

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

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

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vliv tepelného zpracování na mikrostrukturu a korozní vlastnosti
ložiskových kuliček

Autor: **Tomáš JANDA, DiS.**
Vedoucí práce: **Ing. Ondřej Chocholatý, Ph.D.**

Akademický rok 2016/2017

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 práce.

V Plzni dne:

**.....
podpis autora**

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Janda, DiS.	Jméno Tomáš	
STUDIJNÍ OBOR	Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Ing. Chocholatý, Ph.D.	Jméno Ondřej	
PRACOVISTĚ	ZČU - FST - KKS		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Vliv tepelného zpracování na mikrostrukturu a korozní vlastnosti ložiskových kuliček		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KKS	ROK ODEVZD.	2017
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	49	TEXTOVÁ ČÁST	49	GRAFICKÁ ČÁST	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Práce se zabývá vlivem tepelného zpracování na mikrostrukturu a korozní vlastnosti kuliček z korozivzdorné oceli AISI 440C. V teoretické části je uveden přehled ložiskových a korozivzdorných ocelí se zaměřením na martenzitické oceli a jejich metalurgické zpracování. Experimentální část zahrnuje tepelné zpracování vzorků, rozbor mikrostruktury včetně kvantitativní metalografie, měření tvrdosti a potenciodynamické korozní zkoušky. Následuje zpracování výsledků a výběr nejvhodnějšího režimu tepelného zpracování na základě požadovaných mechanických a korozních vlastností.
KLÍČOVÁ SLOVA	ložisková ocel, korozivzdorná ocel, tepelné zpracování, kvantitativní metalografie, precipitační vytvrzení, potenciodynamické korozní zkoušky.

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Janda, DiS.	Name Tomáš	
FIELD OF STUDY	Department of Material Science and Technology		
SUPERVISOR	Surname Ing. Chocholatý, Ph.D.	Jméno Ondřej	
INSTITUTION	ZČU - FST - KKS		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	The influence of heat treatment on the microstructure and corrosion characteristics of the bearing balls.		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KKM	SUBMITTED IN	2017
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	49	TEXT PART	49	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	This bachelor thesis deals with the influence of heat treatment of bearing balls made of AISI 440C stainless steel on its microstructure and corrosion characteristics. The theoretical part describes the bearing and corrosion resistant steels, which focuses on martensitic stainless steels and their heat treatment. The experimental part includes heat treatment of the bearing balls, the microstructure analysis including quantitative evaluation, measurement of hardness and electrochemical polarization curves. Results are assessed and the best method of the heat treatment is selected according to required mechanical and corrosion properties.
KEY WORDS	bearing steel, stainless steel, heat treatment, quantitative metallography, precipitation hardening, electrochemical corrosion testing.

Poděkování:

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu této bakalářské práce panu Ing. Ondřeji Chocholatému, Ph.D. za odborné vedení, dále také konzultantce paní doc. RNDr. Dagmar Jandové, Ph.D. za spolupráci při metalografických rozborech a panu Ing. Jiřímu Hájkovi, Ph.D. za pomoc při návrzích a realizaci tepelného zpracování.

Seznam použitých symbolů a zkratek:

- at. % - atomární procento
- hm. % - hmotnostní procento
- HRC - tvrdost dle Rockwella
- HRB - tvrdost dle Brinela
- HV10 - tvrdost dle Vickerse, při zatížení 10 kg
- L - tavenina (liquid)
- α , α -Fe, F - alfa ferit
- γ , γ -Fe, A - austenit
- δ - delta ferit
- C₁ - primární karbidy
- C₂ - sekundární karbidy
- Ms - teplota počátku martenzitické přeměny (martenzit start)
- M₅₀ - teplota, při které je dosaženo přeměny s 50 % obsahu martenzitu
- M₉₀ - teplota, při které je dosaženo přeměny s 90 % obsahu martenzitu

OBSAH:

1.	Úvod.....	10
2.	Teoretická část	11
2.1.	Popis Jaderného reaktoru VVER440	11
2.1.1.	Popis regulačních orgánů reaktoru VVER440/V213.....	13
2.1.2.	Vliv prostředí na materiál	14
2.2.	Oceli používané pro výrobu kuličkových ložisek.....	15
2.2.1.	Korozivzdorné oceli	16
2.2.2.	Feritické korozivzdorné oceli	16
2.2.3.	Austenitické korozivzdorné oceli	16
2.2.4.	Precipitačně vytvrzené korozivzdorné oceli	17
2.2.5.	Duplexní korozivzdorné oceli	17
2.2.6.	Martenzitické korozivzdorné oceli	18
2.2.6.1.	Metalurgické zpracování martenzitických korozivzdorných ocelí.....	19
3.	Experimentální část:.....	21
3.1.	Experimentální materiál.....	21
3.2.	Program experimentálních prací.....	22
3.3.	Metodika provedených zkoušek	23
3.3.1.	Tepelné zpracování vzorků	23
3.3.2.	Metalografické zkoušky	26
3.3.2.1.	Leptání vzorků pro zvýraznění částic	27
3.3.2.2.	Leptání na hranice zrn.....	29
3.3.3.	Měření tvrdosti.....	31
3.3.4.	Korozní zkoušky	32
4.	Výsledky	34
4.1.	Metalografické zkoušky.....	34
4.1.1.	Měření charakteristik na základě sledování částic (karbidů).....	34
4.1.2.	Měření velikosti původního austenitického zrna	39
4.1.3.	Měření tvrdosti.....	41
4.1.4.	Korozní zkoušky	43
5.	Hodnocení výsledků.....	45
6.	Závěr	48

1. Úvod

Korozní ztráty v průmyslově vyspělých státech dosahují v současnosti 4 - 5 % hrubého domácího produktu, tj. v případě České republiky ztráta téměř 100 miliard Kč ročně. Tato obrovská ztracená hodnota je ovlivněna především tím, že není možné zcela korozi zabránit, ale také tím, že nejsou dostatečně využívány současné technické možnosti protikorozní ochrany. Struktura korozních ztrát je velmi různorodá, od přímých ztrát materiálu až po obtížně hodnotitelné ekologické a bezpečnostní dopady (poruchy úložných zařízení, poruchy v jaderné energetice nebo chemických provozech). Koroze se tímto způsobem promítá do ceny všech výrobků. Podle údajů organizace EPRI (Energy Power Research Institute, USA) je energetika odvětvím, v němž je cena výrobku zatížena korozi nejvýznamněji - až 10 % ceny elektrické energie tvoří ztráty způsobené korozi. Přitom se předpokládá, že minimálně jedné čtvrtině ztrát, způsobených korozi, lze předejít. Dá se tedy předpokládat, že s využitím současných poznatků lze i v České republice předejít asi 25 % celkových nákladů spojených s korozními ztrátami, což je asi 20 až 25 miliard Kč ročně. To je jistě dostatečný důvod, proč vynakládat úsilí na informovanost a výzkum v oboru korozního inženýrství. [1]

Dalším aspektem této práce je oblast jaderného strojírenství. Testovaný materiál je určen k použití v primárním okruhu jaderného reaktoru. V tomto prostředí jsou na materiál kladeny specifické nároky. Pohony regulačních kazet jsou umístěny v relativní blízkosti aktivní zóny jaderného reaktoru, ve které probíhá štěpná reakce. Lze zde tedy předpokládat výskyt radioaktivního záření (α, β, γ , neutrony), zvýšené teploty a tlaky (teplota v aktivní zóně reaktoru dosahuje přibližně 260-300°C při tlaku chladicí vody cca 16MPa). Chladicí voda navíc obsahuje určité koncentrace iontů a kyseliny borité, z čehož lze usuzovat na zvýšenou agresivitu prostředí. Úvodní část teoretické části předložené práce je proto věnována rozboru této problematiky a stručnému popisu dotčených částí a konstrukcí reaktoru. [2]

Předmětem bakalářské práce je posouzení vlivu mikrostruktury na korozní odolnost kuliček používaných v hydraulických zarážkách pohonů regulačních kazet v jaderném reaktoru VVER 440. Dosud se pro tento účel používala ocel 95Ch18-Š ruské provenience, která má být do budoucna nahrazena ocelí AISI 440C. Výsledky této práce budou sloužit k optimalizaci tepelného zpracování této oceli tak, aby se dosáhlo co možná nejlepší korozní odolnosti při požadovaných mechanických vlastnostech.

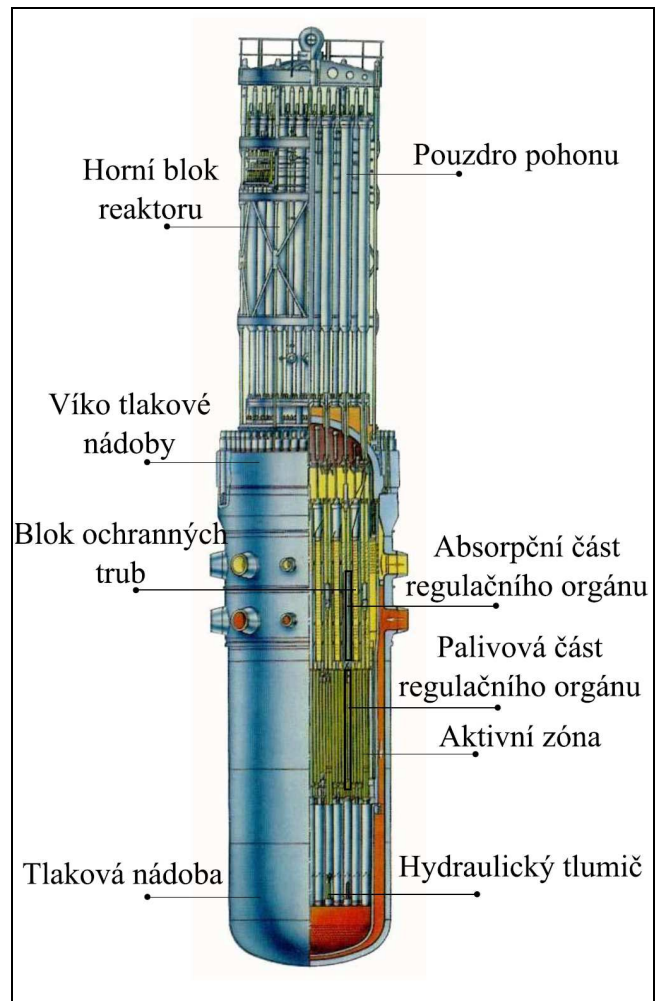
2. Teoretická část

2.1. Popis Jaderného reaktoru VVER440

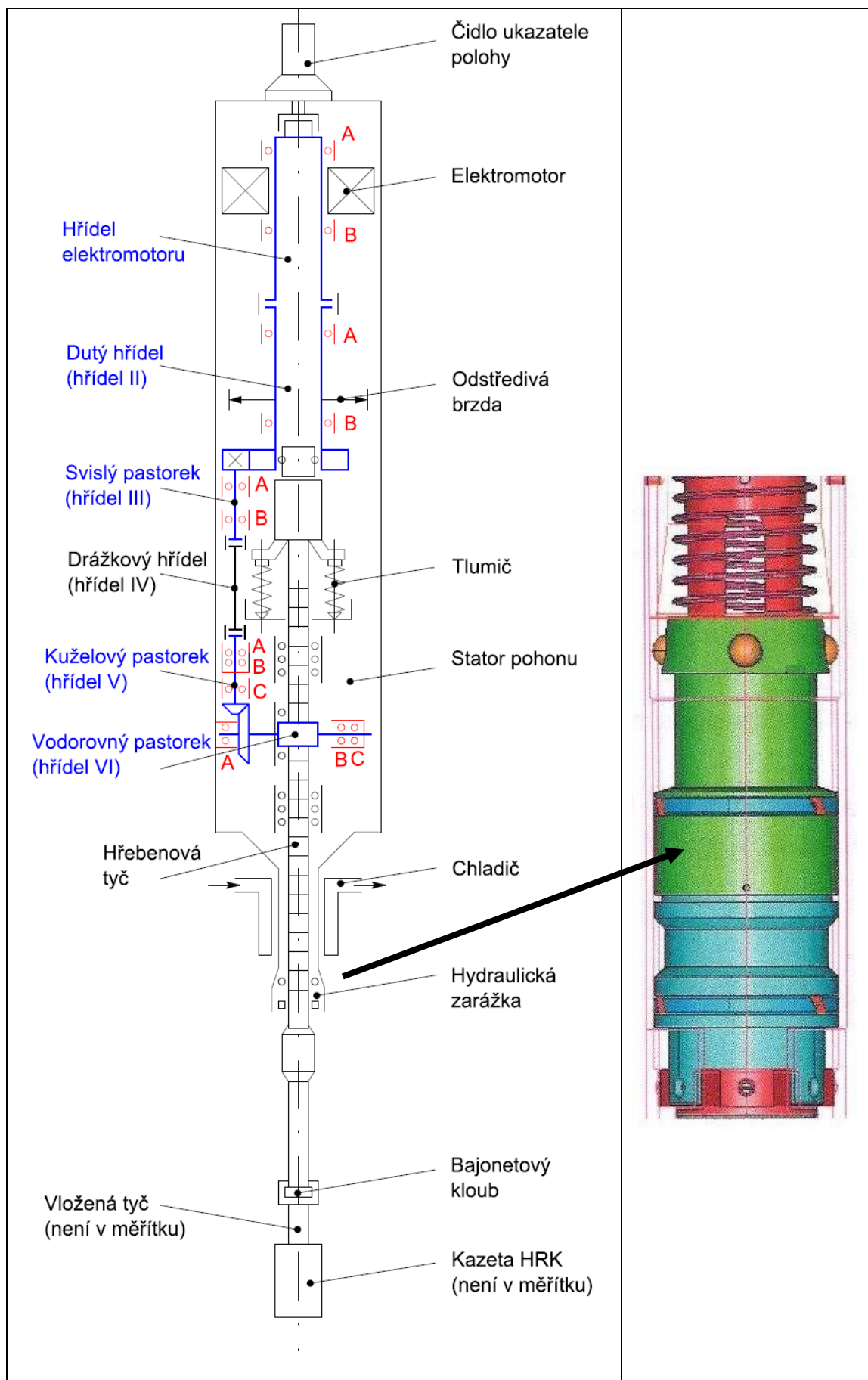
VVER (vodo-vodní energetický reaktor) je tlakovodní reaktor, který odpovídá koncepci označované v západní Evropě a USA jako PWR (Water-Water Power Reactor). Reaktor VVER 440 byl vyvinut v 60. letech 20. století v bývalém Sovětském svazu a jde o nejrozšířenější typ tlakovodního reaktoru v Evropě a Rusku. Nachází se např. v elektrárně Dukovany, Mochovce, Jaslovské Bohunice, atd. [2]

V reaktorech VVER je používán jako palivo mírně obohacený oxid uranu UO_2 . Moderátorem a chladivem těchto reaktorů je chemicky upravená lehká voda. Nádoba reaktoru se skládá z tlakové nádoby (TN) a snímatelného horního bloku (Obr. 1). Uvnitř TN jsou rozmístěna vnitroreaktorová zařízení (šachta, koš aktivní zóny, blok ochranných trub a další) a aktivní zóna reaktoru. Aktivní zóna se nachází v dolní části nádoby a skládá se z palivových kazet a regulačních orgánů. [4]

Okamžité řízení výkonu samotného reaktoru probíhá současně dvojitým způsobem – změnou množství paliva v aktivní zóně a změnou množství pohlcovače neutronů. V reaktoru jsou zvláštní kazety poháněné výkonnými elektromotory, kdy jejich spodní část je vyplněna palivem a horní část pohlcovačem neutronů. V případě nouzového odstavení kazety volným pádem spadnou až na dno kanálu (kde se nachází tlumič pádu), čímž dojde ke snížení množství paliva v aktivní zóně a zároveň k zastavení reakce pohlcením štěpných neutronů. [3, 4]



Obr. 1: Jaderný reaktor VVER 440. [4]



Obr. 2: Schéma pohonu HRK, vyobrazení hydraulické zarážky (vpravo). [4]

2.1.1. Popis regulačních orgánů reaktoru VVER440/V213

Aktivní zóna reaktoru typu VVER440 obsahuje 312 palivových kazet automatické ochrany a kompenzace (HRK). Pohony regulačních kazet (Obr. 2) jsou umístěny v pouzdrech pohonů, která jsou přírubově spojena s nátrubky tlakové nádoby. Kazeta HRK je pracovním orgánem systému řízení a ochrany a skládá se z palivové části a z nástavce (absorpční část), vložené spojovací tyče a z tyče pohonu (hřebenová tyč).

Konstrukce horního bloku reaktoru VVER 440 obsahuje 37 pohonů označení PRO-M, které jsou umístěny ve víku tlakové nádoby a zajišťují pohyb regulační kazety v pracovním a havarijním režimu a jeho řízení.

Každý pohon je složen z těchto základních částí:

- Pouzdro pohonu, které je součástí horního bloku, skládá se z horní příruby, ve které je upevněno těleso pohonu regulačních mechanismů, dvou přímých potrubních úseků s přechodovým členem a dolní příruby, spojené s nátrubkem víka tlakové nádoby.
- Těleso pohonu regulačních mechanismů se nachází uvnitř pouzdra pohonu, se kterým je v horní části spojeno. Jeho součástí je elektromotor, který pohání hřídel elektromotoru a dutý hřídel s odstředivou brzdou. Otáčivý účinek je dále přenášen přes svislý pastorek na drážkový hřídel a dále na kuželový pastorek. Na ten je napojen vodorovný pastorek, na kterém je zavěšena hřebenová tyč. Na tu je pak zavěšena vložená tyč a kazeta HRK.
- Hřebenová tyč je v závislosti na okamžitém režimu posouvána pohonem v rozsahu jejích krajních poloh, které činí 2,375m.
- Vložená tyč je zavěšena na dolním konci táhla bajonetovým závěsem. Skládá se ze dvou přechodových dílů a vlastní vložené tyče. Na ní je dalším bajonetovým závěsem zavěšena kazeta HRK
- Hydraulická zarážka (Obr. 2) se nachází ve spodní části pouzdra pohonu v úrovni víka tlakové nádoby. Tato součást funguje jako bezpečnostní píst, který se v případě narušení těsnosti pouzdra pohonu poklesem tlaku v pouzdře posune směrem nahoru a kuličkami zajistí hřebenovou tyč v požadované poloze.

2.1.2. Vliv prostředí na materiál

Pouzdra pohonů se nacházejí v horním bloku jaderného reaktoru, který je chlazen lehkou vodou a pracovní teplota zde se pohybuje do 100 °C. Samotné hydraulické zářezky jsou však umístěny v nejnižší části pouzdra pohonu, v prostoru víka tlakové nádoby a na hranici chlazení horního bloku. Z toho lze předpokládat, že teplota v tomto místě může dosahovat podobných hodnot jako v samotné tlakové nádobě reaktoru, tzn. cca 300 °C.

