



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava



TECHNICKÉ MATERIÁLY I. KOVOVÉ MATERIÁLY

učební text

Eva Mazancová

Ostrava 2012

Recenze: prof. RNDr. Petr Wyslych, CSc.
Ing. Kateřina Kostolányová

Název: Technické materiály I.
Autor: Prof. Ing. Eva Mazancová, CSc.
Ing. Zdeněk Friedrich - animace
Vydání: první, 2012
Počet stran: 151
Náklad: 20

Studijní materiály pro studijní obor 636-0804, katedra Materiálového inženýrství, fakulta
metalurgie a materiálového inženýrství
Jazyková korektura: nebyla provedena.

Určeno pro projekt:

Operační program Vzděláváním pro konkurenceschopnost
Název: Personalizace výuky prostřednictvím e-learningu
Číslo: CZ.1.07/2.2.00/07.0339
Realizace: VŠB – Technická univerzita Ostrava
Projekt je spolufinancován z prostředků ESF a státního rozpočtu ČR

© Eva Mazancová
© VŠB – Technická univerzita Ostrava

ISBN 978-80-248-2577-9

OBSAH


1.	Transformační produkty austenitu	7
1.1.	Základní informace o austenitu a jeho fázových produktech	8
1.1.1.	Co je to austenit	8
1.1.2.	Transformační diagramy ocelí IRA a ARA	10
1.1.3.	Základní rozdělení fázových transformací austenitu	12
1.1.4.	Porovnání nukleačního potenciálu sledovaných procesů rozpadu austenitu	15
1.2.	Rekonstruktivní produkty fázové transformace	17
1.2.1.	Alotriomorfní ferit (ATF)	17
1.2.2.	Idiomorfní ferit (IDF)	19
1.2.3.	Masivní ferit (MF)	12
1.3.	Displacivní produkty fázové transformace	19
1.3.1.	Widmanstättenův ferit (WF)	19
1.3.2.	Bainit (B)	20
1.3.3.	Acikulární ferit (AF)	25
1.3.4.	Martensit (M)	30
1.4.	Fyzikálně inženýrské charakteristiky granulárního bainitu a podmínky vzniku M/A složky	34
1.4.1.	Řízené ovládání vzniku GB	36
	Literatura	38
	Otázky a literatura k dalšímu studiu	38
2.	Oceli pro automobilový průmysl	41
2.1.	Typy ocelí pro automobilový průmysl	42
2.1.1.	LC oceli	44
2.1.2.	IF oceli	44
2.1.3.	IF-HS oceli	44
2.1.4.	BH oceli	44
2.1.5.	HSLA oceli	45
2.1.6.	Rephos oceli	45
2.1.7.	DP oceli	46
2.1.8.	TRIP oceli	48
2.1.9.	Martensitické oceli	51
2.1.10.	TWIP slitiny	51
2.1.11.	TRIPLEX slitiny	51
	Literatura	51
	Otázky a literatura k dalšímu studiu	52


3. Vysokomanganové materiály	53
3.1. Základní typy vysokomanganových materiálů	54
3.2. Hadfieldova ocel	54
3.2.1. Charakteristika hadfieldovy oceli	54
3.2.2. Využití Hadfieldovy oceli	58
3.3. Slitina TWIP	58
3.3.1. Podmínky při realizaci slitiny TWIP	58
3.3.2. Vybrané parametry slitiny TWIP	64
3.4. Slitina TRIPLEX	68
3.4.1. Podmínky pro realizaci slitiny TRIPLEX	68
3.4.2. Vybrané parametry materiálu TRIPLEX	69
3.5. Vzájemné porovnání vlastností vysokomanganových slitin	72
3.6. Aplikace slitiny TWIP a TRIPLEX	75
Literatura	76
Otázky a literatura k dalšímu studiu	77
4. Martensiticky vytvrditelné oceli	78
4.1. Základní konstituce martensiticky vytvrditelných ocelí	78
4.2. Principy výroby a vliv chemického složení	80
4.2.1. Varianty chemického složení a tepelného zpracování	81
4.2.2. Podmínky pro svařování	81
4.3. Aplikace martensiticky vytvrditelných ocelí	82
Literatura	82
Otázky a literatura k dalšímu studiu	82
5. Pružinové oceli	84
5.1. Základní charakteristiky pružinových ocelí	85
5.1.1. Pružiny pro méně náročné aplikace	87
5.1.2. Pružiny pro náročné aplikace	88
5.1.3. Pružiny pro nejnáročnější aplikace	88
5.2. Typy vyráběných ocelových pružinových materiálů a jejich aplikace	89
5.3. Pružiny ze slitiny mědi	90
5.3.1. Beryliové bronzy	90
5.3.2. Pružinové bronzy bez obsahu berylia	91
Literatura	92
Otázky a literatura k dalšímu studiu	93

6. Korozivzdorné oceli	94
6.1. Základní vlastnosti chromu	95
6.2. Rozdělení korozivzdorných ocelí	96
6.3. Feritické nerezavějící oceli	99
6.4. Austenitické nerezavějící oceli	101
6.4.1. Zpracování a aplikace austenitických nerezavějících ocelí	106
6.5. Duplexní (austeniticko-feritické) nerezavějící oceli	107
6.5.1. Detekované strukturní změny u duplexních ocelí	109
6.5.2. Vlastnosti duplexních ocelí a jejich technické využití	110
6.6. Martensitické nerezavějící oceli	112
6.6.1. Vývoj křehkosti u martensitických korozivzdorných ocelí	113
6.7. Disperzně zpevněné nerezavějící oceli	114
6.7.1. Zpracování disperzně zpevněných nerezavějících ocelí a jejich aplikace	115
Literatura	116
Otázky a literatura k dalšímu studiu	117
7. Žáropevné a žáruvzdorné oceli	118
7.1. Základní rozdělení ocelí a jejich technická aplikace	119
7.2. Vliv chemického složení na konstituci ocelí	121
7.2.1. Vliv chemických prvků	122
7.2.2. Vybrané typy creepových ocelí	125
7.3. Precipitační zpevnění	126
7.3.1. Přehled karbidických fází	127
7.3.2. Sekundární vytvrzování	130
7.4. Degradační procesy	132
7.4.1. Ternární zkřehnutí	132
7.4.2. Vliv sekundárních fází	134
7.4.2.1. Karbidy	134
7.4.2.2. Lavesovy fáze	135
7.4.2.3. Fáze Z	136
Literatura	139
Otázky a literatura k dalšímu studiu	140
8. Oceli se zvláštními magnetickými vlastnostmi	141
8.1. Fyzikální podstata magnetických materiálů	141
8.2. Klasifikace magnetických materiálů	144
8.3. Vybrané charakteristiky měkkých magnetických materiálů	145

8.4. Podmínky pro dobré magnetické vlastnosti	148
Literatura	149
Otázky a literatura k dalšímu studiu	149

1. TRANSFORMAČNÍ PRODUKTY AUSTENITU

	<p>Členění kapitoly:</p> <p>1. Transformační produkty austenitu</p> <p>1.1. Základní informace o austenitu a jeho fázových produktech</p> <p>1.1.1. Co je to austenit</p> <p>1.1.2. Transformační diagramy ocelí IRA a ARA</p> <p>1.1.3. Základní rozdělení fázových transformací austenitu</p> <p>1.1.4. Porovnání nukleačního potenciálu sledovaných procesů rozpadu austenitu</p> <p>1.2. Rekonstruktivní produkty fázové transformace</p> <p>1.2.1. Alotriomorfní ferit (ATF)</p> <p>1.2.2. Idiomorfní ferit (IDF)</p> <p>1.2.3. Masivní ferit (MF)</p> <p>1.3. Displacivní produkty fázové transformace</p> <p>1.3.1. Widmanstättenův ferit (WF)</p> <p>1.3.2. Bainit (B)</p> <p>1.3.3. Acikulární ferit (AF)</p> <p>1.3.4. Martensit (M)</p> <p>1.4. Fyzikálně inženýrské charakteristiky granulárního bainitu a podmínky vzniku M/A složky</p> <p>1.4.1. Řízené ovládání vzniku GB</p>
	<p>Literatura</p> <p>Otázky a literatura k dalšímu studiu</p>

	<p>Čas potřebný ke studiu: 500 minut</p>
---	---



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- získáte přehled o základních typech produktů fázového rozpadu austenitu;
- pochopíte rozdíly mezi jednotlivými fázovými produkty austenitu;
- uvědomíte si, jak jednotlivé produkty rozpadu austenitu mohou ovlivňovat mechanické vlastnosti ocelí;
- získáte informace o možnostech řízeného ovládní rozpadu austenitu na jednotlivé produkty a budete umět tyto znalosti použít v praxi;
- budete seznámeni se základním využitím transformačních produktů austenitu v praxi;

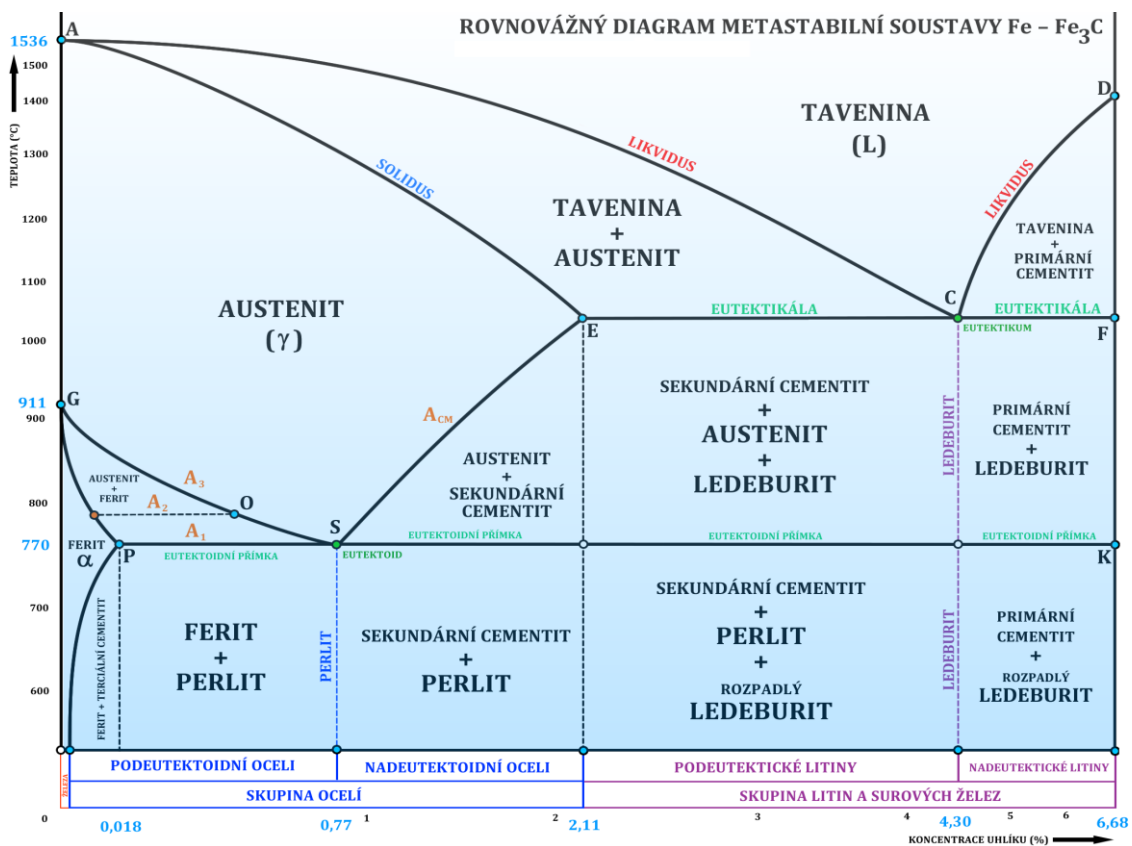


Výklad

1.1. Základní informace o austenitu a jeho fázových transformacích

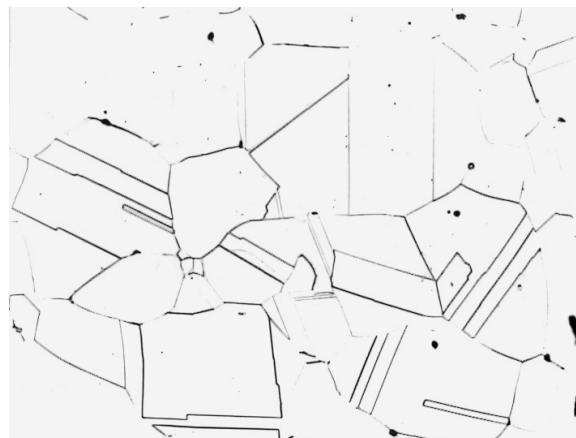
1.1.1. Co je to austenit?

Austenit (γ) je přesycený tuhý roztok uhlíku v železe γ . Krystalizuje v kubické plošně centrované mřížce (FCC) a je součástí slitin Fe, jak ocelí, tak slitin. Jeho výskyt v binárním systému Fe-Fe₃C je patrný z **obr. 1.1**.



Obr. 1.1. Binární diagram Fe – C v metastabilním stavu

Při tuhnutí se vyskytuje v rozmezí teplot 1390°C - 898 °C a při tavení od 911°C-1392°C. Je dobře tvařitelný, charakterizován nízkou tepelnou vodivostí a paramagnetičností. Jeho transformace na různé produkty probíhá v závislosti na chemické konstituci a rychlosti ochlazování. Název dostal po britském hutníkově Robertu Austinu. Mikrostrukturu austenitu s typickými žihacími dvojčaty (viditelná jako dvojice rovnoběžek) prezentuje **obr. 1.2**.

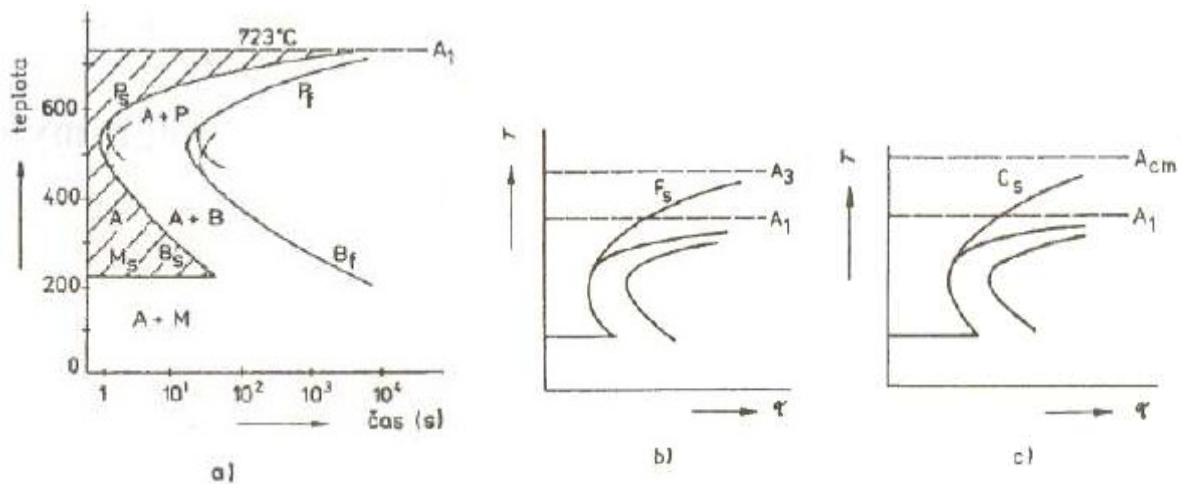


obr. 1.2. Austenitická struktura s dvojčaty

1.1.2. Transformační diagramy ocelí IRA a ARA

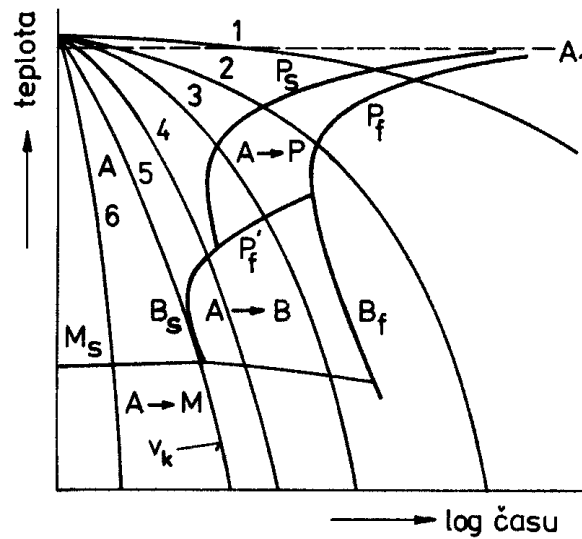
Diagramy IRA (izotermický rozpad austenitu) a ARA (anizotermický rozpad austenitu) slouží k popisu průběhu přeměny podchlazeného austenitu a poskytují nám informace o vlivu teploty a času na průběh přeměny. Jejich znalost má význam při tepelném zpracování, neboť austenit prodělává většinou více proměn. Především při větších rozměrech se mohou lišit rychlosti ochlazování ve středových oblastech a na povrchu materiálů. Každý konkrétní diagram odpovídá určitému typu oceli (dle chemického složení) a podmínkám austenitizace (velikost austenitického zrna). Tvar těchto diagramů ovlivňují legující prvky.

Diagramy IRA slouží pro izotermický rozpad austenitu. Udávají dobu přeměny γ za izotermních podmínek ($T = \text{konst.}$). Diagramy IRA mají praktický význam při izotermických pochodech tepelného zpracování (izotermické žhání a izotermické zušlechťování). Na **obr. 1.3** je uveden příklad IRA diagramů pro a) eutektoidní ocel, b) podeutektoidní ocel a c) nadeutektoidní ocel.



Obr. 1.3. IRA diagramy, a) eutektoidní, b) podeutektoidní a c) nadeutektoidní ocel

Diagramy ARA slouží pro anizotermický rozpad austenitu. Udávají začátky a konce přeměn u plynulého ochlazování austenitu při různých rychlostech ochlazování. ARA diagramy jsou složitější než IRA diagramy, protože výsledná struktura je složená z více produktů přeměn, které vznikají při různých teplotách v procesu ochlazování. Příklad ARA diagramu dokumentuje **obr. 1.4**.



Obr. 1.4. Schematický ARA diagram

Fázové transformace představují kvalitativní změny v atomárním uspořádání jednotlivých fází termodynamické soustavy. Dochází k nim v případě, že je vlivem změny vnějších podmínek porušena termodynamická rovnováha soustavy. Přehled fázových přeměn je uveden v **tab. 1**. V daném momentě jsou ovšem důležité pouze přeměny (transformace) podchlazeného austenitu. V důsledku polymorfie se při ochlazení přeměňuje Fe_γ (FCC mřížka) v modifikaci Fe_α (kubická prostorově centrovaná mřížka BCC). Přeměna souvisí s výraznou objemovou změnou a také se značnou změnou rozpustnosti uhlíku v odpovídajících tuhých roztocích.

Tab. 1 Přehled fázových transformací

změny skupenství:	přeměny v tuhém stavu:
Krystalizace	polymorfní (alotropní) přeměny
Tavení	rozpad přesyceného tuhého roztoku
	přeměny podchlazeného austenitu

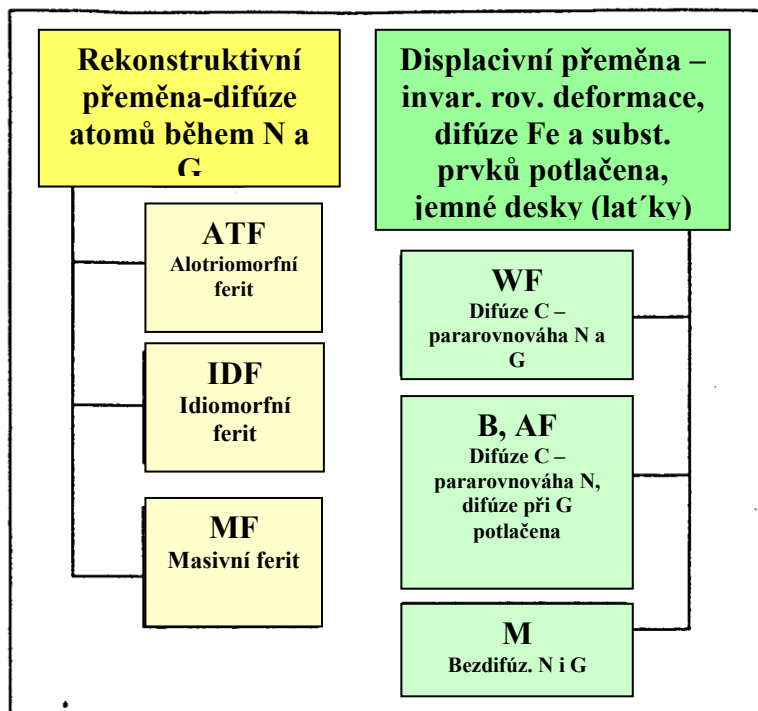
1.1.3. Základní rozdělení fázových transformací austenitu

Fázové transformace γ lze rozdělit do dvou základních variant z hlediska uskutečněných atomárních mechanismů:

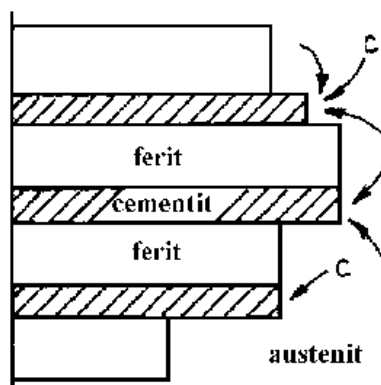
a) **rekonstruktivní** fázovou přeměnu, která souvisí s narušením všech atomárních vazeb a vznikem vazeb nových;

b) **displacivní** fázovou přeměnu související s narušením původního uspořádání v matici a se vznikem nového typu krystalické mikrostruktury.

V případě **rekonstruktivních** procesů jsou řídicím mechanismem difúzní procesy. Při těchto podmínkách jsou pozorovány pouze objemové změny. Takto chápaný proces by postačoval pouze v případě fázové přeměny v čistém železe [1]. Pokud je ocel legována, dojde při difúzních procesech ke změně přerozdělení mezi koexistujícími fázemi, což způsobí pokles volné entalpie daného systému. Při **displacivním** mechanismu dojde k makroskopické změně tvaru. Toto lze zjistit jen tehdy, pokud se neuplatní omezující vliv okolí matrice. Pokud se uplatní, dojde k nahromadění tvarové deformace při souběžném rozvoji elastické i plastické deformace v okolí matrice. Nová fáze má tvar latěk nebo desek. K displacivní fázové přeměně dochází při teplotách, kdy se difúze atomů nemůže plně rozvinout. Přehled o rekonstruktivních i displacivních fázových přeměnách je shrnutý na **obr. 1.5**.

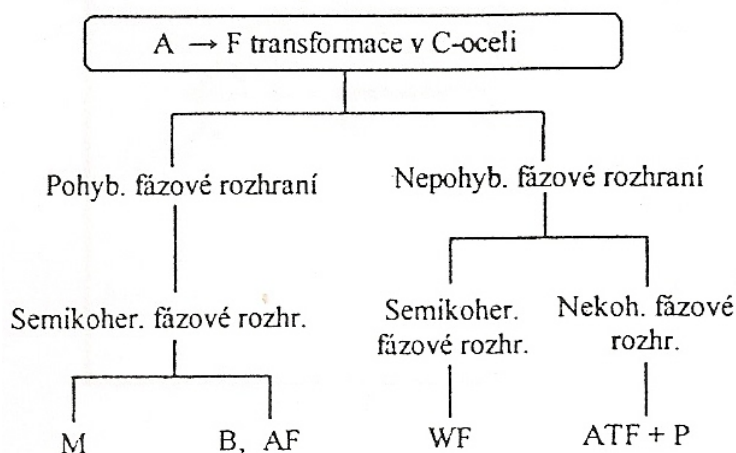


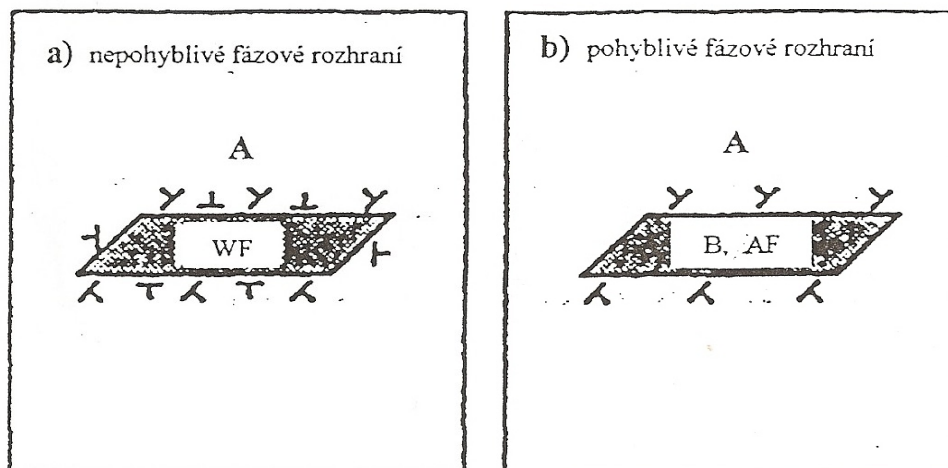
Obr. 1.5. Základní transformační charakteristiky rozpadu Fe_γ (N představuje nukleaci a G růst)


Obr. 1.6. Vznik perlitu

U rekonstruktivních přeměn nalezneme pouze feritické přeměny (včetně masivního feritu – MF). Formálně zde patří i rozpad austenitu na perlit, tj eutektoidní směs feritu a cementitu (karbidů). Tvorba perlitu začíná vznikem zárodka Fe_3C nebo feritu, který nukleuje přednostně na hranici austenitického zrna. Vznikne-li nejprve Fe_3C , je v jeho bezprostředním okolí v austenitu méně uhlíku a tento může nukleovat feriticky. Z feritu je vytlačován uhlík do austenitu, což vede k jeho obohacení o uhlík v bezprostřední blízkosti feritu α , kde může vzniknout další destička Fe_3C . Vznik perlitu je schématicky znázorněn na **obr. 1.6** [1]. U displacivních přeměn jsou nové fáze uvedeny podle míry difúze uhlíku a podle uskutečněné pararovnováhy při procesu nukleace (vzniku) a růstu produktů vzniklých při finální displacivní přeměně austenitu.

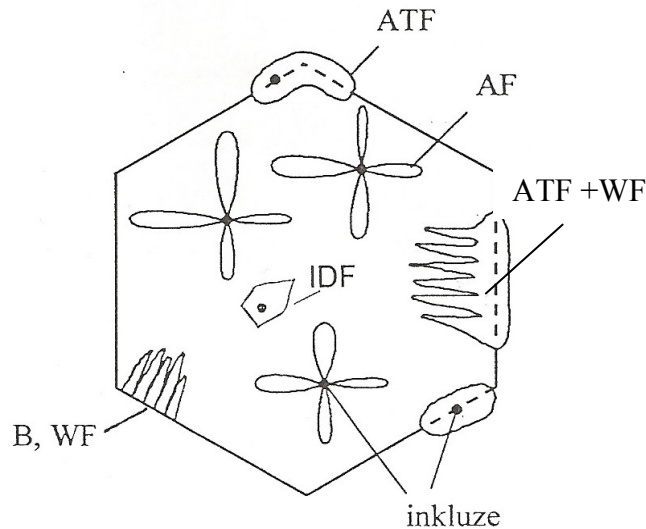
Dalšími důležitými parametry pro hodnocení rekonstruktivních a displacivních mechanismů rozpadu austenitu jsou vlastnosti fázového rozhraní nových fází a austenitické matrice. Příslušná klasifikace charakteristik rozpadu austenitu podle tohoto kritéria je uvedena na **obr. 1.7** [2].


Obr. 1.7. Klasifikace parametrů rozpadu austenitu podle typu fázového rozhraní



Obr. 1.8. Semikoherentní fázové rozhraní feritických částic a austenitu
 a) nepohyblivé fázové rozhraní, b) pohyblivé fázové rozhraní

Fázové rozhraní je zde rozděleno na **nekoherentní** a **semikoherentní**, ale lze je dále rozdělit ještě na **nepohyblivé** a **pohyblivé**. Podle Tsuzakiho a Makiho [2] je nepohyblivé fázové rozhraní tvořeno kromě transformačních koherentních dislokací souborem nepohyblivých antikoherentních dislokací, které tvoří superpozici k pohyblivým antikoherentním dislokacím jak znázorňuje **obr. 1.8a**. Schéma pohyblivého fázového rozhraní se souborem antikoherentních pohyblivých dislokací je zobrazeno na **obr. 1.8b** [2]. Na výše zmíněných obrázcích nejsou znázorněny transformační koherentní dislokace. Schéma na **obr. 1.7** nezahrnuje displacivní mechanismy rozpadu austenitu na martenzit a na vznik globulárního bainitu, který doprovází vznik martenziticko-austenitické, tzv. M/A složky. Oba tyto typy transformačních rozpadů austenitu patří svou morfológickou podstatou do specifických transformačních oblastí. Problematika vzniku martenzitu bude v této práci zpracována později.



Obr. 1.9. Nukleační potenciál ATF, IDF, B, WF a AF

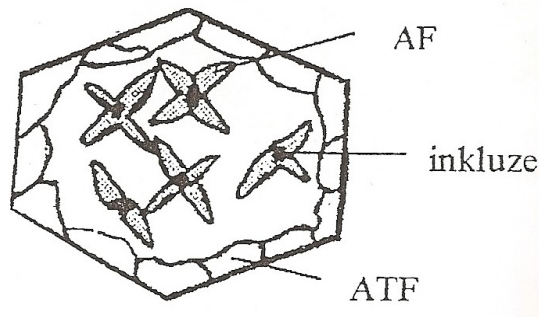
1.1.4. Porovnání nukleačního potenciálu sledovaných procesů rozpadu austenitu

Na **obr. 1.9** jsou znázorněna schémata nukleačních potenciálů vybraných typů fázového rozpadu austenitu. Nukleační potenciál ovlivňuje vlastnosti hranic austenitických zrn a vliv nekovových inkluzí v austenitické matici. Z **obr. 1.9** je možno vidět pozice pro vznik:

- a) bainitu (**B**)
- b) Widmanstättenova feritu (**WF**)
- c) acikulárního feritu (**AF**)
- d) alotriomorfního feritu (**ATF**)
- e) idiomorfního feritu (**IDF**).

Z **obr. 1.9** plyne, že **ATF** se přednostně iniciuje na nekovových inkluzích nacházejících se na hranicích austenitických zrn ve srovnání se vznikem **AF** na nekovových, intragranulárně se vyskytujících částicích (inkluzie nebo precipitáty). Samozřejmý je ale předpoklad jejich nukleabilní kapacity pro **AF**, který je splněn pouze u určitého objemového podílu nekovových inkluzí [3,4]. Z toho plyne, že nekovové inkluzie vyskytující se na hranicích zrn austenitu se mohou podílet na přednostní iniciaci **ATF**.

