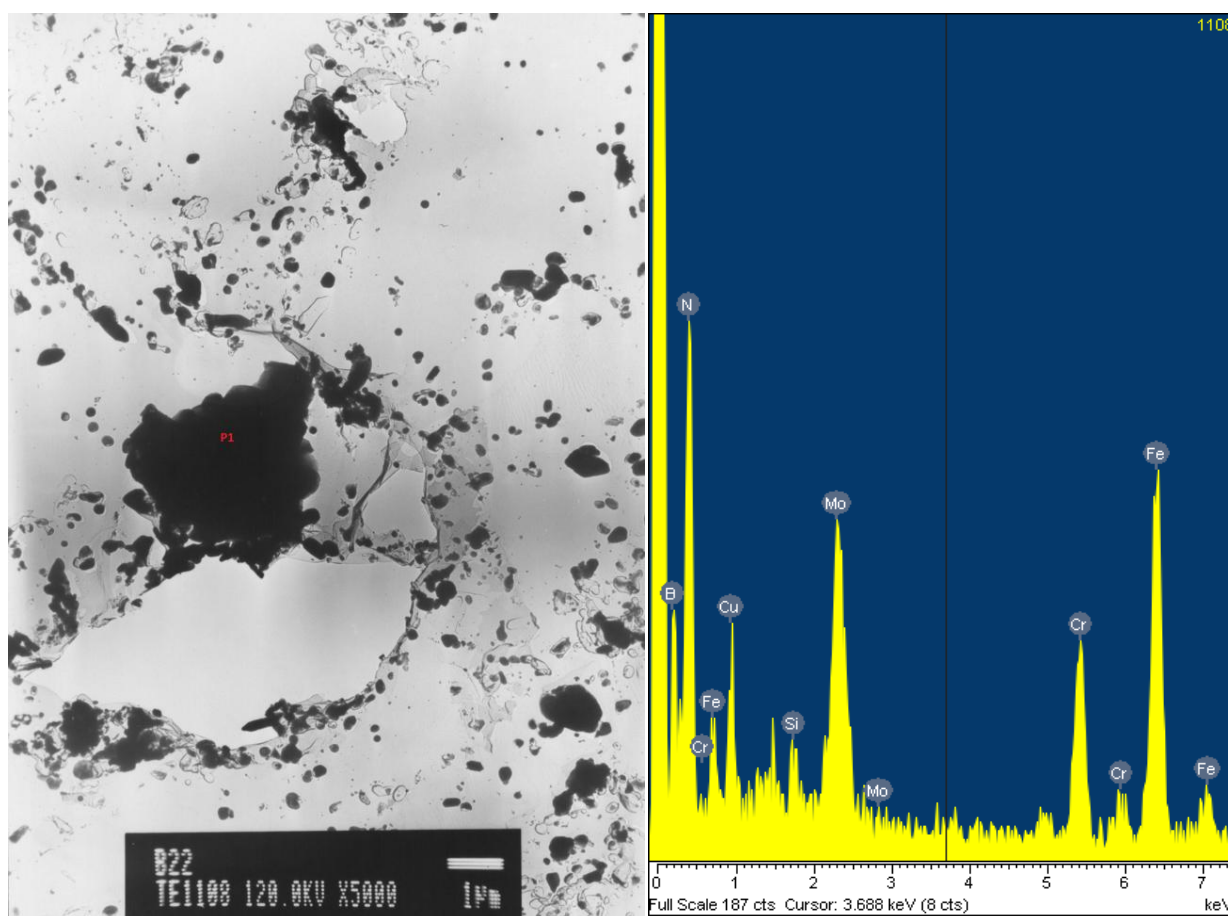




Obrázek 6-37 Vzorek B22, uhlíková extrakční replika, TEM

Obrázek 6-38 EDX mikroanalýza Lávesovy fáze

Na snímku číslo 1104 vzorku B22 byly analyzovány částice na pozicích A-E (obrázek 6-37) vyskytující se v okolí částice nitridu bóru. Jak ukazuje EDX mikroanalýza částice E (obrázek 6-38), jedná se o Lávesovu fázi typu  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ . Lávesovy fáze přítomné v oceli CB2 obsahují molybden, popř. v malém množství wolfram. Odčerpáváním tohoto pro zpevnění tuhého roztoku velmi důležitého prvku dochází k degradaci žárovevných vlastností oceli. Částice Lávesovy fáze jsou ve srovnání s částicemi  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  rozměrnější.