Dále lze předpokládat výskyt radioaktivního záření (α, β, γ , neutrony), jehož vliv na materiál (krystalické látky) závisí jak na záření samém (energie, hmota částic, náboj částic), tak na ozařované látce (zde zaměřeno na kovy). V podstatě mohou nastat tři druhy interakcí záření s krystalovou mříží látky:

- a) Interakce nevede k vyražení atomů (přesněji iontů) z uzlových bodů mříže
 - interakce s α, β, γ zářením, která způsobuje ionizaci atomů ozařované látky. U kovů je, díky vyrovnávacímu efektu volných elektronů, vliv ionizace na jejich vlastnosti nevýznamný.
 - v jiném případě může dojít k pohlcení fotonu γ záření iontem mříže a přeměna získané energie na energii tepelných kmitů. U kovů se tento efekt může projevit v mikroobjemech (cca 10^3 atomů) tepelným rázem (zvýšení teploty až na 1000K po dobu 10^{-10} s), vedoucím i k příslušným změnám mikrostruktury – např. u oceli k zakalení.
- b) Dojde k vyražení atomů – fotony γ a neutrony o dostatečně velké energii mohou ion mřížky při srážce vyrazit do mezimřížkové polohy. Tato interakce významně ovlivňuje vlastnosti kovových materiálů
- c) Dojde k zachycení částice v jádru iontu mříže – za určitých podmínek se částice zachytí v jádře iontu mříže a dochází k transmutaci za vzniku radioaktivních izotopů ozařované látky, resp. iontu jiných prvků. Transmutací se mění všechny vlastnosti látky a změna je výrazná již při nepatrném podílu přeměněných atomů (řádově 0,001%, zejména pokud vznikají při reakci plynné prvky). [5]

Vzhledem k umístění hydraulických zářezek nad blokem ochranných trub, oddělujícím horní blok reaktoru od aktivní zóny (a zároveň nad absorpční částí regulačních tyčí), lze v místě hydraulických zářezek předpokládat významnější

působení pouze γ záření a neutronů. Důsledkem jejich působení může být přítomnost bodových poruch (vakancí a jejich shluků, intersticiálů, Frenkelových párů) a tepelných pnutí, které mohou vést ke zkřehnutí materiálu. Radiační poškození nebude předmětem experimentu.

2.2. Oceli používané pro výrobu kuličkových ložisek

Výroba ložiskových kuliček je náročný výrobní postup, skládající se z mnoha důležitých operací. V první operaci je válcovaný ocelový drát protažen přes průvlak, kde se narovná, a je tak dosaženo jeho přesného rozměru vhodného pro kování. Následuje stříhání drátu na malé kousky, které lis za studena vyková do kulovitého tvaru. Kuličky větších průměrů jsou předkovány za tepla. Ve válcovacím stroji jsou výkovky válcovány, čímž se zpevní jejich povrch a dosáhne se stejných rozměrů. Pro zvýšení mechanických vlastností musí být kuličky tepelně zpracovány. Provádí se cementování (u nízkouhlíkových ocelí), kalení a popouštění. Kuličkováním se odstraní stopy po tepelném zpracování a zvýší se jejich trvanlivost. Následným broušením, lapováním a leštěním je dosažena požadovaná přesnost a kvalita. Na konci výrobního cyklu jsou kuličky podrobeny kontrole tvrdosti a rozměrů. [6]

Oceli na valivá ložiska musí odolávat v kaleném nebo povrchově kaleném stavu ve valivých ložiskách všeho druhu (kuličkových válečkových, jehlových) vysokým tahovým, tlakovým, smykovým i trvale kmitajícím namáháním a v určitých případech i opotřebením. Následkem vysokého místního namáhání jsou nepřijatelné takové nerovnoměrnosti struktury a velikosti i rozložení nekovových vměstků, které u ocelí pro jiné účely nejsou na závadu. Protože oceli na valivá ložiska se většinou opracovávají v automatech, jejich tepelné zpracování probíhá zpravidla v průběžných zařízeních a jednotlivé montážní části mají mít pokud možno stejné vlastnosti, kladou se u těchto ocelí velké požadavky na rovnoměrnost, opracovatelnost, kalitelnost a stálost rozměrů součástí. [7]

Běžně se na valivá ložiska využívají oceli ČSN 40 0074 patřící do třídy 14 (nebo srovnatelné oceli dle jiných norem). Tyto oceli jsou legované chromem, popř. i manganem, křemíkem nebo hliníkem. Umožňují dosáhnout velmi dobrých vlastností bez použití nedostatkových prvků. Pro součásti kuličkových a valivých ložisek se obvykle používají oceli vytavené v elektrických pecích. Na ocel se kladou velké požadavky na čistotu (mikročistota). Na výbrusu oceli se sleduje ve 100 násobném zvětšení počet, druh, rozložení a velikost nekovových vměstků, zejména sulfidů a oxidů

a srovnává se s tabulkou normy (ČSN420240 – Oceli na valivá ložiska - Technické dodací podmínky). U perlitických ocelí se sleduje struktura perlitu, která má být tvořena hlavně zrnitým perlitem a jen z malé části z perlitem lamelárním (cca do 10%). [8]

2.2.1. Korozi vzdorné oceli [9]

Korozi vzdorné oceli jsou slitiny železa obsahující nejméně 12% chromu rozpuštěného v tuhém roztoku alfa nebo gama (tj. obsah nezbytně nutný pro zabránění vzniku koroze v neznečištěném prostředí při působení atmosférické vlhkosti). Korozi odolnost těchto ocelí spočívá ve vytvoření tenké, na chrom bohaté oxidické vrstvy na povrchu kovu, která se samovolně vytváří při kontaktu s kyslíkem a plní funkci pasivační vrstvy. Kromě čistě chromových ocelí jsou časté oceli s větší přísadou niklu, manganu, a dalšími prvky (Mo, Ti, Cu, Al, Si, Nb, N, S, Se), které se do slitiny přidávají za účelem vylepšení mechanických a jiných požadovaných vlastností. Obsah uhlíku se zde pohybuje v množství pod 0,03% až po více než 1,0% v případě některých martenzitických ocelí.

Korozi vzdorné oceli lze rozdělit do pěti skupin na základě charakteristické krystalografické struktury a tepelného zpracování. Jsou to oceli: feritické, martenzitické, austenitické, duplexní (feritické + austenitické) a precipitačně vytvrzené.

2.2.2. Feritické korozi vzdorné oceli [9]

Jsou železné slitiny s obsahem 11-30% chromu a jen minimálním množstvím austenitotvorných legujících prvků (C, N a Ni). Tyto slitiny mají strukturu tuhého roztoku α s prostorově centrovanou krychlovou mřížkou, jsou feromagnetické a nelze je zpevňovat tepelným zpracováním. Obecně jsou to oceli s nižší pevností (mez kluzu ve stavu po žíhání je 275-300 MPa) a špatnou houževnatostí. Jejich hlavními výhodami jsou odolnost proti korozi za napětí v prostředích obsahující chloridy, odolnost vůči atmosférické korozi a odolnost oxidaci při relativně nízké ceně.

2.2.3. Austenitické korozi vzdorné oceli [9]

Austenitické oceli tvoří nejširší skupinou korozi vzdorných slitin co do počtu i možností jejich využití. Austenitické oceli jsou nemagnetické a jejich struktura je krychlová plošně centrovaná (tuhý roztok γ). Této struktury je dosaženo různým množstvím austenitotvorných přísadových prvků jako je nikl (8-40%), mangan nebo

dusík, dále se přidává chrom (16-22%) a molybden (0-5%) a další prvky. Obsah uhlíku je obvykle menší než 0,10%. Tak jako feritické oceli nelze ani austenitické oceli zpevňovat a vytvrzovat tepelným zpracováním, protože vysokoteplotní fáze γ je zde stabilní i za pokojové teploty a proto nenastává fázová přeměna. Mají velkou tažnost, tvařitelnost a houževnatost a poměrně malou mez kluzu (230-300 MPa) a tvrdost a mohou být značně zpevněny tvářením za studena. Obtížně se obrábějí. Tyto oceli jsou zásadně nemagnetické i v popuštěném stavu a obvykle dosahují dobrých vlastností za podmínek nízkých teplot a dobré pevnosti za vysokých teplot. S různým vyvážení austenitotvorných a feritotvorných prvků (C,Cr, Mo) v těchto slitinách lze získat poměrně širokou škálu korozních odolností (např. velmi dobrá odolnost vůči silným anorganickým i organickým kyselinám, resp. korozní odolnost za vyšších teplot). Hojně se používají v potravinářství.

2.2.4. Precipitačně vytvrzené korozivzdorné oceli [9]

Precipitačně vytvrzené oceli jsou v podstatě chromniklové oceli, u kterých lze provádět precipitační vytvrzování stárnutím materiálu. Tyto oceli mohou mít austenitickou, semiaustenitickou nebo martenzitickou strukturu. Semiaustenitické slitiny jsou následně tepelně zpracovány tak, že austenit v jejich struktuře je transformován na martenzit. Pro umožnění precipitačního vytvrzení lze využívat tvářením za studena. Slitiny bývají legovány různými prvky jako hliník, titan, niob nebo měď, obecně tvořící intermetalické fáze, které jsou v tomto případě žádoucí. Např. v S17400 je dosaženo precipitačního vytvrzení jemnými precipitáty mědi. Množství uhlíku je v těchto slitinách omezeno na max 0,04%. Takto je, podobně jako u oceli martenzitické, dosaženo vysokých hodnot pevnosti (pevnost v tahu na mezi kluzu až 1700 MPa) při zachování dobré tažnosti a houževnatosti a průměrné až dobré korozní odolnosti. Nízký obsah uhlíku je však příčinou nižší odolnosti proti opotřebení.

2.2.5. Duplexní korozivzdorné oceli [9]

Jedná se o slitiny legované chromem, niklem a molybdenem v takovém poměru, aby bylo dosaženo austeniticko-feritické struktury. Tato kombinace spojuje výhody obou těchto fází. Oproti čistě austenitické struktuře je dosaženo lepší korozní odolnosti za napětí (avšak horší než u čistě feritické oceli), přičemž oproti struktuře čistě feritické je dosaženo lepší tažnosti a houževnatosti (která je však horší než u struktury čistě austenitické). Mez kluzu je pak u těchto dvoufázových slitin téměř dvakrát vyšší než u

každé jejich samostatné fáze (550-690 MPa). Tyto oceli se používají ve speciálních případech, kdy je výhodná daná kombinace jejich vlastností.

2.2.6. Martenzitické korozivzdorné oceli [9]

Tyto oceli jsou strukturně podobné kaleným uhlíkovým ocelím, které byly následně popuštěny pro zvýšení tažnosti a houževnatosti. Jsou to feromagnetické slitiny, jejichž tetragonální prostorově středěné krystalické mřížky je dosaženo tepelným zpracováním. V popuštěném stavu dosahuje jejich pevnost na mezi kluzu cca 275 MPa. V tomto stavu jsou běžně obráběny, a za studena kovány a tvářeny. Pevnost dosažená tepelným zpracováním závisí na obsahu uhlíku ve slitině. Vyšší obsah uhlíku zde zvyšuje pevnost, ale zároveň snižuje tažnost a houževnatost.

Nejběžnějším typem martenzitické oceli je S41000 (odpovídá přibližně AISI410) s 12 % obsahem chromu a 0,1 % uhlíku a tato slitina dosahuje po tepelném zpracování tvrdosti cca od 20 do 40 HRC. Zvýšeným obsahem uhlíku i chromu pak disponují slitiny S42000, S44002, S44003, S44004 (AISI 420, 440A, 440B, 440C), z nichž poslední tři jmenované obsahují 16-18% Cr a 0,6-1,2% C. Zvýšený obsah uhlíku v těchto ocelích způsobuje vznik většího množství primárních karbidů v martenzitické matici. Tyto oceli pak dosahují pevnosti v tahu na mezi kluzu okolo 1900 MPa a tvrdosti až 60 HRC.

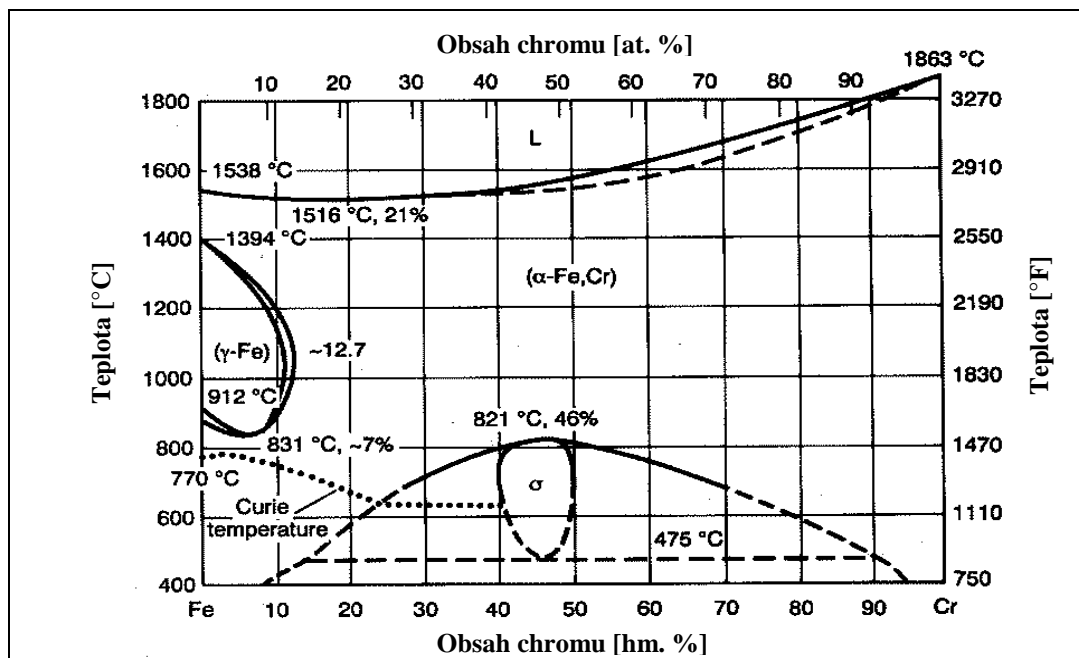
Odolnost proti opotřebení u těchto ocelí tedy úzce souvisí s množstvím obsaženého uhlíku. Např. S44004 (AISI 440C) s 1,1% C má oproti S41000 s 0,1% vynikající odolnost vůči adhezi a oděru, srovnatelnou s nástrojovými oceli. Klíčem k dobré odolnosti vůči adhezi je vysoká tvrdost, zatímco odolnost proti oděru vyžaduje jak vysokou tvrdost, tak určitý podíl primárních karbidů v matici.

Martenzitické oceli mohou dále také obsahovat molybden, případně i nikl pro zlepšení korozní odolnosti a houževnatosti. Nikl může také sloužit k omezení nežádoucího obsahu volného feritu v ocelích, které jsou pro dosažení lepší korozní vlastnosti legovány vysokým obsahem chromu. Množství těchto legovacích prvků je však u těchto ocelí omezeno, neboť ovlivňují výslednou strukturu slitiny, která pak není čistě martenzitická.

Korozní odolnost těchto ocelí je obecně průměrná, vyhovující v méně agresivních prostředích anorganických a organických kyselin např. v nožářství, výrobě čerpadel, potravinářském průmyslu a zdravotnictví.

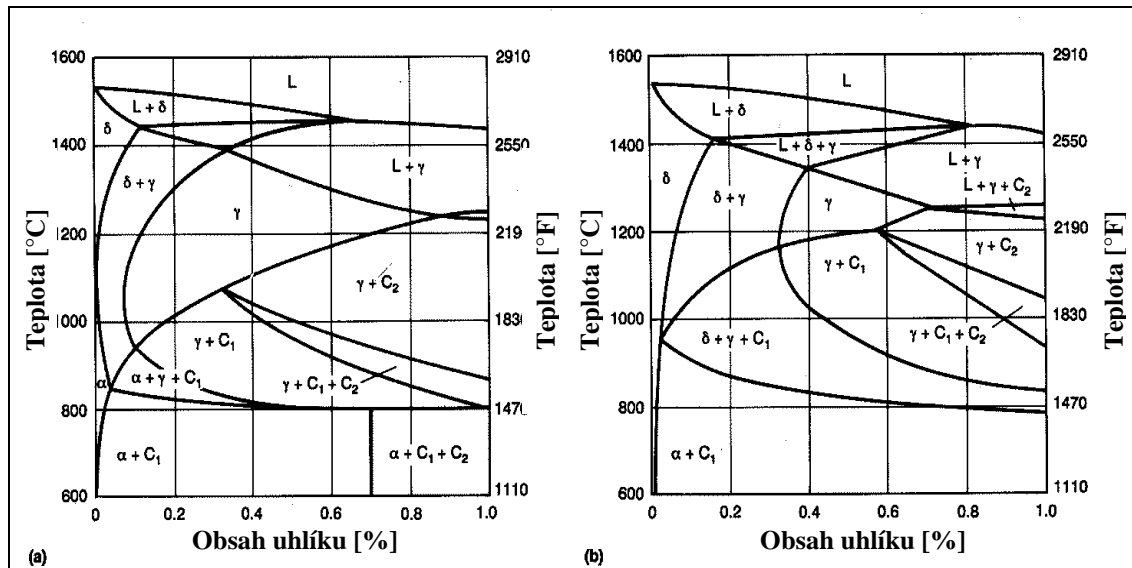
2.2.6.1. Metalurgické zpracování martenzitických korozivzdorných ocelí

Rovnovážná struktura martenzitických ocelí transformuje při vysokých teplotách téměř beze zbytku na strukturu austenitickou. Při pokojové teplotě je rovnovážná struktura těchto ocelí feritická s vyloučenými karbidy. Přeměna na austenit při vyšší teplotě probíhá velmi rychle oproti fázové přeměně na ferit při poklesu teploty, která je extrémě pomalá a vyžaduje velmi pozvolné chlazení. Důsledkem toho mají tyto oceli při ochlazování z austenitu značný sklon k nerovnovážné martenzitické transformaci a je naopak velmi náročné dosáhnout struktury čistě feritické. Tyto oceli jsou zpravidla kalitelné na vzduchu, což znamená, že martenzitická transformace u nich probíhá i při pomalém ochlazování a velkých průřezích materiálu.