Schéma na **obr. 1.10** znázorňuje vzniklý **ATF**, na kterém mohou nukleovat další produkty jako **B** a **WF**, a to v případě, že fázové rozhraní ATF bude mít tzv. aktivní charakteristiku s austenitem, což umožňuje kontinuální tvorbu **B**, resp. **WF** s **ATF** [1].



Obr. 1.10. Schématické zobrazení vlivu fázového rozhraní ATF a AF

Souhrnně lze konstatovat, že nukleační podmínky pro vznik produktů displacivní fázové přeměny, tedy vznik **WF**, **B**, resp. **AF** ovlivňují především jejich morfologii. Přestože displacivní mechanismus vzniku těchto produktů rozpadu austenitu se v zásadě neliší, jejich rozdílné nukleační podmínky vedou ke vzniku buď paket bainitu, anebo vzájemně protkaných desek (látěk) **AF** [5]. Lze tedy říci, že:

1) materiál se sníženou hustotou nukleačních nekovových inkluzí se transformuje přednostně na **B**, neboť relativní četnost nukleabilních hranic austenitických zrn je vyšší (za předpokladu „konvenční“ velikosti zrn austenitu). Danou situaci znázorňuje animace A4 Anim_4_Rozpad_austenitu-nizky_pocet_nukleab_castic, adresář: OPORY KM – animace\Animace 4;

2) při vzrůstu velikosti zrn austenitu (tedy snížených povrchů) a při dané hustotě (vyšší než v minulém případě) nukleabilních nekovových inkluzí, iniciace **AF** je do určité míry stimulována na úkor vzniku **B** [1]. Tuto situaci postupné transformace austenitu v procesu ochlazování znázorňuje animace A5: Anim_5_Rozpad_austenitu-nizky_pocet_nukleab_castic, adresář: OPORY KM – animace\Animace 5.

1.2. Rekonstruktivní produkty fázové transformace

Výše uvedené rekonstruktivní fázové přeměny jsou spojeny s difúzními pochody, vyznačují se narušením všech atomárních vazeb a vznikem vazeb nových. Do této skupiny fázové transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ se řadí:

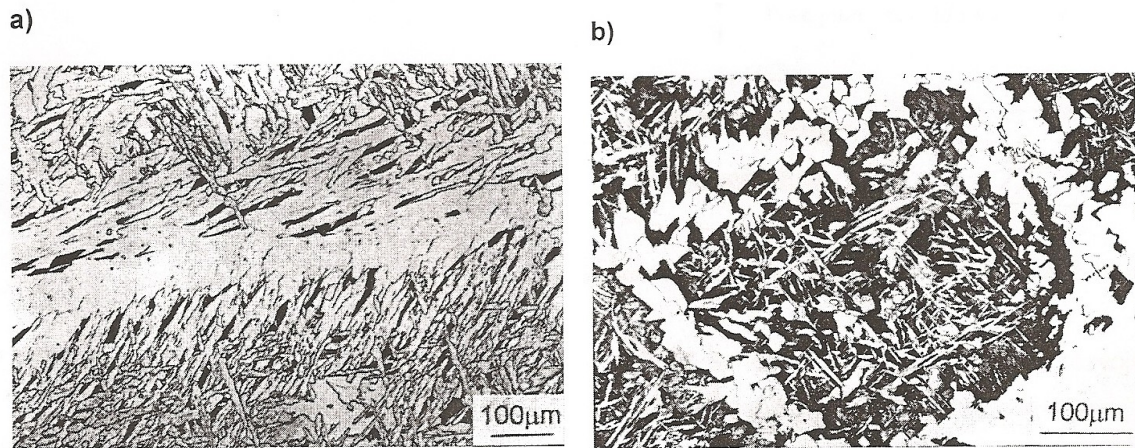
- a) **Alotriomorfní ferit (ATF)**
- b) **Idiomorfní ferit (IDF)**
- c) **Masivní ferit (F).**

1.2.1. Alotriomorfní ferit (ATF)

Alotriomorfní ferit (**ATF**) - vzniká těsně pod teplotou transformace austenitu na ferit a podléhá **difúzi**. Vzniká **intergranulárně** (viz **obr. 1.9**), tedy vždy na hranicích sousedních γ -zrn a roste podél nich. Má „čočkovitý“ tvar (viz **obr. 1.9** a **1.10**). Jednotlivá zrna feritu se poměrně snadno setkávají, spojují se a tím mohou tvořit souvislé síťoví. Alotriomorfní ferit (**ATF**) lze rozdělit na:

- a) **aktivní**
- b) **inertní.**

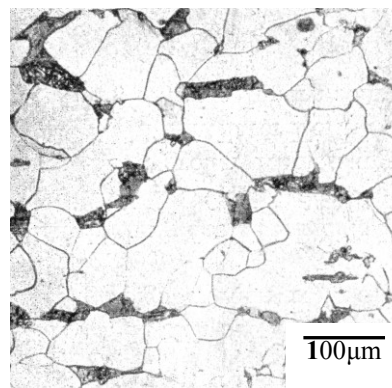
Aktivní ATF je charakterizován jako ferit, který je schopen dále rozvíjet produkty návazné fázové transformace na **WF** a **B** za odpovídajících teplotních podmínek. **Inertním** feritem se nazývá intergranulárně vzniklý ferit, u něhož dojde k omezení následné fázové transformace na jeho fázovém rozhraní s austenitem. K této situaci dochází při zvýšení množství uhlíku na rozhraní austenit-**ATF**, což znemožní rozvoj návazného fázového rozpadu austenitu na **WF** nebo **B** [1]. Na **obr. 1.11a,b** jsou uvedeny příklady mikrostruktur, které odpovídají výše popsaným typům fázového rozhraní **ATF** a austenit.



Obr. 1.11. Fázové rozhraní ATF a austenitu a) aktivního; b) inertního

1.2.2. Idiomorfni ferit (IDF)

Idiomorfni ferit (**IDF**) je nukleován při teplotě přibližně 50 °C pod teplotou vzniku **ATF**. Vzniká **rekonstruktivní** fázovou přeměnou, proto podléhá **difúzním** procesům. Idiomorfni ferit (**IDF**) vzniká **intragranulárně**, tedy uvnitř austenitického zrna, na stejných typech částic jako **AF** (viz obr. 1.9).



Obr. 1.12. Mikrostruktura masivního feritu

1.2.3. Masivní ferit (MF)

Masivní ferit (**MF**) je dalším produktem **rekonstruktivní** fázové transformace austenitu, který podléhá difúznímu mechanismu. Jde o rovnoměrně distribuovaný ferit, který vzniká obvykle za vyšších teplot a při pomalé rychlosti ochlazování v objemu austenitického zrna a má zpravidla hrubší morfologii (hrubší zrno), což je dáno zvýšenou teplotou vzniku. Nemusí být vázán na nukleaci na hranici austenitického zrna a na vměstky. Může vznikat v místě koncentrace dislokací, vakancí, obecně v místech s vyšším energetickým potenciálem. Říká se mu také blokový ferit. Příklad mikrostruktury MF je zdokumentován na **obr. 1.12**.

1.3. Displacivní produkty fázové transformace

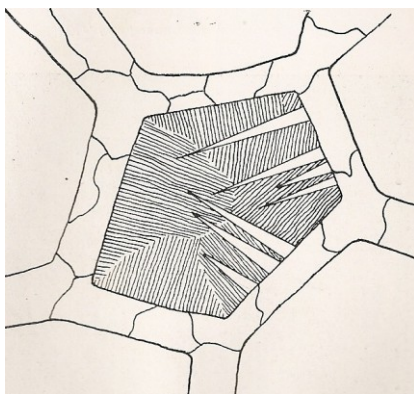
Displacivní fázová transformace se vyznačuje porušením původního uspořádání v matici a vznikem nové krystalické struktury. Při této fázové transformaci jsou difúzní procesy značně omezené. Nemůže docházet k difúzi železa, ale např. u bainitu ještě difunduje uhlík. U martenzitu již nedochází ani k difúzi železa ani difúzi uhlíku. Uplatňuje se zde mechanismus, který se nazývá smyk. Smykem se rozumí koordinovaný přesun atomů na malou vzdálenost (menší než parametr mřížky a) v přesně definovaných směrech, který vede k přeměně mřížky FCC austenitu na BCC feritu. Mezi níže podrobněji analyzované produkty displacivní fázové transformace patří:

- a) **Widmanstättenův ferit (WF)**
- b) **Acikulární ferit (AF)**
- c) **Bainit (B)**
- d) **Martenzit (M)**

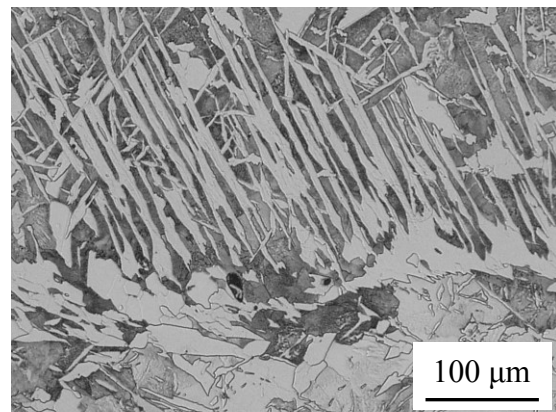
1.3.1. Widmannstättenův ferit (WF)

Widmanstättenův ferit (**WF**) vzniká asi 80-100°C pod hladinou vzniku idiomorfního feritu (**IDF**) – viz **obr. 1.9**. Jeho vznik je spojován pouze s **difúzí uhlíku** a ne se substitučními prvky. Widmanstättenův ferit vzniká vždy **intergranulárně**, tedy na hranicích zrn austenitu. Ke tvorbě **WF** dochází, je-li rychlost ochlazování větší a zrno hrubé (má tedy velké dráhy pro difúzi uhlíku). Za těchto podmínek probíhá vylučování feritu po štěpných plochách austenitických zrn a tvoří se v nich feritické „šipky“. Tyto jsou schematicky znázorněny na

obr. 1.13. Pokud byla ocel silně přehřátá a poměrně rychle ochlazena, jsou tyto feritické „šipky“ poměrně dlouhé a také četné, takže protínají celé zrno a tvoří charakteristické obrazce [1]. Struktura **WF** je uvedena na **obr. 1.13 a 1.14**. Tato Widmanstättenova struktura se nejčastěji vyskytuje u odlitků ve stavu po odlití (hrubé primární zrno) a v tepelně ovlivněné oblasti svarových spojů (zhrublé zrno a relativně vysoká rychlost ochlazování). Tato struktura je nežádoucí, protože vede většinou ke zkřehnutí oceli (pokles vrubové houževnatosti). Widmanstättenovu strukturu lze eliminovat následným normalizačním žiháním. Nelze ji odstranit žiháním bez překrystalizace, tzn., že mezifázové rozhraní zrn má malou energii a je stabilní [2].



Obr. 1.13. Feritické „šipky“



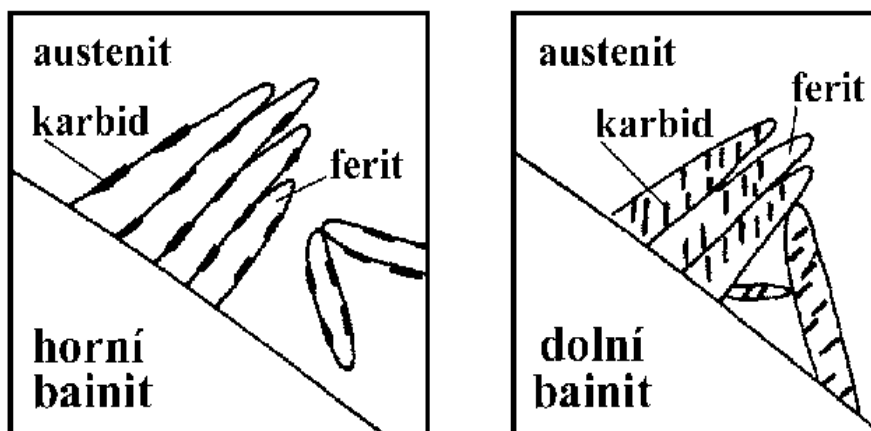
Obr. 1.14. Widmanstättenova struktura

1.3.2. Bainit (B)

Při středně velkém ochlazování se podchlazený austenit rozpadá v nerovnovážnou heterogenní strukturu – bainit (**B**). Bainit je směs přesyceného feritu a karbidů nelamelárního typu. Bainitická přeměna má smíšený charakter. Difúze atomů železa je téměř nemožná, ale dochází k difúzi uhlíku. Základem bainitické přeměny je přeměna austenitu na ferit vzniklý smykovým mechanismem. Dochází také ke změně v rozložení uhlíku (je možná difúze), ale nedojde ke změně rozložení přísadových prvků, protože jejich difúze je téměř neuskutečnitelná. Morfologie bainitické struktury dané oceli výrazně závisí na teplotě přeměny a na rychlosti ochlazování přes bainitickou oblast. Bainit lze rozdělit na:

- a) **horní bainit (HB)**
- b) **střední bainit (SB)**
- c) **dolní bainit (DB)**

Mechanismus tvorby **B** i jeho morfologie se výrazně mění s transformační teplotou i s chemickým složením, proto je obvyklé **B** rozdělit na **horní (HB)** a **dolní (DB)**. S klesající teplotou přeměny roste u **B** jeho tvrdost i pevnostní vlastnosti. Vysokou pevnost **B** způsobuje několik druhů zpevnění. Je to deska (laťka) bainitického feritu, jenž má zvýšenou hustotu dislokací, dále zpevnění uhlíkem v tuhém roztoku a také disperzní zpevnění vyprecipitovanými karbidy [6]. Mezi **HB** a **DB** se vyskytuje tzv. **střední bainit (SB)**, který obsahuje určitý podíl horního i dolního bainitu. Na **obr. 1.15** jsou schematicky znázorněny struktury horního a dolního bainitu.

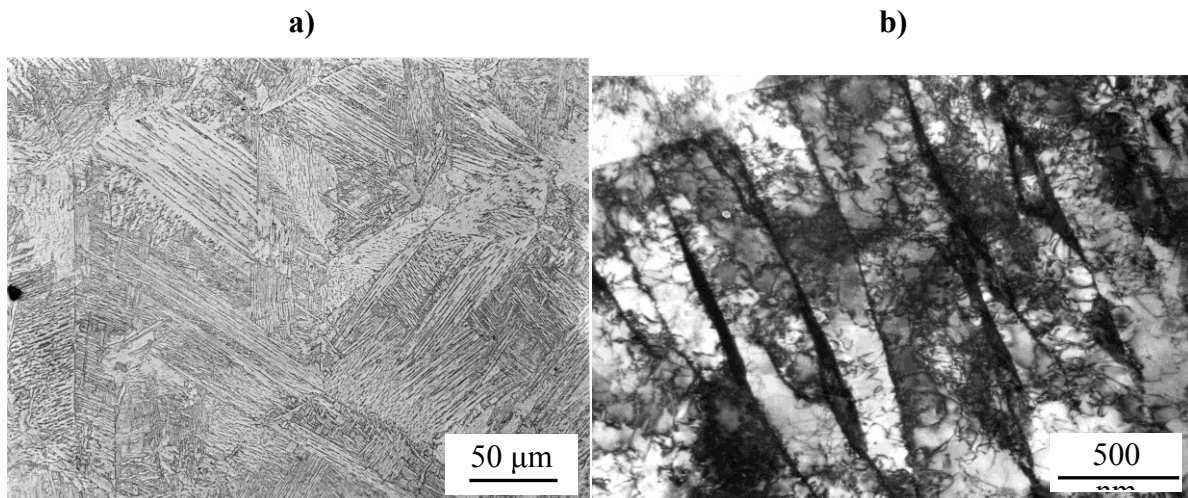


Obr. 1.15. Struktura horního a dolního bainitu

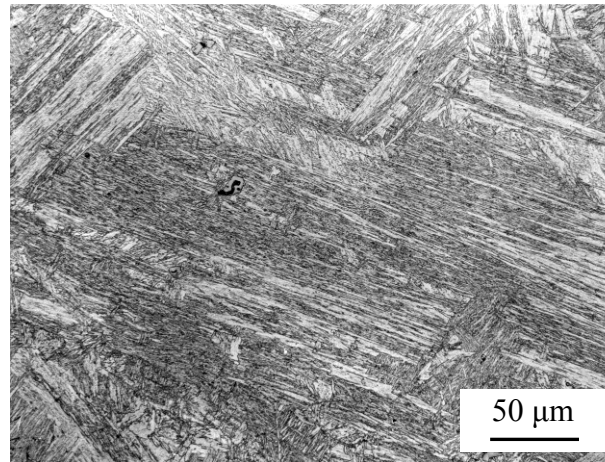
Horní bainit (HB) je nukleován při teplotách 350 - 500°C, zhruba 100°C pod teplotou vzniku WF. Vzniká na hranicích zrn austenitu (**intergranulárně**). **Intragranulárně** vzniká jen velmi výjimečně. Jeho strukturu tvoří svazky hrubších desek (laťek) bainitického feritu s podélně uspořádanými částicemi cementitu, které jsou vyloučeny hlavně na fázovém rozhraní bainitický ferit a austenit. Jeho struktura je deskovitá (laťkovitá) a tyto tvoří pakety, které vykazují mezi sebou vysokoúhlové fázové rozhraní, zatímco v rámci jedné pakety jsou desky (laťky) navzájem rovnoběžně orientované s nízkoúhlovým fázovým rozhraním. Desky (laťky) bainitického feritu vznikají smykem (**displacivně**), „vystřelují“ velmi rychle, jen do určité vzdálenosti. Bainitický ferit narůstá jen velmi slabě do šířky, ale přednostně do délky. Uhlík je přerozdělován **difúzí**, je schopen se dostat na fázová rozhraní, kde precipituje a vznikají hrubé karbidy (Fe_3C – cementit). Někdy proto bývá **HB** nazýván hrubým bainitem. Pokud dojde k iniciaci štěpné trhliny a jejímu nárazu do karbidu, dojde k porušení karbidu a trhlina se šíří dál. Karbidy jsou hrubé, tvrdé a obvykle nedokáží trhlinu zastavit. Tato se může velmi

dobře šířit na fázovém rozhraní bainit – austenit, propojováním hrubých karbidů a zároveň při deviaci se může bez překážek šířit napříč deskou (latkou) bainitického feritu, a tak se až geometrickou řadou rozvětvovat. **HB** má vysokou pevnost, ale nízkou houževnatost a např. jeho sklon k vodíkové odezvě je vysoký. Na **obr. 1.16a,b** je uvedena mikrostruktura **HB**.

Dolní bainit (DB) vzniká při dolních teplotách pro vznik **B** a je tvořen tenkými deskami bainitického feritu přesyceného uhlíkem s precipitací karbidů, ke které dochází převážně uvnitř desek feritické matrice. Precipitace karbidů probíhá přednostně na vrstevných chybách austenitu. Bainitický ferit vzniká opět **smykem**. Teplota je velmi nízká, proto není bainitický ferit schopen vytlačit uhlík, neboť nejsou vytvořeny podmínky pro difúzi uhlíku (je zanedbatelná). Bainitický ferit narůstá velmi pomalu a desky bainitického feritu jsou velmi tenké. Mikrostruktura **DB** je jemnější a vlastnostmi se blíží martenzitu. Při šíření štěpné trhliny a jejím nárazu do jemného karbidu, se tento zpravidla neporuší. Trhlina se o karbid vychýlí z původního směru za současné ztráty své kinetické energie. Toto se opakuje, dokud se trhlina nezastaví. **DB** vykazuje vysokou tvrdost a zároveň i dobrou houževnatost. Mikrostrukturu **DB** dokumentuje **obr. 1.17**.

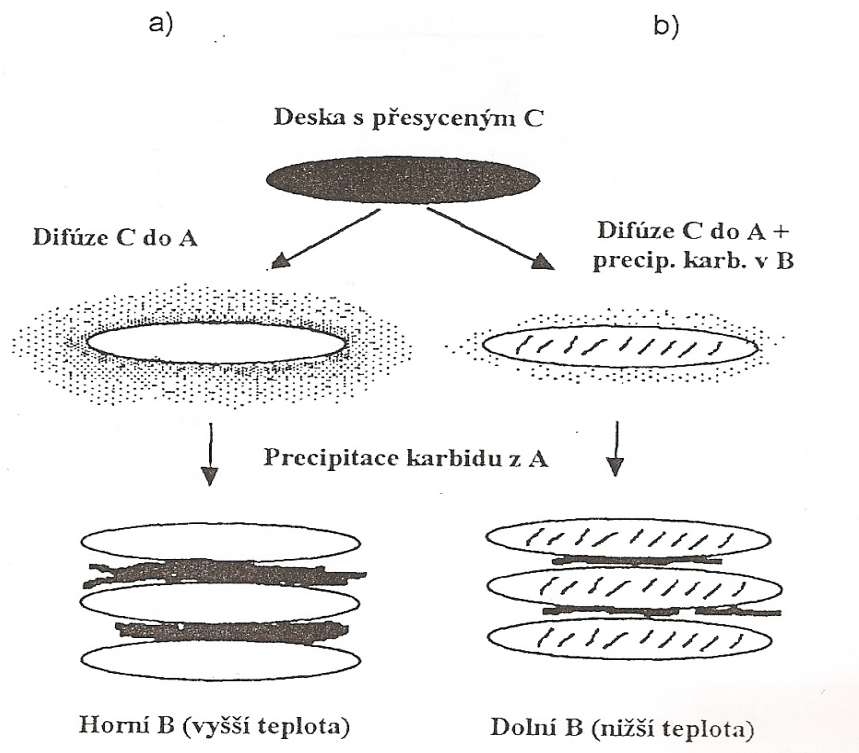


Obr. 1.16. Mikrostruktura HB – a) světelná mikroskopie, b) TEM



Obr. 1.17. Mikrostruktura DB

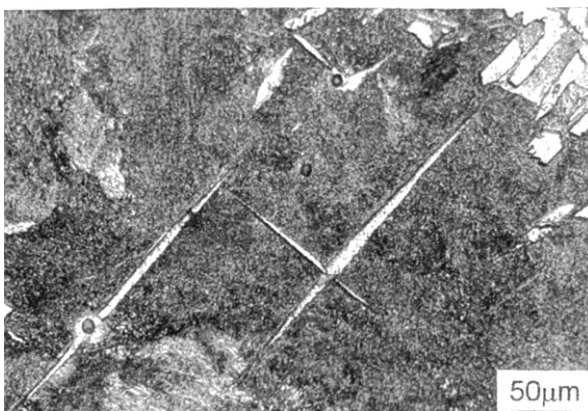
Bainitické oceli vzhledem k popuštěnému martenzitu zaostávají svými mechanicko-metalurgickými vlastnostmi. Mají určitý rozdíl v mechanismu vzniku a tedy i jinou mikrostrukturu. Nižší úroveň lomové houževnatosti bainitických ocelí lze např. částečně eliminovat vyšším obsahem uhlíku (až kolem 1,5 %). Toto souvisí se zanedbatelnou rozpustností křemíku v cementitu, což vede, při jeho (myslí se Si) zvýšeném obsahu v oceli, k omezené precipitaci cementitu [5].



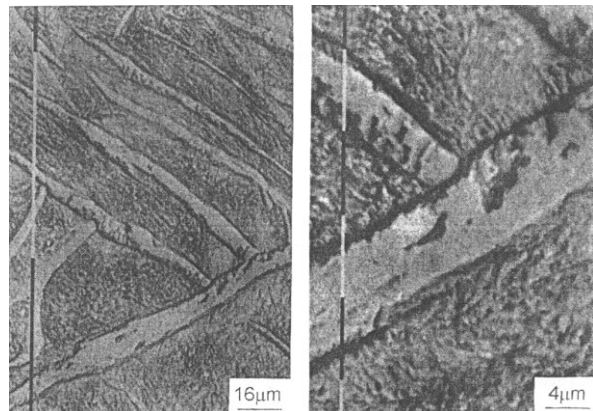
Obr. 1.18. Rozvoj bainitické struktury pro
a) horní bainit a b) dolní bainit

Na **obr. 1.18a,b** je zobrazeno schéma rozvoje bainitické struktury podle výše uvedených podmínek. Z tohoto schématu je viditelný mezní případ, kdy mezi deskami bainitického feritu vzniká tenká vrstva výchozí matrice obohacená o uhlík. Mikrostruktura **B** je pak tvořena za těchto podmínek jemnými deskami (laťkami) bainitického feritu, vzniká tenká vrstva výchozí matrice obohacená o uhlík. Mikrostruktura **B** je pak tvořena za těchto podmínek jemnými deskami (laťkami) bainitického feritu [1]. Díky zvýšenému obsahu křemíku v oceli se potlačí vznik cementitu v oblastech obohacených uhlíkem, které dekorují bainitické laťky, což z hlediska dosahované úrovně mechanických vlastností bainitických ocelí představuje podmínky vedoucí k tzv. „zlepšenému“ bainitu [6]. Uvedené jevy zvyšují pevnost a houževnatost. Bainitický ferit má nízkou rozpustnost pro uhlík, proto se nemůže cementit podílet na iniciaci trhlin nebo dutin v bainitické matici.

Tyto tvárné austenitické filmy vedou k otupení možných mikrotrhlin. Mohou vznikat také bloky („ostrůvky“) austenitu, které jsou méně stabilní než austenitické filmy. Může u nich dojít k transformaci na vysokouhlíkový martenzit, což vede ke vzniku křehkých oblastí a tedy i k degradaci vlastností ocelí, zejména houževnatosti. Rozměrnější ostrůvky vyvolávají celkovou nestabilitu austenitu, a proto je třeba jim předcházet, tedy snížit objemový podíl těchto ostrůvků v matici a docílit jejich dostatečné stability. Je nutné dodržet dostatečnou úroveň prošlechtilosti ocelí. Aby byly tenké austenitické filmy zachovány, musí objemový podíl „zbytkového“ austenitu ležet v rozmezí 10 až 15%. Tenké austenitické filmy zajišťují příznivou hodnotu lomové houževnatosti a také způsobují tepelnou i mechanickou stabilitu [1].



Obr. 1.19. Mikrostruktura AF

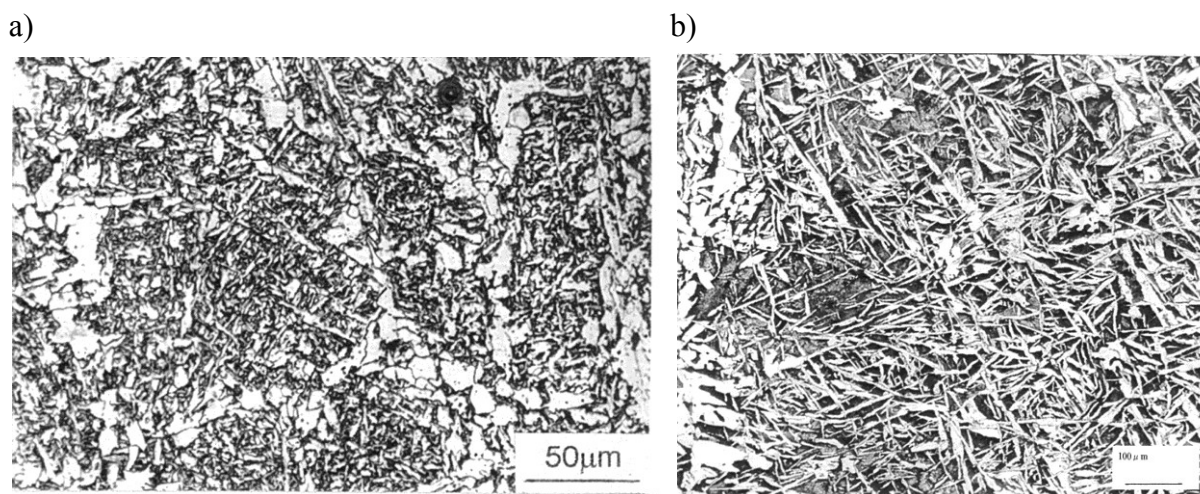


Obr. 1.20. Navzájem propletená chaotická) struktura částic AF

1.3.3. Acikulární ferit (AF)

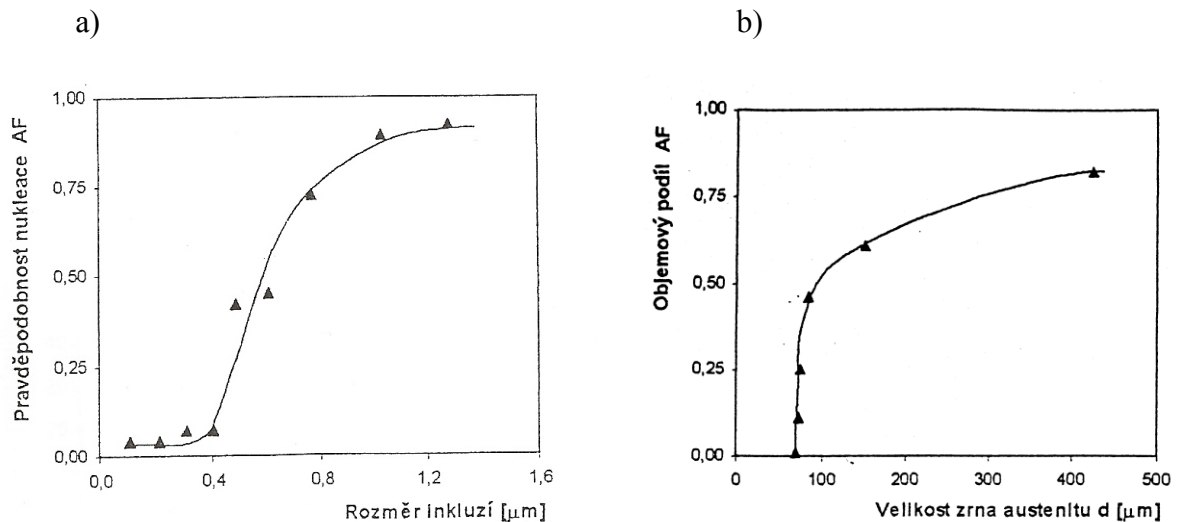
Acikulární ferit (**AF**) vzniká **intragranulárně** (tedy uvnitř zrna). Nukleuje na specifických precipitátech nebo inkluzích. Tyto intragranulární nekovové částice jsou potenciálními místy pro vznik **AF**. Intenzita nukleace **AF** je ovlivněna velikostí nekovových inkluzí. **AF** má tvar desek (latěk). Má dobrou houževnatost a vynikající vodíkovou odezvu. Na **obr. 1.19.** je uvedena mikrostruktura **AF** (leptáno nitalem) v hrubozrnné austenitické matici. Na tomto obrázku jsou vidět jak případy jednoduché iniciace desek (latěk) **AF**, tak i vznik **AF** „hvězdicovitého“ uspořádání. Dokonce v počátečním stádiu bližšího studia morfologie **AF** byla tato varianta displacivního rozpadu austenitu nazývána „hvězdicovitým“ **B**, resp. **WF** [1]. Hvězdicovité uspořádání **AF** může být vícečlenné, kdy dochází k iniciaci na nukleabilní inkluzi až k šestičlennému, resp. i vícečlennému uspořádání [1, 7]. Komplexní, navzájem propletená mikrostruktura, vzniká při iniciaci **AF** na nekovových inkluzích a může být doplňována sekundárním procesem vzniku **AF** cestou tzv. sympatické nukleace (**obr. 1.20.**).