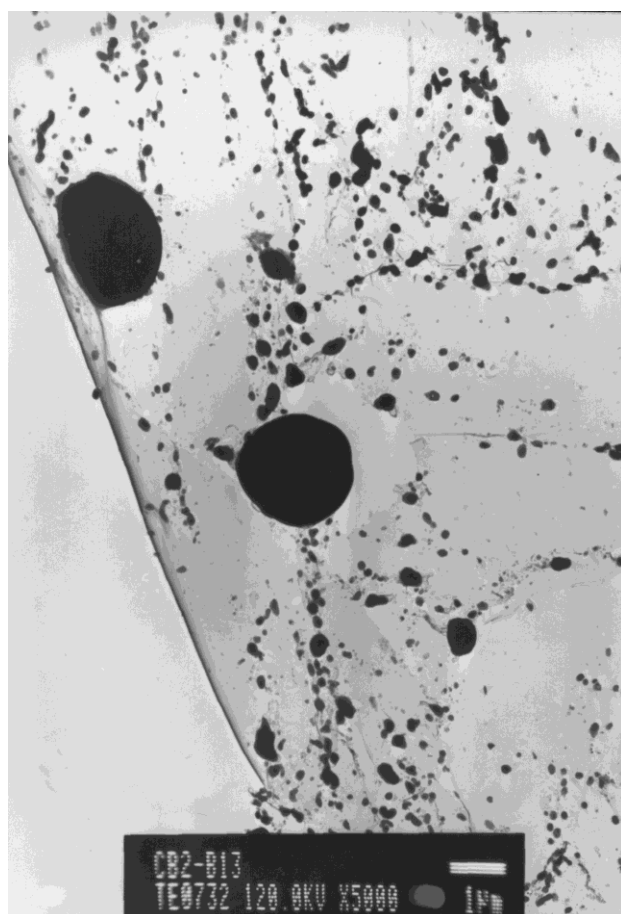


Obrázek 6-39 Vzorek B22, uhlíková extrakční replika, TEM

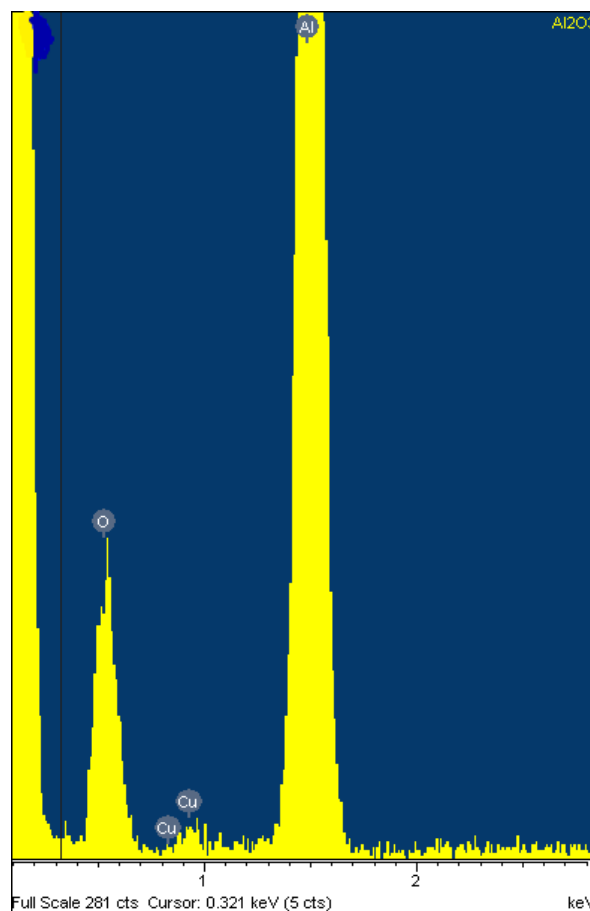
Obrázek 6-40 EDX mikroanalýza nitridu bóru obklopeného částicemi  $M_{23}C_6$  a 18vesovo fází

Na snímku 1108 (obrázek 6-39) byla pomocí EDX mikroanalýzy zkoumána částice P1. Bylo zjištěno, že se jedná o tzv. primární částici, která vznikla v kovové matici ještě před creepovou expozicí, konkrétně o nitrid bóru /obrázek 6-40). Ze snímku je zřejmé, že částice nitridu bóru dosahují oproti precipitátům  $M_{23}C_6$  či Lávesovy fáze velkých rozměrů (řádově i několik mikronů) a mají charakteristický nepravidelný tvar. Při extrakci takto velké částice často dochází k porušení uhlíkové repliky. Analýza je ovlivněna tím, že v okolí částic nitridů bóru dochází k precipitaci ostatních fází.