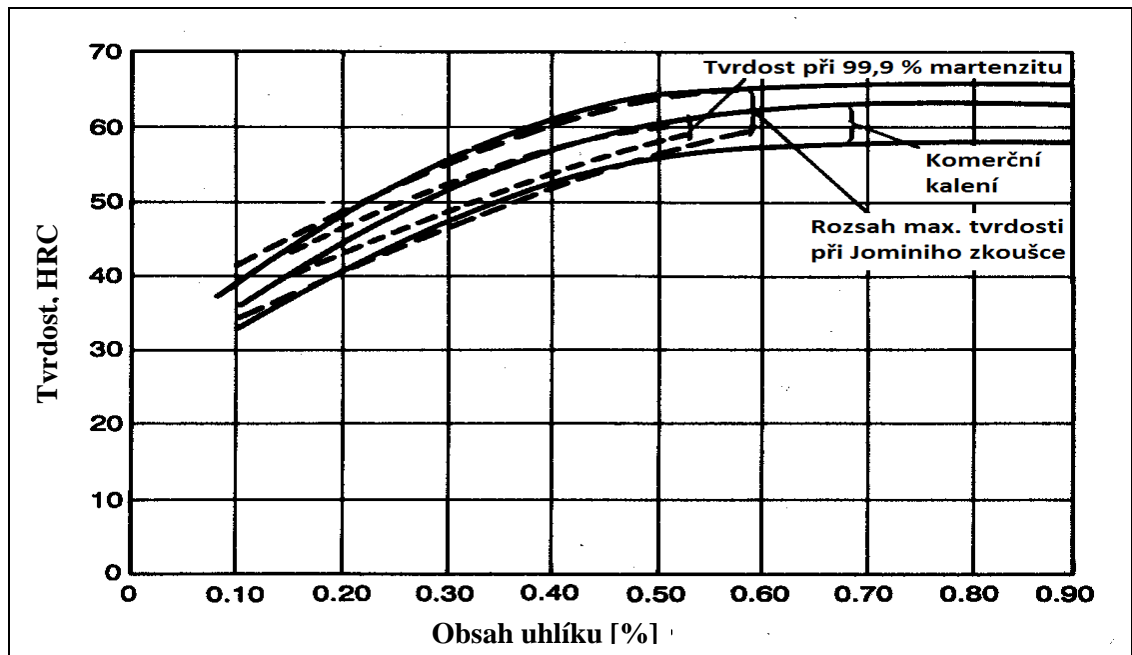


Obr. 3: Rovnovážný binární fázový diagram Fe-Cr. [9]

Jak je zřejmé z obr. 3, při koncentraci chromu cca 12% a více u binárních slitin Fe-Cr vůbec nedochází k fázové přeměně na austenit. Z toho vyplývá, že takové slitiny by nebylo možné zpevňovat pomocí tepelného zpracování. Proto je u martenzitických ocelí důležitý obsah uhlíku, který posouvá mezní hranici koncentrace Cr, při které ještě dochází k transformaci na austenit při vyšších teplotách (obr. 4). Stejně tak tuto hranici zvyšují další přísadové prvky jako N, Ni, Cu a patrně i Mn. Již při koncentraci 0,4 % C může být u slitiny obsahující 17 % Cr dosaženo čistě austenitické struktury při cca 1250°C a tím umožněno zpevňování tepelným zpracováním. V začátcích vývoje korozivzdorných ocelí (počátkem 20. století) bylo značně problematické snížení obsahu uhlíku z těchto ocelí, proto vůbec první korozivzdorné oceli byly martenzitické.



Obr. 4: Řezy terciárním rovnovážným fázovým diagramem Fe-Cr-C. a) 13 % Cr, b) 17 % Cr. [9]



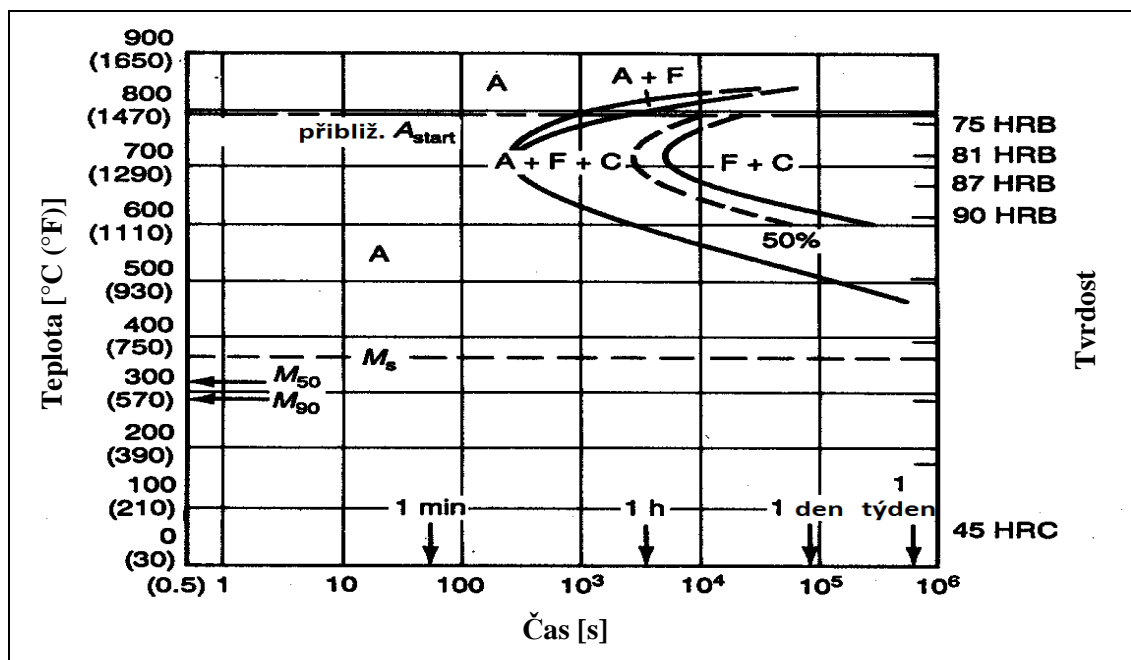
Obr. 5: Hodnoty tvrdosti kalených ocelí v závislosti na obsahu uhlíku [9]

Obsah uhlíku významně ovlivňuje tvrdost martenzitu. Na obr. 5 je znázorněna závislost mezi tvrdostí martenzitické oceli a obsahem uhlíku na základě experimentálně zjištěných hodnot. Již při obsahu 0,1% C lze pozorovat tvrdost cca 35 HRC. Další důležitá mez je 0,5% C, kdy je dosaženo tvrdosti cca 60 HRC, která i při dále se zvyšujícím obsahu uhlíku zůstává v zásadě stejná (alespoň v makroskopickém měřítku).

Obrázek č. 5 reprezentuje případ kdy je slitina prakticky 100% martenzitická. U uhlíkových a nízkolegovaných ocelí je obvykle pro tento stav nezbytné rychlé ochlazování, abychom se vyhnuli přítomnosti feritu ve výsledné struktuře. Vyšší obsah příslušných legovacích prvků zaručí snazší dosažení takové struktury. Při obsahu 12%

Cr a více může být dosaženo čistě martenzitické struktury při libovolně pomalé rychlosti ochlazování. Příkladem takové oceli je AISI 410 (s obsahem 12% Cr a 0,1% C). Jak je vidět v diagramu isothermické transformace (obr. 6), po ochlazení z vysokých teplot na teplotu 700 °C trvá cca 2 min., než dojde ke vzniku prvních zrn feritu a několik hodin než je celá transformace dokončena. Při transformaci na teplotě 400 °C je doba potřebná ke vzniku prvních zrn feritu delší než týden.

Obr. 6 ukazuje začátek martenzitické transformace M_s (martensite start) při 350 °C (opět pro ocel AISI 410) a konec M_f (martensite finish) při cca 250 °C. Legování vyšším obsahem Cr (nebo přidavek dalších legovacích prvků k 12% přísadě chromu) způsobuje další oddálení tvorby feritu a snížení teploty M_s . V extrémních případech, kdy v martenzitické matici zůstává určitý podíl zbytkového austenitu stabilního i při pokojové teplotě, může být nezbytné následné podchlazení slitiny do záporných teplot nebo vícenásobné popuštění. [9]



Obr. 6: Diagram isothermické transformace pro ocel AISI 410 (12Cr-0,1C). austenitizováno na 980 °C, velikost zrna 6-7. [9]

3. Experimentální část:

3.1. Experimentální materiál

Kuličky hydraulických zárážek byly dosud vyráběny z oceli 95Ch18-Š. Materiálem zvažovaným pro budoucí použití je ocel AISI 440C. V obou případech se jedná o martenzitickou korozivzdornou ocel. Dále pro účely tepelného zpracování

(návrh tepelného zpracování sady A v prvním kroku experimentu) byly použity materiálové listy korozivzdorné oceli ČSN 417042 [10]. K porovnání chemického složení slouží tabulka 1, mechanické hodnoty oceli AISI 440C jsou uvedeny v tabulkách 2 a 3.

Tab. 1: Chemické složení ocelí AISI 440C, 95CH18-Š a ČSN 417042 [9,10,11].

Ocel	Složení hm.% (max)									
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Ti	Cu
95Ch18-Š	0,9-1,0	0,80	0,80	0,030	0,020	17-19	0,3	0,6	0,2	0,3
AISI440C	0,95-1,2	1,00	1,00	0,040	0,030	16-18	0,75	-	-	-
ČSN 417042	0,9-1,05	0,90	0,70	0,040	0,040	16-18	-	-	-	-

Tab. 2: Mech. vlastnosti oceli AISI 440C v žíhaném stavu / kaleno z 1038 °C do oleje a popuštěno na 316 °C [9].

Stav	Tvrdość	Smluvní mez kluzu v tahu Rp _{0,2} [MPa]	Pevnost v tahu [MPa]
žíhaný	97 HRB	448	758
kaleno	57 HRC	1896	1975

Tab. 3: Mechanické vlastnosti ČSN417042 v zušlechťeném stavu [10].

Stav	Tvrdość	Smluvní mez kluzu v tahu Rp _{0,2} [MPa]	Pevnost v tahu [MPa]
kaleno a nízkopopuštěno	min. 56 HRC	-	-
popuštěno na měkko	max. 253 HRB	-	880

Vzhledem k povaze namáhání kuliček v hydraulických zářáčkách lze předpokládat podobné požadované vlastnosti, jako jsou kladeny na ložiskové kuličky - vysokou tvrdostí, rovnoměrnost struktury, malou vměstkovitost apod. Požadovaná tvrdostí kuliček z oceli AISI 440C v popuštěném stavu by měla být 57-62 HRC.

Jako experimentálního materiálu bylo použito ložiskových kuliček z materiálu AISI 440C o průměru 16 mm (sada A+B), resp. 19 mm (sada C).

3.2. Program experimentálních prací

Cílem bakalářské práce je ověření korozní odolnosti kuliček hydraulických zářáček z oceli AISI 440C v prostředí primárního okruhu a zjištění její závislosti na tepelném zpracování a mikrostruktuře materiálu.

Experimentální část spočívá v provedení variantního tepelného zpracování s cílem dosáhnout různě jemné struktury martenzitické matrice a různé velikosti v ní obsažených karbidů chromu. Dále byly posouzeny varianty tepelného zpracování, proveden mikrostrukturní rozbor, korozní zkoušky a měření tvrdosti. V první fázi byl experimentální materiál (sada B) tepelně zpracován kalením ze třech různých

austenitizačních teplot (v rozmezí 950 - 1080 °C) a následně popuštěn na třech různých teplotách (300, 400 a 500 °C). Na takto zpracovaném materiálu byla zkoumána korozní odolnost v závislosti na objemovém podílu a velikosti karbidů. Pro porovnání mechanických vlastností byla také měřena tvrdost.

Ve druhé fázi bylo provedeno tepelné zpracování experimentálního materiálu (sada C) kalením z pěti různých teplot (930 – 1130 °C) a následné popuštění na 175 °C, resp. 450 °C (popuštění na vyšší teplotu navrženo především pro předpokládané snazší leptání hranic austenitického zrna). V tomto případě byla zjišťována závislost korozní odolnosti na velikosti původního austenitického zrna. Pro porovnání mechanických vlastností byla opět měřena tvrdost.

Plán experimentálních prací byl konzultován s pracovníky JS a také bylo přihlédnuto k postupu předchozích expertíz.

3.3. Metodika provedených zkoušek

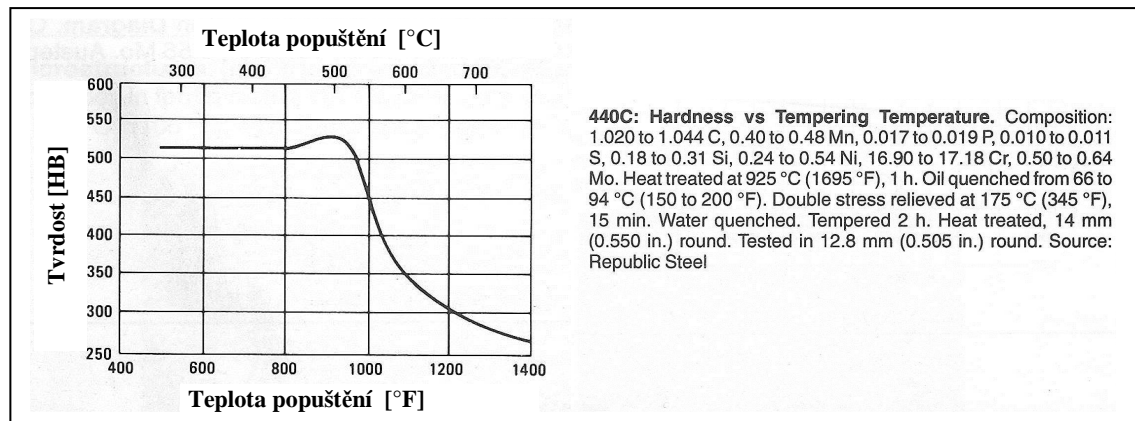
3.3.1. Tepelné zpracování vzorků

Ohřev vzorků byl proveden v elektrických laboratorních pecích ZČU. Ohřev na austenitizační teploty byl vzhledem malým rozměrům a tvaru vzorků prováděn do vyhřáté pece, následně bylo kaleno do oleje a provedeno popuštění s dochlazením na vzduchu. Po tepelném zpracování byly vzorky zbaveny okují ručním broušením.

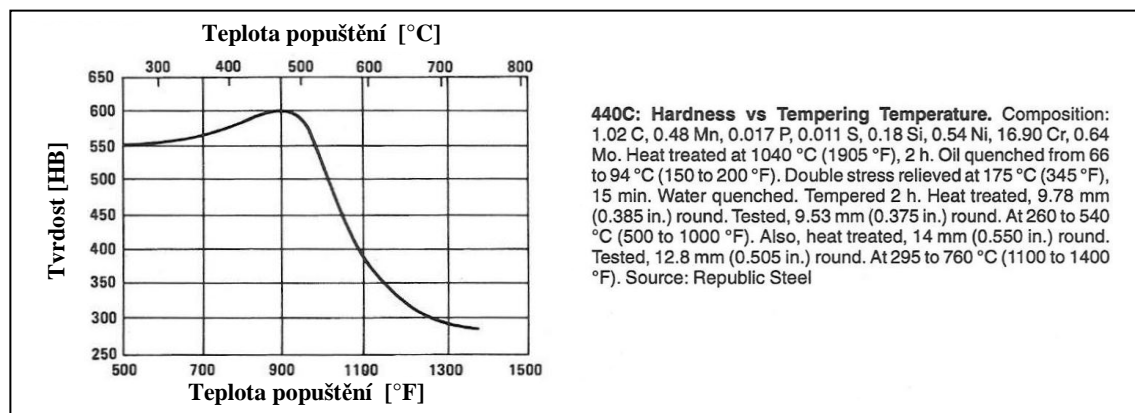
Návrh režimu tepelného zpracování byl proveden dle materiálových listů alternativní oceli ČSN417042 [10] (sada vzorků A) a dále dle tabulek a popouštěcích diagramů pro ocel AISI 440C (tab. 4 a obr. 7, 8) [12].

Tab. 4: Doba výdrže na austenitizační / popouštěcí teplotě dle tloušťky vzorku (min. tloušťka průřezu v nejmohutnější části vzorku) na vzduchu, resp. v solné lázni, pro ocel AISI 440C.

Tloušťka průřezu		Min. doba ohřevu (vzduch / ochr. atm.)		Min. doba ohřevu (solná lázeň)	
mm	in.	h	min	h	min
Up to 5	Up to 0.250	...	25	...	18
5 to 15	Over 0.250 to 0.500	...	45	...	35
15 to 25	Over 0.500 to 1.000	1	40
25 to 40	Over 1.000 to 1.500	1	15	...	45
40 to 50	Over 1.500 to 2.000	1	30	...	50
50 to 65	Over 2.000 to 2.500	1	45	...	55
65 to 75	Over 2.500 to 3.000	2	...	1	...
75 to 90	Over 3.000 to 3.500	2	15	1	5
90 to 100	Over 3.500 to 4.000	2	30	1	10
100 to 115	Over 4.000 to 4.500	2	45	1	15
115 to 125	Over 4.500 to 5.000	3	...	1	20
125 to 200	Over 5.000 to 8.000	3	30	1	40
Over 200	Over 8.000	(g)		(h)	



Obr. 7: Diagram závislosti tvrdosti na teplotě popuštění (sekundární vytvrzení). Ocel AISI 440C, kaleno z 925 °C do oleje (66-94 °C), následně popuštěno na uvolnění pnutí 2x 175°C. Dále popuštěno dle diagramu, výdrž na teplotě 2h.



Obr. 8: Diagram závislosti tvrdosti na teplotě popuštění (sekundární vytvrzení). Ocel AISI 440C, kaleno z 1040 °C do oleje (66-94 °C), následně popuštěno na uvolnění pnutí 2 x 175°C. Dále popuštěno dle diagramu s výdrž 2h.

V 1. sadě vzorků (sadě A) bylo provedeno kalení ze dvou vybraných limitních teplot, za účelem posouzení vhodnosti rozsahu kalicích teplot pro návrh tepelného zpracování následující testovací sady B. Na základě materiálových listů alternativních ocelí [10] byly zvoleny okrajové austenitizační teploty 930 °C a 1080 °C a výdrž na teplotě 45 min. Následně byly vzorky popuštěny v peci na 700°C (předpokládáno precipitační vytvrzení) po dobu 2h (tab. 5). Po mikrostrukturním rozboru vzorků sady A a s přihlédnutím k novým faktům - doporučené teploty austenitizace pro sekundární vytvrzení oceli AISI 440C [12] byla přehodnocena spodní mez rozsahu kalicích teplot z 930 °C na 980 °C a byl navržen nový variantní režim tepelného zpracování sady B (tab. 6). Popouštěcí teploty byly navrženy v rozsahu 300-500 °C na základě předpokladu druhotného vytvrzení jemnými karbidy. Dále bylo rozhodnuto, že vzorky sady A budou taktéž využity pro následující experiment a pozdější vyhodnocení (pro posouzení vlivu původně navržené vyšší popouštěcí teploty

na korozní odolnost). U sady A a B byla následně zjišťována závislost korozní odolnosti na objemovém podílu a velikosti karbidů.