V mnoha případech mohou vznikat i mikrostrukturně kombinované charakteristiky. Mikrostruktura může být tvořena jednak intergranulárně iniciovaným **WF**, jednak intragranulárně vzniklým **AF** [1]. Podobný efekt lze pozorovat i v případě přednostního vzniku intergranulárního **ATF**, který vykazuje inertní fázové rozhraní s austenitem [1], jak bylo schématicky uvedeno na **obr. 1.10.** Příslušná mikrostruktura je patrná na **obr. 1. 21.** V tomto případě (hrubozrnného výchozího austenitu) lze pozorovat v jeho objemu jemnozrnný **AF**, který má typickou propletenou morfologii latěk (desek).



Obr. 1.21a, b Vznik intragranulárního **AF** a) v objemu hrubozrnného austenitu, b) detail obr. a

Podmínky vzniku **AF** ovlivňují, kromě velikosti inkluzí, také velikosti austenitických zrn. Při zvětšení austenitických zrn nad úroveň 70 až 90 μm a výše dochází k přednostní iniciaci AF na nekovových inkluzích a tím k potlačení vzniku **B**, příp. WF na hranicích zrn austenitu. Nekovové inkluze situované na hranicích zrn austenitu přispívají přednostně k iniciaci **ATF** a nepodílejí se na nukleaci **AF**. Při podrobném statistickém zpracování bylo zjištěno, že inertní inkluze mají podstatně nižší střední velikost než nukleačně aktivní inkluze. Na **obr. 1.22a** je popsána závislost mezi nukleační pravděpodobností a rozměrem nekovových inkluzí. Pravděpodobnost nukleace je vyjádřena poměrem mezi počtem aktivních inkluzí a celkovým počtem nekovových inkluzí v oceli. Z tohoto obrázku lze usuzovat, že inkluze o přibližné velikosti 0,2 μm jsou spojeny se zanedbatelně nízkou pravděpodobností nukleace [1]. Při rozměru inkluzí okolo 0,50 až 0,70 μm lze zaznamenat nejvyšší vzrůst pravděpodobnosti nukleace a při jejich velikosti okolo 1,0 až 1,2 μm dokonce pravděpodobnost blízkou 100% efektivnosti [1]. Toto souvisí zřejmě se skutečností, že na rozměrnějších inkluzích, tedy s vyšším povrchem, se zvyšuje „naděje“ výskytu oblastí o perspektivní úrovni nukleability pro **AF**. Kromě velikosti austenitických zrn jsou důležité i další parametry, jako např. typ nekovových inkluzí, jejich geometrie a homogenita, resp. heterogenita povrchu, na němž dochází k nukleaci. Významnou roli hraje také velikost původního austenitického zrna, jak je patrné z **obr. 1.22b**.



Obr. 1.22a, b Pravděpodobnost vzniku AF v závislosti na
 a) velikosti nekovových inkluzí, b) velikosti původního zrna austenitu

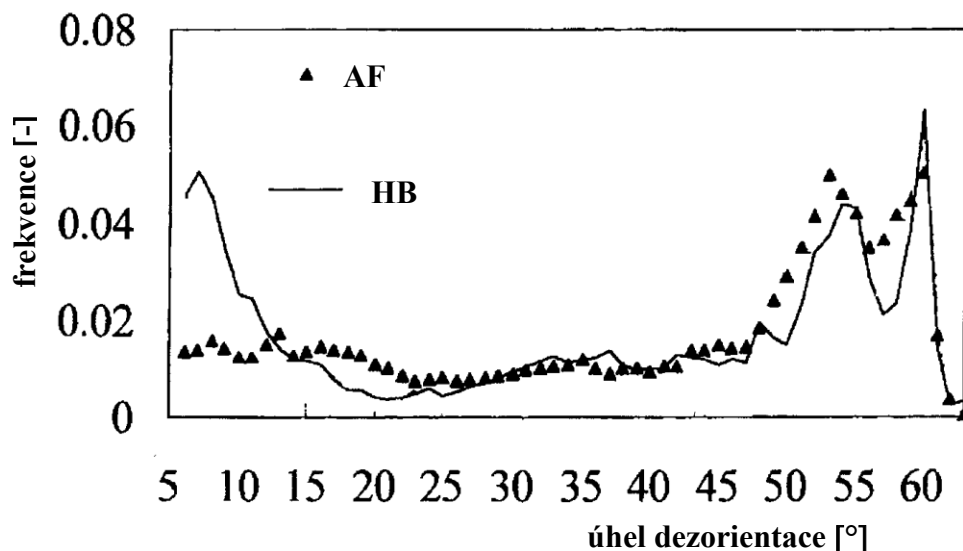
Nabízí se otázka, jaký je rozdíl mezi finálními vlastnostmi matrice s **AF** a **HB**, když oba produkty nukleují zhruba při stejné teplotě, mechanismus vzniku je stejný (displacivní) a jsou jen rozdíly v pozicích nukleace? **AF** i **HB** vznikají displacivním mechanismem zhruba při stejné teplotě, ale výrazně se odlišují pozicemi vzniku a mechanickými vlastnostmi. Latky (desky) **HB** jsou rovnoběžné v rámci jednotlivých paketů a vykazují identickou krystalografickou orientaci. **HB** vzniká obvykle na hranicích austenitických zrn, zatímco acikulární ferit „bodově“ v lokalizovaných místech objemu zrn austenitu [1]. Struktura **AF** představuje mikrostrukturní stav, který byl obvykle pozorován u svarových spojů nízkolegovaných ocelí [8, 9]. Obecně je vznik **AF** výhodný, protože zvyšuje odolnost proti křehkému porušení a zvyšuje pevnostní úroveň. Konvenční **HB** a **AF** jsou tvořeny za podmínek identické isotermické fázové přeměny ve stejném typu oceli (o shodné úrovni nekovových inkluzí). Fázová přeměna na **HB** se uskutečňuje přednostně v ocelích s jemnějším austenitickým zrnem, neboť iniciace vzniku **HB** probíhá hlavně na hranicích zrn austenitu a následující rozvoj se pak realizuje do objemu austenitického zrna. Při výrazném zhrubnutí austenitických zrn (např. v procesu kontinuálního lití) je přednostně nukleován **AF**. Acikulární ferit tedy nevzniká, je-li četnost intragranulárních nukleačně potenciálních míst nízká [1].

Jak bylo již řešeno výše, mikrostruktura **AF** je tvořena souborem desek (latěk) feritu. Ty vznikají díky heterogenní nukleaci na nekovových inkluzích a při následné sekundární nukleaci v objemu austenitických zrn. Mikrostruktura **AF** je jemnozrná a vede ke zvýšení pevnosti i houževnatosti daného typu oceli. Hranice latěk **AF** vykazují v převažující míře vysokouhlikové fázové rozhraní tvořící překážku pro šíření trhlin [1]. Přítomnost bainitické mikrostruktury v rámci **AF** je nepříznivá a zhoršuje mechanicko-metalurgické vlastnosti. Při deformaci matrice vznik **AF** na úkor **HB** podporují tedy hrubá austenitická zrna, dále také vznik úzkých pásů intergranulárního **ATF** a přítomnost nekovových inkluzí nukleabilního typu. V daném případě lze charakterizovat následující nosné etapy:

- a) austenitizace oceli (bramy), včetně zajištění rozpuštění vyloučených karbidů mikrolegujících přísad v matrici;
- b) hrubé válcování, které vede k jemnozrné, rekrytalizované austenitické struktuře;
- c) válcování v oblasti potlačené rekrytalizace zajistí zpevnění matrice a

d) závěrečné tváření je ukončeno cca 30-50 °C nad teplotou A_{r3} , za níž následuje zrychlené ochlazování do oblasti 500 °C, aby se zabránilo vzniku nepříznivého pásování. Následné ochlazování lze pak realizovat již na vzduchu.

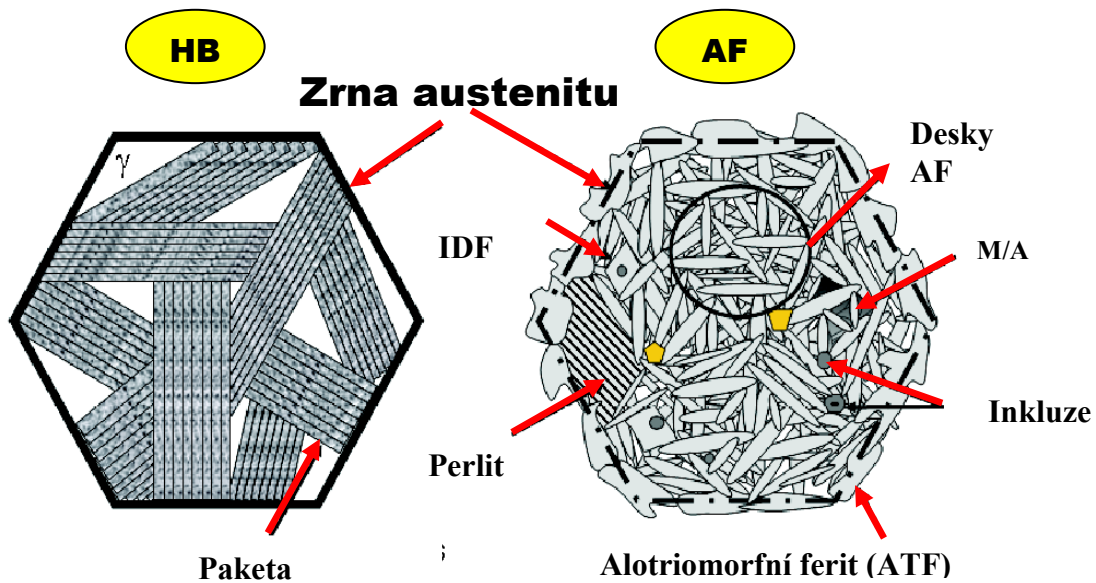
Využití mikrostruktury **AF** nabízí dosažení zvýšené pevnosti při zachování požadované úrovně houževnatosti. Vznik **AF** je spojen se dvěma transformačními procesy, jako je tomu u bainitu, a to směsí difúzního procesu (difúze uhlíku) a displacivní transformace desek (latěk). Počátek této transformace leží prakticky na úrovni vzniku **HB**, ale mechanismus vzniku se zásadně odlišuje. Na rozdíl od **HB** je **AF** nukleován intragranulárně v objemu zrn austenitu na vhodných typech nekovových inkluzí nebo precipitátech. Daný mechanismus vzniku **AF** vede k nukleaci desek (latěk) **AF** různě orientovaných v návaznosti na inkluze, resp. precipitáty. Ve svých důsledcích to znamená zvýšenou dezorientaci mezi deskami (latkami) **AF**, která je charakterizována krátkými jednotkovými volnými dráhami pro rozvoj štěpných trhlin (dáno vyšší dezorientací mezi deskami, případně latkami), zatímco u bainitu je vyšší úroveň dezorientace dosahována pouze mezi jednotlivými bainitickými paketami. Tyto jsou tvořeny souborem prakticky rovnoběžných desek (latěk), obvykle iniciovaných na hranicích zrn. V rámci pakety, rovnoběžně orientované desky (latky) horního bainitu vykazují vzájemně nízkoúhlové fázové rozhraní, jak také plyne z výsledků analýzy EBSD (energy back scattering diffraction) sumarizované na **obr. 1.23**.



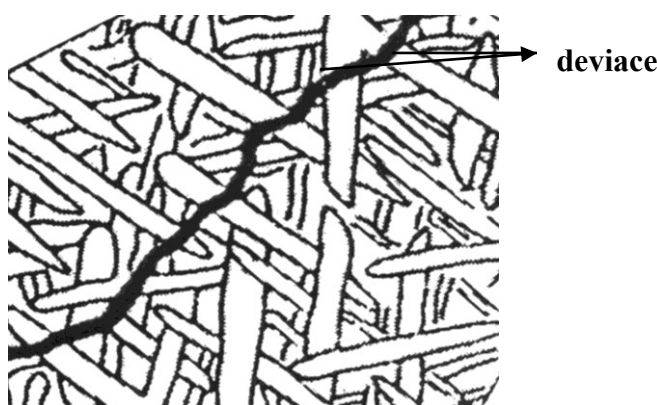
obr. 1.23. Výsledky dezorientace desek (latěk) **AF** a **HB** (EBSD)

Podle některých údajů odpovídá volná dráha pro rozvoj štěpných trhlin u **AF** okolo 3 až 5 μm , zatímco u **HB** volné dráhy dosahují mezi paketami hodnoty cca 15 až 20 μm [1]. Navíc

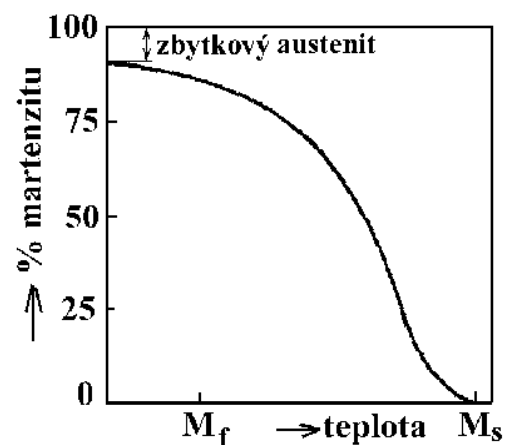
v mikrostruktuře s **AF** převládá mezi deskami vysokoúhlové fázové rozhraní, zatímco tento typ rozhraní v případě bainitu byl zaznamenán pouze mezi jednotlivými paketami a mezi deskami (laťkami) bainitu, které představují vyšší objemový podíl v matrici, pouze nízkoúhlové fázové rozhraní. To znamená, že u mikrostruktury tvořené **AF** je podstatně vyšší odolnost proti rozvoji štěpných trhlin. Tato tendence se zachovává i z hlediska odolnosti proti škodlivému účinku vodíku [8]. Schematické znázornění transformace austenitu na **HB**, **AF** a další možné produkty znázorňuje **obr. 1.24.** [1]. Z **obr. 1.25.** je patrné šíření štěpné trhliny v mikrostruktuře s majoritním podílem **AF**.



obr. 1.24. Schematické znázornění produktů austenitické transformace



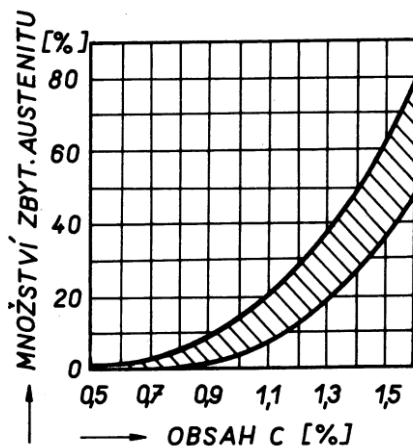
Obr. 1.25. Schematické znázornění šíření štěpné trhliny v mikrostruktuře **AF**



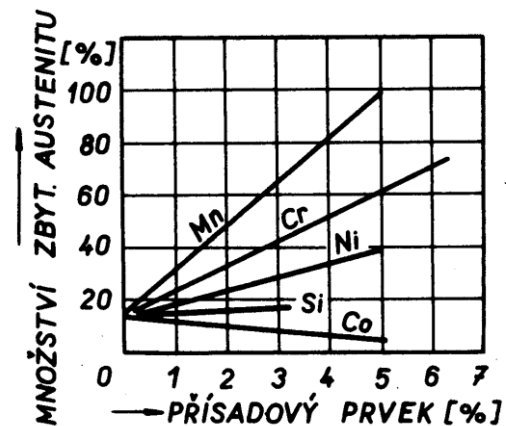
Obr. 1.26. Schematické znázornění vzniku martenzitu mezi teplotami M_s a M_f

1.3.4. Martenzit (M)

Martenzitická přeměna austenitu je technicky nejzávažnějším příkladem bezdifúzní přeměny. **M** vzniká při teplotách, které jsou tak nízké, že už není možná difúze substitučních, ani intersticiálních prvků. **M** je nerovnovážený přesycený tuhý roztok C v matici α . Pro vznik **M** je nutno austenitizovanou matici ochladit pod teplotu M_s (martenzit start, což reprezentuje teplotu počátku martenzitické přeměny) na dobu kratší, než je doba potřebná pro zahájení perlitické nebo bainitické přeměny. Martenzitická přeměna probíhá až do teploty M_f (martenzit finish, což představuje teplotu konce martenzitické přeměny). Teplota M_f je definována jako teplota, pod kterou martenzitická transformace již neprobíhá nebo je její rozsah zanedbatelně malý. Pod teplotou M_f však zůstává ve struktuře určitý podíl zbytkového austenitu. Závislost množství martenzitu na teplotě podchlazení znázorňuje tzv. martenzitická křivka (viz obr. 1.26).



Obr. 1.27. Vliv uhlíku na podíl zbytkového austenitu

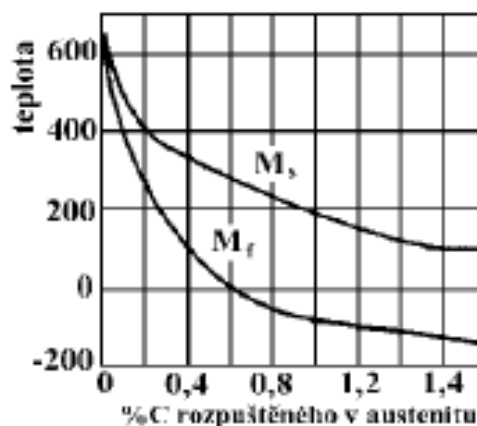


Obr. 1.28. Vliv přísadových prvků na podíl zbytkového austenitu (pro ocel s 1 % uhlíku)

Zbytkový austenit, vyskytující se v zakalených ocelích, může v některých případech příznivě ovlivňovat jejich tvárnost, houževnatost, zvláště vytváří-li např. obálky „jehlic“ martenzitu. Převážně se však přítomnost zbytkového austenitu považuje za nežádoucí, protože snižuje tvrdost zakalené oceli a může docházet k jeho samovolné přeměně na feriticko-karbidickou směs bainitického typu, která je doprovázena změnou vlastností, rozměrů, popř. i tvaru zakalené součásti, lokálním nárůstem vnitřního pnutí s možným vznikem trhlin. Na

množství zbytkového austenitu má vliv stabilita austenitu a velikost austenitického zrna. Nezanedbatelný vliv má obsah C a také přísadové prvky. Vliv uhlíku na objemový podíl zbytkového austenitu v uhlíkové oceli je znázorněn na **obr. 1.27**. Bohatě legované oceli s velkým obsahem uhlíku mají velký podíl zbytkového austenitu. Přílišná tvrdost a křehkost zakalené oceli spolu se zbytkovým austenitem se odstraňují popouštěním, které by mělo následovat bezprostředně po zakalení. Vliv některých přísadových prvků na množství austenitu je patrný ze schématu na **obr. 1.28**. Minimální rychlost, při které jsou potlačeny přeměny austenitu, se označuje jako kritická rychlost kalení (v_k). Její hodnota závisí na složení a na struktuře austenitu a v případě např. uhlíkových ocelí dosahuje hodnoty až kolem $1000 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$.

Vznik **M** je spojen výhradně s bezdifúzní přeměnou (**M** vzniká **displacivně**, tj. **smykem**). Martenzitická přeměna probíhá ihned po dosažení teploty M_s . Pro vznik **M** není potřeba inkubační periody. **M** vzniká uspořádanými přesuny skupin atomů z uzlových bodů původní fáze do uzlů mřížky nové fáze tak, že relativní změny poloh sousedních atomů jsou kratší než meziatomární vzdálenost.

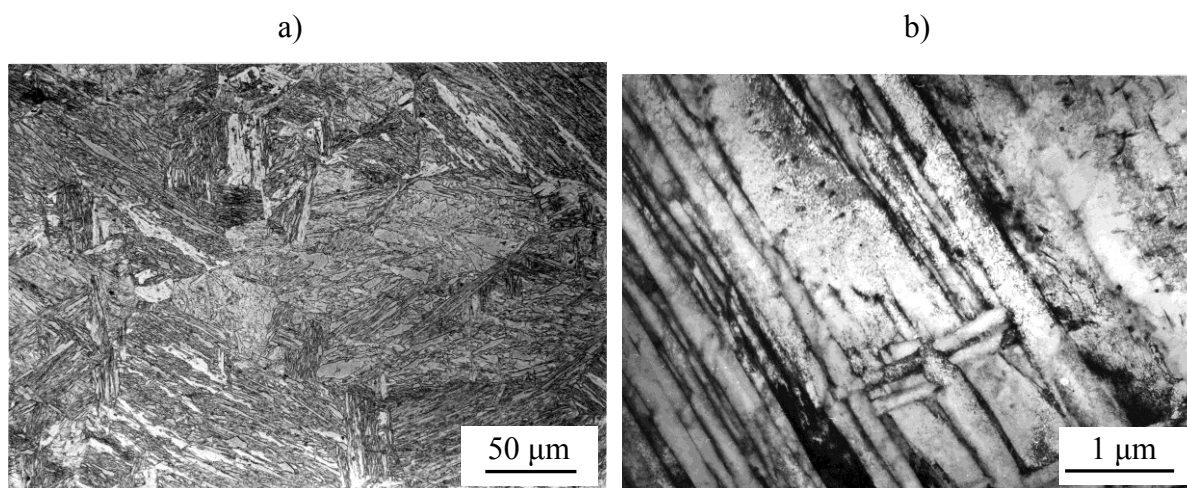


Obr. 1.29. Závislost M_s a M_f na obsahu uhlíku v austenitu

Pokud jde o kinetiku martenzitické fázové transformace, jejím charakteristickým rysem je velká rychlost vzniku jednotlivých desek (latěk) martenzitu, které nukleují a prakticky ihned vyrůstají do konečné délky (zastaví se na větší překážce) při ochlazování v teplotním intervalu od M_s do M_f . Martenzitická přeměna začíná tedy při teplotě M_s , která není ovlivněna rychlostí ochlazování, ale závisí na chemickém složení austenitu. Teplotu M_s většina prvků snižuje, ale např. C a Co ji zvyšují. Teplotu M_s ovlivňuje především obsah C.

Na **obr. 1.29.** je znázorněna závislost M_s a M_f na obsahu uhlíku v austenitu. Počátek martenzitické transformace se pohybuje kolem 300°C .

Kinetika martenzitické přeměny závisí především na nukleačních pochodech, protože růst **M** probíhá velice rychle a blíží se rychlosti zvuku v daném prostředí. Každá deska (laťka) **M** dosahuje velmi rychle mezního rozměru, který je ovlivněn především velikostí austenitického zrna. Desky (laťky) vznikají spontánně, „vystřelí“ a zastaví se na hranici austenitického zrna. Dochází k tomu rychlostí až 3km/s . Hranice austenitických zrn tvoří zpravidla nepřekonatelnou překážku pro další růst desek (laťek). Mezi další překážky růstu lze zařadit také precipitáty, vměstky a prvotně vzniklé desky (laťky) **M**. V případě nižší dezorientace mezi zrny dochází k deviaci rozvoje martenzitických desek a zastavení se realizuje při následné interakci.



Obr. 1.30. Vzhled martenzitické mikrostruktury a) světelná mikroskopie, b) TEM

Martensit (**M**) vzniká displacivním mechanismem (tedy smykem), kterým se vytvářejí **desky (laťky)**, jak je patrné z **obr. 1.30a, b**, které jsou semikoherentní, s velkou tendencí ke koherenci s výchozím austenitem. **M** v ocelích je nerovnovázný tuhý roztok uhlíku v železe α , má mřížku tetragonální prostorově centrovanou (značení martenzitu α'). Atomy uhlíku způsobují deformaci BCC mřížky železa. Oceli se středním a vyšším obsahem uhlíku (vyšší než asi $0,45 \text{ hm. } \%$) vykazují snáze detekovatelnou tetragonalitu odpovídající obsahu C. Obsah C ovlivňuje také mechanismus mřížkové deformace, a tedy i substrukturu **M**. Při obsahu uhlíku asi do $0,25 \text{ hm. } \%$ je deformace způsobena skluzem (**dislokační martenzit**). Dislokační neboli jehlicovitý (laťkovitý) martenzit s dislokacemi tedy vzniká u

nízkouhlíkových ocelí a u vysoce legovaných ocelí. S rostoucím obsahem C se uskutečňuje v deskách deformace charakterizovaná výskytem tzv. vnitřních dvojčat (**dvojčatový martenzit**). Někdy je nazýván **deskovitým martenzitem**. Je tvořen deskami, které jsou často příčně rozděleny jemnými dvojčaty. Vzniká u uhlíkových i slitinových ocelí se středním a vyšším obsahem C. Deskovitý **M** s vnitřními dvojčaty je tvrdší (ale méně houževnatý) než **martenzit jehlicovitý (lat'kovitý)**. Zpevňující efekt dvojčat je v daném případě nahrazován účinkem dislokací [5]. Všechny typy **M**, které se vyskytují v ocelích, mají větší tvrdost než je tvrdost výchozí fáze. Vzniká-li **M** z intersticiálního tuhého roztoku (např. Fe-C, Fe-N), je nárůst tvrdosti nejpatrnější. Vysoká úroveň tvrdosti martenzitu v ocelích je dána těmito zpevňujícími mechanismy:

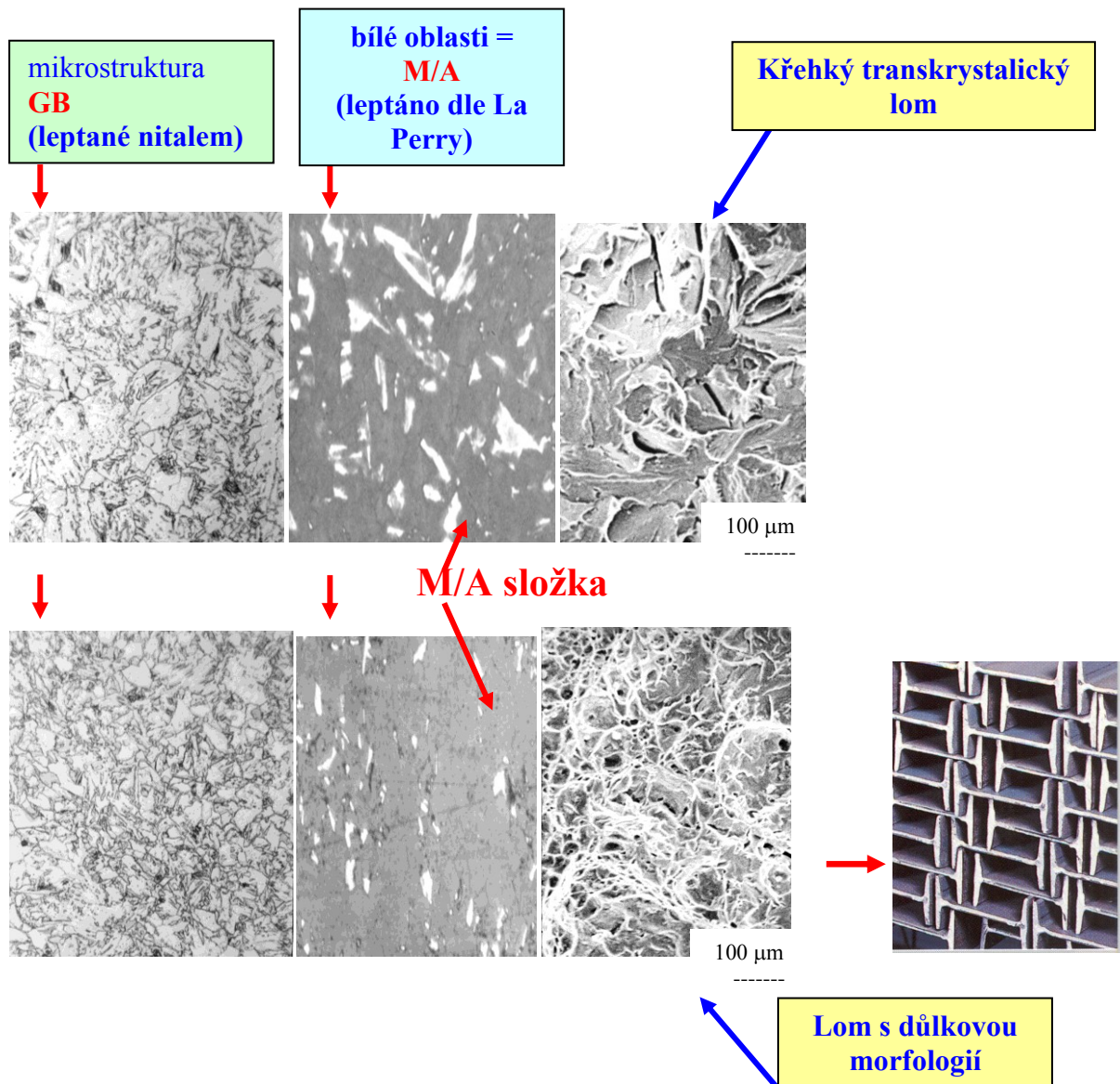
- **velikost zrna**
- **zpevnění tuhého roztoku**, zejména intersticiálním uhlíkem, vliv přísadových prvků je, ve srovnání s uhlíkem, jen malý
- **zpevnění vyvolané hranicemi martenzitických útvarů**,
- **substrukturní zpevnění** (dislokační nebo dvojčatový **M**).

Martenzit (**M**) je velmi křehký. Jeho vysokou křehkost způsobují výše uvedené zpevňující mechanismy společně s vnitřním pnutím. Zdroji vnitřního pnutí jsou růst měrného objemu při přeměně austenitu na **M** a tepelná pnutí, která vznikají při nerovnoměrném ochlazování kalených součástí. S obsahem C rostou tetragonalita mřížky, objemové změny při přeměně i podíl dvojčatového **M**, jehož schopnost relaxovat napětí plastickou deformací je podstatně nižší, než v případě **M** dislokačního. S obsahem C se tedy zvyšuje nebezpečí vzniku tzv. kalících mikrotrhlin v lokálně omezených objemech kalené oceli (např. v místě dopadu martenzitických desek na hranice zrn austenitu, v místě protknutí se desek **M** atd.) [1].

Mechanické vlastnosti **M** lze výrazně ovlivnit tvářením austenitu těsně před kalením. Tím se docílí zvýšení pevnostních vlastností. Příspěvkem ke zpevnění je také zvýšení hustoty dislokací, jež z tvářeného austenitu přecházejí do martenzitu. Další metodou ke zlepšení mechanických vlastností **M** je krátký rychlý ohřev zakalené oceli s následujícím novým kalením (tzv. reaustenitizace a kalení) [1].