Výskyt jiných precipitátů jako např.  $M_2X$ ,  $M_6X$  se nepodařilo prokázat, patrně se v oceli nevyskytují. Částice  $MX$  se ukázaly jako příliš malé, svazek elektronů byl na kvalitní EDX mikroanalýzu příliš tlustý, což znemožňovalo zacílit jej na tyto jemné precipitáty. Signál byl příliš slabý a píky nerozeznatelné.



Obrázek 6-41 Vzorek B22, uhlíková extrakční replika, TEM



Obrázek 6-42 EDX mikroanalýza  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Na snímku číslo 732 vzorku B13 (obrázek 6-41) byly nalezeny na kraji jedné z replik dvě částice značně kruhovitěho tvaru. EDX mikroanalýzou bylo potvrzeno, že se jedná o částice oxidu hliníku, pravděpodobně  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (obrázek 6-42). Při výrobě odlitků z oceli CB2 je nutné uspořádat proces výroby tak, aby došlo k minimalizaci výskytu hliníku v oceli. Zvláště v kombinaci s dusíkem má jeho výskyt velmi negativní vliv na požadované vlastnosti.

## 7 Diskuse výsledků

Pro pozorování precipitátů v transmisním elektronovém mikroskopu byla zvolena metoda extrakčních uhlíkových replik. Již samotná příprava replik se ukázala jako velmi komplikovaná, neboť zde bylo mnoho vstupujících faktorů. V důsledku mikrostrukturních změn, které proběhly v průběhu creepové expozice, nebylo možné použít stejné parametry na všechny vzorky. Repliky A12 se bohužel v průběhu vyhodnocování ukázaly jako nevyhovující a nezbyl již čas na jejich opětovnou přípravu a vyhodnocení. Řada A měla být ještě doplněna vzorkem vystaveným creepové expozici přes 70 000 hodin, zkouška však byla ukončena oproti původnímu očekávání těsně před uzavřením práce. V důsledku těchto komplikací byla práce zaměřena na vzorky z místa B, kde byla k dispozici celá.

Příprava uhlíkových extrakčních replik je zatížena hned několika chybami. Extrakce částic precipitátu není nikdy 100% a navíc tloušťka rozpuštěné kovové matrice, ze které jsou částice do repliky extrahovány, se nedá dostatečně přesně změřit. Z tohoto důvodu nebylo možné určit objemový podíl částic, ale pouze podíl plošný. Kvantitativní hodnocení probíhalo za předpokladů, že distribuce částic precipitátu v ploše odpovídá rozložení částic v objemu.

Vyhodnocování v programu NIS – ELEMENTS bylo omezeno hned několika faktory – a to rozlišením snímku, kontrastem snímku a rozlišitelnost hranic jednotlivých precipitátů. Uhlíkové extrakční repliky byly mnohem více kontrastní, rozlišení snímku bylo vyšší a byly zde zřetelně rozeznatelné jednotlivé částice. U naleptaného metalografického výbrusu byly jen velmi těžko rozlišitelné okraje jednotlivých částic, rozlišení snímku bylo i přes nastavené maximální rozlišení řádově nižší a snímky málo kontrastní.

Kvantitativním vyhodnocováním uhlíkových extrakčních replik u vzorků po creepové expozici za pomoci transmisního elektronového mikroskopu byl pozorován značný úbytek částic precipitátu větších než 40nm, jež byl patrně způsoben rozpouštěním menších částic precipitátu na úkor větších a zpomalenou nukleací precipitátů nových. U vzorku B24, jež byl při teplotě 650°C po dobu téměř 70 000 hodin vystaven napětí 60MPa je tento úbytek téměř 50%. Byl zaznamenán pozvolný růst precipitátu mezi výchozím stavem B13 a vzorkem B22, jež byl podroben creepové expozici lehce přes 13 000 hodin. U vzorku B24 bylo již zaznamenáno značné zhrubnutí částic precipitátu, ekvivalentní průměr  $D_A$  stoupl z původních 116 nm na 146nm.