Tab. 5: Režimy tepelného zpracování sady A.

Ozn.	Austenitizace / kalení	Popouštění
A-1-P	930 °C / 45min / olej	700 °C / 2h / vzduch
A-2-P	1080 °C / 45min / olej	

Tab. 6: Režimy tepelného zpracování sady B.

Ozn.	Austenitizace / kalení	Popouštění
B-1-1	980 °C / 45min / olej	300 °C / 2h / vzduch
B-1-2		400 °C / 2h / vzduch
B-1-3		500 °C / 2h / vzduch
B-2-1	1030 °C / 45min / olej	300 °C / 2h / vzduch
B-2-2		400 °C / 2h / vzduch
B-2-3		500 °C / 2h / vzduch
B-3-1	1080 °C / 45min / olej	300 °C / 2h / vzduch
B-3-2		400 °C / 2h / vzduch
B-3-3		500 °C / 2h / vzduch

Po vyhodnocení sady B bylo v další fázi provedeno přehodnocení experimentu a navrženo tepelné zpracování nového experimentálního materiálu – sady C (tab. 7). Pro tento účel byl dle [12] navržen širší rozsah austenitizačních teplot a popouštěcí teplota 175 °C pro zachování požadované tvrdosti kuliček. Druhá popouštěcí teplota (450 °C) byla navržena především pro předpokládané snazší leptání vzorků na hranice austenitického zrna (na základě zkušeností z předchozího experimentu sady B). Následně byla zjišťována závislost korozní odolnosti na velikosti původního austenitického zrna.

Tab. 7: Režimy tepelného zpracování sady C.

Ozn.	Austenitizace / kalení	Popouštění
C-1-1	930 °C / 60min / olej	175 °C / 2h / vzduch
C-1-2		450 °C / 2h / vzduch
C-2-1	980 °C / 60min / olej	175 °C / 2h / vzduch
C-2-2		450 °C / 2h / vzduch
C-3-1	1030 °C / 60min / olej	175 °C / 2h / vzduch
C-3-2		450 °C / 2h / vzduch
C-4-1	1080 °C / 60min / olej	175 °C / 2h / vzduch
C-4-2		450 °C / 2h / vzduch
C-4-3		2x175 °C / 2h / vzduch*
C-5-1	1130 °C / 60min / olej	175 °C / 2h / vzduch
C-5-2		450 °C / 2h / vzduch

*vzorek C-4-3 pokusně popuštěn 2x na teplotě 175 °C s mezi-ochlazením + cca 30min. prodlevou za účelem napodobení tepelného zpracování uvedeného v textu u obr. 1. a následného přezkoumání vlivu na korozní odolnost a tvrdost (předpokládána lepší korozní odolnost za jen nepatrného snížení tvrdosti).

3.3.2. Metalografické zkoušky

Ze zkoumaných vzorků byly zhotoveny metalografické výbrusy běžným způsobem (zalití do pryskyřice, mechanické broušení a leštění, leptání). Leptáno bylo v činidlech Nital 3% a Vilella-Bain, resp. roztokem kyseliny pikrové (podrobně v tab. 7, 8 a 9). Vzorky byly následně podrobeny mikrostrukturnímu rozboru na optickém metalografickém mikroskopu Nikon Epiphot 300. Pro zpracování a hodnocení byl využit program obrazové analýzy NIS-Elements.

Sledovány a hodnoceny byly následující charakteristiky / příznaky:

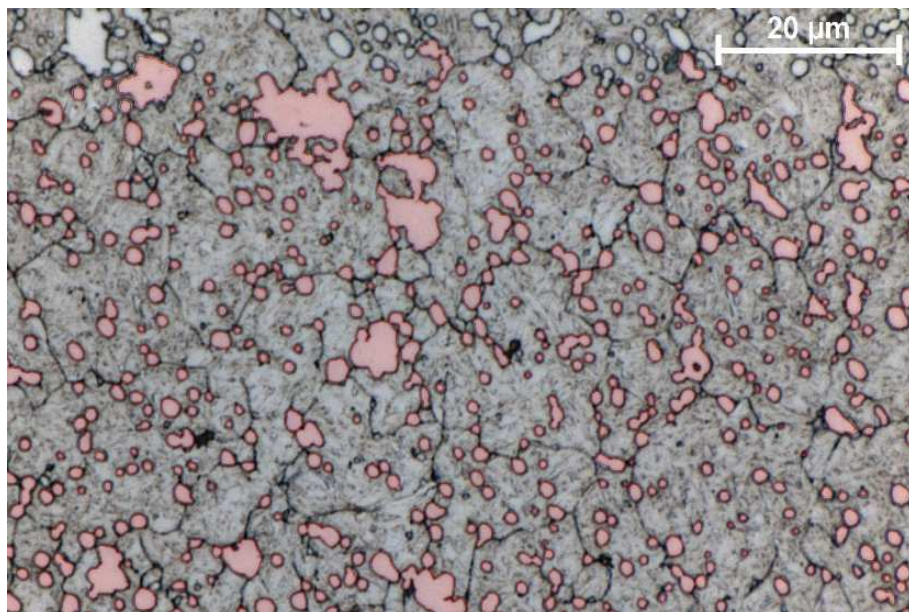
- Specifický povrch rozhraní částic a matrice (S_V): Z délky lineárních prvků L_A v jednotkové testované ploše pomocí stereologického vzorce [13]:

$$S_V = 4/\pi \cdot L_A$$

Sledován byl podíl obvodu částic v binárním obrazu a jeho celkové plochy. Toto měření ve vztahu ke korozní odolnosti jednotlivých vzorků bude sloužit k posouzení rizika koroze po mezifázovém rozhraní hrubých karbidů a matrice (zde je předpoklad největšího ochuzení matrice o chrom z důvodu difúzních pochodů).

- Objemový podíl karbidů v matrici V_V : Z plochy započítaných příznaků A_A v jednotkové testovací ploše podle vzorce [13]:

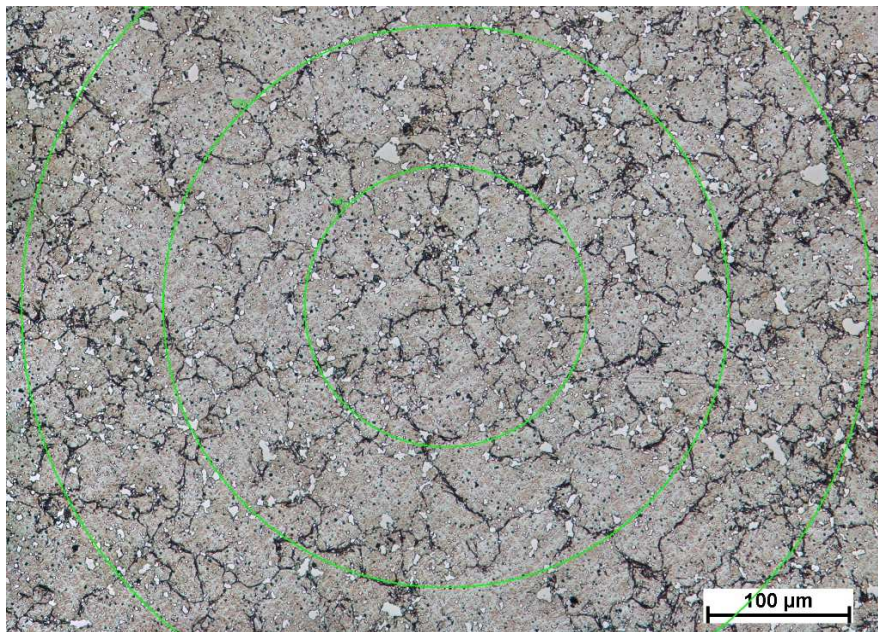
$$V_V = A_A$$



Obr. 9: Naprahovaný obraz výbrusu vzorku B-0. Červeně lze vidět prahování částic - binární obraz. Leptání vzorku uvedeno v tab. 7.

V programu obrazové analýzy NIS-Elements byly naprahovány částice - karbidy chromu (obr. 9) a vypočten plošný podíl binárního obrazu v hodnocené ploše. Dle výše uvedeného stereologického vzorce se při náhodném uspořádání částic předpokládá, že objemový podíl částic je roven podílu plošnému. Dále byla sledována distribuce částic podle jejich velikosti. Takto lze v podstatě sledovat míru ochuzení matrice o chrom a na základě toho a korozních zkoušek posuzovat vliv na korozní odolnost.

- Hodnocení velikosti původního austenitického zrna: Byl sledován počet průsečíků hranic zrna v ploše metalografického výbrusu na jednotkovou délku kruhových testovacích linií (Obr. 10). Velikost původního austenitického zrna byla vypočtena lineární metodou v souladu s normou ASTM E112. Důvodem pro toto měření je posouzení rizika mezikrystalové koroze.



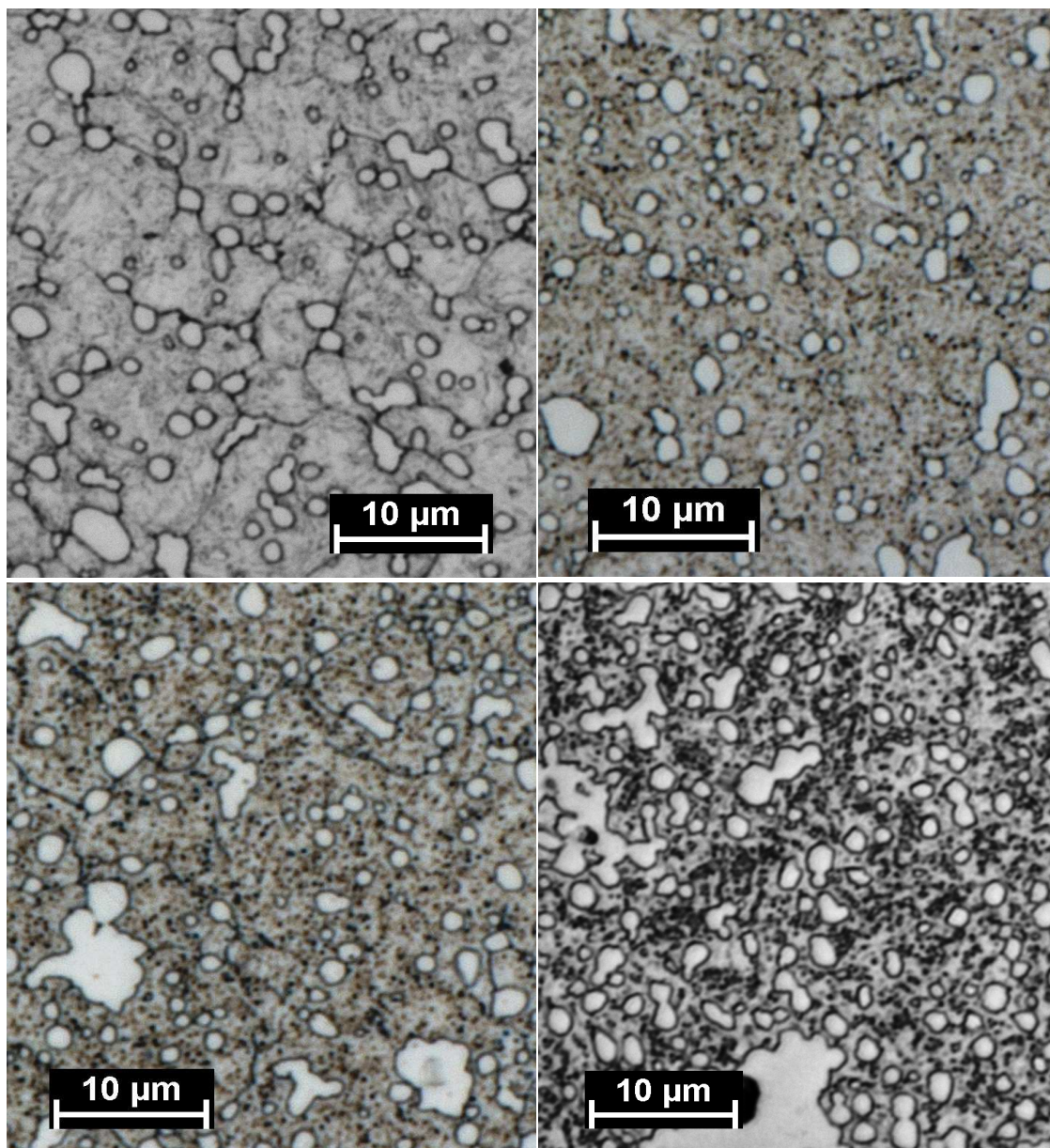
Obr. 10: Ukázka měření velikosti zrna dle normy ASTM E112. Zeleně lze vidět testovací kruhové linie. Vzorek C-5-2 Leptání uvedeno v tab. 9.

3.3.2.1. Leptání vzorků pro zvýraznění částic

Pro tento účel byl vybroušený a mechanicky vyleštěný výbrus leptán kombinací roztoků Vilela-Bain a Nital 3%.

Naleptání rozhraní matrice a částic bylo ve všech případech vyhovující. Na některých vzorcích byly sledovány po naleptání černé body, až téměř kroužky s

nepatrným mezikružíím v případě vzorků popuštěných na 700 °C (obr. 11-14). Z toho lze usuzovat, že mohlo jít o jemné precipitáty karbidů chromu. Tyto částice však při příslušném zvětšení nemají dostatečnou plochu pro prahování a jejich měření by bylo velmi nepřesné. Proto tyto částice v následujících měřeních zahrnuty nejsou a jejich výskyt je pouze uveden v poznámce.



Obr. 11 - nahoře vlevo: Výchozí vzorek B-0. Bez jemných precipitátů.

Obr. 12 - nahoře vpravo: Vzorek B-2-3. Viditelné velmi jemné precipitáty

Obr. 13 - dole vlevo: Vzorek B-2-3, zvětšení 500x. Viditelné velmi jemné precipitáty

Obr. 14 - dole vpravo: Vzorek A-1-P, zvětšení 500x. Viditelné jemné precipitáty a jejich patrné zhrubnutí vlivem nízké austenitizační a vyšší popouštěcí teploty. Vzorky leptány dle tab. 7

Tab. 7: Postup leptání vzorků sady A+B na zvýraznění částic

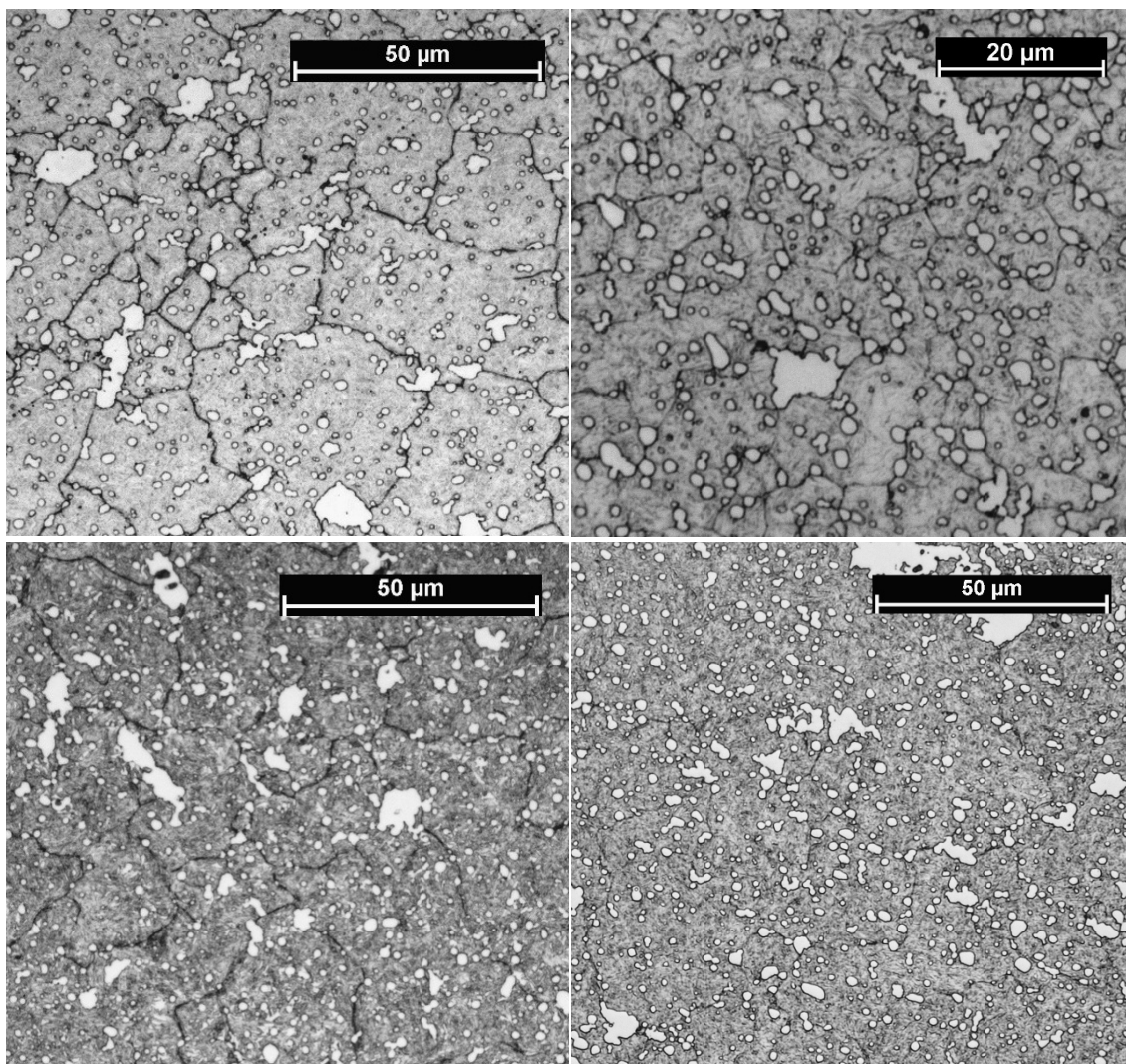
Číslo vzorku	Teplota [°C]		Postup leptání na částice	Čitelnost / poznámka
	Austenitizace	Popouštění		
B-0	výchozí	vzorek	VB9s +Nit4s +VB9s +Nit3 +VB24s	dobrá
A-1-P	930	700	VB9s +Nit3s +VB9s	dobrá; mnoho jemných částic
B-1-1	980	300	VB9s	dobrá; velmi jemné částice
B-1-2		400	VB9s +Nit3s +VB3s	dobrá; velmi jemné částice
B-1-3		500	VB12s +Nit3s +VB3s	dobrá; velmi jemné částice
B-2-1	1030	300	VB9s +Nit3s +VB9s	dobrá
B-2-2		400	VB9s +Nit3s +VB9s	dobrá
B-2-3		500	VB9s +Nit3s +VB6s	dobrá; velmi jemné částice
B-3-1	1080	300	VB9s +Nit3s +VB9s	karbidy čitelné, horší kontrast matrice
B-3-2		400	VB9s +Nit8s +VB6s +Nit3s +VB9s +Nit3s +VB15s	karbidy čitelné, málo kontrastní matrice
B-3-3		500	VB9s +Nit3s +VB6s	dobrá; velmi jemné částice
A-2-P	1080	700	VB9s	horší; mnoho jemných částic

3.3.2.2. Leptání na hranice zrn

Před návrhem režimu tepelného zpracování sady C bylo pokusně provedeno leptání vzorků sady B na hranice austenitických zrn. Leptáno bylo opět roztoky Villela-Bain a Nital 3% v různých kombinacích. Leptání hranic zrn tímto způsobem probíhalo značně problematicky a uspokojivých výsledků bylo dosaženo jen u menší části výbrusů (tab. 8, obr. 15-18). Také se potvrdil předpoklad, že leptání vzorků probíhá snadněji s vyšší popouštěcí teplotou (na základě tohoto poznatku byla u sady C navržena druhá popouštěcí teplota 450 °C, sloužící k usnadnění leptání hranic austenitického zrna)

Tab. 8: Pokusné leptání vzorků sady A+B na hranice zrn

Číslo vzorku	Teplota [°C]		Postup leptání na hranice zrn	Čitelnost / poznámka
	Austenitizace	Popouštění		
B-0	výchozí	vzorek	VB9s +Nit4s +VB9s +Nit3 +VB24s	částečná (70%)
A-1-P	930	700	VB9s +Nit10s +VB15s	nedostatečná (20%)
B-1-1	980	300	VB9s +Nit3s +VB5s	nedostatečná (10%)
B-1-2		400	VB9s +Nit3s +VB3s	nedostatečná (40%)
B-1-3		500	VB12s +Nit3s +VB3s	částečná (60%)
B-2-1	1030	300	VB9s +Nit3s +VB9s +Nit12s + VB3s	nedostatečná (30%)
B-2-2		400	VB9s +Nit3s +VB9s +Nit4s +VB12s	nedostatečná (40%)
B-2-3		500	VB9s +Nit3s +VB6s +Nit6s +VB2s +Nit6s	nedostatečná (50%)
B-3-1	1080	300	VB9s +Nit3s +VB9s	částečná (60%)
B-3-2		400	VB9s +Nit8s +VB6s	dobrá (95%)
B-3-3		500	VB9s +Nit3s +VB6s +Nit10s + VB5s	dobrá (90%)
A-2-P	1080	700	VB9s + Nit5s	dobrá (90%)



Obr. 15-18: Ukázka naleptání hranic zrn vybraných vzorků sady B (nahore zleva): B-3-2, B-0, (dole zleva) B-3-1, B-2-1. Leptáno dle tabulky 8.