1.4. Fyzikálně inženýrské charakteristiky granulárního bainitu a podmínky vzniku M/A složky

Granulární bainit (**GB**) se skládá z **feritické matrice** a určitého podílu tzv. **M/A složky**. Je možno se s ním setkat u nízkouhlíkových mikrolegovaných, resp. nízko legovaných ocelí. Granulární bainit (**GB**) vzniká při kontinuálním rozpadu austenitu, těsně nad teplotou vzniku horního bainitu. Austenit nejprve transformuje na ferit. S poklesem teploty dochází difúzním mechanismem k vytlačování uhlíku z feritické matrice do austenitu, resp. obecně k jeho obohacování a stabilizaci. Když dojde k rovnováze mezi feritem a nepřetransformovaným austenitem, austenit není schopen dále feriticky transformovat. Teprve po překročení teploty **M_s** transformuje na tzv. **M/A** složku. Jde v podstatě o martensit (**M**) a zbytkový, nepřetransformovaný austenit (**A**). Čím vyšší je obsah M/A složky, tím je finální matrice pevnější, ale bohužel i křehčí. Klasickým leptáním mikrostruktury nelze podíl M/A složky odhalit, jak je také patrné z prvního obrázku zleva shora i zdola, zatímco po speciálním naleptání M/A složka je velmi dobře detekovatelná, jak ukazují prostřední snímky z **obr. 1.31** [1].

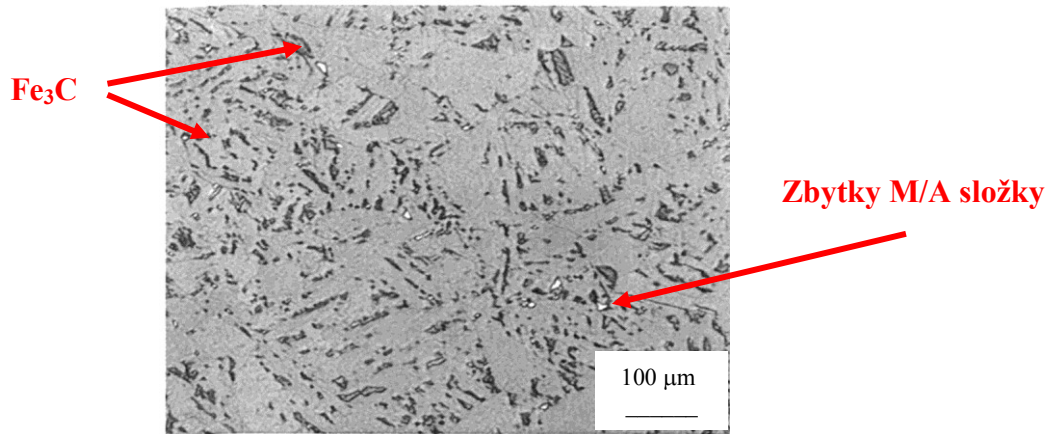


Obr. 1.31 Snímky mikrostruktury GB po různém naleptání, spolu s charakterem lomu

První řada tří snímků z **obr. 1.31** ukazuje materiál s vysokým podílem **GB** (resp. s vyšším obsahem **M/A** složky), zatímco druhá řada tří snímků v tomto obrázku materiál s nízkým objemovým podílem **GB** (tedy s nízkým objemovým podílem **M/A** složky). První snímky zleva prezentují mikrostrukturu po naleptání v nitalu, kdy není mezi oběma téměř rozdíl. Po naleptání ve speciálním leptadle je možno **M/A** složku detekovat jako bílou fázi – viz prostřední snímky z **obr. 1.31**. Negativní dopad vyššího podílu **M/A** složky v matici je patrný z pravých snímků lomových ploch výše zmíněného obrázku.

V praxi vzniká **GB** např. u tvarových tyčí (viz **obr. 1.31**. vpravo dole), kdy stojina a příruba mají různou tloušťku, což vede v procesu ochlazování po doválcování k různým

rychlostem ochlazení. V tlustějších částech je pak možno detekovat vyšší podíl **M/A** složky a také transkrystalické porušení na lomových plochách, na rozdíl od oblastí s mnohem nižším objemovým podílem **M/A** složky, která také nemá negativní vliv na charakter lomu, který mívá důlkovou morfologii, jak je patrné z dolního pravého snímku z **obr. 1.31**.



Obr. 1.32 Vyprecipitované částice Fe_3C v místech, kde byla v doválcovaném stavu pozorována M/A složka

V případě vývinu **GB** ve vyšším objemovém podílu, nelze tento negativní jev odstranit žíháním. Oblasti s M/A složkou, které vykazují zvýšený obsah uhlíku, se přeměňují v procesu žíhání na cementitické částice typu Fe_3C . Tyto degradují houževnatost matrice stejně, jako částice M/A složky. Příklad mikrostruktury s původním výskytem M/A složky po jejím žíhání na $600^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{vzduch}$ znázorňuje **obr. 1.32**.

1.4.1. Řízené ovládání vzniku GB

Máme tři možnosti, a to buď uplatněné samostatně anebo v kombinacích. Cílem je vždy docílit transformace austenitu na ferit do vyššího stupně, aby bylo nepřetransformovaného austenitu co nejméně, který pak bude posléze transformovat na M/A složku. Tento záměr může být uskutečněn:

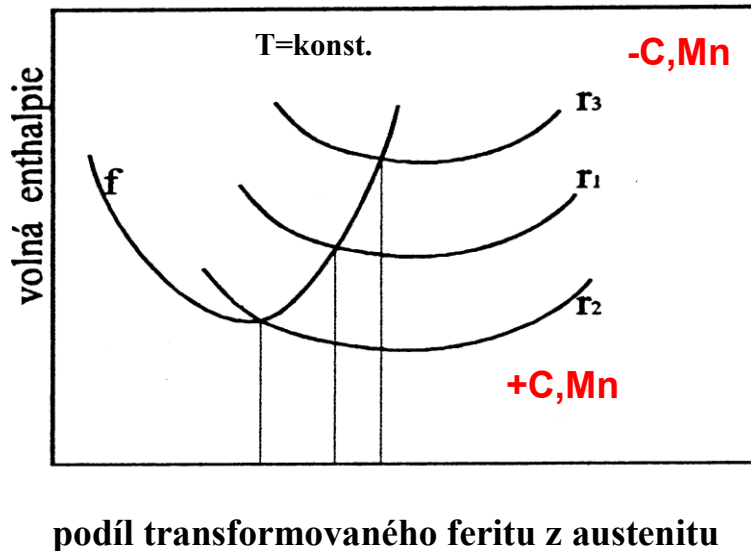
- a) **zvýšením stupně deformace**, který vede k vytvoření většího počtu potenciálních nukleačních míst pro transformaci austenitu na ferit, tím tedy podpoříme jeho přeměnu

do vyššího stupně na ferit. Daný proces je spojen se zvýšením celkové volné entalpie systému – viz **rov. (1.1)**:

$$-\Delta G = -(\Delta G_{\text{ch}} - \Delta G_{\text{A} \rightarrow \text{F}})VF + E_{\text{def.}} \quad (1.1)$$

kde ΔG_{ch} prezentuje chemickou část volné entalpie, $\Delta G_{\text{A} \rightarrow \text{F}}$ změnu volné entalpie v důsledku transformace austenitu na ferit a $E_{\text{def.}}$ představuje stupeň deformace při tváření.

- b) intenzivněji materiál ochlazovat**, zejména ve finálním stádiu tváření o po doválcování, kdy se opět podpoří intenzivnější transformace na ferit - zvýší se gradient podchlazení a tedy i celková volná entalpie.



Obr. 1.33 Vliv chemického složení na změnu volné entalpie

- c) chemickou cestou**, a to snížením obsahů prvků, které stabilizují austenit, jako např. C a Mn, jak ukazuje **obr. 1.33** [1]. Křivka **f** prezentuje volnou entalpii pro ferit a křivky **r1** až **r3** křivky pro austenit. Vyšší podíl transformovaného feritu je vždy spojen s vyšší úrovní volné entalpie, naopak její nižší úroveň charakterizuje vyšší stabilitu austenitu – viz **rov. 1.1**.

Literatura

- [1] MAZANCOVÁ, E.: Strukturně metalurgické charakteristiky vybraných typů rozpadu austenitu displacivním mechanismem, *Habilitační práce*, VŠB-TU Ostrava, 2002, s. 106.
- [2] TSUZAKI, T., MAKI, T. : *Jnl de Physique*, 5, C8, 1995, s.68.
- [3] BŮŽEK, Z., MAZANCOVÁ, E., MAZANEC, K.: *Hutnické listy*, 56, (6/7), 2001, s.22.
- [4] BŮŽEK, Z., MAZANCOVÁ, E., MAZANCOVÁ, K.: Úloha a význam nekovových inkluzí při vzniku acikulárního feritu. Sbor. Konf. :*“Výroba a vlastnosti ocelí na odlitky a litiny s kuličkovým grafitem“*. Věd. spol. pro nauku o kovech, VUT Brno, 2001.
- [5] BHADESHIA, H.K.D.H.: *Bainite in Steels*. 2nd ed., Institute of Materials, London, 2001, 548 s.
- [6] BHADESHIA, H.K.D.H.: *Mater. Sci. Technology*, 15, 1999, s.22.
- [7] Grong, O., Matlock, D.K.: *Internat. Metals Rev.*, 31, 1986, s.27.
- [8] BHADESHIA, H.K.D.H., CHRISTIAN, J.W.: *Met. Trans.*, 21A, 1990, s.767.
- [9] ZHANG, Z., FARRAR, R.A.: *Mat. Sci. Technol.*,12, s.237, 1996.
- [10] KELLY, P.M., NUTTING, J.: *Strengthening mechanism in martensite;Physical properties of martensite and bainite*, Iron Steel Inst., London, 1965, 389 s.



Otázky:

1. Co nám říkají diagramy IRA a ARA?
2. Které fázové transformační produkty řadíme mezi nekonstruktivní přeměny a jaké mezi displacivní?
3. Které z transformačních produktů austenitu jsou intergranulární a které intragranulární?
4. Jaký je rozdíl mezi horním a dolním bainitem?
5. V čem spočívá rozdíl mezi horním bainitem a acikulárním feritem?
6. Co je to pohyblivé a nepohyblivé fázové rozhraní?

7. Na jakých částicích vzniká acikulární ferit a idiomorfni ferit?
8. Jaký vliv má na nukleabilitu velikost nekovových částic a velikost primárního austenitického zrna?
9. Jak se projevuje přítomnost horního bainitu a acikulárního feritu na šíření štěpných trhlin?
10. V čem spočívá nebezpečí vyššího objemového podílu zbytkového austenitu u martensitu a bainitu?
11. Jakým způsobem vzniká martensit?
12. Co je to granulární bainit a jak vzniká? Jakým způsobem lze granulární bainit detekovat?
13. Jaký dopad má vyšší objemový podíl M/A složky na finální vlastnosti kovové matrice?
14. Jakým způsobem lze řízeně ovládat vznik granulárního bainitu?
15. Jak by se projevilo žíhání na vlastnostech struktury s granulárním bainitem?



Literatura k dalšímu studiu:

MAZANCOVÁ, E.: *Výzkum vlivu metalurgicko-technologických faktorů na vlastnosti vysokopevných plechů jakosti X52 až X70 pro kyselá a nekyselá prostředí. Závěrečná zpráva projektu event. č. FI-IM3/159. VŠB-TU Ostrava, 12/2008, s. 55.*

CAPDEVILA, C, FERRER, J.P-, GARCÍA-MATEO, C., CABALLERO, F.G., PÓPEZ, V., GARCÍA DE ANDRÉS, C.: Influence of deformation and molybdenum content on acicular ferrite formation in medium carbon steels. *ISIJ International*, 46, 2006, 7, s. 1093-1100.



SPANOS, G., KRAL, M.V.: The proeutectoid cementite transformation in steels. *International materials reviews*, 54, 2009, 1, s. 19-44.


XU, W., FERRY, M.: Recrystallisation process in cold rolled low carbon steel strip containing different starting microstructures. *Mat. Sci. Tech.*, 26, 2010, 3, s. 333-341.

MAZANCOVÁ, E., SCHINDLER, I., RUCKÁ, Z.: Mechanical properties of the C-Mn steel cooled by various rates from the finishing rolling temperature. *Hutnické listy*, 63, 2010, 4, s. bude publikováno.

MAZANCOVÁ, E., RUCKÁ, Z.: The thick sheet resistance against hydrogen induced cracking treated under variol conditions. Sbor. konf. *METAL 2010*, Edit.: TANGER, s.r.o., Ostrava, Rožnov pod Radhoštěm, 2010, syp. C, s. bude publikováno.

2. OCELI PRO AUTOMOBILOVÝ PRŮMYSL

	<p>Členění kapitoly:</p> <p>2. Oceli pro automobilový průmysl</p> <p>2.1. Typy ocelí pro automobilový průmysl</p> <p>2.1.1. LC oceli</p> <p>2.1.2. IF oceli</p> <p>2.1.3. IF-HS oceli</p> <p>2.1.4. BH oceli</p> <p>2.1.5. HSLA oceli</p> <p>2.1.6. Rephos oceli</p> <p>2.1.7. DP oceli</p> <p>2.1.8. TRIP oceli</p> <p>2.1.9. Martensitické oceli</p> <p>2.1.10 TWIP oceli - slitiny</p> <p>2.1.11. TRIPLEX oceli – slitiny</p>
	<p>Literatura</p> <p>Otázky a literatura k dalšímu studiu</p>
	<p>Čas potřebný ke studiu: 180 minut</p>

	<p>Cíl: Po prostudování této kapitoly</p> <ul style="list-style-type: none"> • budete seznámeni se základními typy ocelí pro automobilový průmysl; • získáte přehled o vlastnostech vybraných typů ocelí pro automobilový průmysl; • seznámíte se s možnostmi, jak se některé typy ocelí pro automobilový průmysl vyrábějí a budete schopni řízeně ovládat vznik různých typů fází v procesu výroby;
---	--



Výklad

2.1. Typy ocelí pro automobilový průmysl

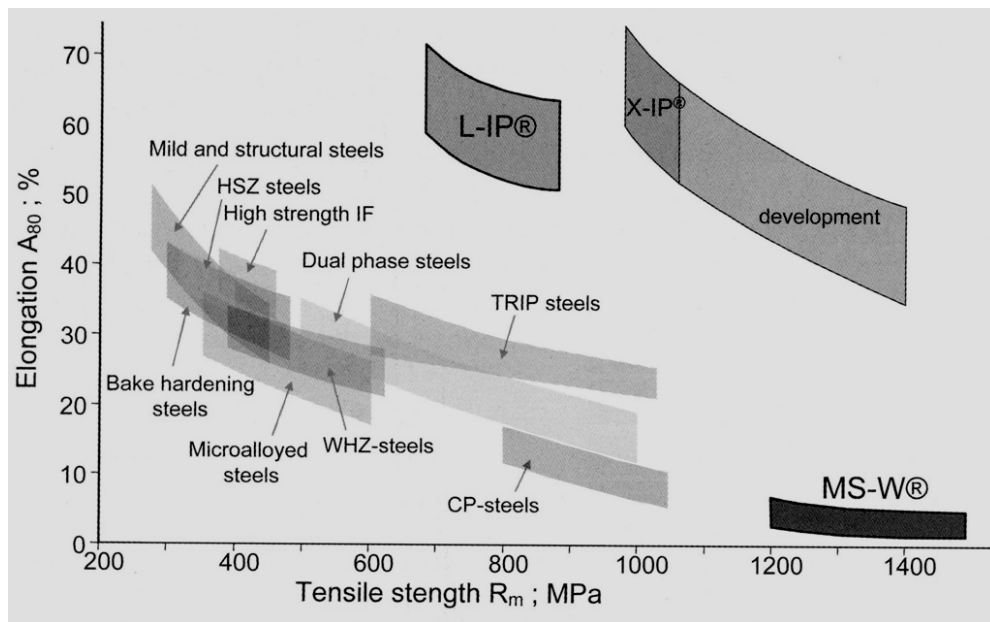
Jde o materiály, u nichž je obecně žádoucí, aby vykazovaly současně co nejvyšší pevnostní i plastickou úroveň. Tyto vlastnosti je předurčují k použití pro nejrůznější automobilové komponenty, včetně karoserií. Podle typu dané oceli se jmenované parametry také liší. Závisejí zejména na chemickém složení matrice a na vlastním zpracování. Velmi důležitá je také co nejnižší hmotnost, protože tato má přímý dopad na spotřebu paliva a také na životní prostředí. Materiály používané v automobilovém průmyslu lze rozdělit do následujících skupin:

- 1) **LC (low carbon - nízkouhlíkové) oceli**
- 2) **IF (interstitial free – bez interstic) oceli**
- 3) **IF-HS (high strength interstitial free – vysoce pevné bez interstic) oceli**
- 4) **BH (bake hardenable – zpevněné „vypékáním“) oceli**
- 5) **HSLA (high strenght low alloy – vysokopevné nízkolegované) oceli**
- 6) **Oceli Rephos (s přísadou fosforu)**
- 7) **DP (dual phase – dvojfázové) oceli**
- 8) **TRIP (transformation induced plasticity – plasticita indukovaná transformací) oceli**
- 9) **Martensitické oceli**
- 10) **TWIP (twinning induced plasticity – plasticita indukovaná dvojčatěním) oceli – slitiny**
- 11) **TRIPLEX (znamená, že po chemické stránce vedle Fe obsahují tři další elementy) oceli - slitiny**

V **tab. 1** jsou uvedeny chemické konstituce vybraných typů ocelí pro automobilový průmysl a **obr. 1** ukazuje parametry mechanických vlastností ve srovnání s dalšími typy ocelí.

Tab. 1 Příklad chemického složení různých typů ocelí [hm. %] [1]

Ocel	Typ oceli	C	Mn	Si	P	Al	microlegura
DC04	LC	0,025	0,19	0,01	0,008	0,054	-
DC06	IF	0,005	0,11	0,01	0,008	0,033	0,05 Ti
H260YD	IF-HS	0,003	0,35	0,01	0,050	0,030	0,04 Nb, 0,02 Ti
H180B	BH	0,006	0,02	0,01	0,018	0,054	-
H260B	BH	0,076	0,44	0,02	0,086	0,041	-
H250G1	HSLA	0,035	0,02	0,01	0,008	0,036	0,03 Ti
H260P	Rephos	0,080	0,70	0,50	0,100	0,020	-
H320LA	HSLA	0,006	0,04	0,01	0,007	0,038	0,04 Nb
H300X	DP	0,082	1,48	0,07	0,017	0,059	-
TRIP700Z	TRIP	0,200	1,60	0,05	0,015	1,800	-
DOCOL 1400	Marten-sitická	0,170	1,59	0,50	0,010	0,046	-



Obr. 2.1. Souhrn mechanických vlastností generace materiálů aplikovaných v automobilovém průmyslu [2]

2.1.1. LC oceli

Dané oceli se vyznačují ultra nízkým obsahem uhlíku, a tím i vysokým stupněm plasticity. Pevnostní úroveň za daných podmínek je nižší. Příklad chemického složení je uveden v **Tab. 1**.

2.1.2. IF oceli

Jde o oceli s extrémně nízkým obsahem uhlíku, čímž je zajištěn vysoký stupeň tažnosti. Ztráta pevnostních vlastností v důsledku nízkého obsahu uhlíku je vykompenzována přísadou mikrolegujících prvků jako Nb, Ti a V. Příklad chemického složení je uveden v **Tab. 1**.

2.1.3. IF-HS oceli

Jedná se v podstatě o oceli uvedené v bodě 2.1.2, tedy **IF**, které jsou ale navíc zpevněny ještě přísadou fosforu. Na využití pro výrobu karoserií automobilů připadají zhruba 4 %. Příklad chemického složení je uveden v **Tab. 1**.

2.1.4. BH oceli

Zpevnění ocelí je docilováno po zpracování, resp. kontrolovaném procesu žihání. Zhruba 10 % daného typu ocelí je využíváno na výrobu karoserií. Příklad chemického složení je uveden v **Tab. 1**. Technologie BH ocelí je v podstatě proces nízkoteplotního statického napětového stárnutí, který zahrnuje interakci mezi rozpuštěnými uhlíkovými atomy a dislokacemi generovanými během tváření. Stárnutí automobilových komponent probíhá při teplotě okolo 170°C. Dochází ke zvyšování úrovně meze kluzu vlivem dvou odlišných zpevňovacích procesů, a to:

- a) vlivem stádia vzniku Cottrelvy atmosféry na dislokacích
- b) a vlivem precipitace karbidů díky existenci Cottrelvy karbidické atmosféry.

Stádium zpevnění závisí na množství rozpuštěného uhlíku drženého v matici původní oceli. U nízkouhlíkových ocelí proces velmi zřídka přechází z prvního stádia a) do druhého b). Maximální nárůst meze kluzu vlivem Cottrelvy atmosféry se pohybuje u nízkouhlíkových

oceli okolo 30 MPa za předpokladu 1 až 2 ppm rozpuštěného uhlíku v matici. Uvedený nárůst meze kluzu je nízký, a proto je nutno realizovat kroky pro další přírůstek BH zpevnění. Toho lze dosáhnout dvěma způsoby:

- a) **zvětšením velikosti zrna během kontinuálního žhání**
- b) **zvýšením rychlosti ochlazování okamžitě po realizaci kontinuálního žhání.**

Různá velikost zrn ovlivňuje distribuci uhlíku mezi vnitřní částí zrna a jeho hranicí vlivem měnícího se počtu segregáčnických míst na hranicích zrn. S rostoucí velikostí zrn se snižuje plocha hranic zrn a celkové množství uhlíku, které může být koncentrováno na hranicích zrn, se takto snižuje, ve srovnání s maticí s jemnozrnnou strukturou. To má za následek nárůst zvýšení rozpuštěného uhlíku v matici (uvnitř zrn). Zvýšením rychlosti ochlazování ze žhací teploty se zabrání difúzi uhlíkových atomů na hranice zrn a tím se udrží zvýšená saturace uhlíku v kovové matici.

2.1.5. HSLA oceli

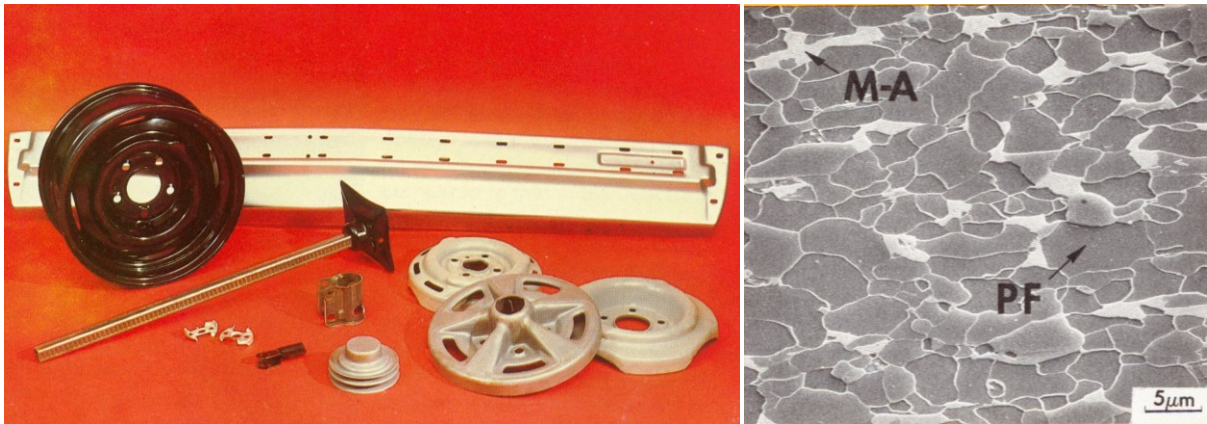
Oceli mají nízký obsah uhlíku, podporující plasticitu. Nižší obsah uhlíku musí být kompenzován mikrolegujícími prvky (Nb, Ti, V) buď samostatně anebo v kombinacích., aby bylo dosaženo požadovaných pevnostních vlastností. Mikrolegující prvky vytvářejí nitridy, karbidy, resp. karbonitridy, které jsou schopny matici nejen zpevnit, ale i více, či méně zjemnit mikrostrukturu. Zjemnění pak přispívá ke snížení transiční teploty. Daný typ ocelí se využívá v současné době na karoserie zhruba z 1 %. Příklad chemického složení je uveden v **Tab. 1**.

2.1.6. Rephos oceli

Jedná se o oceli se zvýšeným obsahem fosforu. Tento zajišťuje, díky svému většímu atomárnímu poloměru, zvýšení pevnostních vlastností matrice, spolu se zvýšeným obsahem Si a Mn. Příklad chemického složení je uveden v **Tab. 1**.

2.1.7. DP oceli

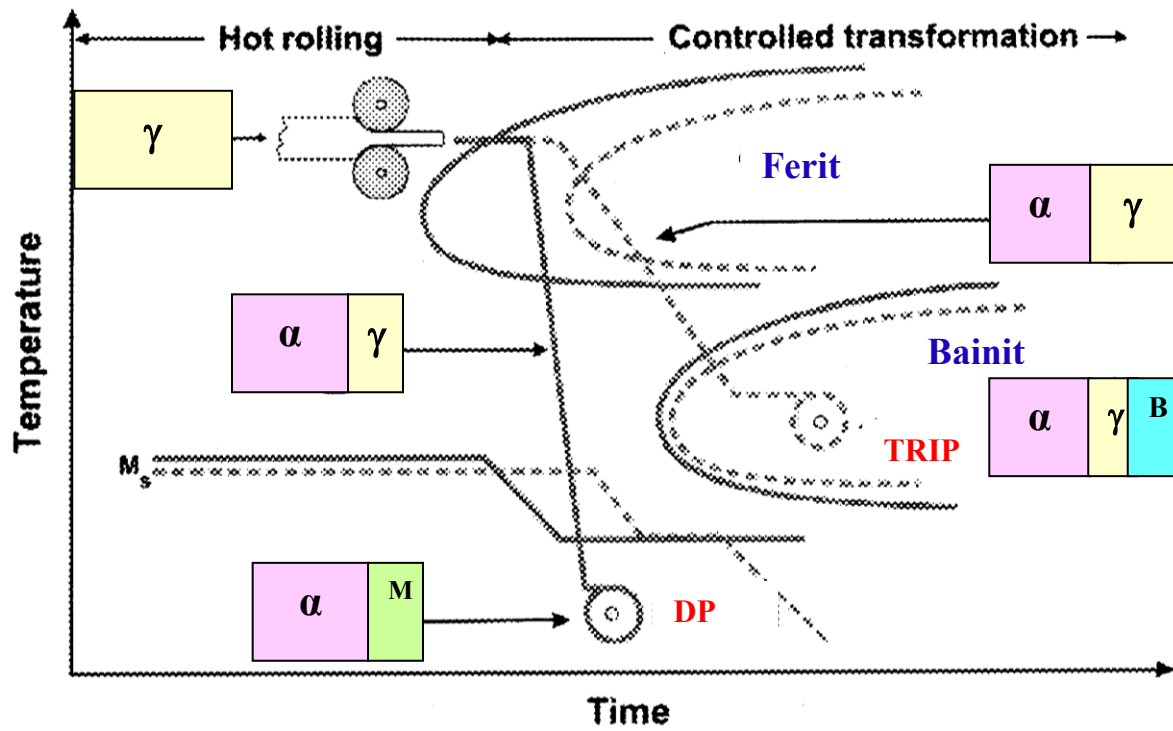
Jejich využití pro výrobu karoserií a dalších komponent odpovídá cca 74 %. Příklad aplikace je uveden na **obr. 2.2**. Jde o oceli se základní **feritickou maticí**, která zajišťuje plasticitu a patřičná pevnostní úroveň je dosahována transformací zbytkového, stabilizovaného austenitu zpravidla na ostrůvky **martensitu** – **obr. 2.1**. Typickou mikrostrukturu znázorňuje **obr. 2.3** [3].



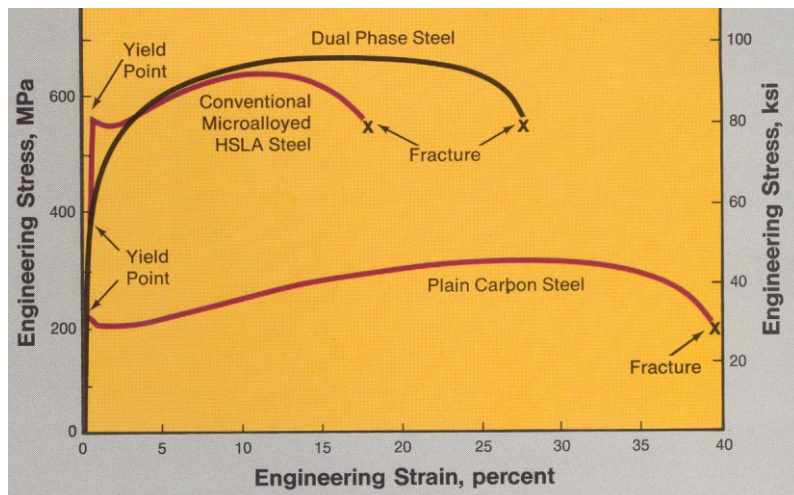
Obr. 2.2. Typické části do aut z DP oceli

Obr. 2.3. Mikrostruktura DP ocelí

DP oceli mívají ve srovnání s předcházejícími typy ocelí vyšší obsah uhlíku (až 0.1%) a také zvýšené obsahy prvků, které jsou schopny stabilizovat austenit jako např. Mn. Také vyšší obsah křemíku (až 0.08 %) podporuje nejen tvorbu základní feritické matrice, ale i její zpevnění. Pro výrobu je také nutná patřičná rychlost ochlazování, která umožní rozpad austenitu v první fázi na cca 85 % feritu. Zbytek austenitu je pak stabilizován a posléze transformuje na martensit **M** (event. bainit). Schematicky tento proces znázorňuje levá část **obr. 2.4** [4], kde barevné obdélníčky vyznačují rámcový podíl jednotlivých fází. Průběh vzniku jednotlivých fází DP oceli názorně ukazuje také animace A1: Anim_1_DP_oceli, adresář OPORY KM – animace\Animace 1 . Na **obr. 2.5** jsou uvedeny záznamy tahových zkoušek DP, HSLA a uhlíkových ocelí, které ukazují rozdíly v základních mechanických hodnotách. Příklad chemického složení je uveden v **Tab. 1**.