Dále byly vzorky vyhodnoceny na řádkovacím elektronovém mikroskopu. Tato metoda se však ukázala být velmi nepřesná. Původně měly být v ŘEM tytéž repliky, které byly předtím pozorovány v TEM. Repliky se však pro ŘEM ukázaly jako málo kontrastní. Za účelem zvýšení kontrastu byly repliky umístěny na různé podklady (hliníkový váleček, destičky ze spektrálního uhlíku a také za pomoci držáku uchycena do volného prostoru). Vždy se však projevoval nežádoucí vliv nerovnoměrné intenzity podkladu, který ztěžoval prahování obrazu částic pro kvantitativní vyhodnocení. Proto bylo zvoleno pozorování mírně naleptaných metalografických výbrusů. Při vyhodnocení snímků v ŘEM se však projevil problém s nedostatečným rozlišením, přestože bylo na ŘEM použito nejvyšší možné rozlišení. I přes velké úsilí nebylo proto možné tento nedostatek odstranit manuálně a bylo tedy nutno použít snímky s menším zvětšením. Tím však velikost jednoho pixelu narostla na téměř 20nm a metoda se stala velice nepřesnou. Pro další vyhodnocování a postihnutí růstu precipitátů u oceli CB2 se tato metoda ukázala jako velmi nevhodná a její další použití se pro tyto účely nedoporučuje.

Výsledky creepových zkoušek z jiných pracovišť po celém světě bohužel nebyly v době psaní této práce publikovány a tudíž nebylo možné tyto výsledky s ničím porovnat.

Naleptané metalografické výbrusy byly v řádkovacím elektronovém mikroskopu zobrazeny metodou odražených elektronů tzv. BSE (Backscattered electrons). V důsledku vyšších atomových čísel prvků, jež jsou obsaženy v Lávesově fázi, jako je molybden a wolfram, došlo ke značnému zvýraznění této fáze, což velmi dobře umožňovalo zkoumat

precipitaci a růst této fáze, která má dle předpokladů zásadní vliv na žárovečnost oceli CB2. Jako velmi zajímavý fakt se ukázala přítomnost Lávesovy fáze ve vzorku A1 na rozdíl od vzorku B13. K precipitaci tak došlo již v průběhu chladnutí odlitku či tepelného zpracování a byla velmi pravděpodobně ovlivněna tloušťkou stěny v daném místě odlitku. Výskyt Lávesovy fáze v mikrostruktuře vzorku B22 byl pozorován v hojném množství, což potvrzuje fakt, že kinetika precipitace této fáze v počátku creepové expozice oceli CB2 je velmi vysoká. Na snímcích B24 bylo oproti B22 pozorován nárůst velikosti této fáze. Ke zvýšení plošného podílu částic však nedošlo, částic bylo méně.

## 8 Závěr

V rámci programu COST 536 byla vynalezena ocel na odlitky CB2 řadící se do skupiny (9-12)%Cr ocelí. V sárském Sankt Inkbentu ve Spolkové republice Německo byl z této oceli odlit pilotní ventil, ze kterého byly následně odebrány vzorky z míst s rozdílnou tloušťkou stěny. Některé vzorky byly v rámci programu COST zaslány do VZÚ Plzeň, kde bylo 16 z nich podrobena zkouškám tečení. Z 16 zkoušek ke dni 20. 6. 2012 dvě stále probíhají. Rozsah napětí byl volen mezi 50-120 MPa, teplota byla vždy 650 °C. Pětice vzorků byla v rámci této bakalářské práce podrobena metalografickému rozboru, měření tvrdosti, 4 pak následnému zkoumání na transmisním a řádkovacím elektronovém mikroskopu. Na závěr byla provedena EDX mikroanalýza vybraných částic.

Metalografický rozbor na konfokálním mikroskopu ukázal viditelné rozdíly mikrostruktury mezi vzorky ve výchozím stavu a vzorky po creepové expozici. Strukturou výchozích materiálů byl v obou případech popuštěný martenzit s poměrně velkou velikostí austenitického zrna daného litým stavem materiálu. Struktura obsahovala poměrně velký počet nitridů bóru. Při vyšším zvětšení byl patrný výskyt precipitátů a to především po hranicích původních austenitických zrn a podél latek martenzitu. Po creepové zkoušce byly původní martenzitické latky nahrazeny subzrny, a jak bylo po naleptání metalografického výbrusu patrné, došlo k značnému zhrubnutí částic precipitátu. Částice nitridu bóru se v průběhu creepové expozice nerozpustily.