Leptání sady C na hranice zrn:

Z důvodu značně problematického leptání hranic zrn výše uvedenými činidly byl navržen nový postup dle [14], a to nasyceným vodným roztokem kyseliny pikrové s přídatkem smáčedla a pro více legované oceli doporučeným 1% přídatkem HCl. Tímto roztokem je možné leptat o teplotách 20-100°C. Výhodné může být také leptání v ultrazvukové pračce.

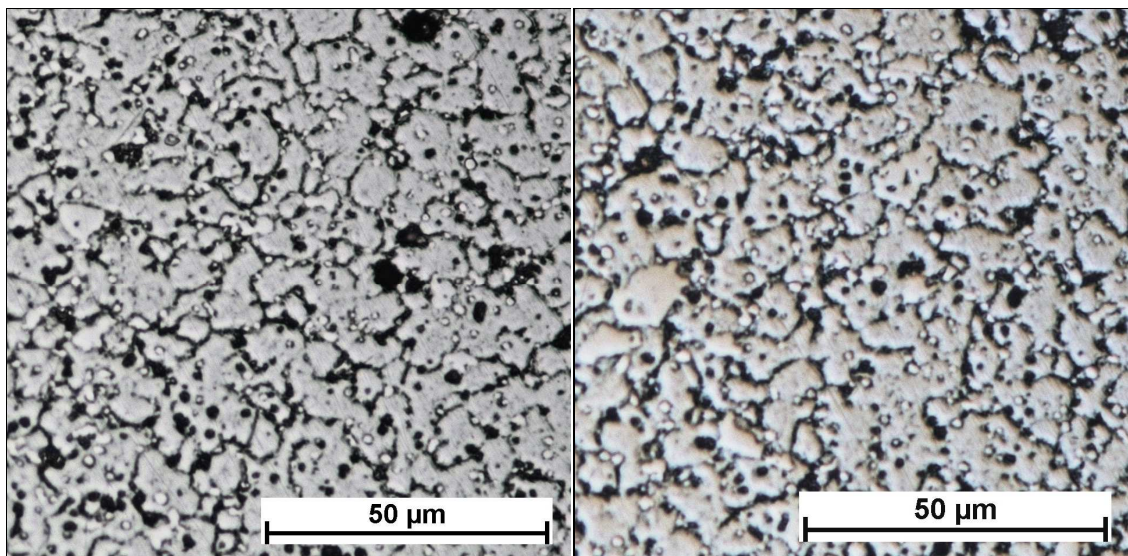
V případě sady C se osvědčilo leptání o teplotě 20-50°C řádově v minutových až desetiminutových intervalech (při vyšších teplotách, resp. delší expozici často docházelo k přeleptání výbrusu). Při tomto leptání však docházelo ke znečištění vzorku produkty chemické reakce, proto bylo nutné, za účelem vyčištění naleptaného výbrusu, vzorky následně opatrně mechanicky přešetřit na metalografické leštičce na lihu. Často také docházelo ke značnému vypadání karbidů z martenzitické matrice.

I po naleptání výše uvedeným postupem byly kontury hranic zrna některých vzorků hůře čitelné a bylo nutné nasnímání většího počtu snímků a využití různých nastavení snímání. Např. bylo využito Nomarského kontrastu pro zvýraznění reliéfu výbrusu (karbidy se odleptávaly pomaleji než matrice) a takto nasnímaný obraz byl porovnáván při měření s běžným „plochým“ snímkem pro lepší rozlišení hranic zrn (obr. 19 a 20).

Jak lze vidět z tab. 9, předpokládané snazší leptání vzorků popuštěných na vyšší teplotu se víceméně potvrdilo.

Tab. 9: Postup leptání vzorků sady C na hranice zrn

Číslo vzorku	Teplota [°C]		Postup leptání na částice (krabidy)
	Austenitizace	Popuštění	
C-0	výchozí vzorek		Pik 5min (20 °C) + Pik 15min (45°C) + leštění + VB 30s
C-1-1	930	175	Pik 10min (20 °C) + Pik 2min (30°C) + leštění + VB 20s
C-2-2	980	450	Pik 10min (20 °C) + leštění + VB 20s
C-3-2	1030	450	Pik 10min (20 °C) + leštění + VB 20s
C-4-2	1080	450	Pik 7min (45 °C) + leštění
C-5-2	1130	450	Pik 40min (20 °C) + leštění + VB 40s



Obr. 19, 20: Rozdíl mezi normálním a Nomarského kontrastem. Vzorek C-4-2, leptáno dle tab. 9.

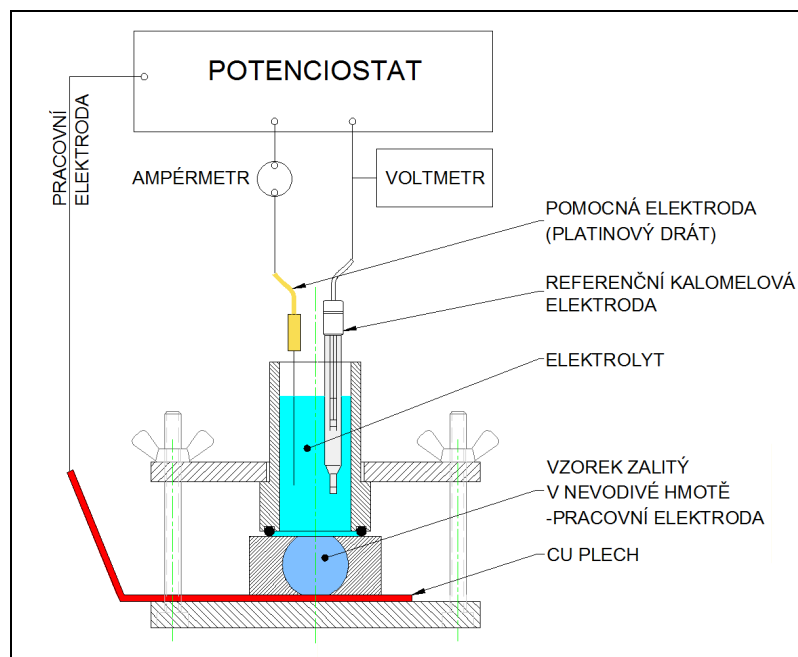
3.3.3. Měření tvrdosti

V rámci experimentu bylo provedeno také měření tvrdosti materiálu pro odhad jeho pevnosti. Bylo měřeno tvrdoměrem Wolpert Wilson Instruments CK-A3 na stupnici HV10. U každého vzorku byla provedena alespoň tři měření. Tento způsob

spočívá v měření uhlopříček čtvercového vtisku Vickersova indentoru provedeným pod zatížením 10 kg. Vtisk je sledován a měřen optickým mikroskopem, jenž je součástí tvrdoměru a výsledek je automaticky přepočítán (Vickersovo číslo tvrdosti lze vypočítat ze zátěžné síly F [kp] a střední velikosti uhlopříčky vtisku d [mm] pomocí vzorce $HV = 1,854 \cdot F/d^2$) [15]. Následně byl proveden podle tabulek převod na Rockwellovu tvrdost HRC.

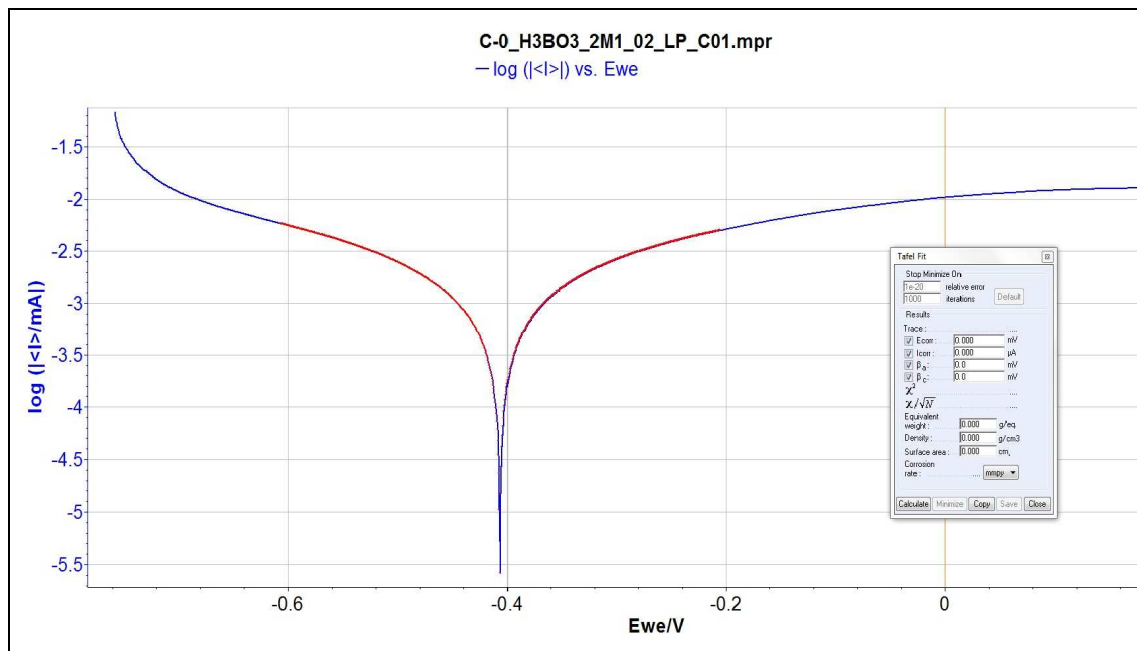
3.3.4. Korozní zkoušky

Výbrusy po metalografických zkouškách a měření tvrdosti byly přebroušeny (brusným papírem zrnitosti 600) a na takto připravených vzorcích byly provedeny korozní zkoušky elektrochemickým potenciodynamickým měřením pomocí potenciostatu BioLogic SP-150 v tzv. tříelektrodovém zapojení s nasycenou kalomelovou referenční elektrodou a pomocnou platinovou protielektrodou. Měření polarizačních křivek bylo provedeno v roztoku kyseliny borité ve vodě ($12,2 \text{ g/dm}^3$, $\text{pH}=5$) při pokojové teplotě. U každého vzorku byla provedena minimálně 3 měření s přebroušením vzorku mezi měřeními a s čerstvým roztokem kyseliny borité. Měření bylo prováděno ve speciálním přípravku, tzv. korozní cele (obr. 21). Připojení vzorku na potenciostat jako pracovní elektrody bylo umožněno oboustranným vybroušením vzorku a vodivým plechem, vloženým mezi vzorek a spodní desku cely.

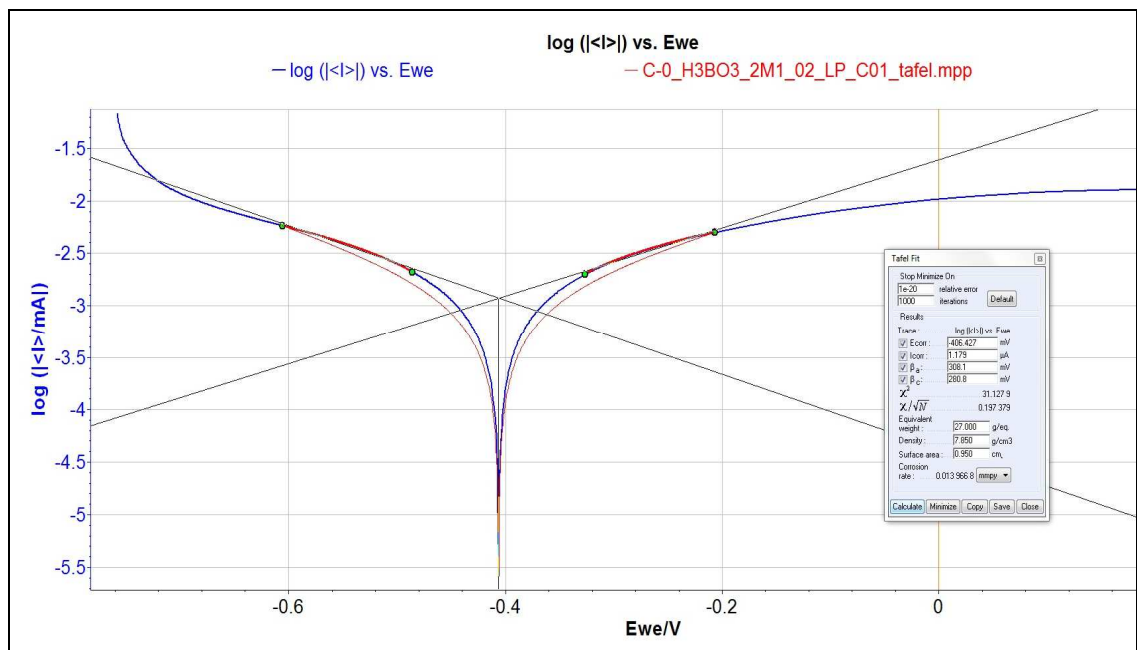


Obr. 21: Schéma cely pro korozní zkoušky

Vyhodnocení polarizačních křivek bylo provedeno v programu EC-Lab. Byl zjišťován polarizační odpor (korozní odolnost materiálu roste s vyšší hodnotou polarizačního odporu) a dále, na základě Tafelovy extrapolace, korozní rychlost. Tafelova extrapolace byla prováděna na vyznačené části polarizační křivky - z vybrané části křivky (obr. 22) je nejprve určena Tafelova směrnice a následně je provedena extrapolace polarizační křivky ke koroznímu potenciálu (obr. 23). Následně je určena korozní rychlost při proudové hustotě I_{cor} . Korozní rychlost byla určována ze střední části polarizační křivky. [16]



Obr. 22: Polarizační křivka s vybranou částí (červeně) pro Tafelovu extrapolaci.



Obr. 23: Tafelova extrapolace (červeně) na vybrané části polarizační křivky (původní polarizační křivka modře). Tafelovy tečny černě.

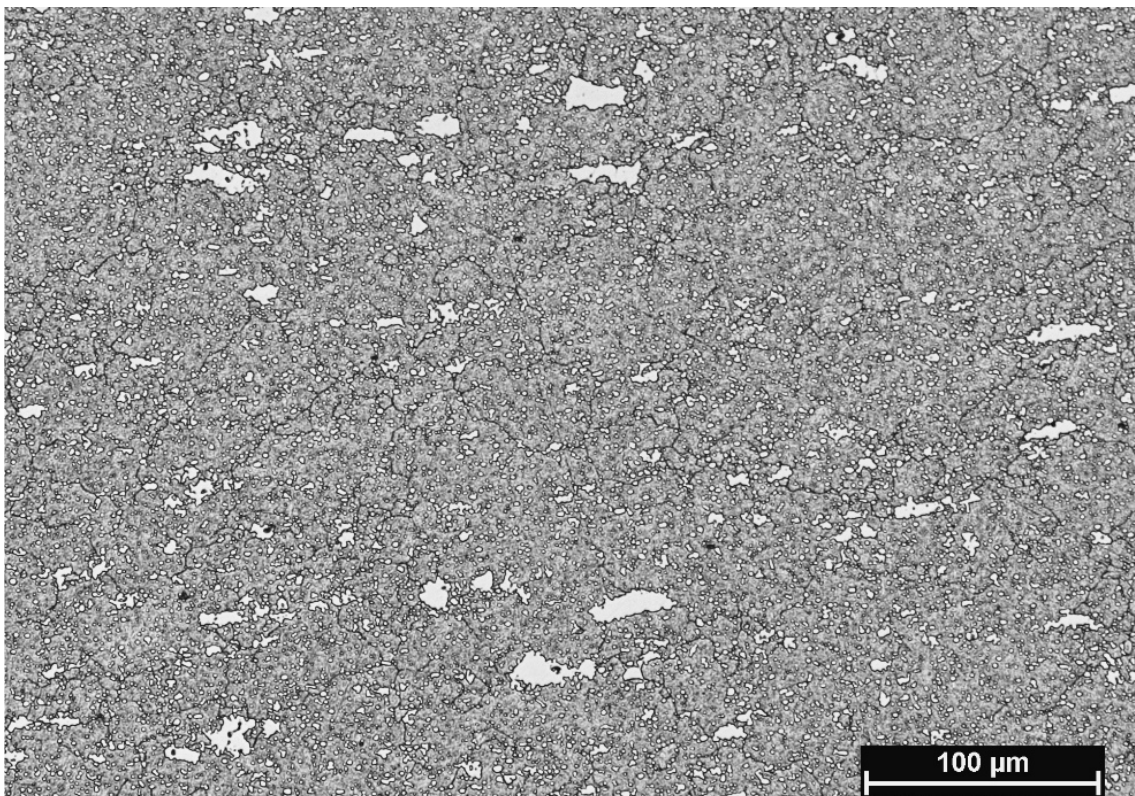
4. Výsledky

Analýzy byly provedeny na nových, neprovozovaných kuličkách. Testovány a hodnoceny byly vzorky výchozího materiálu (bez následujícího tepelného zpracování - ozn. B-0, C-0), tepelně zpracované vzorky sady B a C a dále i vzorky sady A, primárně sloužící pro návrh rozsahu variant tepelného zpracování.