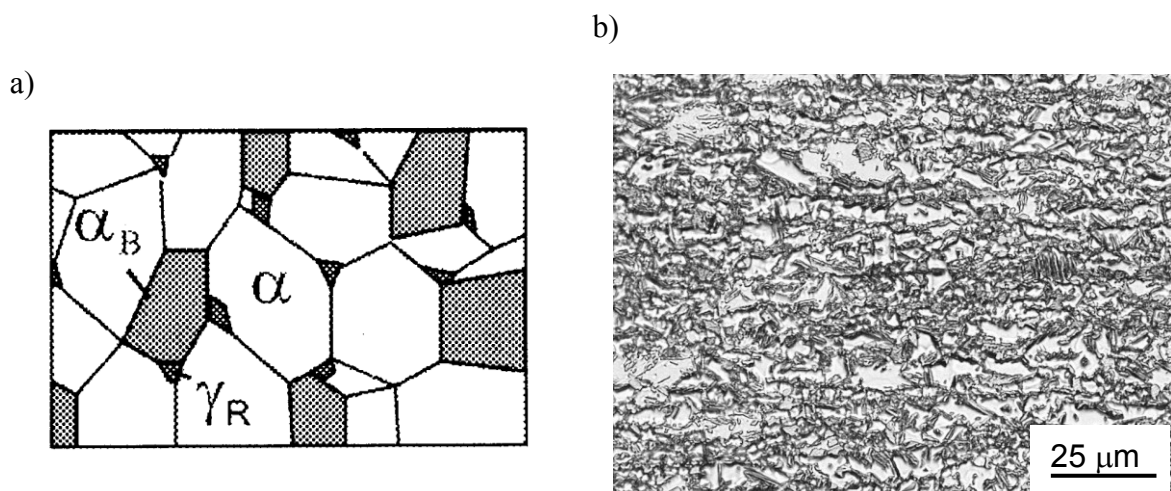
Obr. 2.4. Schematické znázornění procesu tváření s cílem vyrobit DP ocel (levá část obrázku) a TRIP ocel (pravá část obrázku)



Obr. 2.5. Základní mechanické vlastnosti ocelí typu DP, HSLA a uhlíkových [3]

2.1.8. TRIP oceli

Jedná se již o typ multifázových ocelí, které jsou využívány ze 3-4 %. Vedle **feritu** (50-60 %) se mikrostruktura skládá z **bainitu** (25-40 %) a **zbytkového austenitu** (5-15 %). U některých typů je možná i transformace ještě na čtvrtý produkt, a to **martensit** (zpravidla jednotky %). Z tohoto důvodu, aby bylo možno zajistit postupnou transformaci austenitu na výše zmíněné produkty, je nutno matici také patřičně dimenzovat. TRIP oceli mají zvýšený obsah uhlíku (i 0,2 %), Mn, resp. jiných prvků, které stabilizují austenitickou nepřetransformovanou matici, dále zvýšenou přísadu Si nebo Al, resp. obou prvků, které brání vzniku karbidů. Příklad chemického složení je uveden v **Tab. 1**.



Obr. 2.6a,b. Schematický a reálný vzhled mikrostruktury TRIP oceli [1, 5]

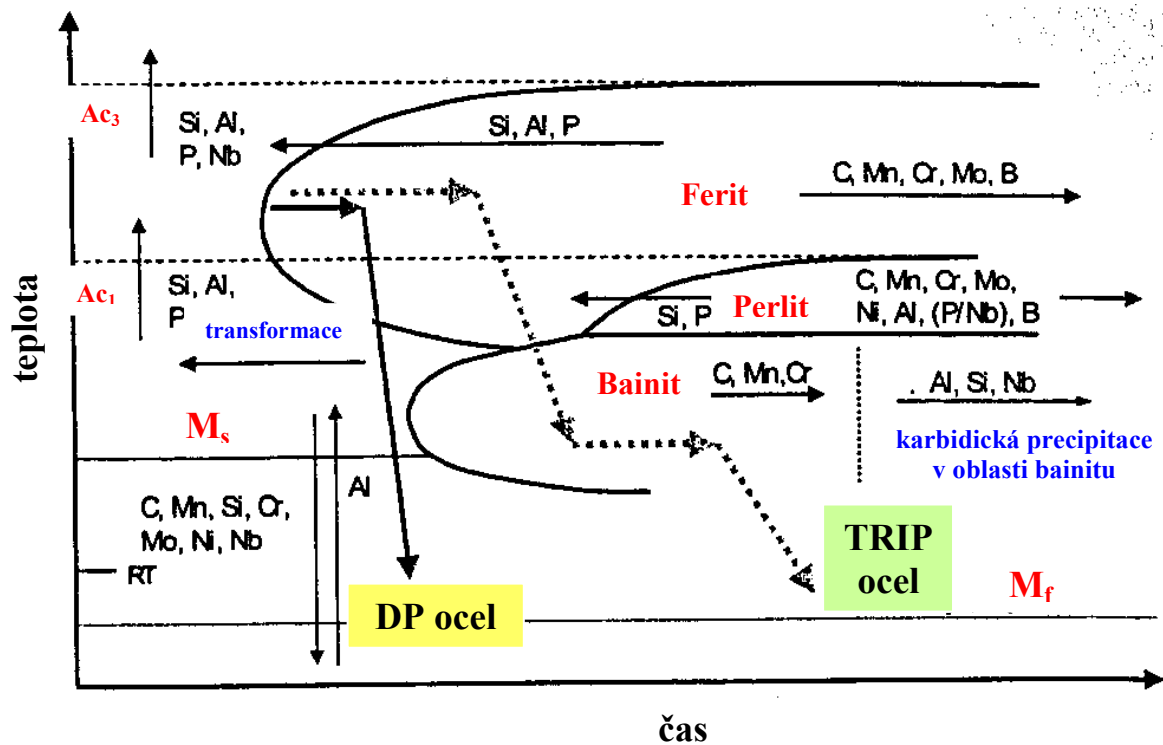
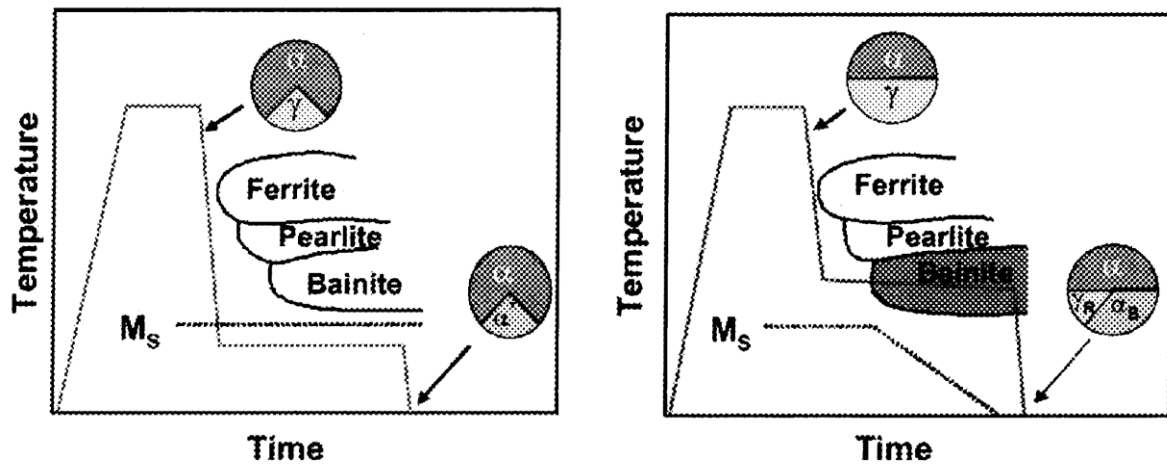
V první fázi dochází k transformaci na ferit a pak postupně v procesu ochlazování na další produkty ochlazování. Ferit s austenitem zajišťují plastické vlastnosti a bainit (eventuálně s martensitem) pevnostní úroveň. Schematické znázornění procesu tváření ukazuje pravá část **obr. 2.4** a rovněž animace A2 a A3: Anim_2_TRIP_ocel, adresář: OPORY KM – animace\ Animace 2 a Anim_3_Multifazova_ocel, adresář: OPORY KM – animace\ Animace 3. Jde v podstatě o typ multifázové oceli. Schematický vzhled finální mikrostruktury po tváření za tepla znázorňuje **obr. 2.6a** a reálnou strukturu daného typu oceli dokumentuje **obr. 2.6b**.

Multifázové oceli mohou být také zpracovávány za studena. Nejprve je nutno provést válcování za tepla, a to dvěma způsoby. Materiál je za vysokých teplot tvářen na jemnou feriticko-perlitickou strukturu (okolo 700°C) anebo bainitickou (okolo 500°C) při vyšších deformacích. Daný proces vede k homogennější a jemnozrnnější matici. Pak následuje

tepelné zpracování, které lze realizovat na žíhacích anebo galvanizačních linkách. Žíhání se realizuje těsně nad A_{c1} a jen 10-15 % feriticko-perlitické nebo feriticko-bainitické matrice je reaustenitizováno. Následuje rychlé ochlazení – kalení a austenit transformuje na martensit ve feritické matici. Schéma daného procesu znázorňuje **obr. 2.7a**.

a) b)

Obr. 2.7 Schematické realizace multifázových ocelí válcovaných za studena [1]



Obr. 2.8 Vliv slitinových prvků na chování CC křivek [6]

Austenitická matrice u DP a TRIP ocelí je obohacena uhlíkem vlivem fázové transformace, což vede k poklesu teploty M_s . Vyšší obsah uhlíku v austenitu retarduje feritickou, bainitickou i martensitickou transformaci a redukuje kritickou rychlost ochlazování, aby byla zajištěna co nejkompexnější transformace na martensit, zatímco v případě TRIP ocelí je nutné martensitickou transformaci potlačit během ochlazení na pokojovou teplotu. Schematické znázornění celého procesu ukazuje **obr. 2.7b**. Na **obr. 2.8** je dále znázorněn vliv slitinových prvků na posuv křivky CC.

Tab. 2 Vlastnosti vybraných skupin ocelí [1]

	Feritické	Feritické	Austenitické	
	jednofázové	Multifázové	CrNi	Mn
Mechanické vlastnosti				
Re [MPa]	140-500	300-1250	200-400	300-600
A_{celk} [%]	20-50	5-40	40-55	50-70
def. zpevnění [MPa]	400-600	400-1500	>1000	>1500
koef. def. zpev. n [-]	až 0,24	až 0,22	až 0,45	
vertikální anizotropie r_m [-]	až 2,4	zhruba 1		
E [GPa]	212	208	204	185
Fyzikální vlastnosti				
Feromagnetismus	Ano		Ne	
Koef. tep. roztaž. $\alpha \cdot 10^{-6}$ [K]	12		16	18
hustota [g.cm ⁻³]	7,8		7,9-8,1	7,3-7,9
Technologické vlastnosti				
Antikorozní odolnost	ano (+Zn)		ano	ano (+Zn)
Svařitelnost	dobrá	omezená	dobr až střední	
typ oceli	litá	nástrojová	nástrojová	

2.1.9. Martensitické oceli

Jde o oceli částečně anebo plně martensitické. Vykazují vysokou pevnostních vlastností na úkor plastických. Jejich využití je odhadováno na 4 %. V **Tab. 2** jsou uvedeny vlastnosti vybraných typů skupin ocelí

2.1.10. TWIP slitiny

Jedná se o vysokomanganové slitiny, které jsou rozebírány v následující kapitole 3.

2.1.11. TRIPLEX slitiny

Jedná se rovněž o vysokomanganové slitiny, které jsou zvlášť diskutovány v následující kapitole 3.

LITERATURA

- [1] BLECK, W., Titova, M.: High-strength steels for autobody application. Sborník 1.konf. *Materials, metalurgy and interdisciplinary co-working*. Edit. VŠB-TU Ostrava, 2008, s. 139-145.
- [2] IMLAU, K.P., HELLER, T.: *Steel research int.*, 78, 2005, 3, s. 180-186.
- [3] COLDREN, A.P., ELDIS, G.T.: Dual phase steels. Molybdenium Mosaic. *Jnl. of Molybdenium Technology*, 9, 1998, 3, s. 3-7.
- [4] HOFMANN, H., MATTISEN, D., SCHUMANN, T.W.: Advanced cold rolled steels for automotive industry. *Steel research int.* 80 (2009) No.1. p.22-28].
- [5] SOJKA, J., MAZANCOVÁ, E., SCHINDLER, I., KANDER, L., KOZELSKÝ, P., VÁŇOVÁ, P., WENGLORZOVÁ, A.: Resistance against hydrogen embrittlement of advanced materials for automotive industry. Sbor. konf. *METAL 2010*, symp. C, Edit.: TANGER, s.r.o., Ostrava, Rožnov pod Radhoštěm, s. bude publikováno.
- [6] Hofmann, H., Mattisen, D., Schaumann, T.W.: Advanced cold rolled steels for automotive industry. *Steel research int.* 80 (2009) No.1. p.22-28.]



Otázky:

16. Jaké rámcové chemické složení mají oceli LC, IF, IF-HS, BH, HSLA, REPHOS, DP a TRIP?
17. Jak je docilováno efektu zpevnění u IF-HS ocelí, HSLA a REPHOS?
18. Můžete vysvětlit, na jakém principu výroby lze zajistit u BH ocelí zvýšení pevnostních vlastností?
19. Jaký je základní princip výroby DP ocelí?
20. Co to jsou oceli TRIP?
21. Na jakém principu je založen proces tváření TRIP ocelí, aby bylo docíleno požadovaných vlastností?
22. Co jsou to multifázové oceli?



Literatura k dalšímu studiu:

- MAZANCOVÁ, E.: *Nové typy materiálů pro automobilový průmysl – fyzikálně inženýrské vlastnosti vysokopevných materiálů legovaných manganem a slitin hydridů kovů pro uskladnění vodíku*. Monografie, Edit. VSB-TU Ostrava, 2008, s. 74.
- KATSAMAS, A.I.: *Steel research int.*, 77, 2006, 3, s. 210.
- SAMEK, L., De MOOR, E., PENNING, J., De COOMAN, B.C.: *Met. Mat. Trans.*, 37A, 2006, s. 109.
- MAKI, J., De COOMAN, B.C., CLAESSENS, S.: *Mat. Sci. Tech.*, 19, 2003, s. 125.
- SUGIMOTO, K., TSUNEZAWA, M., HOJO, T., IKEDA, S.: *ISIJ Int.*, 44, 2004, 9, s. 1608.

3. VYSOKOMANGANOVÉ MATERIÁLY



Členění kapitoly:

3. Vysokomanganové materiály

3.1. Základní typy vysokomanganových materiálů

3.2. Hadfieldova ocel

3.2.1. Charakteristika Hadfieldovy oceli

3.2.2. Využití Hadfieldovy oceli

3.3. Slitina TWIP

3.3.1. Podmínky pro realizaci slitiny TWIP

3.3.2. Vybrané parametry materiálu TWIP

3.4. Slitina TRIPLEX

3.4.1. Podmínky pro realizaci slitiny TRIPLEX

3.4.2. Vybrané parametry materiálu TRIPLEX

3.5. Vzájemné porovnání vlastností vysokomanganových slitin a jejich aplikace

3.6. Aplikace slitiny TWIP a TRIPLEX

Literatura

Otázky a literatura k dalšímu studiu



Čas potřebný ke studiu: 430 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- získáte přehled o základních typech vysokomanganových materiálů;
- získáte informace o podstatě vzniku vysokomanganových materiálů a pochopíte rozdíly mezi jednotlivými jmenovanými typy;
- budete schopni rozlišovat vlastnosti jednotlivých typů vysokomanganových materiálů;
- budete seznámeni se základními aplikacemi;



Výklad

3.1. Základní typy vysokomanganových materiálů

Vysokomanganové materiály vykazují obsah manganu vyšší než 12 %, což je v podstatě úroveň manganu v Hadfieldově oceli, z níž byly vyvinuty další typy vysokomanganových materiálů. Cílem předloženého zpracování je zejména ukázat na fyzikálně inženýrské vlastnosti slitin TWIP a TRIPLEX v kontextu s Hadfieldovou ocelí. Vysokomanganové materiály lze rozdělit do následujících tří skupin:

1. **Hadfieldova ocel**
2. **Slitina TWIP (twinning induced plasticity = plasticita indukovaná dvojčatěním – tj. typ realizovaného deformačního procesu)**
3. **Slitina TRIPLEX (vedle základní báze Fe výskyt minimálně tří prvků)**

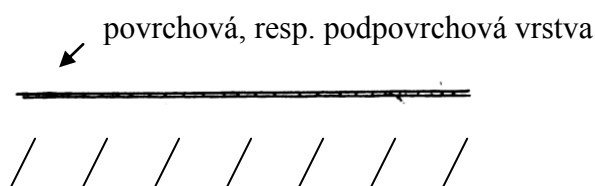
3.2. Hadfieldova ocel

3.2.1. Charakteristika Hadfieldovy oceli

Materiály typu Hadfield, jsou oceli s vysokým obsahem manganu (cca 12 %) a uhlíku (cca 1 %). Oba tyto prvky, zejména však mangan, významně stabilizují austenitickou matici a tím umožňují existenci austenitické struktury, tedy matrice FCC. Při normálních podmínkách nebo za nižšího stupně deformace je zajištěna stabilizace austenitické matrice a zabránění její rychlé transformace na ϵ -martensit, popřípadě až na α' -martensit. Tato austenitická matrice má velmi dobrou plasticitu, tedy i dobrou houževnatost, tažnost a je pro ni charakteristická příznivá antikorozi odezva. FCC matrice nemá ale dostatečnou tvrdost, tedy pevnostní odolnost, i když mangan a uhlík mají velmi dobrou rozpustnost v austenitu a přes tuhý roztok jsou schopny tento částečně zpevňovat.

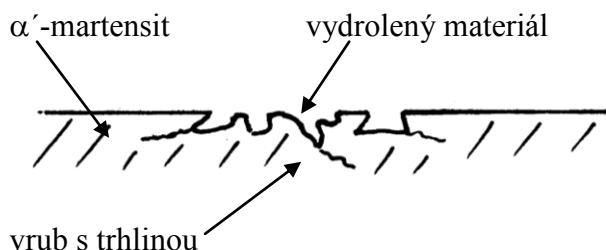
Hadfieldova ocel se vyrábí nejčastěji odléváním, takže v litém stavu může při určité rychlosti ochlazování odlitků dojít k precipitaci karbidů, proto je nutné strukturu tepelně zpracovat, a to homogenizovat rozpouštěcím žháním. Realizuje se ohřevem na teplotu okolo 1150°C a poté následuje ochlazení. Cílem je dosáhnout rovnoměrnosti tuhého roztoku.

Materiál oceli typu Hadfield nevykazuje po odlití a tepelném zpracování vysokou pevnost, resp. tvrdost, a proto je potřeba v oblasti nejintenzivnějšího namáhání deformačně, resp. transformačně zpevnit austenitickou maticí. Toto se realizuje pouze v povrchové a těsně podpovrchové oblasti, a to buď pomocí „výbuchu“ (detonace) anebo klasickým tepelným zpracováním (kalením) povrchové resp. podpovrchové oblasti daného výrobku. Při určitých typech namáhání, (např. pojezdy po železničních srdcovkách) dochází k ohřevu materiálu a poté k jeho následnému ochlazení. V důsledku tohoto procesu se tvoří na povrchu materiálu martensitická struktura, která obsahuje ultra jemná primární zrna až o nano velikosti – **obr. 3.1** [1, 2].



Obr. 3.1. Ultra jemná martensitická vrstva s nanometrickou velikostí zrna

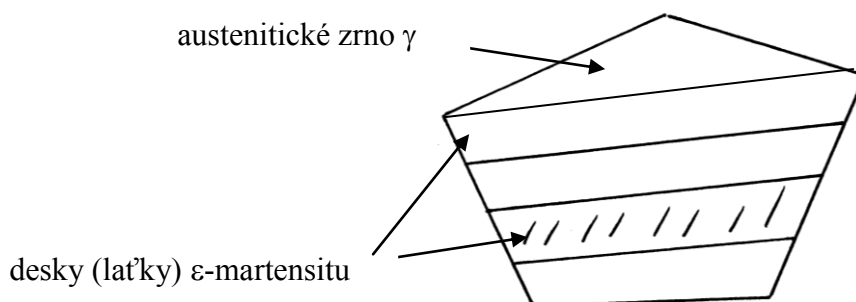
Při namáhání materiálu (např. manipulace, pojezdy, nárazy), je nepřetransformovaná matrice schopna pohltit velké množství energie, kde je částečně rozptýlena. Daný stav však není trvalý a postupným namáháním dochází postupně ke zkřehávání povrchové a podpovrchové zóny tj. míst nejvíce namáhaných. Toto má za následek vznik trhlin v těchto oblastech, ve kterých byl austenit již přetransformován na martensit a postupně se tento tvrdý, ale křehký martensit začíná vydrolovat – **obr. 3.2** [3].



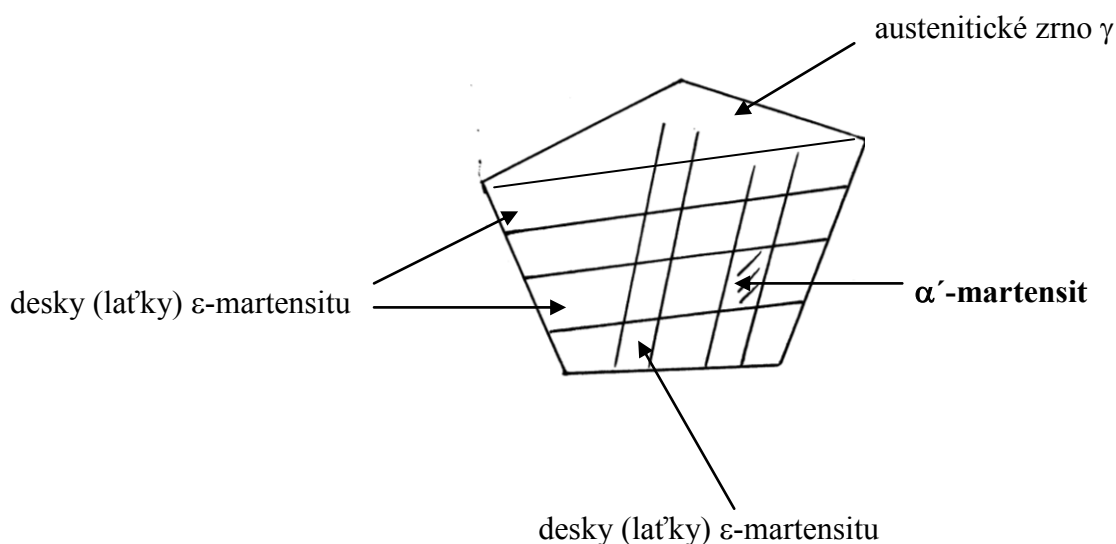
Obr. 3.2. Schematické znázornění vydrolování materiálu s možným vznikem trhlin

Pokud mikrostruktura výchozího austenitu byla jemnější, pak i samotné vydrolování materiálu postupuje pomaleji do menší hloubky. Takto způsobené defekty, které nepatrně zasahují do hloubky matrice, se mohou určitou manipulací (např. pojezdy) „vyválcovat“. Pokud tomu tak není, materiál se bude dále v přetransformované povrchové a podpovrchové

oblasti vydrolovat a zároveň bude docházet při pokračující exploataci k postupné transformaci austenitické matrice do stále větších hloubek.



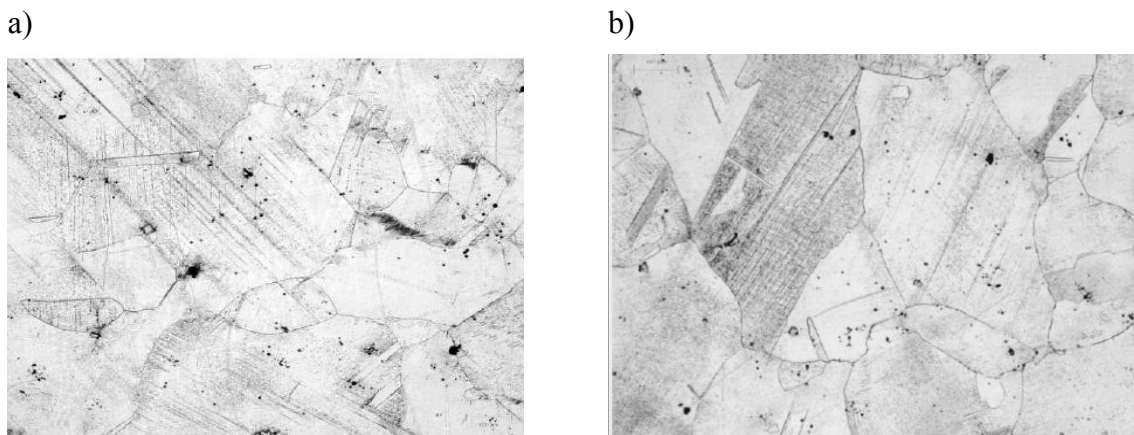
Obr. 3.3. Rovnoběžné pásy symbolizují ϵ -martensit



Obr. 3.4. Vznik α' -martensitu v místě protnutí pásů, tj. interakce desek (latěk) ϵ -martensitu

Nejprve bude docházet k postupné transformaci **austenitické** mikrostruktury na **ϵ -martensit**, který je přechodovým stádiem transformace austenitu na **α' -martensit**. Daný proces může probíhat až do úplného vyčerpání plasticity austenitické matrice (rovnoměrné deformace), tedy do kompletní transformace austenitu na ϵ -martensit resp. α' -martensit. Tento proces je ukázán na **obr. 3** a v první části animace A6: Anim_6_Hadfield_ocel, OPORY KM – animace\Animace 6, kde je schematicky znázorněno austenitické zrno, které po deformaci transformuje na ϵ -martensit. Již zmiňovaný proces, který dál pokračuje, je

ukázán na **obr. 3.4** a další části animace A6. Na něm je vidět austenitické zrna při transformaci z ε -martensitu na α' -martensit, který vznikne protnutím (interakcí) pásů desek ε -martensitu [3]. Mikrostruktury výše popsaných stavů znázorňují **obr. 3.5 a, b**.



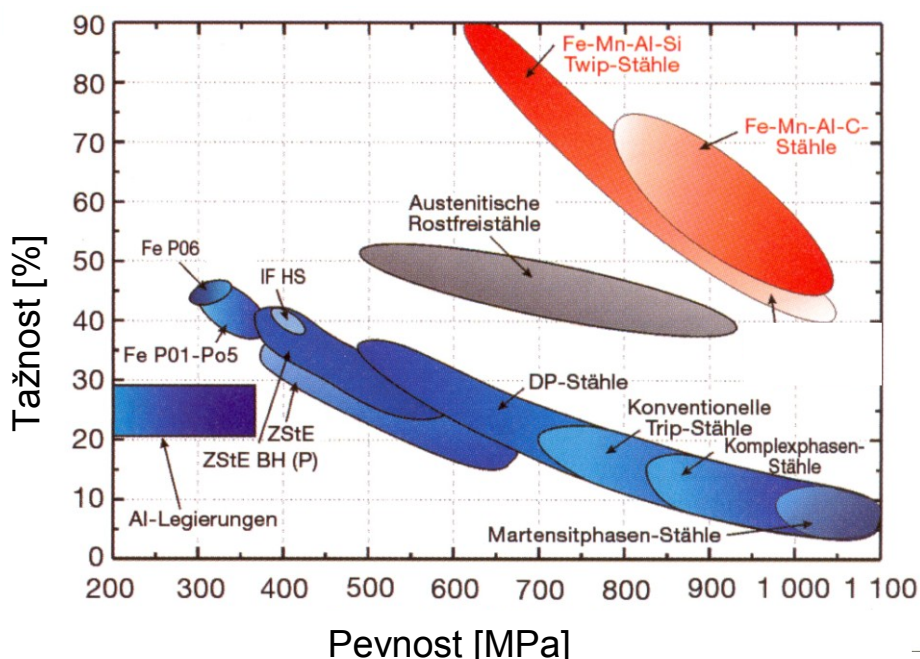
Obr. 3.5. Výskyt deformačních pásů uvnitř austenitických zrn a) výskyt přetransformovaného austenitu na ε -martensit, resp. α' -martensit b)

Celkový proces transformace – austenitická matrice přes ε -martensit na α' -martensit se stále opakuje až do vyčerpání plasticity a je běžným jevem v chování daného typu materiálu. Pro prodloužení životnosti je nutné, aby se zajistila pečlivá údržba povrchových ploch, tj. pravidelné kontroly a obrušování povrchových vrstev s defekty v již přetransformované matici a zabránilo se tak dalšímu možnému šíření štěpných trhlin a vydrolování matrice, které funguje jako negativní zdroj vrubů – viz **obr. 3.2**.

Jak již bylo výše uvedeno, tato ocel se vyznačuje dobrou plasticitou, houževnatostí a tažností, ale také dobrými antikorozními vlastnostmi. Mez kluzu dosahuje alespoň 390 MPa, pevnost okolo 900 MPa, tažnost cca 40 % a tvrdost leží na úrovni 400 HB. Je schopna odolávat abrazivnímu opotřebení, obtížněji se obrábí a je také odolná proti rázu. Díky vysokému obsahu manganu je austenitická matrice paramagnetická [4]. Zmíněné vlastnosti jsou samozřejmě závislé na chemickém složení a tepelném zpracování povrchových, resp. podpovrchových vrstev.

3.2.2. Využití Hadfieldovy oceli

Využití je velice rozmanité. Aplikuje se často ve strojírenství, ale také v hornictví, těžebním průmyslu, v ocelářství, nachází uplatnění v kolejové dopravě (železniční a tramvajové výhybky) a při zpracování produktů např. z cementu a jílu. S dalším nasazením této oceli je možné se setkat např. u lisů pro vraky aut nebo u čelistí drtičů a zubů lžic bagrů.

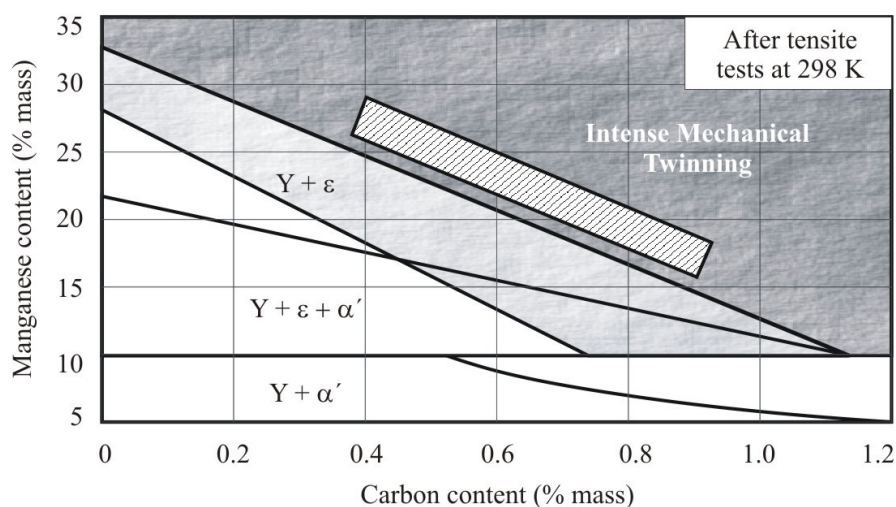


Obr.3.6. Souhrn generace materiálů aplikovaných v automobilovém průmyslu

3.3. Slitina TWIP (někdy také nazývaná ocelí)

3.3.2. Podmínky pro realizaci slitiny TWIP

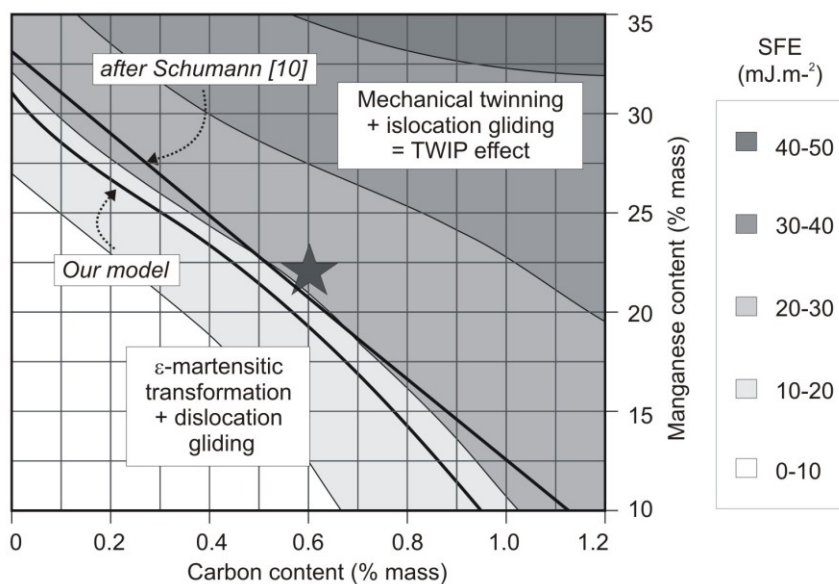
Jde o nový typ materiálu. Jeho specifické postavení prezentuje **obr. 3.6** [5]. Základní chemická báze odpovídá Fe-Mn-C, kde Mn se pohybuje okolo 22-25 % a obsah uhlíku musí být vyvážený ve vztahu k přítomnému manganu, který musí udržet C v tuhém roztoku a nesmí dojít k transformaci austenitu na ϵ -martensit, jak ukazuje **obr. 3.7** [6]. Dané chemické konstituci pak také musí odpovídat určitá úroveň energie vrstevné chyby, která se pohybuje u materiálu TWIP nad hladinou 18 mJ.m^{-2} . Stabilitu γ struktury demonstruje také animace A7: Anim_7_Stabilita_fazi_systemu_Fe-Mn-C, adresář: OPORY KM – animace\Animace 7.