Měření tvrdosti potvrdila predikované mikrostrukturní změny a postupnou degradaci mechanických vlastností oceli CB2 během zkoušky tečení. Rozdíl mezi výchozím stavem materiálu a konečným stavem však ani po téměř 70 000 hodinách nepřesáhl 10%.

Pro pozorování vzorků v transmisním elektronovém mikroskopu byla zvolena metoda uhlíkových extrakčních replik, jejichž příprava s sebou přinesla značné komplikace. Precipitáty minoritních fází byly u každého vzorku hodnoceny z 10 snímků při zvětšení 10 000x. Snímky pak byly následně kvantitativně hodnoceny v programu NIS-ELEMENTS 3.10, kde bylo za pomoci prahování a úprav binárního obrazu zjištěn střední ekvivalentní průměr částic, plošný podíl částic na celkové měřené ploše a měrná hustota částic na  $\mu\text{m}^2$  pro jednotlivé vzorky. Z technických důvodů byly hodnoceny pouze částice s ekvivalentním průměrem vyšším než 40 nm. Bylo potvrzeno, že střední ekvivalentní průměr částic

precipitátu v průběhu creepové expozice stoupá, počet částic naopak klesá. Snižující se počet částic má za následek postupné snížení kinetiky nukleace nových a rozpouštění menších částic na úkor částic větších.

Dále byly vzorky pozorovány na řádkovacím elektronovém mikroskopu. Po dlouhém zkoušení byly nakonec vzorky pozorovány ve stavu lehce naleptaných metalografických výbrusů. Precipitáty minoritních fází byly u každého vzorku hodnoceny z 5 snímků při zvětšení 5000x metodou sekundárních elektronů. Kolísání intenzity kovové matrice však znemožňovalo započítat většinu jemných karbidů  $M_{23}C_6$  a společně s malým rozlišením snímků vedly ke značnému zkreslení výsledků kvantitativního hodnocení. Tato metoda se neukázala jako příliš vhodná.

Metodou odražených elektronů na řádkovacím elektronovém mikroskopu byl sledován výskyt Lávesovy fáze, která byla kvantitativně hodnocena při rozlišení 5000x po pěti snímcích u každého vzorku. Bylo potvrzeno, že částice Lávesovy fáze hojně precipitují až v průběhu creepové expozice při 650 °C, jejich růst v průběhu dlouhodobé creepové expozice však není nijak dramatický. Plošný podíl Lávesovy fáze u vzorků B22 a B24 byl téměř stejný.

Při zkoumání oceli CB2 nebyly k dispozici téměř žádné výsledky zkoumání žárovevnosti, a proto se v průběhu zkoumání vyskytlo velké množství překážek. Při kvantitativním hodnocení nebylo možné vycházet z prověřených postupů, a proto si tato práce klade za cíl spíše ukázat a porovnat metody zkoumání precipitátů.

Ačkoliv si ocel CB2 kladla velké cíle na poli energetiky v oblasti využití u elektrárenských komponent, první výsledky naznačují, že užití této oceli při teplotě vodní páry 650°C se v současné době ukazují jako nereálná. Ocel CB2 je v současné době užívána při teplotách 600-620°C. Další výzkum oceli v rámci programu COST se nepředpokládá, v rámci jiných programů výzkum stále běží