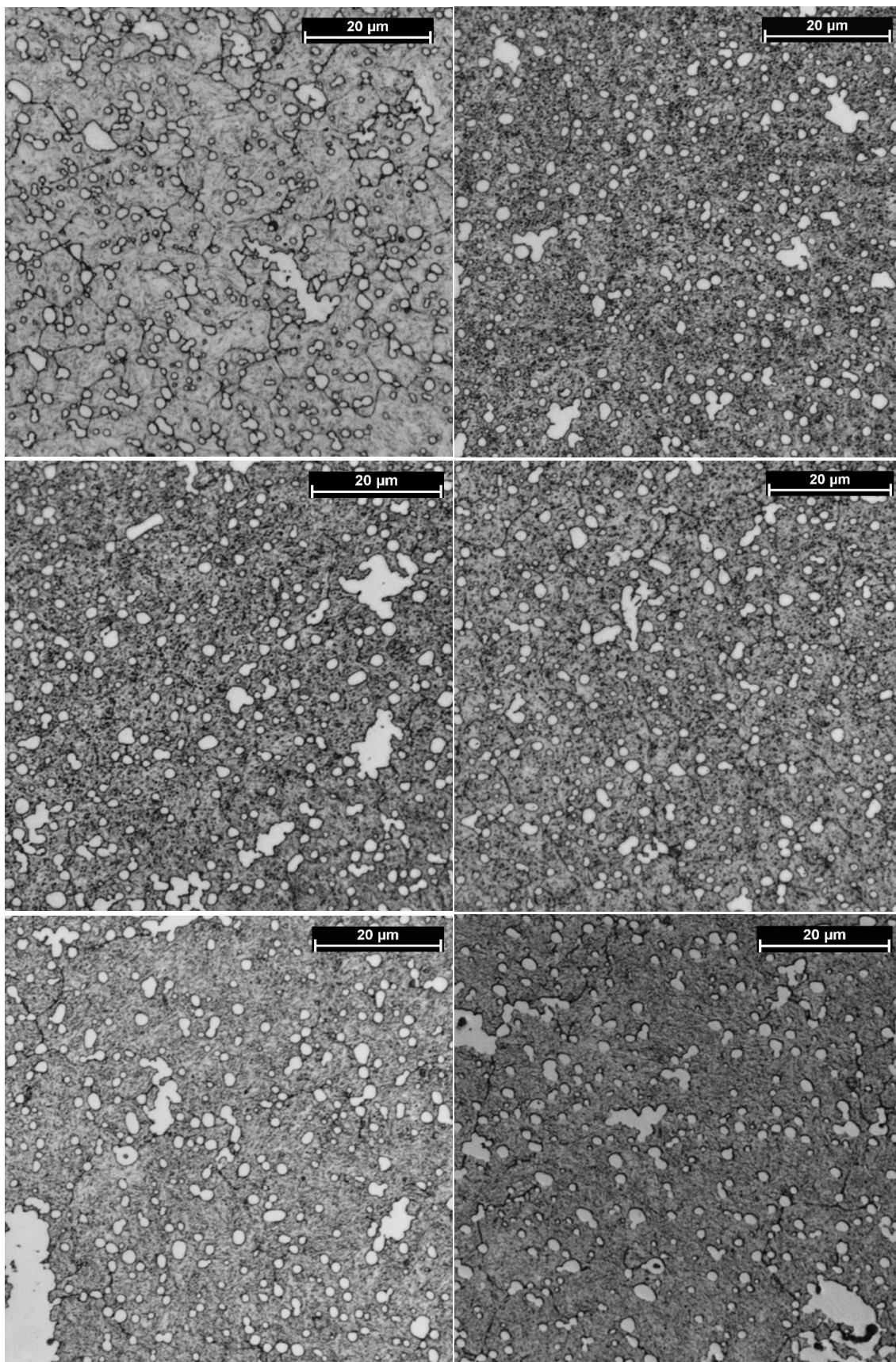
4.1. Metalografické zkoušky

4.1.1. Měření charakteristik na základě sledování částic (karbidů)

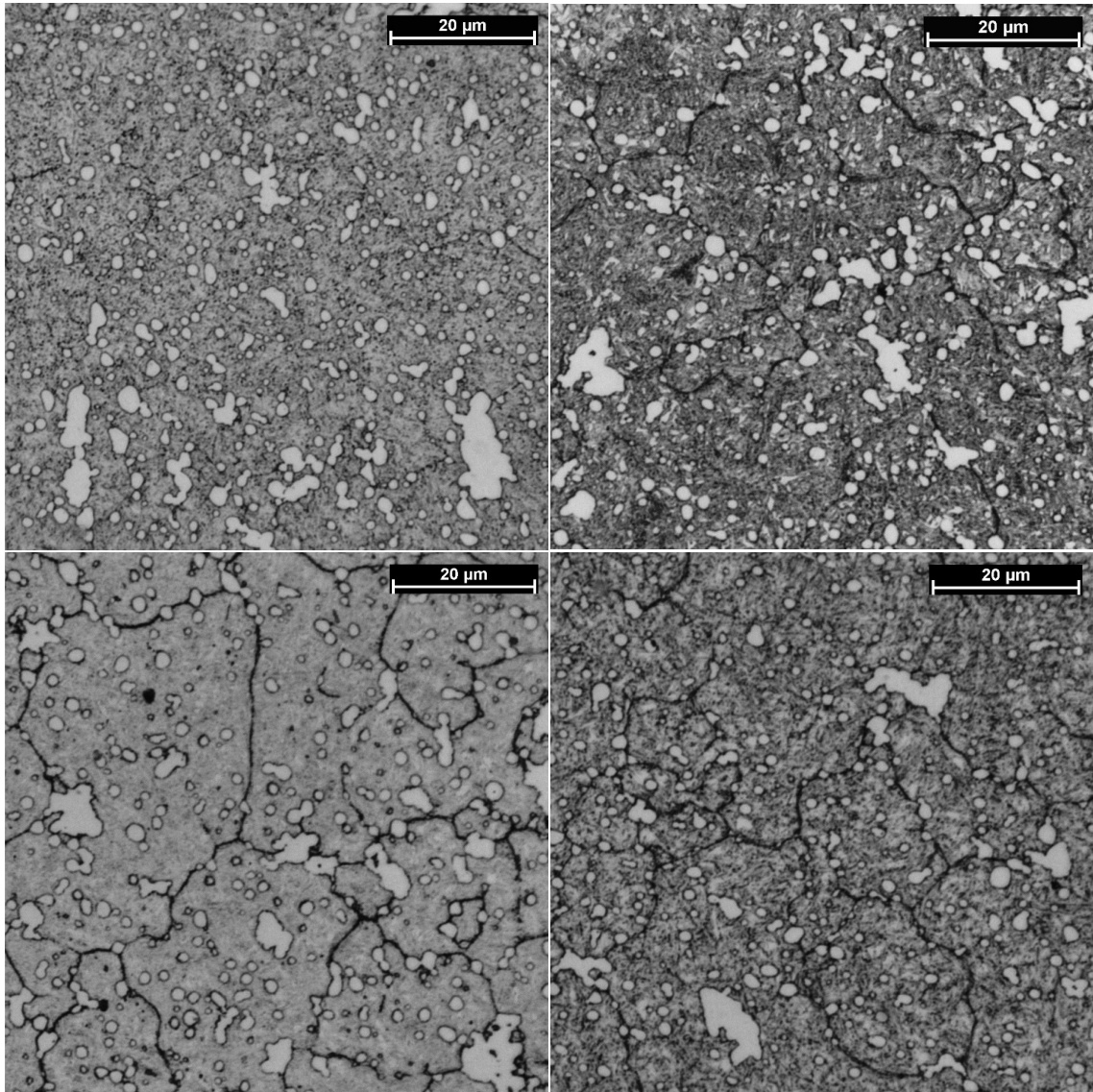
Mikrostruktura vzorků je tvořena popuštěnou martenzitickou maticí a karbidy. Jak lze vidět z následujících fotografií (obr. 24 - 34), ve struktuře se vyskytují dvě kategorie částic – rovnoměrně se vyskytující menší globulární karbidy a velké až velmi velké karbidy nepravidelného tvaru (ekv. průměr až 24 μm) náhodně roztroušené napříč celým pozorovaným výbrusem a prakticky u všech sledovaných vzorků. Vizuálním porovnáním struktury vzorků nebyly nalezeny výrazné rozdíly v morfologii, velikosti nebo četnosti těchto velkých částic.



Obr. 24: Výbrus vzorku B-2-3, leptáno dle tab. 7.



Obr. 25 – 30: Výběr fotografií naleptaných výbrusů sady B pro vizuální porovnání morfologie karbidů. Vybrány výřezy bez extrémně velkých karbidů. Nahoře zleva: výchozí vzorek B-0, B-1-1. Uprostřed zleva: B-1-2, B-1-3. Dole zleva: B-2-1, B-2-2. Leptáno dle tab. 7.



Obr. 31 - 34: Výběr fotografií naleptaných výbrusů sady B pro vizuální porovnání morfologie karbidů. Vybrány výřezy bez extrémně velkých karbidů. Nahoře zleva: vzorek B-2-3, B-3-1. Dole zleva: B-3-2, B-3-3. Leptáno dle tab. 7.

Jak bylo uvedeno v kap. 2.1.2.1, Na všech vzorcích sady B kalených z teploty 980 °C, resp. všech vzorcích popuštěných na 500 °C a více, byly po naleptání sledovány černé tečky, až velmi malé kroužky s nepatrným mezikružím. Pravděpodobně se jedná o jemné precipitáty karbidů chromu. U vzorků popuštěných na 500 °C je tento předpoklad ve shodě s popouštěcími diagramy (obr. 7, 8 na str. 15). U níže popuštěných vzorků kalených z teploty 980 °C nelze předpokládat, že by tyto částice vznikly precipitací při popouštění, ale musely se nacházet ve struktuře již po zakalení. Vzhledem k tomu, že u výchozího vzorku takovéto částice pozorovány nebyly, přisuzuje se vznik těchto částic precipitaci v průběhu ohřevu vzorku na austenitizační teplotu. Následně, vlivem relativně nízké teploty austenitizace a vysoké teploty tavení těchto karbidů, nedošlo k rozpuštění těchto jemných precipitátů a zůstali tak ve struktuře i po zakalení. Tomu by

také nasvědčoval naměřený obsah karbidů vzorku B-1-1, shodující se s naměřenou hodnotou u výchozího vzorku.

Pro každý vzorek bylo provedeno 10 měření na snímcích nasnímaných v náhodných částech výbrusu. Byla provedena měření plošného podílu částic v ploše výbrusu, výpočet ekvivalentního průměru karbidů a specifického povrchu rozhraní matrice a částic. Do měření byly zahrnuty částice od velikosti 0,45 μm . Výskyt drobnějších částic, u nichž je předpokládáno, že jde o jemné precipitáty karbidy chromu je u daných vzorků uveden poznámkou.

Jak lze vidět z následující tabulky a grafů (tab. 10, grafy 1, 2), závislost množství částic, resp. jejich plošného podílu na teplotách popouštění není na první pohled zcela patrná, rozdíly v naměřených hodnotách nejsou výrazné a jejich velikost je většinou v rozmezí směrodatné odchylky (1-2%). Přesto lze pozorovat určité zvyšování podílu částic se stoupající popouštěcí teplotou - přihlédneme-li k existenci jemného precipitátu, který nebyl zahrnut do měření. V případě vzorků s disperzí jemných částic, popouštěných na teplotu 500 $^{\circ}\text{C}$ by pak skutečný plošný podíl částic měl být vyšší než naměřený, čímž by se v grafu zachovala rostoucí tendence plošného podílu karbidů i u těchto vzorků.

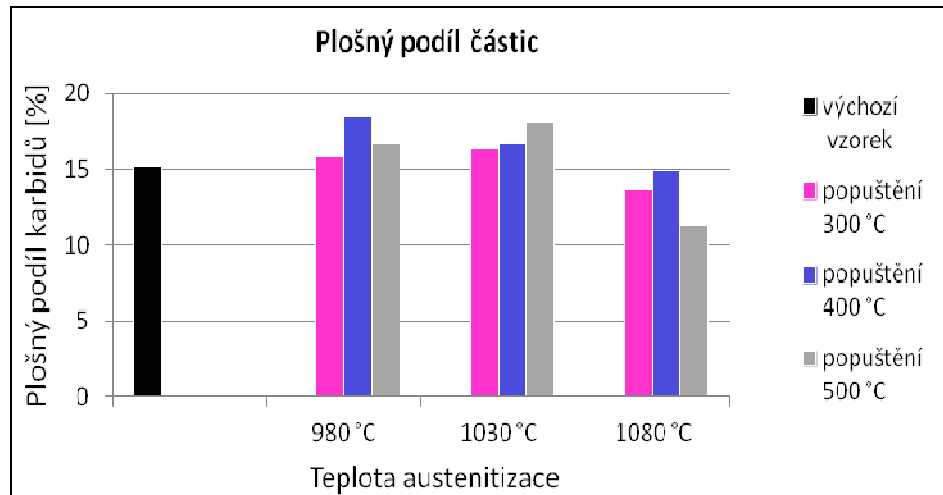
Pokud se týká závislosti množství částic na austenitizační teplotě, zde je viditelné znatelné snížení podílu karbidů při austenitizaci na teplotě 1080 $^{\circ}\text{C}$, což odpovídá předpokládanému částečnému rozpuštění karbidů.

Tab. 10: Vývoj velikosti a podílu karbidů v matrici v závislosti na austenitizační a popouštěcí teplotě.

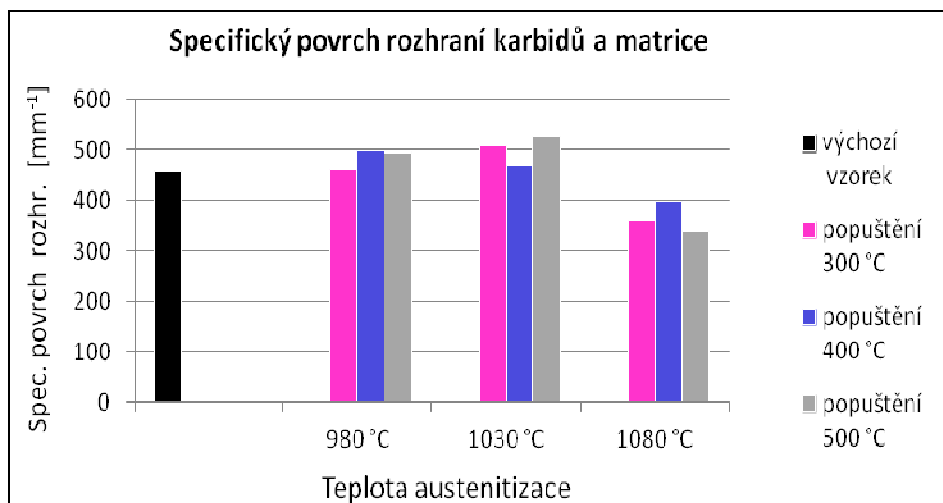
Číslo vzorku	Teplota [$^{\circ}\text{C}$]		Ekv. průměr částic		Plošný podíl částic [%]		Spec. povrch rozhraní [mm^{-1}]	
	Austenitizace	Popouštění	Max [μm]	Průměr [μm]	Průměr	Směrodatná odchylka	Průměr	Směrodatná odchylka
B-0	výchozí vzorek		17,9	1,4	15	1	470	17
B-1-1	980	300	15,2	1,4	16*	2	460	24
B-1-2		400	16,0	1,6	18*	2	500	12
B-1-3		500	17,5	1,4	17*	1	500	11
B-2-1	1030	300	16,0	1,5	16	2	460	24
B-2-2		400	24,2	1,5	17	2	470	18
B-2-3		500	21,3	1,4	18**	1	530	25
B-3-1	1080	300	18,8	1,5	14	2	360	32
B-3-2		400	21,5	1,6	15	1	400	16
B-3-3		500	16,4	1,4	11**	1	340	17

* jemné částice nezahrnuté do měření – zřejmě jemné karbidy vyprecipitované v průběhu ohřevu na příliš nízkou austenitizační teplotu 930 $^{\circ}\text{C}$ resp. 980 $^{\circ}\text{C}$.