Obr. 3.7. Diagram stability fází v ternární soustavě Fe-Mn-C (300 K) po deformaci v tahu

Mikrostruktura ternární slitiny Fe-Mn-C, představovaná jako varianta TWIP, zajišťuje při vysoké pevnostní úrovni 1100 až 1150 MPa vysokou plastickou odezvu cestou dvojčatové deformace ve stabilní austenitické (FCC) matici. Základem tohoto chování je splnění níže uvedených fyzikálně metalurgických podmínek [7]:

- finální mikrostrukturní konstituce musí být tvořena **100% FCC** strukturou v intervalu teplot od $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, což odpovídá pracovním teplotám efektivního technického nasazení tohoto typu slitin;
- potlačení vzniku **ϵ , resp. α' - martensitu** při tváření za studena, případně při aplikaci hlubokého tahu;
- dosažení optimální úrovně (plné vyváženosti) **R_p , R_m a rovnoměrné tažnosti** při tahové zkoušce za normální teploty;
- potlačení (zabránění) vzniku **karbidických částic** v průběhu jednotlivých technologických operací realizovaných během procesů tváření;
- zachování technologické **kompatibility** v průběhu konvenčního procesu plynulého odlévání v závislosti na deformačních procesech za tepla.
- energie vrstevné chyby musí být vyšší než **$18\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$** (zajištěna trvale FCC matrice – viz **obr. 3.8** [3, 6].



Obr. 3.8. Mapa linií konstantní úrovně energie vrstevných chyb (SFE) s vyznačením převládajícího mechanismu v dané oblasti

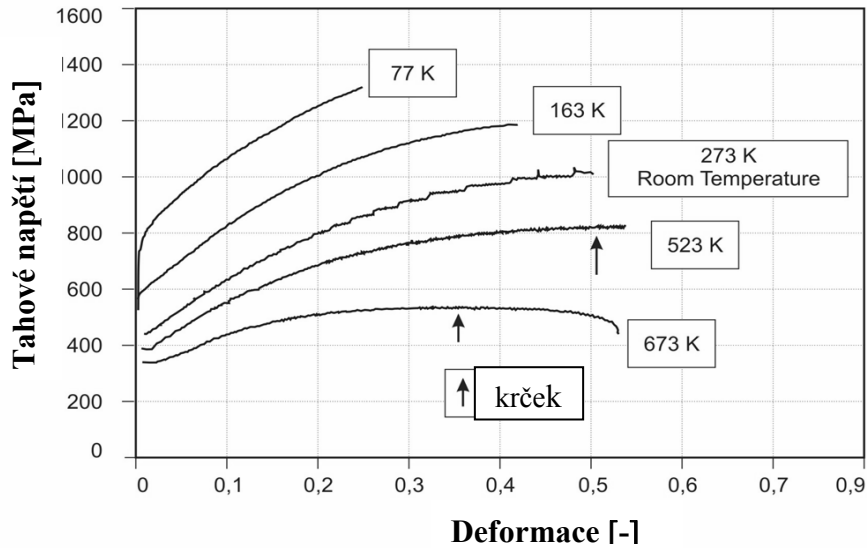
Slitina typu Fe-Mn-C je charakterizována nízkou energií vrstevné chyby, což vede k tomu, že se mohou uskutečňovat mnohonásobné, případně sekvenční deformační procesy. Vedle toho, v návaznosti na úroveň energie vrstevné chyby, může docházet i k realizaci martensitické transformace, tj. k napětově indukované fázové přeměně (vznik hexagonálního ϵ - martensitu). Toto působí jako konkurenční mechanismus k dvojčatovému deformačnímu mechanismu. Žádoucí je, aby se dosáhlo podmínek deformace, při nichž se bude uplatňovat přednostně **proces dvojčatění**. Optimální podmínky se dosáhnou v případě, kdy tzv. intenzita dvojčatové deformace je dostatečně vysoká. Toto odpovídá stavu, kdy proces vzniku (rozvoje) objemového podílu dvojčatění při dané úrovni aplikované deformace je maximální. Ve svých důsledcích to znamená realizaci dvojčatové deformace při potlačení fázové martensitické přeměny [7]. V dané souvislosti je třeba dále sledovat i **potlačení** možného **vzniku karbidů** a tím zajistit efektivní využití pevnosti tuhého roztoku (matrice – o obsahu uhlíku nad 0,4%) a zabránit precipitaci karbidů, což by ve svých důsledcích vedlo k ochuzení matrice za případné ztráty chemické konstituční rovnováhy z hlediska úrovně energie vrstevné chyby. Toto by vedlo k posunutí realizovaných procesů směrem ke vzniku ϵ - martensitu. Snížení obsahu uhlíku se projevuje i ve snížené hladině energie vrstevné chyby a tím se upřednostní rozpad matrice FCC na ϵ - martensit. Výše uvedené je shrnuto také na **obr. 3.8 [6, 8]**.

Jak bylo výše naznačeno, procesy deformačního dvojčatění a indukovaná tvorba ε - martensitu jsou deformační mechanismy, přičemž dvojčatění dává vyšší předpoklady pro dosažení optimálního stavu, jmenovitě z hlediska možného rozvoje plasticity (dosažení vyšší tažnosti). Mechanická dvojčata se realizují díky skluzu parciální dislokace $a/6 \langle 112 \rangle$ na rovině $\{111\}$. Krystalografická struktura vzniklá při dvojčatění je typem orientace srovnatelná s maticí. V případě vzniku ε - martensitu dochází ke stejnému dislokačnímu skluzu jako ve výše uvedeném případě, přičemž však deformace se uskutečňuje na každé druhé rovině. Za takové podmínky má deformovaná oblast tvar jemné (tenké) lamely nebo destičky se strukturou HCP. Jak plyne z uvedeného, oba jmenované deformační mechanismy jsou pevně spojeny s energií vrstevné chyby, která ovládá potřebnou energii na tvorbu těchto defektů. Z experimentálních výsledků vyplývá, že vznik ε - martensitu může substituovat mechanické dvojčatění je-li energie vrstevné chyby dostatečně nízká. V této souvislosti je třeba upozornit na to, že energie vrstevné chyby vzrůstá se zvýšením obsahu uhlíku a manganu v matici slitin.

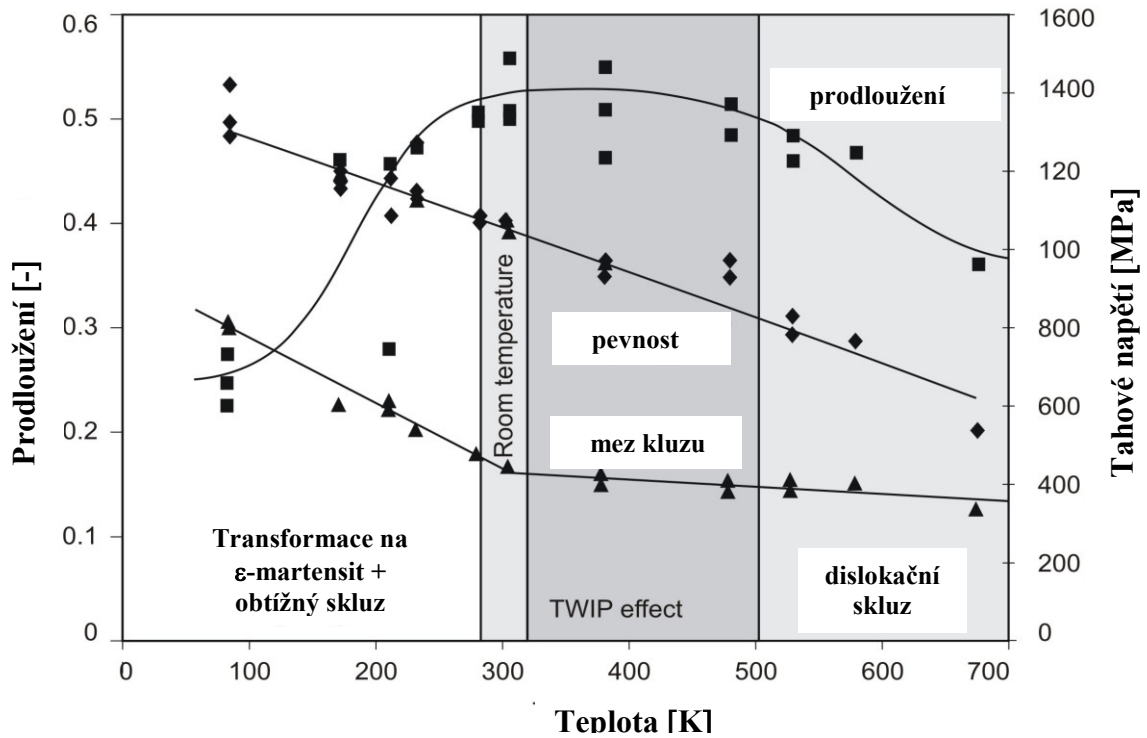
Z provedené analýzy „mapy“ úrovně energie vrstevné chyby v ternární soustavě Fe-Mn-C při teplotě 300K plyne, že existuje hranice úrovně energie vrstevné chyby, rozhodující o tom, který z výše uvedených deformačních mechanismů se může přednostně realizovat. Tato hranice, jak bylo již uvedeno výše, odpovídá cca 18 mJ.m^{-2} . Je-li energie vrstevné chyby pod touto úrovní, pak může být pozorován vznik ε - martensitu, zejména je-li celková úroveň aplikované deformace dostatečně vysoká. Tato úvaha vychází z údajů dříve publikovaných Schumannem [8]. V daném případě lze konstatovat, že cestou řízené chemické konstituce je možno dosáhnout úroveň energie vrstevné chyby, která vede k dosažení optimalizovaného efektu TWIP při deformačním procesu uskutečněném při normální teplotě. U optimalizovaného materiálu TWIP bývá energie vrstevné chyby nejčastěji na úrovni $25 \text{ až } 30 \text{ mJ.m}^{-2}$ [8].

V případě slitiny Fe-Mn-C (TWIP) je významnou charakteristikou rozvoj **rovnoměrné tažnosti** detekované za normální teploty. Jedná se o stav, který odpovídá vysokému deformačnímu zpevnění **-n-**, které přesahuje úroveň **0,4**. Co se týče pevnosti, maximální hodnoty se dosahuje za nízkých teplot, avšak při nižších hodnotách rovnoměrné tažnosti. Opačný případ mechanické odezvy této slitiny se projevuje při tahových zkouškách za teploty vyšší než je 500K. V daném případě platí, že prodloužení při lomu tahové zkoušky je

kontrolováno intenzitou deformačního zpevnění - n -, což odpovídá splnění kritéria rovnosti mezi n a ε_{rov} . ($n=\varepsilon$). Pevnostní hodnoty předmětné slitiny (R_m) závisejí jak na intenzitě deformačního zpevnění, tak i na tepelně aktivovaném pohybu dislokací, jak logicky plyne ze zjištěné zvyšující se pevnosti s poklesem teploty. Souhrnné výsledky jsou uvedeny na **obr. 3.9a a 3.9b** [9].

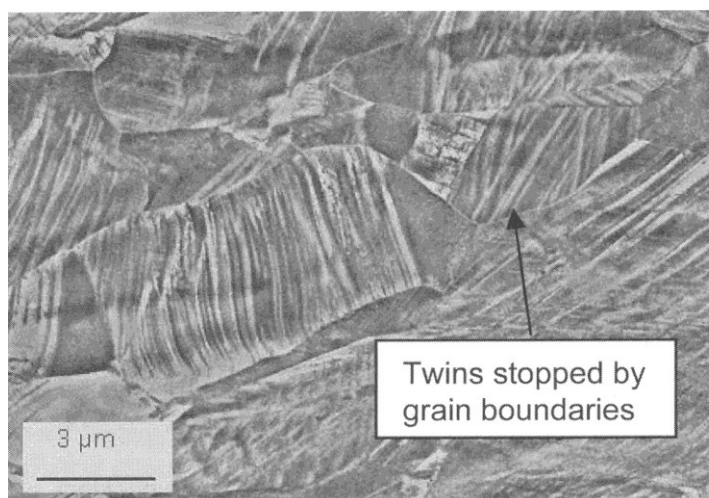


Obr. 3.9.a Závislost napětí-deformace s vyznačením výskytu zúžení (krčku)



Obr. 3.9.b Výsledky tahových zkoušek při různých teplotách (Fe-22Mn-0,6C), včetně vyznačení realizovaných deformačních mechanismů

Varianty TWIP ukazují na významnou přednost ternární slitiny Fe-Mn-C. U slitiny Fe-Mn-C (TWIP1100) jsou např. v průměru získávány při normální teplotě následující hodnoty: $R_p = 490\text{MPa}$, $R_m = 1100\text{MPa}$, $A_{\text{rovn.}} = 52$ až 53% a $A_{\text{celk.}} = 54$ až 55% , zatímco u oceli typu TRIP (800) jsou obvykle dosaženy následující hodnoty: $R_p = 470\text{MPa}$, $R_m = 820\text{MPa}$, $A_{\text{rovn.}} = 21\%$ a $A_{\text{celk.}} = 27\%$ a $n(4\%) \approx 0,22$. Charakteristickou mikrostrukturu této slitiny (dvojčatění) ukazuje **obr. 3.10**, kde jsou také uvedeny příklady vzájemné interakce dvojčatových systémů, případně interakce dvojčat s hranicemi zrn [7].



Obr. 3.10. Dvojčata detekovaná v deformované ternární slitině

Výše uvedená mechanicko-metalurgická fakta lze spojit s materiálově inženýrským chováním hodnocené ternární slitiny. Za teplot ležících nad 500K je energie vrstevné chyby natolik zvýšena, že je potlačen mechanismus založený na dvojčatění matrice při deformaci. V daném případě lze zaznamenat pouze rozvoj planárního dislokačního skluzu, včetně rozvoje deformačního zpevnění a s tím spojené omezení realizace rovnoměrné tažnosti, včetně i určité degradace hodnot meze pevnosti. Výše uvedené charakteristice, jmenovitě snížení rozsahu rovnoměrné tažnosti, odpovídá „nástup“ vzniku lokalizované deformace - vzniku krčku - na tahové zkoušce, což je samozřejmě doprovázeno snížením celkové tažnosti. Nejpriznivější vztah mezi pevností a tažností lze zaznamenat v případě, dochází-li při deformaci k intenzivnímu dvojčatění, jak je tomu při normální teplotě. Za dané podmínky se však může uplatnit mechanismus dynamického stárnutí. Tuto představu podporuje zjištění o probíhajících nestabilitách plastické deformace souběžně s deformacemi, které jsou detekované na **obr. 3.9a**.

Při nižších zkušebních teplotách dochází ke snížení úrovně energie vrstevné chyby, takže je potenciálně možná deformačně indukovaná fázová přeměna spojená se vznikem ϵ -martensitu, tj. mechanismem, který nahrazuje mechanické dvojčatění jako „náhradní“ deformační proces. Vzniklé desky ϵ -martensitu také působí jako překážky pohybu dislokací, a tak lze ještě dosáhnout vyšší intenzity zpevnění. Na druhé straně je dislokační skluz v tomto intervalu obtížnější, a proto je efektivita deformačního zpevnění nižší v porovnání s úrovní této charakteristiky za normální teploty, což vede ke snížení úrovně celkové tažnosti.

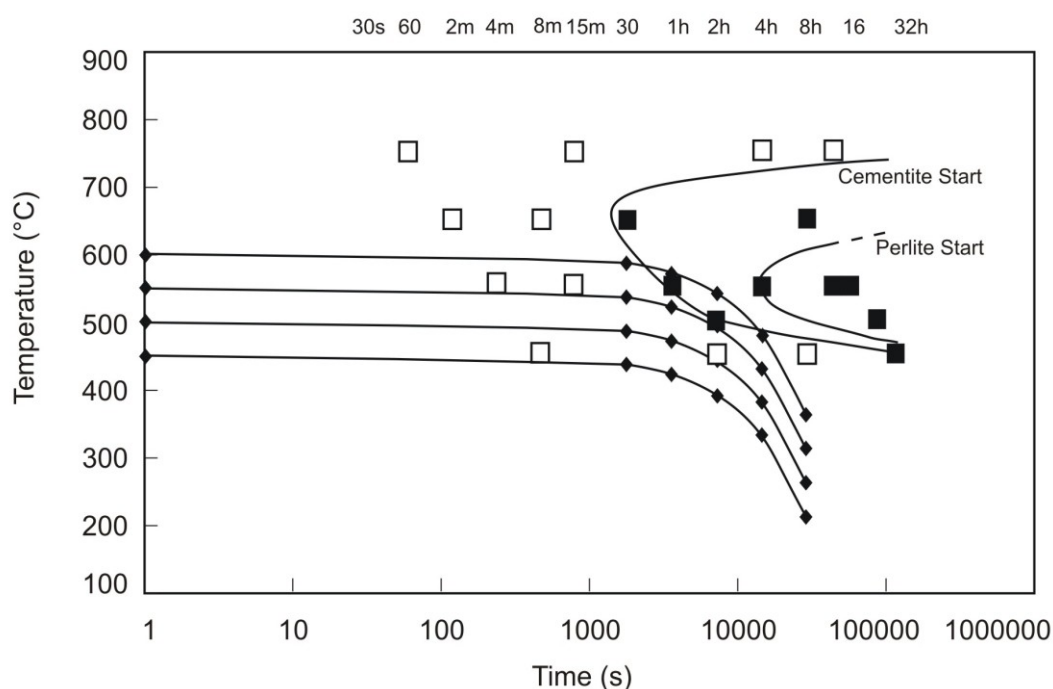
Dvojčatové mikrostruktury byly studovány při různých zvětšeních. TEM vede k poznání, že dvojčatění se vyskytuje v souvislosti s tvorbou mikro-dvojčat spojovaných ve formě vrstev, které působí jako silné překážky pro dislokační pohyb. Tloušťka jednotlivých mikro-dvojčat je pouze několik desítek nanometrů, zatímco uspořádání (vrstvení) dosahuje tloušťky několika mikrometrů. Při tahových zkouškách dochází k aktivaci dvou protínajících se dvojčatových systémů, které jsou aktivovány postupně. V dané souvislosti je třeba dodat, že sekundární dvojčatový systém, který je zjišťován až po deformaci okolo 15% (v uvažované soustavě Fe-22Mn-0,6C) [9], účinně přispívá k deformačnímu zpevnění cestou redukce střední volné dráhy mobilních dislokací.

3.3.2. Vybrané parametry materiálu TWIP

Vysoký obsah uhlíku u daného typu vysoko manganového materiálu by mohl vést ke vzniku karbidů, např. typu M_3C , $M_{23}C_6$, resp. k tvorbě perlitu konstituovaného na bázi cementitu a feritu. Výše uvedené precipitační procesy však mohou působit nepříznivě z následujících důvodů:

- a) uhlík vázaný v karbidických precipitátech snižuje jeho koncentraci v tuhém roztoku (matrici), což vede ke snížení energie vrstevné chyby;
- b) cementit vyloučený na hranicích zrn působí nepříznivě na dosahovanou houževnatost materiálu.

Jak plyne z dosavadní zkušenosti, precipitace $M_{23}C_6$ nebyla detekována v žádném ze sledovaných případů. Vzniklé karbidy jsou cementitického (orthorombického) typu $(FeMn)_3C$ až přibližně o 30 hm. % Mn v závislosti na aplikovaném režimu tepelného zpracování. Parametry karbidické precipitace jsou graficky zobrazeny na **obr. 3.11** [5]. Diskutované výsledky karbidické precipitace byly stanoveny na tenkých pásech, které byly válcovány za tepla. Na **obr. 3.11** jsou vyneseny dva typy karbidické precipitace. Místa, kde nevznikaly karbidy, byla označena prázdnými čtverečky. Tmavé čtverečky indikují výskyt cementitu, resp. perlitu.



Obr. 3.11. Závislost vztahu precipitace: doba - teplota pro případ tvorby karbidů v soustavě Fe-Mn-C

Superpozičně k výše uvedenému diagramu je v dané souvislosti sledována i karbidická precipitace při rychlosti ochlazování $30\text{ °C}\cdot\text{hod}^{-1}$, která simuluje navíjení pásu za různých teplot, které leží v rozmezí 450 °C až 600 °C . V případě, že navíjení se realizuje pod teplotou 500 °C , je zaznamenáno potlačení cementitické precipitace. Podobná odezva byla zjištěna i u pásů válcovaných za studena (50 % redukce při válcování za studena) při sledování tří parametrů (precipitace, čas a teplota). Výrazně byla zvýšena pouze precipitace karbidů cementitického typu. Toto je dáno posunem maxima inkubační periody při teplotě 650 °C

(C – křivka) v porovnání s prvním uvedeným případem. Precipitace se uskutečňuje v nejintenzivnější formě v místech lokalizovaných smykových pásů.

Nedílnou součástí materiálu TWIP je i hodnocení jeho **rekrytalizační odezvy** po odstupňované deformaci za tepla (30 a 70 %). Tento materiál vykazuje velmi příznivé chování při rekrytalizaci, která se projevuje vznikem jemnozrnné homogenní mikrostruktury (rovnoměrně uspořádané), bez výskytu náznaku textur. V návaznosti na stupeň deformace a podmínky žíhání byla pozorována po rekrytalizaci při standardním kontinuálním žíhání vzniklá zrna o velikosti 1 až 5 μm [5]. Kinetika rekrytalizačního procesu je poměrně vysoká, což je dáno existencí vysoké hustoty nukleačních míst. Jedná se např. o vliv fázového rozhraní mezi dvojčaty a hranicemi zrn nebo dvojčat, která náležejí dvěma rozdílným dvojčatovým systémům. Rekrytalizovaný objemový podíl X_V lze vyjádřit pomocí aplikace anizotermické Johnson-Mehl-Avrami koncepce:

$$X_V = 1 - \exp(-X_{VE}) \quad (3.1)$$

a

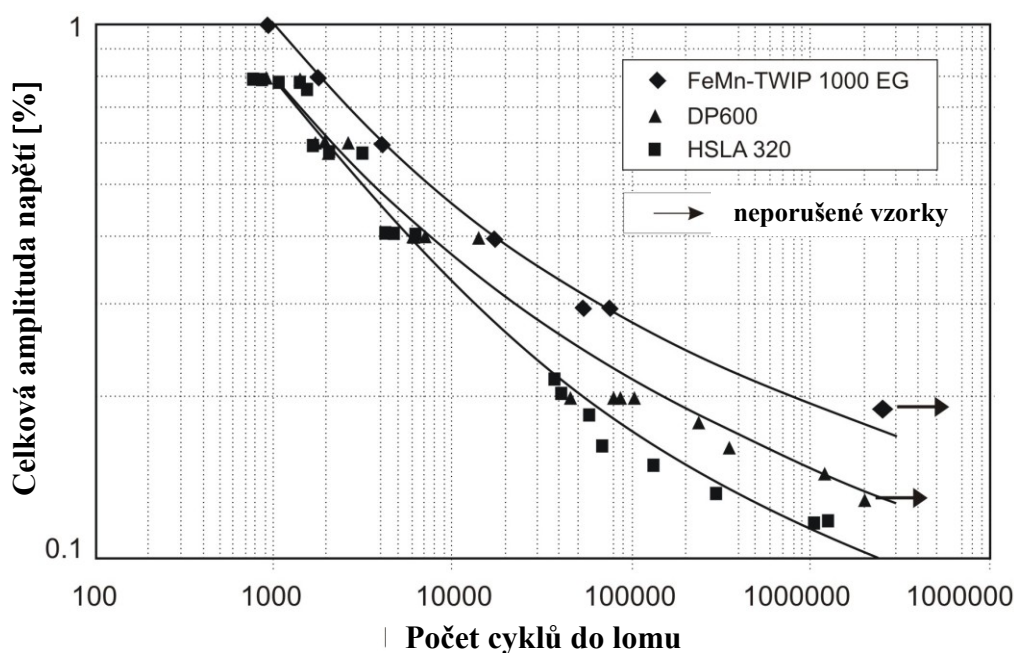
$$X_{VE} = [B_{CR} \cdot \exp(-Q/RT) \cdot t]^n \quad (3.2)$$

kde n je Avramiho koeficient, B_{CR} je předexponenciální faktor, který je funkcí zvolené deformace při válcování za studena, Q reprezentuje aktivační energii rekrytalizace. Při sledování materiálu obvykle označovaného jako FeMn TWIP 1000 (resp. 1100) bylo zjištěno, že je $n = 0,81$, $Q = 309,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $B_{CR} = 4,7 \cdot 10^{16}$ při 50 % deformaci matrice za studena.

Mimořádná pozornost při rozvoji předmětného typu materiálu musí být věnována odezvě materiálu na **rázové namáhání** (nárazy při haváriích automobilů – crash performance). V dané souvislosti byly hodnoceny dvě varianty zatížení (tlak, resp. ohyb) při nárazu $55 \text{ km}\cdot\text{hod}^{-1}$ (tlak), resp. $29 \text{ km}\cdot\text{hod}^{-1}$ (ohyb) [6]. V případě tlakového (nárazového) zatížení -rázu- vykazuje slitina TWIP výrazné zvýšení odolnosti v porovnání s konvenčními hlubokotažnými oceli. Poměr „snášené“ síly pro porovnávané materiálové varianty je 77 kN/41 kN ve prospěch vysoko manganové slitiny. V případě zkoušení v rázovém ohybu je tento poměr 38 kN/24 kN. V případě zpevnění materiálu FeMnC TWIP o 8 % (varianta 1),

resp. o 17 % (varianta 2), je možno dosáhnout dalšího zvýšení odolnosti (technické úrovně materiálu). Při tlakovém namáhání se zvýší „snášená“ síla z původní úrovně 77 kN (bez deformace) na 85 kN (varianta 1) a na 105 kN (varianta 2). V ohybu byly zjištěny následující hodnoty: 38 kN (bez deformace) a 44 kN (8 % deformace) a 58 kN (14% deformace). V dané souvislosti je třeba uvést, že všechny výše uvedené údaje byly stanoveny pro plechy materiálu FeMnC TWIP o tloušťce 1,5 mm.

U vysoko manganové slitiny je významný vliv připisován i jejím **únavovým vlastnostem**. Jak bylo zjištěno při zatížení o poměru -1, materiál TWIP vykazuje obvykle velmi příznivou únavovou odezvu, např. ve srovnání s ocelí TRIP800. Na **obr. 3.12** jsou vyneseny závislosti celkové deformační amplitudy (%) a počtu zátěžových cyklů do porušení jak pro sledovaný materiál, tak i pro oceli HSLA 320 a DP600 [7].



Obr. 3.12. Hodnocení únavové odolnosti FeMn TWIP a srovnání s chováním ocelí HSLA 320 a DP600

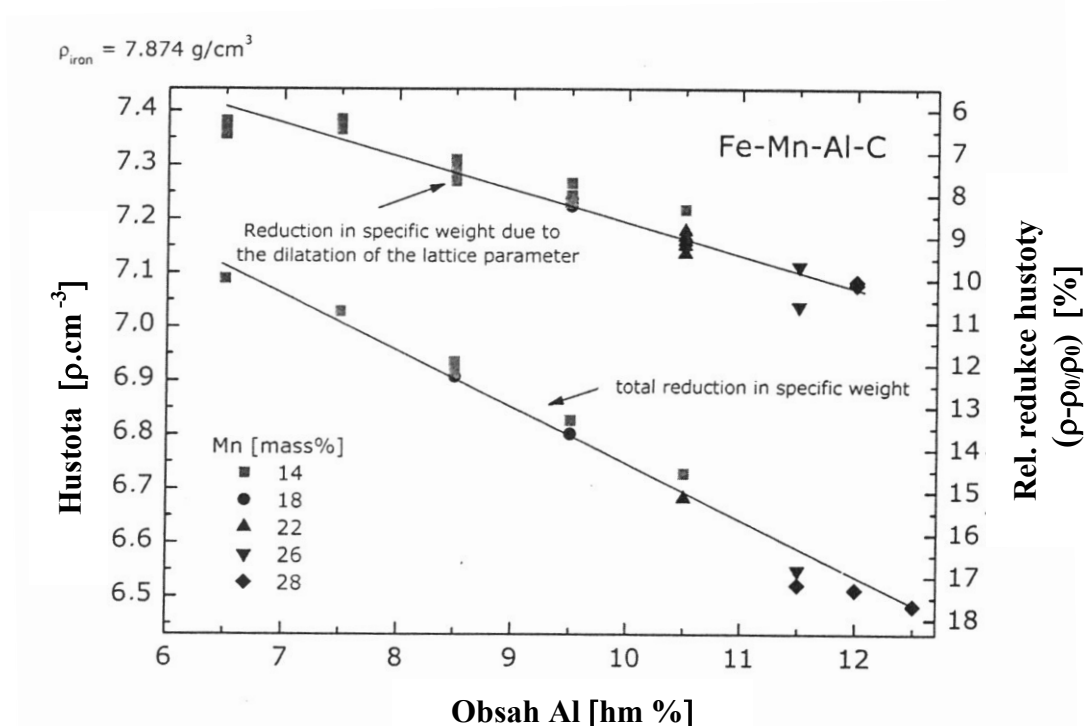
3.4. Slitina TRIPLEX

3.4.1. Podmínky pro realizaci slitiny TRIPLEX

V daném případě se jedná o soustavu charakterizovanou jednak vysokým obsahem manganu (okolo 26-30 %), jednak mimořádně vysokým legováním hliníkem (okolo 8-12%). Obsah uhlíku bývá v průměru 1 %. Dále musí slitina splňovat následné parametry:

- a) mikrostruktura je tvořena v převážné míře FCC (austenitickou) maticí
- b) feritem (cca 10 %)
- c) k-karbidy (okolo 6 až 8%)
- d) energie vrstevné chyby se pohybuje zhruba na úrovni 80-140 mJ.m⁻²

K-karbidy precipitují v matici TRIPLEXu během žhání za vyšších teplot. Jsou vyloučeny cestou spinodálního rozpadu při stárnutí za teplot ležících mezi 500 až 600 °C [6].