## 9 Použitá literatura

- [1] VODÁREK, V.: *Fyzikální metalurgie modifikovaných (9-12)%Cr ocelí*. Ostrava: VŠB – TU Ostrava, Ostrava 2003, ISBN 80-248-0329-1.
- [2] HALD, J.: *Development status and future possibilities for martensitic creep resistant steels*. 9<sup>th</sup> Liege Conference, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich 2010.
- [3] MARTÍNEK, P.: *Mikrostruktura a žárovevné vlastnosti svarového spoje oceli P92*. Diplomová práce, ZČU v Plzni, Plzeň 2009.
- [4] STRATIL, L. *Vysokoteplotní provozní zkřehnutí oceli EUROFER'97*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno 2009.
- [5] SAWADA, K., KIMURA, K., ABE, F.: *Mechanical response of 9% Cr heat-resistant steels to abrupt stress loading at high temperature*. *Materials Science and Engineering A358* (2003) 52-58.
- [6] NAWAKOWSKI, P., STRAUBE, H., SPIRADEK, K., ZEILER, G.: *Mikrostructural evolution during creep of a modified 9%Cr-Steel with boron and kobalt*, Forschungszentrum Jülich GmbH Liege, Eds. J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis, 567-573, 1998.
- [7] KUBOŇ, Z., FOLDYNA, V., VODÁREK, V.: *Optimized chemical composition of 9-12% Cr steels with respect to maximum creep resistance*. Forschungszentrum Jülich GmbH Liege, Eds. J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis, pp. 311-317, 1998.
- [8] EGGELER, G.: *The effect of long-term creep on particle coarsening in tempered martensite ferritic steels*, *Acta metall* Vol. 37, No 12, pp. 3225-3234, 1989.
- [9] PURMENSKÝ, J., FOLDYNA, V.: *Žárovevnost a její vliv na životnost energetických zařízení*. METAL 2008, Tangers s.r.o. Ostrava 2008.
- [10] ABE, F.: *Bainitic and martensitic creep-resistant steels*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 305-311, 2004.
- [11] ABE, F., HORIUCHI, T., TANEIKE, M., SAWADA K.: *Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature*. *Materials Science and Engineering A* 378 299-303, 2004.
- [12] ASHBY, F., M., Ebeling, R.: *On the Determination of the Number, Size, Spacing and Volume Fraction of Spherical Second-Phase Particles from Extraction Replicas*. *Transactions of The Metallurgical Society of AIME*. 1396-Volume 236, October 1966.
- [13] HEUSER, H., JOCHUM, C., KREUZER-ZAGAR, D.: *Development of matching filler for welding CB2 and first experience*. Eds. L Beckers, Q.

- Contrepolis, T. Beck, B. Kahn, 9<sup>th</sup> Liege Conference Materials for Advanced Power Engineering 2010, 2010.
- [14] PLUHAR, J., KORITTA, J.: *Strojírenské materiály*. SNTL, Praha 1966.
- [15] BENEŠ, A., DRASTÍK, F., HOSTINSKÝ, Z., KOUTSKÝ, J., NĚMEC J.: *Nauka o kovech*. SNTL, Praha 1972.
- [16] JANDOVÁ, D., KASL J., KANTA V.: *Creep resistance and microstructure of steel P91 weld joints*. METAL 2006, ŠKODA VÝZKUM s.r.o.
- [17] KŘIVŇÁK, I. *Elektronová mikroskopie ocelí*. Veda, Bratislava 1986.
- [18] VODÁREK, V., STRANG, A.: Compositional Changes in Minor Phases Present in 12CrMoVNb Steels During Thermal Exposure at 550 and 600°C. *Quantitative Microscopy of High Temperature Materials*. Eds. A. Strang and Cawley, ISBN-186125 109.2,2001.
- [19] ENNIS, P. J., ZIELINSKA – LIPIEC, A., CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A.: The Influence of Heat Treatments on the Microstructural Parameters and Mechanical Properties of P92 Steel. *Quantitative Microscopy of High Temperature Materials*. Eds. A. Strang and Cawley, ISBN-186125 109.2, pp.191-200, 2001.
- [20] BAKER, T.N. Quantitative Metallography using Transmission Electron Microscopy. *Quantitative Microscopy of High Temperature Materials*. Eds. A. Strang and Cawley, ISBN-186125 109.2, pp. 161-189 2001.
- [21] NOVÁK, J. *Fyzikální chemie – bakalářský kurz*. VŠCHT Praha, 191-193,2008.
- [22] ČADEK, J.: *Creep kovových materiálů*. Academia Praha, 1984.
- [23] JEŽEK, J., VOBOŘIL, J.: *Elektronová metalografie jemnozrných fází*. Academia Praha, 1972.
- [24] MACEK, K., HNILICA, F., STARÝ, V.: *Experimentální metody v materiálovém inženýrství*. Nakladatelství ČVUT Praha, 2008.
- [25] NIS - EElements 3.0 : *Uživatelská příručka programu obrazové analýzy*. Laboratory Imaging, s.r.o.