** jemné částice nezahrnuté do měření - zřejmě vyprecipitované při vyšší popouštěcí teplotě



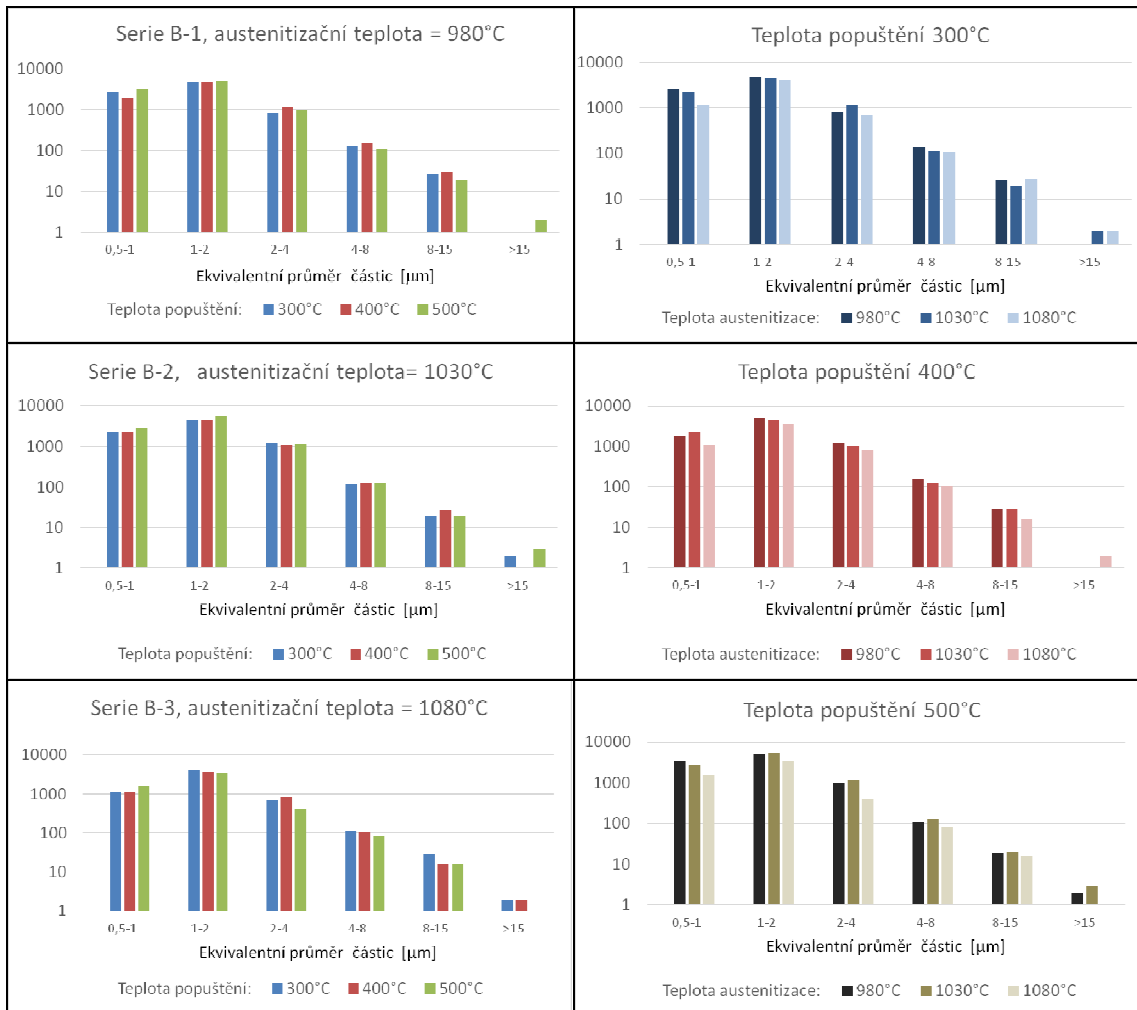
Graf 1: Plošný podíl částic dle austenitizační a popouštěcí teploty



Graf 2: Specifický povrch rozhraní karbidů a matrice dle austenitizační a popouštěcí teploty

Z hlediska rozdělení částic a jejich počtu dle velikosti (graf 3-8 na další straně) nebyla pozorována výraznější změna v závislosti na popouštěcí teplotě. U drobnějších globulárních karbidů lze sledovat náznak růstu četnosti s popouštěcí teplotou. Výskyt velkých nepravidelných částic (ekvivalentní průměr 15 μm a více) nemá vzhledem k velké nerovnoměrnosti v daném měřítku vypovídající hodnotu.

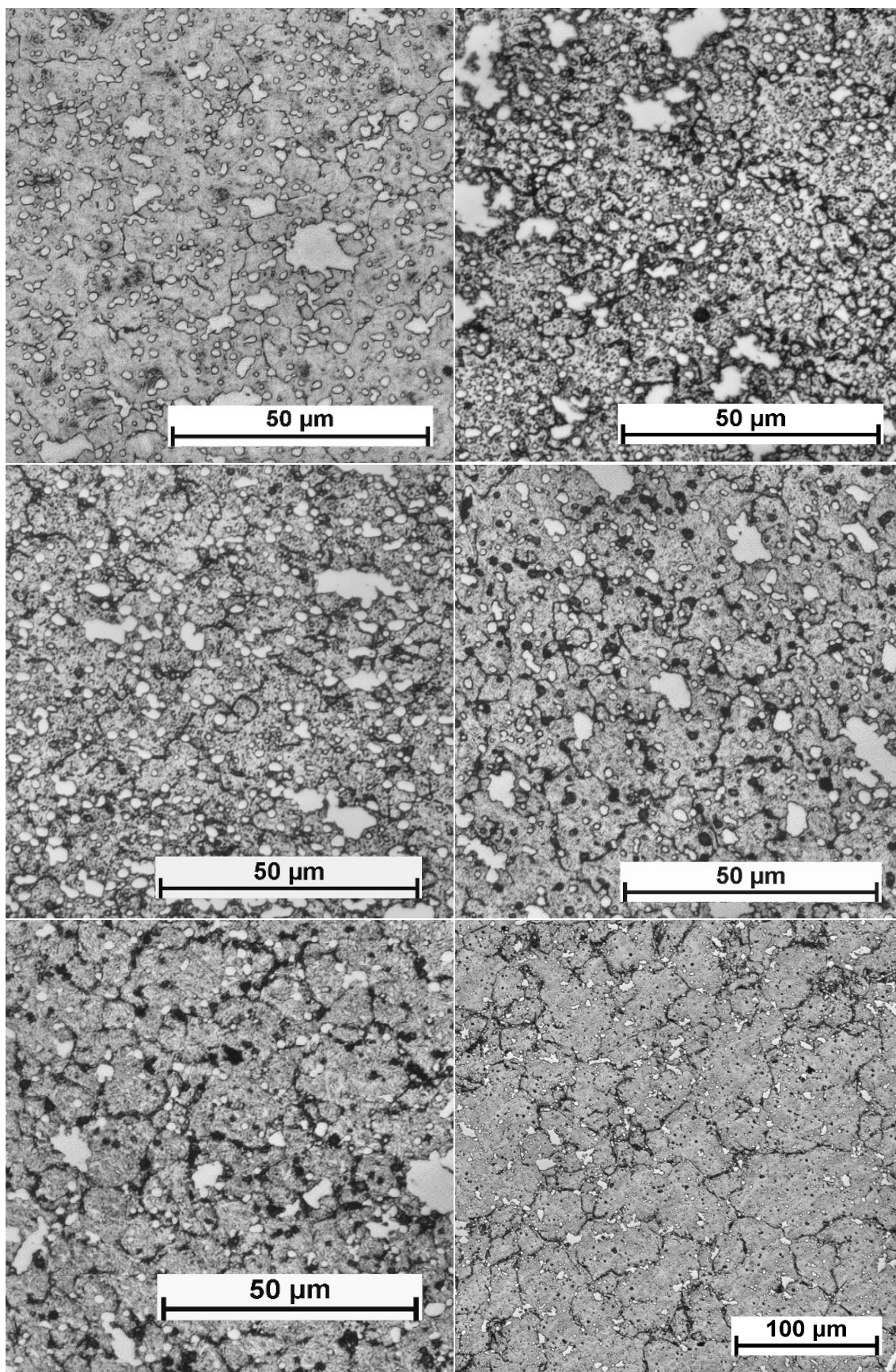
Z histogramů ukazujících závislost četnosti částic různé velikosti na teplotě austenitizace je opět vidět ztelný pokles množství karbidů u všech vzorků kalených z teploty 1080 °C (prakticky u všech velikostních tříd).



Graf 3-8: Histogramy četnosti částic, rozdělených do tříd dle velikosti, v závislosti na austenitizační a popuštěcí teplotě (logaritmické měřítko).

4.1.2. Měření velikosti původního austenitického zrna

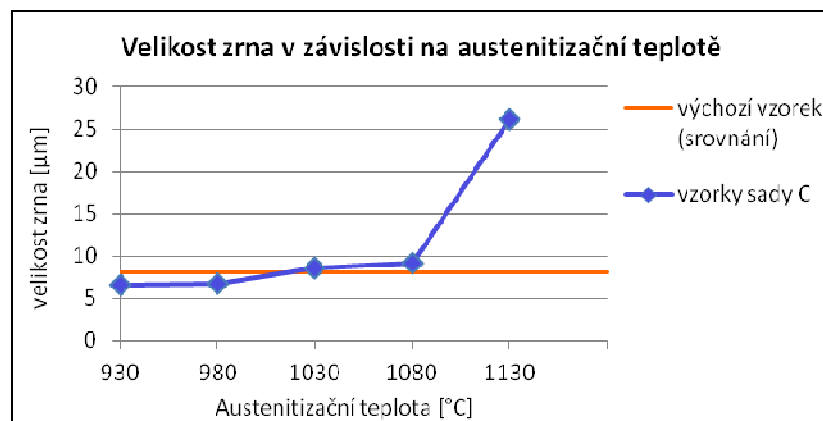
Velikost zrna byla počítána lineární metodou v souladu s normou ASTM E112. Na každém vzorku bylo provedeno 5 měření na snímcích nasnímaných v náhodně vybraných místech výbrusu. U austenitizačních teplot 930 - 1080 °C se naměřená velikost zrna výrazně neodlišovala od výchozího vzorku (6,5 - 9,5 μm). U okrajové teploty austenitizace 1130 °C je pak zřejmé předpokládané výrazné zhrubnutí původního austenitického zrna. Výchozímu vzorku nejlépe odpovídá velikost zrna vzorku C-3-2, kalený z teploty 1030 °C, nicméně lze předpokládat, že z hlediska velikosti zrna budou vyhovující i vzorky kalené z 980 a 1080 °C. Níže jsou uvedeny snímky mikrostruktury pro porovnání velikosti zrna obr. 35-40, graf 9. Výsledky jsou uvedeny v tab. 11 a grafu 9.



Obr. 35-40: Vzorky sady C naleptané na hranice původního austenitického zrna. Nahoře zleva: vzorek C-0, C-1-1. Uprostřed zleva: C-2-2, C-3-2. Dole zleva C-4-2, C-5-2 Leptáno dle tab. 9.

Tab. 11: Velikost původního austenitického zrna v závislosti na austenitizační teplotě.

Číslo vzorku	Teplota austenit. [°C]	Střední velikost zrna [μm]		Velikost zrna G [-]
		Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	
C-0	výchozí	8,2	0,8	11
C-1-1	930	6,6	0,4	11,5
C-2-2	980	6,7	0,2	11,5
C-3-2	1030	8,5	0,7	10,5
C-4-2	1080	9,2	0,6	10,5
C-5-2	1130	26	1	7,5



Graf 9: Velikost původního austenitického zrna v závislosti na austenitizační teplotě.

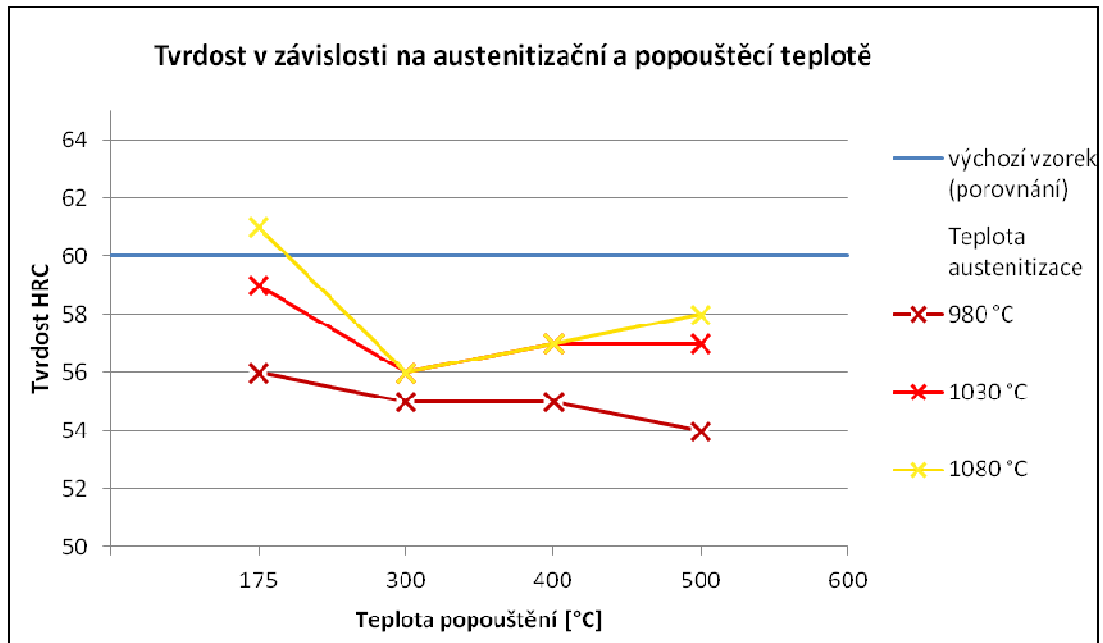
4.1.3. Měření tvrdosti

Tvrdot byla měřena na vzorcích všech sad. Naměřené hodnoty jsou uvedeny níže v tabulkách 12 a 13 a společném grafu (graf 10).

U vzorků sady B kalených z 1080 °C lze pozorovat zvýšení tvrdosti při popouštěcí teplotě 500 °C. Toto lze přikládat druhotnému vytvrzení jemnými precipitáty. U vzorků s nižší teplotou austenitizace toto druhotné vytvrzení znatelné není. U vzorku kaleného z 980 °C je tvrdost u popouštění na takto vysokou teplotu naopak o něco nižší. Na míru druhotného vytvrzení má vliv množství rozpuštěného chromu, které se zvyšuje s teplotou austenitizace. V případě vzorku kaleného z 980 °C a následně popuštěného na 500 °C lze tedy předpokládat, že nad druhotným vytvrzením převládly odpevňovací pochody.

Z provedeného měření sady C je patrné zvyšování tvrdosti v rozmezí teplot 930-1080 °C úměrně austenitizační teplotě a následně znatelnému snížení tvrdosti na teplotě 1130 °C. Úbytek pevnosti u tohoto vzorku je způsoben výrazným zhrubnutím zrna, což se projeví zásadním snížením pevnostního příspěvku od hranic zrn.

Výchozímu vzorku pak tvrdostí nejlépe odpovídají vzorky C-4-1 (60HRC; kaleno z 1080 °C, popuštěno 2h na 175 °C), a C-4-3 (HRC59; kaleno z 1080 °C, popuštěno 2x2h na 175 °C). Dostačující tvrdost má také vzorek C-3-1 (59 HRC; kaleno z 1030°C, popuštěno 2h na 175 °C). Ze vzorků sady B se tvrdostí výchozímu vzorku přiblížil jen precipitačně vytvrzený B-3-3 (58 HRC; kaleno z 1080 °C, popuštěno na 500 °C).



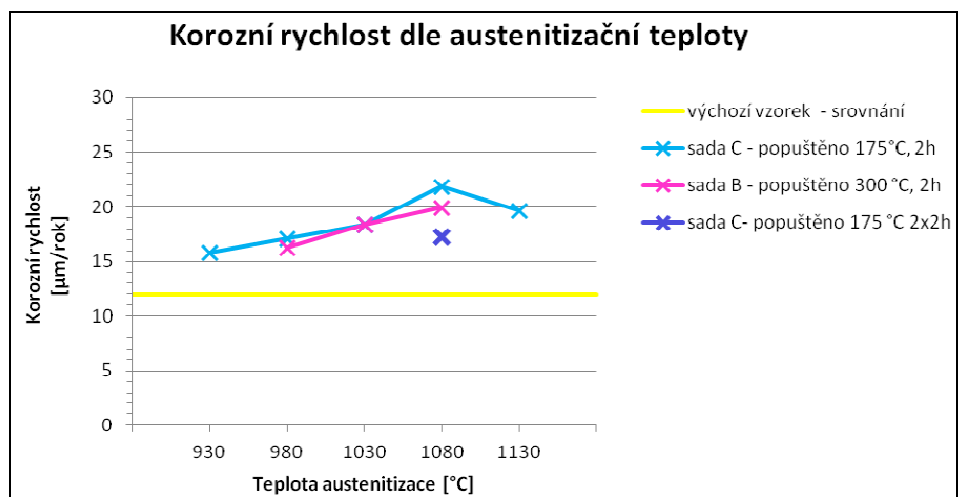
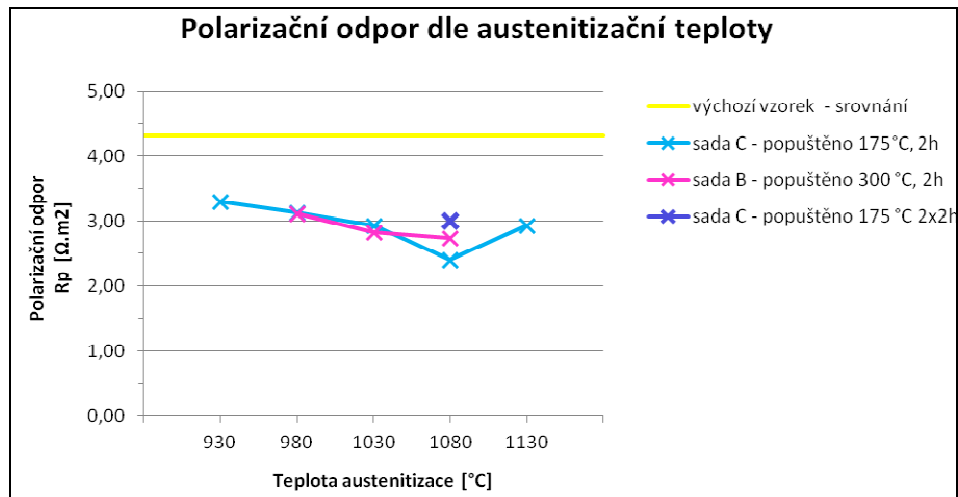
Graf 10: Závislost tvrdosti na popouštěcí a kalící teplotě. Pro porovnání zobrazena tvrdost výchozího vzorku. Uvedeny jsou vybrané hodnoty z obou níže uvedených tabulek (sada B+C).