Obr. 3.13. Závislost změny měrné hmotnosti kvaternární slitiny Fe-xMn-yAl-zC na obsahu hliníku (celkové snížení měrné hmotnosti, snížení měrné hmotnosti vyvolané dilatací parametrů mřížky)

3.4.2. Vybrané parametry materiálu TRIPLEX

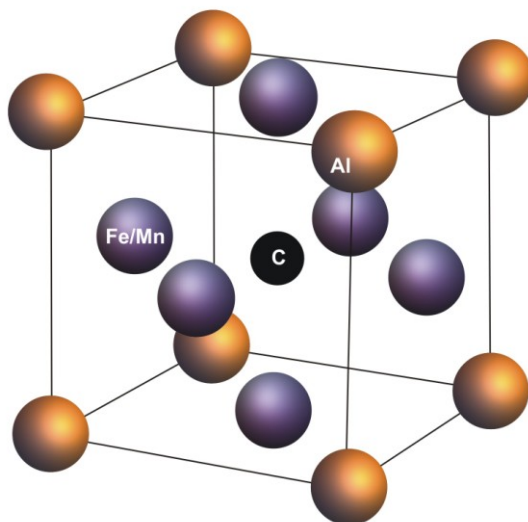
Velmi závažné je **snížení měrné hmotnosti** diskutované kvaternární slitiny se zvýšeným obsahem hliníku. Na **obr. 3.13** je uvedena závislost měrné hmotnosti jako funkce obsahu Al v různých variantách kvaternární soustavy Fe-XMn-YAl-ZC s odstupňovaným obsahem Mn (uvažovány obsahy 14 až 28%). Spodní lineární závislost představuje celkové snížení měrné hmotnosti se vzrůstem koncentrace hliníku. Horní závislost ukazuje snížení měrné hmotnosti vyvolané dilatací základní mřížky typu FCC [6].

Lineární závislost měrné hmotnosti na obsahu Al v hodnocené slitině (**obr. 3.13**) ukazuje, že lze dosáhnout až minimální úrovně okolo $6,5\text{gcm}^{-3}$ (při nejvyšším uvažovaném obsahu Al až okolo 12,5%). Tento stav je ekvivalentní procentuálnímu snížení měrné hmotnosti $[(\Delta\rho/\rho) 100] \approx 17\%$. Snížení hmotnosti v případě (jak je uvedeno výše) koexistence FCC a BCC mřížek (fází) v základním tuhém roztoku matrice Fe (Mn, Al) je dáno nižší střední molární hmotností legujících přísad sledovaných slitin a výrazným snížením mřížkové hustoty jednotlivých buněk. Toto je vyvoláno efektivním rozšířením mřížky, což odpovídá většímu atomárnímu poloměru v matici rozpuštěných atomů hliníku ($r_{\text{Al}} = 0,147\text{nm}$) ve srovnání s menším poloměrem atomů železa ($r_{\text{Fe}} = 0,126\text{nm}$). Dále je třeba poznamenat, že i atomy Mn v tuhém roztoku přispívají ke snížení hmotnosti v důsledku většího atomárního poloměru Mn ($r_{\text{Mn}} = 0,134\text{nm}$). To dále znamená, že legování manganem vede k doplňujícímu zvětšení parametru mřížky jednotkové buňky matrice FCC. Horní lineární závislost na **obr. 3.13** představuje dílčí redukci měrné hmotnosti o hodnotu $(\Delta\rho/\rho)100 = 10\%$ při obsahu hliníku 11,5% ve slitině. Tento jev je vyvolán pouze mřížkovou dilatací.

Mikrostruktura analyzované slitiny Fe-26Mn-11Al-1,15C (označené TRIPLEX) sestává z matrice s krystalickou mřížkou FCC, která je charakterizována výskytem žihacích dvojčat a okolo 10 % feritické fáze. Strukturu dále tvoří k-karbidy typu γ' , které ukazují, že odpovídají svým krystalickým uspořádáním strukturu $L1_2$ (jedná se o variantu s uspořádanou mřížkou FCC). Buňka k-karbidu definovaného chemickou konstitucí $(\text{Fe, Mn})_3\text{AlC}$ má rozpuštěné uhlíkové atomy uspořádané v jejím středu – viz **obr. 3.14**. Střední parametr mřížky

$a_0=0,3837\text{nm}$, přičemž jeho rozměr závisí přednostně na obsahu Al v k-karbidech [6].

Animace A8: Anim_8_TRIPLEX_ocel, Adresář: OPORY KM – animace\Animace 8 demonstruje vývoj struktury od tvářecího procesu přes stárnutí, které vede ke vzniku k-karbidů.



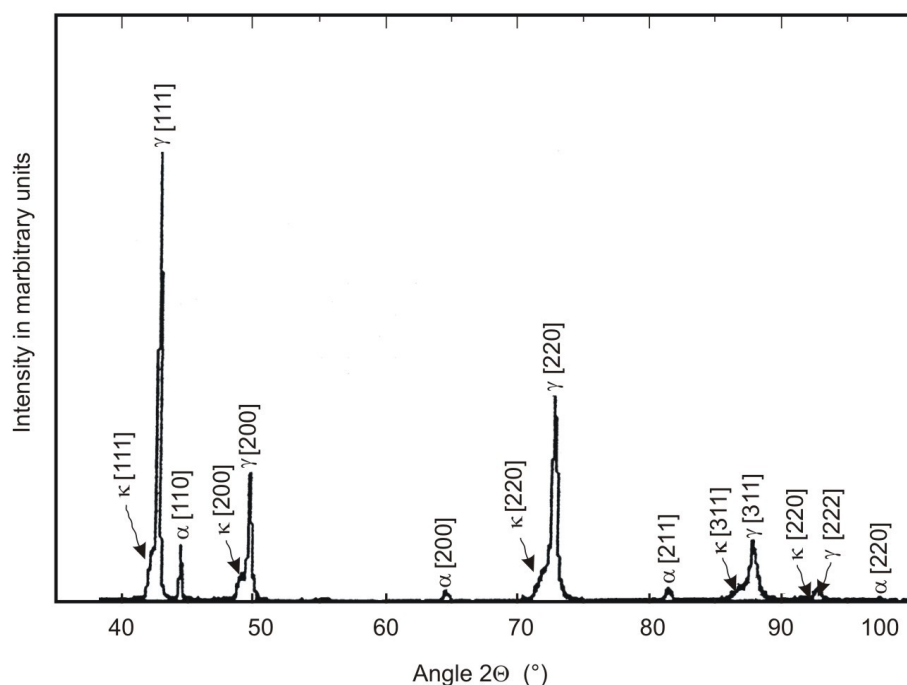
Obr.3.14. Jednotková buňka k-karbidu - $(\text{FeMn})_3\text{AlC}$ s vyznačením poloh C, Al a (Fe,Mn) v uspořádané mřížce

Z hlediska stability struktury FCC slitiny typu TRIPLEX hrají důležitou úlohu **termodynamické charakteristiky** základní matrice, jmenovitě z hlediska vztahu mezi základní mřížkou FCC a produktem martensitické fázové přeměny (vznik ε -martensitu). Z dříve provedené analýzy vyplynulo, že uvažované fázové přeměně odpovídá kladná hodnota volné entalpie $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \varepsilon} = 1755\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, což ukazuje na poměrně vysokou stabilitu FCC fáze vzhledem k jejímu rozpadu na HCP ε -martensit. Úroveň energie vrstevné chyby, která vyplývá z analýzy založené na termodynamickém modelu Cohena et al. [9] je v porovnání s ternární soustavou Fe-Mn-C (TWIP slitina) [10] prakticky řádově vyšší (viz výše uvedený údaj $\text{SFE} = 110\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) [8].

Matrice, která má takovou úroveň energie vrstevné chyby, se nebude deformovat mechanismem dvojčatění (dvojčatovou deformaci lze očekávat v případě úrovně energie vrstevné chyby nižší než $30\text{-}40\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) [11]. Z analýzy závislosti skutečného napětí a deformace (resp. intenzity deformačního zpevnění, které je definováno poměrem $d\sigma_{\text{sk}}/d\varepsilon_{\text{sk}}$)

vyplývalo, že exponent deformačního zpevnění $-n$ - dosahovaný u slitiny TRIPLEX je obvykle vyšší než je obdobná hodnota zjišťovaná u konvenčních austenitických ocelí, např. typu 304 (porovnáváno pro hodnoty zjišťované za normální teploty). V daném případě je uvažován poměr hodnot exponentu deformačního zpevnění $-n$ - až na úroveň **0,58** vers. 0,45. Za vyšších teplot (okolo 200°C) se dokonce dosahuje výrazného zvýšení počátečního exponentu deformačního zpevnění $-n$ - až na úroveň **0,70**. Zvýšené zpevnění naznačuje, že půjde zřejmě o superpoziční zpevňující efekt, který ve svých důsledcích vede na tahové zkoušce k zesílenému omezení vzniku zúžení (krčku).

Jak plyne z údajů uvedených v práci [8], v daném případě se budou uplatňovat dva zpevňující mechanismy. Jedním z nich je napětově indukovaná počáteční tvorba precipitátů k-karbidu (charakterizovaná jako předběžné stádium) ve spojení s počátečním rozpadem matrice FCC (o vysokém obsahu manganu a hliníku). Jako doplňující zpevňující mechanismus se uplatňuje interakce v matici interstiticky rozpuštěných atomů uhlíku s hranovými dislokacemi, která je doprovázena vznikem ostrých nestabilit v závislosti napětí-deformace. Komplexnost mikrostruktury, která odpovídá danému stavu matrice, vyplývala z výsledků RTG analýzy provedené na materiálu zkoušek v tahu uskutečněných za teploty 250°C (tuhého roztoku o vysokém obsahu Al) – **obr. 3.15**.



Obr. 3.15 RTG-difrakční záznam austenitu, feritu a návaznost k-karbidu (γ') – uspořádaná krystalografická struktura FCC[8]

Kromě základní struktury FCC byl detekován výskyt feritických reflexí, které odpovídaly parciálně uspořádané fázi (supermřížka typu $D0_3$) a γ' reflexe struktury typu $L1_2$, které lze přiřadit k-karbidu. Z analýzy TEM vyplynulo, že ve struktuře lze detekovat vysokou četnost rovnoměrně uspořádaných **smykových pásů na rovině {111}**. Tuto charakteristiku je možno připsat působení homogenní smykové deformace, která vede k dosažení celkové plastické tažnosti, zkráceně označované jako **SIP efekt (shear band induced plasticity)**. Tento mechanismus lze řadit do samostatné kategorie na rozdíl od některých představ, které byly založeny na rozvoji dvojčatění, resp. indukované martenzitické fázové přeměně (viz kladná hodnota volné enthalpie přeměny FCC na ϵ -martensitu a SFE větší než $100\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) [12]. Jak plyne z dosavadních zkušeností, významný vliv na formování rovnoměrné distribuce smykových pásů a zpevnění matrice TRIPLEX má distribuce koherentní precipitace k-karbidu o nano rozměrech. Koexistence tří fází v kvaternární slitině ovlivnila zvolení pracovního názvu tohoto typu materiálu jako slitina TRIPLEX.

3.5. Vzájemné porovnání vlastností vysokomanganových slitin

Jak vyplývá z předložených fyzikálně inženýrských charakteristik diskutovaných typů vysokomanganových slitin, fyzikální mechanicko-technická odezva na různé varianty namáhání se diametrálně neodlišuje. Přes tuto skutečnost je mikrostrukturní konstituce těchto slitin zásadně odlišná. Z předložených údajů totiž plyne, že modifikací chemické konstituce lze vytvářet (i při zajištění FCC mikrostruktury) odlišnou deformační charakteristiku. Toto vede buď k přednostní existenci **dvojčatové deformace** anebo ke vzniku napětově indukovaného **ϵ -martensitu**.

Rozhodujícím kritériem diskutovaného odlišného deformačního chování je úroveň energie vrstevné chyby, jejíž velikost lze spolehlivě zajistit výběrem chemického složení tuhého roztoku matrice slitiny. Naopak slitiny typu TRIPLEX jsou díky své chemické konstituci (kromě vysokého obsahu Mn a zvýšené přísady Al na 10 až 12%) charakterizovány specifickou formou deformační odezvy, jak tato odpovídá zvýšené úrovni energie vrstevné chyby až na cca $110\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Toto znamená, že v daném případě nelze očekávat deformační proces dvojčatěním nebo cestou indukované martenzitické fázové přeměny. V případě

kvaternární soustavy Fe-Mn-Al-C je **nosným deformačním procesem** realizace mechanismu, který je spojen s tvorbou **homogenních smykových pásů**. Toto vede k dosažení zvýšeného plastického chování spočívajícího na bázi dislokačního skluzu, který je spojen s tvorbou homogenních smykových pásů. Toto vede k dosažení zvýšeného plastického chování spočívajícího na bázi dislokačního skluzu.

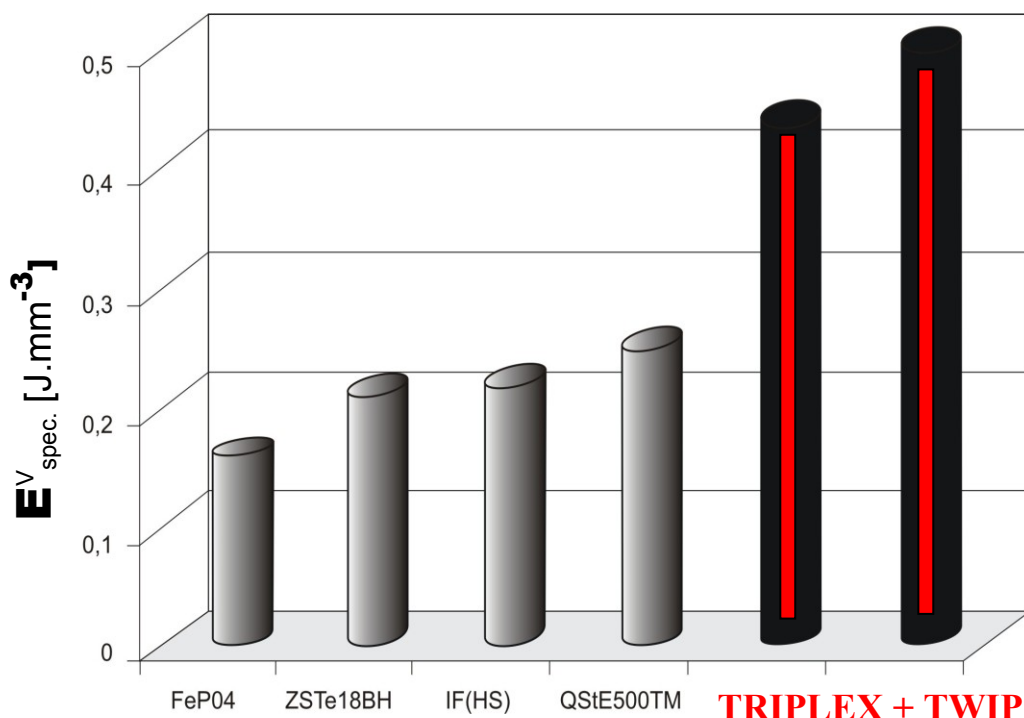
Rozhodujícím parametrem je tvorba rovnoměrného uspořádání těchto pásů za pomocného působení rovnoměrné distribuce nano-karbidů, tzv. **k-karbidů** o struktuře typu $L1_2$ (o velikosti 20 až 30nm) koherentních s FCC maticí. Naopak v případě slitiny TWIP, v závislosti na úrovni energie vrstevné chyby, dochází buď k **intenzivní dvojčatové deformaci** (v případě, je-li energie vrstevné chyby vyšší než 18 mJ.m^{-2} – do velikosti 30, resp. max. 40 mJ.m^{-2}) [10] nebo k deformaci spojené se vznikem HCP martensitické struktury. Toto se uplatňuje při úrovni SFE nižší než výše uvedených 18 mJ.m^{-2} , obvykle je tomu však při SFE ležící na úrovni 12 až 15 mJ.m^{-2} . Dvojčatová deformace je doprovázena vznikem **mikrodvojčat vrstevnatě uspořádaných**, což představuje překážku pro dislokační pohyb. Mikrodvojčata jsou o velikosti několika desítek nanometrů, zatímco vrstevnaté uspořádání je řádově několik desítek μm .

Důležitou zpevňující úlohu za současně vysoké plasticity sehrává vznik soustavy dvojího typu uspořádání dvojčat. Druhý typ vznikajícího dvojčatového uspořádání, které je indukováno až při vyšší deformaci (vyšší než 15 %), se efektivně zúčastní procesu deformačního zpevnění. Co se týče zpevnění, tak i vznik ϵ -martensitu je součástí zpevňovacího procesu. Vzhledem k tomu, že dislokační skluzový proces je obtížnější, stává se zpevnění obtížnějším. Důležité je také dodržení fázové stability matrice FCC v intervalu teplot experimentálně (v praxi) využívaných slitin. Jedná se jak o FCC mřížku, tak i o potlačení nekontrolovaného vzniku karbidických fází. Například u slitiny TWIP je to rozsah dané úrovně SFE, případně i typ konstituce (jak vyplývá ze zkušeností) s přísadou hliníku, která omezuje realizaci indukované martensitické fázové přeměny.

Co se týče odezvy na různé typy namáhání, je možno konstatovat, že **úroveň pevnosti** dosahovaná u obou variant vysokomanganových slitin (TWIP, TRIPLEX), je okolo **1100 až 1200 MPa** při příznivé plastické odezvě. Za optimálních podmínek deformačního procesu u TWIPu a TRIPLEXu je za normální teploty **tažnost** podstatně **vyšší než 50 %**. V této souvislosti jsou známy případy, kdy bylo dosaženo tažnosti 60%, příp. špičkově až k 70% [5,

8]. Této úrovni odpovídají i hodnoty exponentu deformačního zpevnění - n -, u TRIPLEXu až okolo **0,55 až 0,60**. Je zajímavé, že tato hodnota je v průměru o cca 40 % vyšší než jaká se dosahuje při deformačně indukované fázové přeměně austenitické oceli CrNi (typ 304).

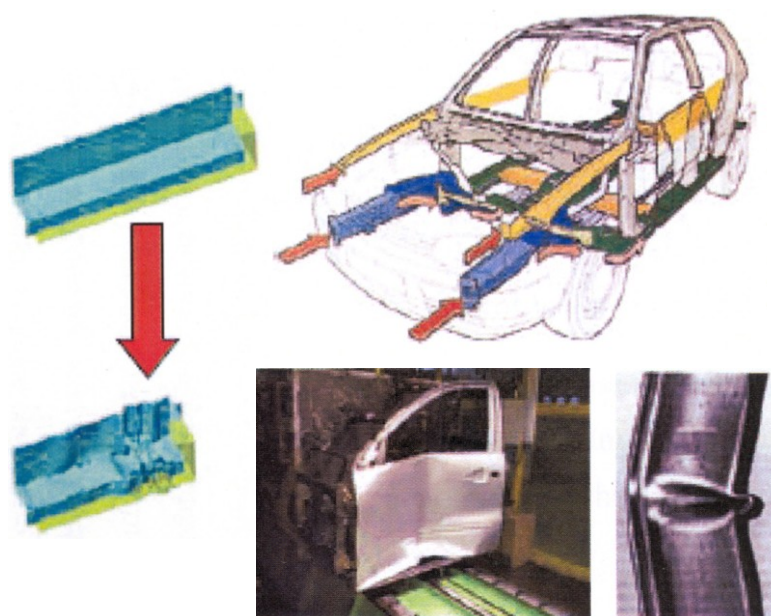
Obě zmíněné varianty vysokopevných slitin **silně pohlcují energii**, např. při simulaci podmínek realizovaných při automobilové havárii. Tlumící (pohlčená) energie je v případě slitiny TWIP i TRIPLEX podstatně vyšší (u slitiny TWIP ještě mírně vyšší než jaká je dosahovaná u slitiny TRIPLEX). V případě vysokomanganových slitin se jedná o pohlcenou energii na úrovni 0,45 až 0,50 J.mm⁻³, zatímco u oceli TRIP je tato hodnota 0,23 J.mm⁻³, tj. poloviční v porovnání se slitinami TRIPLEX a TWIP [8], jak ukazuje i **obr. 11**. Diskutované chování odpovídá prakticky i poměru dalších veličin jako je plastická odezva a deformační zpevnění dosahované u diskutovaných typů materiálů.



Obr. 3.16. Diagram měrné absorpce rázové energie $E^V_{spec.}$ materiálu TRIPLEX a TWIP ve srovnání s chováním konvenčních hlubokotažných ocelí za rychlostních podmínek, které simulují namáhání materiálu při havárii automobilů

V porovnání s konvenčními mechanismy plastické deformace představuje deformační mechanismus TWIPu výhodný proces. Jde jednak o plastickou deformaci spojenou

s dislokačním skluzem, jednak o deformaci spojenou s rozvojem plastické odezvy při indukované martensitické přeměně lokálně distribuovaného zbytkového austenitu (TRIP efekt). Oba tyto mechanismy jsou méně efektivní než je proces dvojčatění, který představuje kontinuální zpevňující mechanismus. Dislokační skluz nevede k dostatečné intenzitě deformačního zpevnění, které by vedlo k dosažení vysoké pevnosti jako je tomu při dvojčatění. Co se týče mechanismu TRIP, tento nevede k mimořádně vysoké tažnosti. Efekt TRIP se vyčerpá, jakmile se veškerý objemový podíl zbytkového austenitu přetransformuje na martensit [7].



Obr. 3.17. Využití vysokomanganových slitin v automobilovém průmyslu

3.6. Aplikace slitiny TWIP a TRIPLEX

U obou sledovaných typů vysokomanganových slitin se dosahuje velmi příznivé kombinace a vyváženosti vlastností jako je tvažitelnost, pevnostní úroveň, tažnost (plastická odezva) a parametry deformačního zpevnění, což v souhrnu umožňuje hmotnostní snížení vozidel při současném zlepšení úrovně odolnosti proti důsledkům automobilových havárií [6]. U slitiny typu TRIPLEX přistupují k tomuto souhrnnému hodnocení i nadějně aplikace v kryogenní technice (design zařízení pro uskladnění a transport zkapalněných plynů) a hmotnostní úspory konstrukcí v širším smyslu. Slitina typu TRIPLEX dává i možnost jejího

využití jako náhrady austenitických Cr-Ni ocelí za podmínek, kdy není rozhodující odolnost proti korozi, jako FCC neferomagnetického materiálu o vysoké pevnosti (věnce rotujících elektrických strojů – generátorů) [8, 11]. Z uvedeného plynou nadějně výhody aplikace vysokomanganových slitin v technické praxi při realizaci špičkových technicko-technologických konstrukčních požadavků – viz **obr. 3.17**.

Literatura

- [1] RYŠ, P., JENÍK, J.: *Nauka o materiálu II.*, ACADEMIA, Praha, 1978.
- [2] SKÁLOVÁ, J., Benedikt, K.: *Nauka o kovech II.*, VŠSE, 1987.
- [3] MAZANCOVÁ, E.: *Fyzikálně metalurgická podstata vzniku deformačního zpevnění v Hadfieldově oceli*. Tech. zpráva, kat. MI, FMMI, VŠB – TUO, 2009.
- [4] MAZANCOVÁ, E.: *Vysokomanganové materiály o vyšší pevnosti a příznivé plastické odezvě*. Tech. zpráva, kat. MI, FMMI, VŠB – TUO, Ostrava, 2007
- [5] CORNETTE, D., CUGY, P., HILDEBRAND, A., BRUZEKRI, M., LOVATO, G.: *Revue de Métallurgie*, 102, (2005), 12, s. 905.
- [6] FROMMEYER, G., BRŮX, U.: *Steel Research Int.*, 77, (2006), 9-10, s. 627.
- [7] SCHUMANN, V.H.: *Neue Hütte*, 17, (1972), 10, s. 627.
- [8] LEE, Y.V., CHOI, C.S.: *Met. Trans. A*, 31A, (2000), 2, s. 355.
- [9] ALLAIN, S., CHATEAU, J.P., BOUAZIZ, O., MIGOT, S., GUELTON, N.: *Mater. Sci. Eng.A*, 387-389, (2004), s. 158.
- [10] HAN, J.G., FUKUYAMA, S., YOKOGAWA, Y.: *Mater. Sci. Technol.*, 15, (1999), s. 909.
- [11] SCOTT, C., ALLAIN, A., FARAL, N., GUELTON, N.: *Rev. de Métallurgie*, 103, (2006), 6, s.
- [12] HAN, J.M., LIM, C.Y., KIM, Y.G.: *Acta Met.*, 39, (1991), s. 51.
- [13] SHUN, T., WAN, C.M., BYRNE, J.G.: *Acta Met.*, 40, (1992), s. 3407.
- [14] SATO, K., SCHINOSE, M., HIROTSU, Y., INOUE, Y.: *Trans. ISI Japan*, 29, (1989), s. 868.



Otázky:

23. Jak je možno rozdělit vysokomanganové materiály?
24. Co je typické pro Hadfieldovu ocel?
25. Jaká je chemická báze Hadfieldovy oceli?
26. Jak se zpracovává Hadfieldova ocel?
27. Jaká je základní chemická konstituce slitiny TWIP a jaké vlastnosti vykazuje?
28. Jaký deformační proces se realizuje při výrobě TWIPu?
29. S jakou energií vrstevné chyby je TWIP spojen?
30. Z jakých elementů je složena slitina TRIPLEX?
31. Jakou strukturu vykazuje TRIPLEX?
32. S jakou úrovní energie vrstevné chyby je TRIPLEX spojen?
33. Co je to SIP-efekt?
34. Co jsou to k-karbidy?
35. Jaký je rozdíl mezi slitinou TWIP a TRIPLEX?
36. Jaká je možná aplikace pro Hadfieldovu ocel a slitiny TWIP a TRIPLEX?



Literatura k dalšímu studiu:

MAZANCOVÁ, E.: *Nové typy materiálů pro automobilový průmysl – fyzikálně inženýrské vlastnosti vysokopevných materiálů legovaných manganem a slitin hydridů kovů pro uskladnění vodíku*. Monografie, Edit. VSB-TU Ostrava, 2008, s. 74.

MAZANCOVÁ, E., MAZANEC, K.: *Kovové Materiály*, 47, 2009, 1, s. 353-358.

MAZANCOVÁ, E., FILUŠ, F., KOZELSKÝ, P., MAZANEC, K.: *Hutnické listy*, 62, 2009, 6, s. 55-60.

MAZANCOVÁ, E., SCHINDLER, I., KOZELSKÝ, P., CAGALA, M.: *Acta Met. Slovaca*, spec. issue (14th conf. METALLOGRAPHY2010), 1, 2010, s. 212.

4. MARTENSITICKY VYTVRDIRTELNÉ OCELI



Členění kapitoly:

4.1. Základní konstituce martensiticky vytvrditelných ocelí

4.2. Principy výroby a vliv chemického složení

4.2.1. Varianty chemického složení a tepelného zpracování

4.2.2. Podmínky pro svařování

4.3. Aplikace martensiticky vytvrditelných ocelí

Literatura

Otázky a literatura k dalšímu studiu



Čas potřebný ke studiu: 90 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

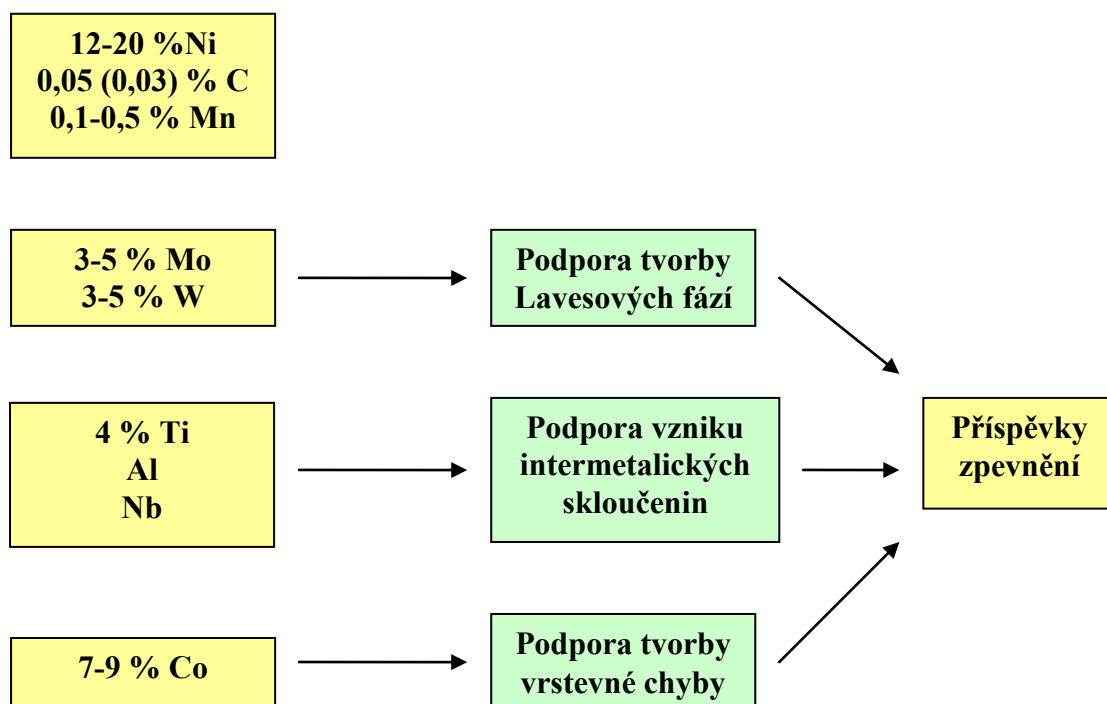
- Budete se orientovat mezi základními typy martensiticky vytvrditelných ocelích;
- pochopíte základní principy jejich výroby;
- budete schopni sami navrhovat jejich chemické složení i tepelné zpracování, které vede v superpozici k vysoké úrovni pevnostních vlastností;
- získáte přehled o možné aplikaci;



Výklad

4.1. Základní konstituce martensiticky vytvrditelných ocelí

Jedná se o oceli, které vykazují vysoké pevnostní vlastnosti v kombinaci s velmi dobrou úrovní houževnatosti. Základní chemické složení je následující (resp. jsou tvořeny různé varianty-kombinace chemického složení):



Finální vlastnosti jsou následující:

Re = 2 000 (1 800) MPa

Rm = 2300 MPa

A = 12-14 %

Z = 40-50 % (bez předčasných lomů)

Vysoká hodnota lomové houževnatosti

4.2. Principy výroby a vliv chemického složení

V důsledku daného obsahu Ni (snižuje teploty A_1 i A_3) se volí nižší teplota ohřevu odpovídající 900°C , resp. 820°C /kratší výdrž/vzduch nebo H_2O (podle tloušťky). Kratší výdrž aplikována proto, aby nedošlo zbytečně k nárůstu primárního austenitického zrna, protože hranice zrna nemá v matici co držet a jsou v důsledku vysoké teploty značně pohyblivé. Matrice neobsahuje ani vyšší obsah uhlíku, který by mohl difundovat na hranice zrn, a tak bránit jejich růstu. Po ochlazení se transformuje austenit na nízkouhlíkový martensit (v důsledku nízkého obsahu C v základní matici), který ani nepřináší materiálu výraznější zpevnění. Výhodou nízkého obsahu C je, že při transformaci austenitu na martensit se nevytvářejí v daném případě žádná vysoká pnutí. Hustota dislokací je také velmi nízká. Dislokace se navzájem neblokují v pohybu a jsou schopny se docela dobře pohybovat. To je také důvod relativně vysoké úrovně tažnosti. V důsledku nízkého obsahu C jsou rovněž dráhy mezi atomy C delší. Když je v matici nízký obsah C, materiál se po zakalení málo deformuje, takže není nutné následné popouštění. **Pevnost materiálu** je nutno zajistit dalším **zpracováním**:

- 1) **Žihání** – popouštění/stárnutí při teplotě zhruba **480 - 550°C**, kdy vznikají **Lavesovy fáze** přísadových prvků jako je Mo, W, Nb, které mají velké atomární poloměry ve srovnání s Fe nebo Ni (např. Fe_2Mo) [1-3].
- 2) **Žihání** – popouštění/stárnutí při teplotě zhruba **600 - 700°C**, kdy vypadávají v matici **intermetalické fáze** typu Ni_3X , např. $\text{Ni}_3(\text{TiAl})$ nebo Ni_3Mo , které vykazují uspořádanou strukturu. Označuje se někdy jako fáze γ . Intermetalické fáze např. typu Ni_3Ti jsou označovány jako η [4, 5].