Tab. 12, 13: Hodnoty tvrdosti (HV10 a HRC) naměřené na vzorcích sady A, B a C. Žlutě vyznačeny vzorky s vyhovující tvrdostí a výchozí vzorek

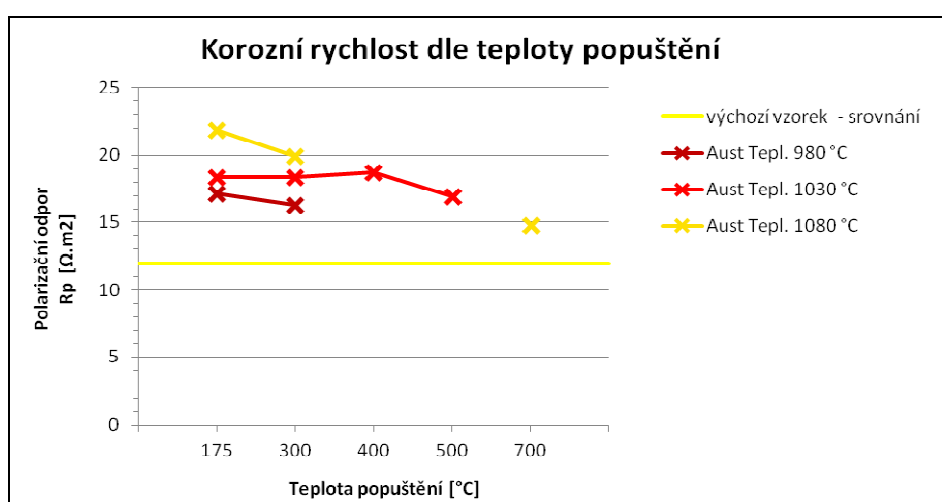
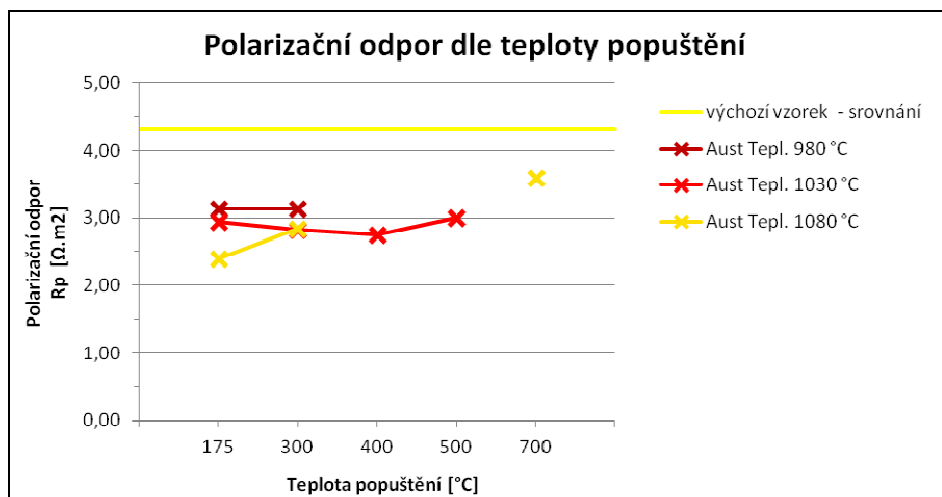
Číslo vzorku	Teplota [°C]		Tvrdość		Směrod. odchylka (HV10)
	Austenitizace	Popuštění	HV10	HRC	
B-0	výchozí vzorek		699	60	5
A-1-P	930	700	284	28	5
B-1-1	980	300	599	55	3
B-1-2		400	592	55	7
B-1-3		500	576	54	5
B-2-1	1030	300	618	56	1
B-2-2		400	625	57	7
B-2-3		500	630	57	8
B-3-1	1080	300	617	56	10
B-3-2		400	623	57	5
B-3-3		500	659	58	4
A-2-P	1080	700	289	28	3
C-0	výchozí vzorek		694	60	10
C-1-1	930	175	556	53	1
C-1-2		450	536	51	8
C-2-1	980	175	622	56	0,2
C-2-2		450	571	54	5
C-3-1	1030	175	673	59	9
C-3-2		450	597	55	2
C-4-1	1080	175	707	61	9
C-4-2		450	626	57	2
C-4-3		2x175	687	60	6
C-5-1	1130	175	545	52	9
C-5-2		450	450	45	20

4.1.4. Korozní zkoušky

Bylo provedeno elektrochemické potenciodynamické měření na vybraných vzorcích (min. 3 měření pro každý vzorek). Polarizační křivky byly měřeny v roztoku H_3BO_3 ($12,2 \text{ g/dm}^3$). Měřen byl polarizační odpor R_p a korozní rychlost. Z následujících grafů vyplývá, že korozní odolnost klesá se zvyšující se austenitizační teplotou (od $930 \text{ }^\circ\text{C}$ do $1080 \text{ }^\circ\text{C}$) a dále se opět zvyšuje na 1130°C (zřejmě vlivem předpokládaného výraznějšího rozpuštění karbidů). Se zvyšující teplotou popuštění pak korozní odolnost stoupá (zvyšuje se polarizační odpor a snižuje korozní rychlost). Znatelné je také zlepšení korozních vlastností u vzorku popuštěného 2x na teplotě $175 \text{ }^\circ\text{C}$. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 14.



Grafy 11, 12: Polarizační odpor a korozní rychlost vybraných vzorků v závislosti na austenit. teplotě. Žlutě porovnání s výchozím vzorkem.



Grafy 13, 14: Polarizační odpor a Korozní rychlost vybraných vzorků v závislosti na popouštěcí teplotě. Žlutě porovnání s výchozím vzorkem.

Tab. 14: Polarizační odpor a korozní rychlost vybraných vzorků.

Číslo vzorku	Teplota [°C]		Polarizační odpor Rp [Ω.m2]		Korozní rychlost [μm/rok]	
	Austenitizace	Popuštění	Průměr [μm]	Směrodat. odchylka	Průměr [μm]	Směrodat. odchylka
B-1-1	980	300	3,1	0,7	16	3
B-2-1	1030		2,8	0,5	18	3
B-3-1	1080		2,7	0,9	20	6
B-2-1	1030	300	2,8	0,5	18	3
B-2-2		400	2,8	0,9	19	1
B-2-3		500	3,0	0,4	17	2
A-2-P	1080	700	3,6	0,6	15	2
C-0	výchozí vzorek		4,3	0,5	12	3
C-1-1	930	175	3,3	0,3	16	1
C-2-2	980		3,1	0,4	17	3
C-3-2	1030		2,9	0,4	18	3
C-4-2	1080	175	2,4	0,4	22	4
C-4-3		2x175	3,0	0,5	17	3
C-5-2		1130	175	2,9	0,5	20

5. Hodnocení výsledků

Z výše uvedených měření vyplývají následující závislosti:

Z hlediska austenitizační teploty:

Pro vzorky kalené z austenitizační teploty 930 – 1080 °C klesá s rostoucí teplotou podíl karbidů (tzn. zvýšení obsahu Cr v matici), zvětšuje se zrno, zvyšuje se tvrdost a klesá korozní odolnost. Všechny jevy jsou ve výše zmíněném rozmezí teplot velmi pozvolné a lze říci, že významnější změny hodnot lze sledovat v podstatě jen u tvrdosti. Střední průměr zrna je v rozmezí 6-9,5 μm a objemový podíl karbidů se zásadně neliší - větší rozpuštění karbidů lze pozorovat až na teplotě 1080 °C. Nepatrné snížení korozní odolnosti s rostoucí teplotou kalení lze přikládat většímu pnutí vnesenému do materiálu teplotním šokem při ochlazení z vyšší teploty, kdy toto pnutí má zřejmě větší vliv než obohacení matrice o chrom, které je v tomto případě velmi malé. Toto je dobře vidět v grafech 11 a 12, při porovnání polarizačních křivek vzorků popuštěných na různé teploty – u vzorků popuštěných na uvolnění pnutí (1 x 2h na teplotě 175°C) lze sledovat mezi teplotami kalení 1030 a 1080 °C výraznější pokles korozní odolnosti, než u vzorků popuštěných na 300°C, kde jsou hodnoty polarizačního odporu, resp. korozní rychlosti téměř stejné.

U vzorku kaleného z 1130 °C lze pak sledovat výraznější změnu všech naměřených hodnot. Došlo zde k výraznému zhrubnutí zrna (střední průměr zrna ca 25 μm) a lze předpokládat a značné rozpuštění karbidů (nebylo u sady C měřeno). Tvrdost výrazně poklesla (52 HRC), což lze přisoudit zejména velkému zhrubnutí zrna. Výslednou tvrdost materiálu lze rozdělit do jednotlivých pevnostních příspěvků: příspěvek hranic zrn a subzrn, příspěvek dislokací, vliv precipitačního vytvrzení a vliv substitučního zpevnění tuhého roztoku (zejména atomy Cr rozpuštěnými v matici). V tomto případě došlo zhrubnutím zrna ke značnému snížení plochy hranic zrn a tím velkému úbytku pevnosti, potažmo tvrdosti. Dále lze u tohoto vzorku pozorovat zvýšení korozní odolnosti oproti vzorkům kaleným z nižších teplot. Lze se domnívat, že zde již došlo k značnému rozpuštění karbidů a obohacení matrice o chrom. Také je možný pozitivní vliv hrubšího zrna na korozní odolnost. Po hranicích zrn může snáze docházet ke korozi. Vlivem snazší precipitace karbidů v těchto místech dochází k většímu ochuzení matrice o chrom a k tzv. mezikrystalické korozi. Vzhledem k mechanickým vlastnostem je tato austenitizační teplota pro daný účel jednoznačně nevhodná.

Z hlediska popouštěcích teplot:

U vzorků byly sledovány teploty popuštění: 175 °C (sada C), 300 °C, 400 °C a 500 °C (sada B). U vzorku C-4-3 bylo provedeno pro porovnání dvojité popuštění po dobu 2h na teplotě 175 °C. Pro všechny sledované vzorky platí, že se zvyšující popouštěcí teplotou se snižuje tvrdost a zvyšuje korozní odolnost.

Tepelné zpracování vzorků sady B bylo navrženo tak, aby u části vzorků bylo dosaženo precipitačního vytvrzení. Jak bylo popsáno u postupu leptání na částice (kap. 2.1.2.1), bylo možné pozorovat drobné precipitáty nejen u všech vzorků popuštěných na 500 °C ale i u všech vzorků kalených z 980 °C. Vzhledem k příliš malé velikosti však tyto částice nebyly zahrnuty do měření (jejich výskyt byl pouze uveden v poznámce). Díky tomuto faktu, relativně malým rozdílům mezi hodnotami naměřenými u jednotlivých vzorků a velkým odchylkám jednotlivých měření, je závislost mezi popouštěcí teplotou a objemovým podílem karbidů hůře čitelná. Z naměřených hodnot lze pozorovat rostoucí závislost mezi popouštěcími teplotami 300 a 400 °C. Pokud bychom však uvažovali navýšení hodnot naměřených u vzorků popuštěných na 500 °C o plochu jemných precipitátů, které nebyly do měření zahrnuty, lze předpokládat, že by bylo možné pozorovat rostoucí závislost v rozsahu všech třech popouštěcích teplot. U vzorků sady C, popuštěných na 175 °C měření objemového podílu karbidů a plochy rozhraní mezi karbidy a matricí prováděno nebylo.

Pokud se týká tvrdosti v závislosti na popouštěcí teplotě, je na základě měření provedených na vzorcích sady B i C možné pozorovat snižování tvrdosti s rostoucí popouštěcí teplotou v rozmezí teplot 175 až 400 °C. U popouštěcí teploty 500 °C je znatelné druhotné vytvrzení jemnými precipitáty. Velikost pevnostního příspěvku od tohoto vytvrzení je však závislé na množství chromu rozpuštěného v matrici (zvyšuje se s rostoucí teplotou austenitizace) a jeho vliv na celkovou tvrdost je do jisté míry snižován odpevňovacími pochody (zotavení, případně rekrystalizace) při popouštění. Znatelného vytvrzení tak bylo dosaženo až v případě austenitizační teploty 1080 °C, kde lze pozorovat stoupající tvrdost s již od teploty popuštění 400 °C (hodnoty však dosahují pouze spodní hranice požadované tvrdosti – 57, resp. 58 HRC). U kalicí teploty 1030 °C je vidět jen nepatrné zvýšení, resp. zachování tvrdosti, s rostoucí teplotou popuštění a u vzorků kalených z 980 °C se druhotné vytvrzení téměř neprojevilo a se stoupající teplotou popouštění lze sledovat pokles tvrdosti (hlavním důvodem byl zřejmě výskyt jemných precipitátů již v kaleném stavu a tudíž převládl vliv odpevňovacích pochodů).

Nejvyšších naměřených hodnot tvrdosti bylo dosaženo u vzorků sady C popouštěných na teplotě 175 °C po dobu 2h, resp. 2x2h. Jak již bylo uvedeno výše, vyhovujících hodnot bylo dosaženo u vzorků austenitizovaných na teplotách 1030 a 1080 °C. Tyto vzorky dosahovaly tvrdosti 59-61 HRC. Tyto režimy popuštění se tedy v porovnání s režimy sady B jeví jako výhodnější.

Na změnu korozní odolnosti při popouštění materiálu má vliv zejména změna obsahu chromu v matici, resp. po hranicích zrn vlivem precipitace a růstu karbidů. S růstem karbidů dochází k ochuzení matrice, resp. hranic a tím zhoršení korozní odolnosti. Dalším aspektem ovlivňujícím korozní odolnost je uvolnění pnutí vneseného do martenzitické matrice nerovnovážnou fázovou přeměnou při velké rychlosti ochlazování. Toto se děje odpevňovacími pochody zotavení a rekrystalizace, které mají pozitivní vliv na korozní odolnost.

U zkoumaných vzorků se projevila víceméně rostoucí tendence vývoje korozní odolnosti v závislosti na stoupající teplotě popuštění. Jak lze sledovat v grafech 13 a 14, změny korozní odolnosti jsou velmi pozvolné a lze říci, že korozní odolnost je dostačující u všech měřených vzorků. Nejvýraznější rostoucí závislost korozní odolnosti na teplotě popuštění lze sledovat u vzorku kaleného z 1080 °C. Toto nasvědčuje tomu, že chrom rozpuštěný v matici zůstává zachován v dostatečném množství i při vyšších teplotách popuštění, kdy může docházet k ochuzení matrice vlivem růstu karbidů (tento vyšší obsah chromu je v souladu s částečným rozpuštěním karbidů prokázaným u této kalicí teploty).

U vzorků kalených z 1030 °C, lze pak v grafu pozorovat nejprve mírné snížení korozní odolnosti mezi popouštěcími teplotami 175 a 400 °C a následně pozvolné zvýšení korozní odolnosti na teplotě 500 °C. Vzhledem k tomu, že rozdíly v příslušných naměřených hodnotách polarizačního odporu jsou menší než odchylka jednotlivých měření, lze toto snížení korozní odolnosti zanedbat a celý průběh považovat za stagnující. Bez ohledu na toto zjednodušení lze předpokládat, že vliv ochuzení matrice u vzorků této austenitizační teploty byl srovnatelný s vlivem relaxace/ uvolnění pnutí martenzitické matrice, který již z velké míry proběhl při popuštění na 175 °C.

Na základě této úvahy lze říci, že zásadní vliv na korozní vlastnosti tohoto materiálu bude mít mezikrystalická koroze. Obsah chromu ve slitině je však natolik vysoký, že lze zaručit dostatečnou korozní odolnost v podstatě při libovolném z výše uvedených režimů tepelného zpracování.

Zajímavé je také porovnání hodnot naměřených na vzorku C-4-3, dvojnásobně popuštěném po dobu 2h na teplotě 175°C, s ostatními vzorky. Tento vzorek dosahuje při nižší popouštěcí teplotě podobnou korozní odolnost jako jiné vzorky popuštěné na 300 i 400 °C. Tento vzorek má však v porovnání s výše popuštěnými vzorky mnohem vyšší tvrdost (naměřeno 60 HRC). Z hlediska tvrdosti je tedy vhodnější vícenásobné popouštění o nižší popouštěcí teplotě než jednoduché popouštění na teplotě vyšší.

6. Závěr

Bylo ověřeno, že slitina použitá pro výrobu kuliček hydraulických zářezek, ocel AISI 440C, má dobrou korozní odolnost danou vysokým obsahem chromu ve všech případech tepelného zpracování (v kombinacích austenitizačních teplot v rozsahu 930-1080 °C s popouštěcími teplotami 175, 300, 400 a 500 °C). Variantní tepelné zpracování při použití austenitizačních teplot 980-1080 °C nevedlo k zásadním změnám ve velikosti původního austenitického zrna. Mezi teplotami 980-1030 °C nebyly pozorovány zásadní změny ani v morfologii primárních karbidů chromu. Po výdrži na austenitizační teplotě 1080 °C bylo pozorováno částečné rozpuštění karbidů, což se také projevilo v případě následujícího popouštění na teplotě 500 °C sekundárním vytvrzením slitiny.

Vezmeme-li dále v úvahu povahu konstrukce a provozní podmínky, pro výsledný návrh tepelného zpracování bude kladen větší důraz na požadované mechanické vlastnosti. Z pohledu tvrdosti materiálu se jeví jako nejvhodnější austenitizační teplota 1080°C a vícenásobné popouštění na teplotě 175°C. Přijatelných mechanických vlastností (58 HRC), při dobré korozní odolnosti, bylo také dosaženo při precipitačním popouštění na 500 °C po dobu 2 h a austenitizační teplotě 1080 °C.

Uvážíme-li však možnou vyšší teplotu prostředí, která se může blížit až 300 °C (hydraulické zářezky se nacházejí ve víku reaktoru, přímo za chlazením horního bloku), z hlediska zajištění stabilních vlastností materiálu bude výhodnější výše zmíněné tepelné zpracování s precipitačním vytvrzením při 500 °C.

Pro zlepšení mechanických vlastností je možné ještě zvážit vymrazení při kryogenních teplotách vedoucích k rozpadu zbytkového austenitu, případně podrobnější výzkum zaměřený na austenitizační teploty 1080-1100 °C a precipitační vytvrzení při 400-600 °C.

Použitá Literatura:

- [1] Novák, P.: Multimediální výukový projekt: Korozní inženýrství [online], [cit. 2015-2-12]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/uvod.htm
- [2] Bečvář, J. a kol.: Jaderné elektrárny, STNL, Praha, 1981.
- [3] VVER, Wikipedie, Poslední změna 20.12.2016 [cit. 2017-10-5]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/VVER>
- [4] Bulín, R.: Problematika počítačových simulací dynamiky regulačních orgánů jaderných reaktorů, diplomová práce, ZČU v Plzni, fakulta aplikovaných věd, Plzeň 2013
- [5] Pluhař, J. – Beneš, V.: Konstrukční a nástrojové materiály, ČVUT, Praha, 1986.
- [6] Kotiza, T.: Rekonstrukce leštící aparatury, bakalářská práce, VÚT v Brně, fakulta strojního inženýrství, 2013.
- [7] Kulhánek, F.: Konstrukční oceli československé a zahraniční, SNTL, Praha, 1970.
- [8] A. Beneš a kol.: Kovové materiály: vlastnosti a využití, SNTL, Praha, 1968.
- [9] ASM Specialty Handbook: Stainless steels, J.R. Davis Eds., ASM International, 1994.
- [10] Materiálové listy ČSN 417042
- [11] Jandová, D. - Zdvořáková, J.: Metalografický rozbor a elektrochemické zkoušky kuličkových ložisek, Interní technická zpráva VYZ-TZ-52/15/003, Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., Plzeň, 2015.
- [12] Heat Treater's Guide: practices and procedures for Irons and steels, ASM International, 1995.
- [13] Russ, J. C., Dehoff, R. T.: Practical stereology, Plenum Press, New York, 1999.
- [14] ASM Handbook vol 9: Metallography and microstructures, George F. Vander Voort Eds., ASM International, 2004.
- [15] Ptáček, L. a kol.: Nauka o materiálu I., Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., Brno, 2003.
- [16] Revie, R. W. and Uhlig, H. H.: Corrosion and Corrosion kontrole, A John Wiley & Sons, inc., Hoboken New Jersey, 2008.