Uspořádaná struktura

Fáze γ je typu FCC. Dislokace mají tendenci se štěpit na dvě parciální dislokace. Když dojde k rozštěpení, první parciální dislokace naruší uspořádanou strukturu a druhá parciální dislokace, která jde za ní, uspořádanost obnoví [6].

- 3) **Přísada Co** podporuje obecně tvorbu plošné poruchy typu **vrstevné chyba**. Tato hexagonální plocha brání průchodu dislokací maticí, a tím je docilováno dalšího příspěvku zpevnění matrice [6].

4.2.1. Varianty chemického složení a tepelného zpracování:

U předmětného typu ocelí je přísada Ni, C a Mn přítomna vždy (viz výše). Podle chemického složení je možné martenzitické oceli rozdělit do následujících tří skupin:

1) Co + Mo (W, Nb)

2) Ti + Al

3) Co + Mo (W, Nb) + Ti + Al

Všechny tři skupiny martenzitických ocelí mohou svých vysokopevných vlastností dosáhnout dvěma cestami tepelného zpracování

- A)** 900°C (820°C)/ vzduch nebo H₂O pro transformaci $\gamma \rightarrow \alpha' + \gamma$ zbytkový + 600-700°C/8-10 h, kdy z matrice vyprecipitují intermetalické fáze Ni₃(TiAl), označovaná jako γ -fáze. Dojde tak k **ochuzení austenitické matrice o Ni a o Ti**. Důsledkem je **zvýšení teploty M_s**, a tím může γ zbytkový přetransformovat zcela na α' . Při dalším stárnutí (při teplotě 480 - 550°C) pak vznikají **Lavesovy fáze**, resp. se projevuje příznivě i **přísada Co**, která významně snižuje energii vrstevné chyby a podporuje v austenitické matici vznik vrstevných chyb, které blokují pohyb dislokací.
- B)** Navýšení pevnostních vlastností je možno také realizovat pomocí vysokoteplotního mechanického zpracování (**VTMZ**) po deformaci zhruba 60 % při cca 870°C v austenitu, čím je možno dosáhnout úrovně R_m cca 1950 MPa. Následuje pak zpracování jako v případě **A**. V případě, že je deformace austenitu realizována v oblasti 550°C, tj. nízkoteplotním mechanickým zpracováním (**NTMZ**), pak R_m vzroste na cca 2050 MPa. Je nutno ale počítat s poklesem tažnosti na úroveň okolo 6-8 %.

4.2.2. Podmínky pro svařování

Podmínky pro svařování jsou velmi dobré. Obsah uhlíku je nízký a prvky jako Mn, Mo atd. jsou při výpočtu uhlíkového ekvivalentu (**Cekv.**) vždy děleny nějakým celým číslem,

takže ve výsledku je **Cekv.** nízký. Po svařování nedochází ke změnám vlastností, svary jsou houževnaté a tepelná pnutí lze odstranit žíháním při 450°C. Svařuje se zpravidla wolframovou elektrodou, a proto je žádoucí svařovat v ochranné atmosféře Ar, aby wolfram neoxidoval.

4.3. Aplikace martensiticky vytvrditelných ocelí

Široké použití tam, kde je nutná vysoká pevnost spolu s dobrou houževnatostí. Např. ložiska pro mostní konstrukce, na nichž jsou posazeny ocelové trámy, profily atd. V lodním průmyslu, speciální automobily, speciální technika.

Literatura

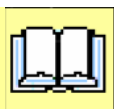
- [1] XIAODONG, LI.: Ph.D. *Thesis*, Harbin inst. of technology, Harbin, 1993, s. 119.
- [2] VISVANATHAN, U.K., DEY, G.D., ASUNDI, M.K.: *Metal Trans.*, A, 24A, 1993, s. 2429.
- [3] FLOREEN, S.: *Metall. Rev.*, 123, 1968, 13, s. 115..
- [4] TEWARI, R., MAZUMDER, S., BATRA, I.S., DEY, G.K., BANERJEE, S.: *Acta Mater.*, 48, 2000, s. 1187.
- [5] HE, Y., YANG, K., SHA, W.: *Met. Mater. Trans.*, 36 A, (2005), s. 2273.
- [6] MAZANEC, K.: *Fyzikální metalurgie neželezných kovů a složených materiálů*. Učební texty VŠB-TU Ostrava. Edit.: VŠB-TU Ostrava, 1980, 1. vyd., 190 s.



Otázky:

1. Jaké varianty základního chemického složení existují u martensiticky vytvrditelných ocelí?
2. Jaké jsou základní možnosti zpracování předmětného typu ocelí, aby byla zajištěna vysoká úroveň pevnostních vlastností?
3. Jak se projevují intermetalické fáze u ocelí MARAGING?

4. Za jakých podmínek dochází k precipitaci intermetalických fází?
5. Jak se projevují u MARAGING ocelí Lavesovy fáze?
6. Kdy mohou vznikat Lavesovy fáze?
7. Jak se projevuje přísada Co?
8. Jak se projevuje uspořádaná struktura v intermetalických fázích?



Literatura k dalšímu studiu:

HE, Y., YANG, K., SHA, W., CLELAND, D.J.: *Met. Mater. Trans.*, 35A, 2004, s. 2747.

CORET, M., CALLOCH, S., COMBESCURE, A.: *Eur. J. Mech. A-solid*, 23, 2004, s. 823.

5. PRUŽINOVÉ OCELI



Členění kapitoly:

5. Pružinové oceli

5.1. Základní charakteristiky pružinových ocelí

5.1.1. Pružiny pro méně náročné aplikace

5.1.2. Pružiny pro náročnější aplikace

5.1.3. Pružiny pro nejnáročnější aplikace

5.2. Typy vyráběných ocelových pružinových materiálů a jejich aplikace

5.3. Pružiny ze slitiny mědi

5.3.1. Beryliové bronzy

5.3.2. Pružinové bronzy bez obsahu berylia

Literatura

Otázky a literatura pro další studium



Čas potřebný ke studiu: 120 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

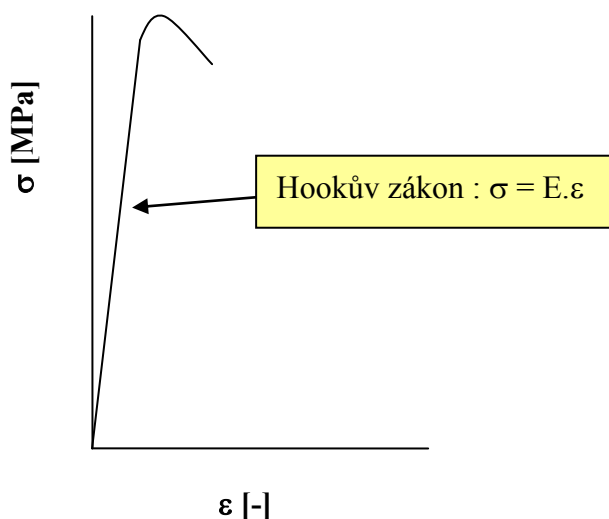
- budete schopni se orientovat v různých typech materiálů pro pružiny;
- získáte přehled o základních charakteristikách požadovaných pro pružinové ocelové materiály, ale i ze slitin mědi;
- získáte informace pro samostatnou práci pro návržení a zpracování vhodného typu pružinového materiálu;



Výklad

5.1. Základní charakteristiky pružinových ocelí

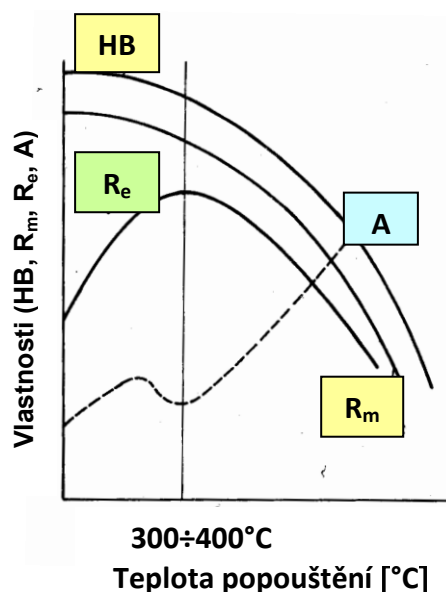
Pružiny jsou velmi silně namáhány jak staticky, tak i dynamicky a ve většině případů střídavě, resp. nepravidelně. Pružina musí při správné funkci zaujmout po odlehčení původní tvar. Z tohoto také vyplývají nejdůležitější charakteristiky pružinových materiálů, a to je vysoká mez pružnosti (modul pružnosti) a vysoká odolnost proti vzniku únavových trhlin. Vysoká úroveň pružnosti, resp. Youngův modul pružnosti je spojen také s nízkou hodnotou deformace, jak plyne z Hookova zákona a jak je také ukázáno na **obr. 5.1**. Vysoké meze únavy je dosahováno při střídavém zatěžování při současně vysoké úrovni meze kluzu i pevnosti.



Obr. 5.1. Schéma závislosti napětí – deformace s typickou vysokou mezí kluzu při nižší deformaci

Pružiny by měly být vyrobeny z materiálů o vysoké čistotě, aby nevznikaly na jejich površích inkluze a precipitáty, resp. částice, které by mohly při provozním nasazení pružin být zdrojem iniciace porušení. Při práci pružiny vznikají uvnitř materiálu dislokační pásy (intruze). V případě, když se tyto pásy dostanou k povrchu a tento nakonec protnou, hovoříme o extruzích. Extruze vyvolávají deformaci na povrchu pružiny, která tak může fungovat jako vrub a vést k její nižší životnosti.

Pro zajištění požadovaných finálních vlastností pružinových materiálů je nutná, vedle konstituce matrice, vhodná volba tepelného zpracování. Se zvyšující se popouštěcí teplotou dochází ke snížení pevnostních vlastností a zároveň ke zvýšení meze kluzu. Při teplotě okolo 300 až 400°C se výrazně snižuje úroveň vnitřních pnutí a dosahuje se vysokého poměru R_m/R_e (okolo 0,80 až 0,85). Další zvýšení teploty ale vede již ke snížení meze kluzu, jak je to znázorněno na **obr. 5.2** [1].



Obr. 5.2. Schematické znázornění změny mechanických vlastností pružinových ocelí v závislosti na teplotě popouštění

V případě uhlíkových pružinových ocelí je obvykle volena nižší teplota optimálního teplotního intervalu 400 až 500°C a u ocelí legovaných pak teplota okolo 450°C. Pružinové oceli u nichž byly mechanicko-metalurgické charakteristiky zvýšeny tepelně mechanickým zpracováním, lze bezpečně popouštět na teplotu 250 až 270°C, což souvisí s modifikací závislosti meze kluzu na teplotě popouštění po tomto způsobu tepelného zpracování ve srovnání s podobnou závislostí prezentovanou na **obr. 5.2** [1].

Do materiálů pružin se přidávají legující elementy, které mají příznivě ovlivnit některé mechanické i fyzikální vlastnosti. Pružinové oceli jsou nejčastěji legovány (pro zvýšení meze pružnosti), křemíkem, manganem a chromem.

Křemík je silně feritotvorným prvkem a do obsahu 0,5 % není považován za legující element, ale pouze za silný dezoxidační prvek. Jeho přísada zvyšuje pevnostní úroveň feritu a

je schopna také eliminovat tvorbu karbidů. Z tohoto důvodu má i příznivý vliv na omezení vývinu nízkoteplotní popouštěcí křehkosti. V kombinaci s manganem zajišťuje dosažení vysokých hodnot pevnostních vlastností, a proto je také součástí všech druhů pružinových ocelí v obsahu okolo 1 až 2 %.

Mangan je silně austenitotvorný prvek, zvyšuje pevnost i tvrdost při nízkém snížení tažnosti. Má výborné dezoxidační účinky vlivem své vysoké afinity ke kyslíku. Silná vazba existuje také mezi manganem a sírou (silnější než pro železo), takže přednostně v matici oceli vznikají (již v průběhu výroby tavby) siričky MnS. Tyto jsou dobře tvařitelné za tepla. U běžných konstrukčních materiálů se používá přísada manganu až do 2 %, která zvyšuje významně pevnostní úroveň matrice bez výraznějšího zhoršení plastických vlastností. Důležitá je také schopnost manganu zvyšovat prokalitelnost, ale bohužel, také náchylnost k popouštěcí křehkosti. Je rovněž silným segregáčním prvkem [2, 3].

Chrom patří mezi feritotvorné prvky. Zvyšuje pevnost matrice, silně korozivzdornost, ořezivzdornost a prokalitelnost. Zvýšení prokalitelnosti je ale závislé na rozpustnosti jeho karbidů při austenitizaci, neboť zvýšená prokalitelnost je spojena pouze s chromem rozpuštěným v austenitu. Naopak, nerozpuštěné karbidy účinkují jako nukleační zárodky, které prokalitelnost oceli snižují. Karbidy chromu se rozpouštějí až při vyšších teplotách. Chrom zvyšuje teplotu A1, takže chromové oceli jsou odolné proti popouštění. Při pomalém ochlazení z vyšších teplot popouštění se může vyskytnout vysokoteplotní popouštěcí křehkost. Po popouštění na teplotě pod úrovní popouštěcí křehkosti je nutno materiál ochlázovat ve vodě [2].

5.1.1. Pružiny pro méně náročné aplikace:

Pro méně náročné aplikace jsou používány uhlíkové oceli tř. 12. Podle chemického složení je lze rozdělit následovně:

- a) Uhlíkové oceli s 0,5/0,6%C, event. manganové oceli (okolo 1 %Mn) a s 0,6/0,85 %C
- b) Křemíkové oceli (více než 1,5%Si) a 0,5/0,6%C. V dané souvislosti je nutno dát pozor na možnost oduhličení při tepelném zpracování a zhrubnutí zrna matrice.

Méně namáhané pružiny z uhlíkové oceli se tepelně nezpracovávají, jsou dodávány v přírodním stavu. U malých průměrů pružinového materiálu (zpravidla dráty) lze zvýšit pevnost tažením za studena. Pro tuto technologii zpracování jsou velmi vhodné výchozí matrice patentovaných materiálů. Větší a více namáhané pružiny z uhlíkových ocelí jsou kaleny a následně popouštěny [2].

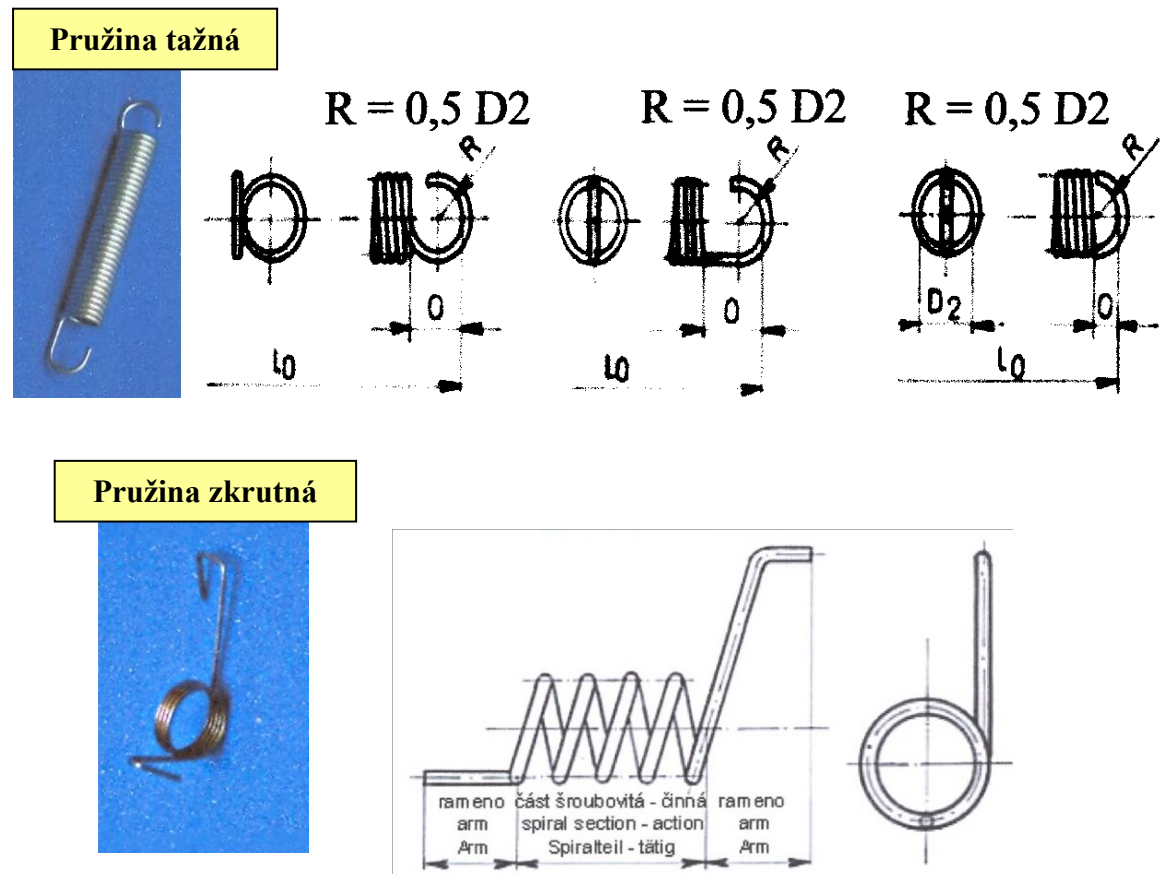
5.1.2. Pružiny pro náročnější aplikace:

Pro náročnější aplikace se volí oceli vyšších tříd, než bylo uvedeno výše (třídy 13 až 15). Jde o **manganové** oceli nebo **křemíkové** (1,4-1,9 %Si), **mangan-chromové** (okolo 1 %Mn a 0,5 %Cr) anebo **chrom-křemíkové** (až 0,7 %Cr a 1,6 %Si), resp. **chrom-vanadové** (0,55 %C, 0,8-1,1 %Cr a 0,15-0,25 % V). Pružiny z těchto materiálů se vždy kalí a následně popouštějí. Kalení se realizuje ohřevem do teplotní oblasti okolo 800°C (podle chemické konstituce) a pomalejším ochlazením (např. do oleje) s následným popuštěním okolo 300-600°C, opět podle chemického složení, tedy podle prokalitelnosti daného typu oceli a zvoleného předešlého tepelného zpracování [1, 2].

Většina daných ocelí obsahuje křemík, který zvyšuje obecně pevnostní úroveň a především mez kluzu, ale jsou také velmi citlivé na oduhličení. Manganové materiály jsou dobře prokalitelné. Typickou vlastností chrom-křemíkové oceli je odolnost proti popouštění, což jí umožňuje aplikaci až při 300°C. Nejvíce namáhané pružiny bývají chrom-vanadové [2].

5.1.3. Pružiny pro nejnáročnější aplikace:

Tyto jsou určeny pro vysoký stupeň namáhání – i pro aplikaci za vyšších teplot. Daný typ pružin je vyráběn z materiálu tř. 19, včetně rychlořezných. Vysoké úrovně meze pružnosti je dosaženo např. legováním Ni, Mo, Cr, Co, Ti, Nb v různé kombinaci (např. 18 %Ni, 9 %Co, 5 %Mo, 0,6 %Ti nebo s 11 %Ni, 12 %Cr, 0,4 %Ti a 0,1 %Nb [1]).

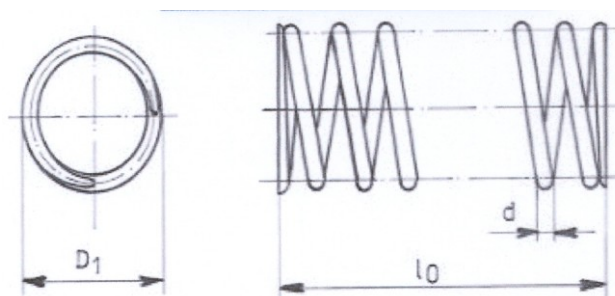


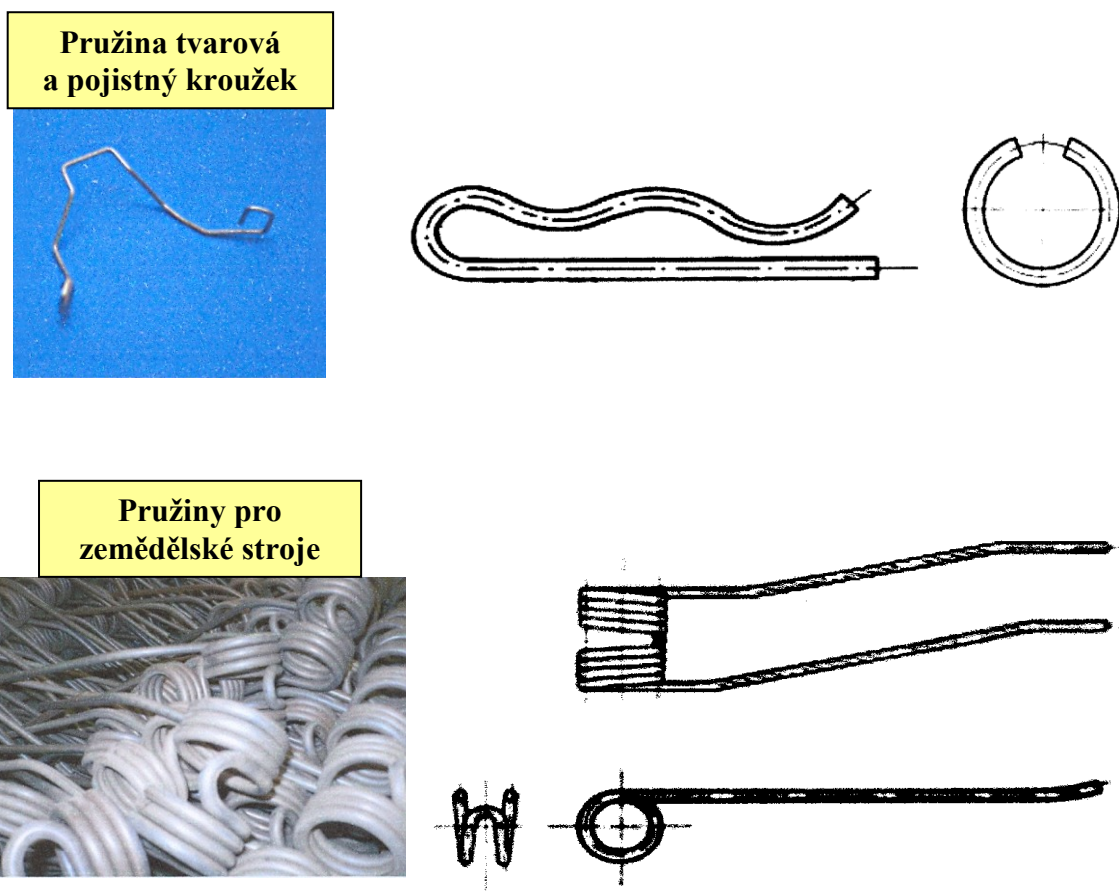
Obr. 5.3. Typy pružin

5.2. Typy vyráběných ocelových pružinových materiálů a jejich aplikace:

Jedná se např. o pružiny tažné, tlačené, zkrutné, resp. dvojzkrutné, dále pružiny pro zemědělské stroje, pro zbrojní výrobu anebo speciální pružiny, tvarové pružiny nebo pojistné kroužky, dále je možno zmínit výrobu stabilizátorů využívaných u dopravních prostředků, včetně letadel, obráběcích a tvářecích strojů. Uplatnění nacházejí také v případě elektrotechnických přístrojů a hydraulických agregátů. Jinou aplikací pružinových ocelí jsou pružné svěrky, které jsou součástí kolejových svršků [4]. Příklady některých vybraných typů pružinového materiálu jsou uvedeny na obr. 5.3 a 5.4 [5].

Pružina tlačená





Obr. 5.4. Jiné typy pružiny

5.3. Pružiny ze slitin mědi:

5.3.1. Beryliové bronzy:

Ze skupiny pružinových slitin na bázi mědi jsou technicky nejvýznamnější **berylíové bronzy** používané již během 2. světové války v leteckém průmyslu. V současnosti se z nich vyrábějí různé pružinové prvky pro letecké armatury, nacházejí uplatnění v elektrotechnice, vyrábějí se z nich různé kontakty, např. pro kosmickou techniku, pro výrobu některých paměťových prvků, membrány Bourdonova pera (trubky), pružiny generátorových komutátorů, kontaktní pružiny pro relé, pružiny přerušovačů a různé pružiny pro kontrolní a měřicí přístroje v letecké technice.

Hodnoty pevnostních vlastností, resp. meze pružnosti a maximální pružné deformace jsou značně vysoké, a to především díky hodnotě Youngova modulu E (11 000 až 13 000 MPa), který je nižší než u oceli. To je důvod, proč je v pružinových prvcích z beryliových bronzů za stejných podmínek zatěžování nižší úroveň pružné hystereze, dopružování a také všechny ostatní nežádoucí vlastnosti pružin. Pružiny z beryliových bronzů lze rozdělit do dvou skupin [6]:

- 1) Pružiny s **vysokou pevností** s poměrně **dobrou elektrickou vodivostí** s obsahem **1,6 - 2,5 % Be**
- 2) Pružiny s **vysokou elektrickou vodivostí** o obsahu **0,4 – 0,7 % Be**.

Mezi beryliové bronzky lze zařadit materiály s vysokou pevnostní úrovní typu jako např. **CuBe_{1,7}NiTi**, **CuBe_{1,9}NiTi**, **CuBe₂** nebo **CuBe_{2,5}**. Např. slitina CuBe_{2,5} dosahuje po deformaci a stárnutí až 950 MPa pro mez kluzu a pevnost leží v rozmezí 1200-1600 MPa. Berylium je velmi drahé, proto je snahou snižovat jeho podíl a dolegovat matici jinými elementy (např. Ni, Ti). Snižování jeho podílu také vede ke zrovnoměnění struktury, tím se také zlepšují mechanické vlastnosti a zejména únavová pevnost [7].

5.3.2. Pružinové slitiny bez obsahu berylia:

Mezi tyto je možno zařadit slitiny např. na bázi **Cu-Ni-Al** a **Cu-Zn**, které jsou legované Cr, Mn, Si, V a Mg. Tyto se zpracovávají termomechanicky (TMZ), následuje rozpouštěcí žíhání, tváření za studena a stárnutí. Výsledkem je příznivá kombinace finálních vlastností, z nichž nejvýznamnější je tepelná stálost (i při teplotách o něco vyšší než 250°C) a odolnost proti korozi [6].

Slitina **Cu-Ni-Al** s přísadami **Cr** a **Mn** se nazývá kamelon. Její zpracování zahrnuje buď variantu s rozpouštěcím žíháním v rozmezí 970-980°C a následným stárnutím při zhruba 530°C anebo variantu s rozpouštěcím žíháním, tvářením za studena a procesem stárnutí (TMZ). Při stárnutí po rozpouštěcím žíhání precipitují částice fáze NiAl, čímž pevnostní úroveň dosahuje 800 MPa a mez kluzu cca 480 MPa. Po redukci až 80 % tvářením za studena mez kluzu i pevnost jsou navzájem prakticky srovnatelné (1000 MPa a 1050 MPa) a neliší se ani od pevnostních vlastností beryliových bronzů. Daný materiál je schopen pracovat

dlouhodobě i za teploty do 170°C a má lepší technologické vlastnosti, snadněji se tváří, nepraská při ohřevu a dobře se svařuje. Je vhodná především pro výrobu pružinových relé a vodičů [6].

Dalším typem slitiny je materiál na bázi **Cu-Zn-Al-Co** (73,5 % Cu, 23 % Zn, 3,4 % Al a 0,4 % Co). Ve druhé jmenované při normální teplotě je struktura tvořena jednofázovým tuhým roztokem α s disperzními precipitáty intermetalické fáze obsahující Co. Tyto částice materiál zpevňují, zjemňují zrna a přispívají k vyšší odolnosti proti koroznímu praskání. Slitina se zpevňuje tvářením za studena (po redukci 80 % R_m dosahuje 850 MPa) a umělým stárnutím při 250°C/1h. Docílí se tak zvýšení meze kluzu z cca 300 MPa na 750 MPa.

Slitina na bázi Cu-Ni-Sn (celkovým obsahem Ni a Sn 9 %) se zpracovává rozpouštěcím žiháním na 1030°C a stárnutím při 450-470°C. Slitina při nízkých teplotách nekřehne, je tepelně stálá do 250°C, díky přísadě Sn vykazuje odolnost proti mořské vodě a nemá sklon ke koroznímu praskání [6, 8].

Literatura

- [1] RYŠ, P., CENEK, M., MAZANEC, K., HRBEK, A.: *Nauka o materiálu I. Železo a jeho slitiny - 4.* 2. Vyd., ACADEMIA, Praha, 1975.
- [2] MACHEK, V., SODOMKA, J.: *Speciální kovové materiály*. Praha, ČVUT, 2008, s. 118.
- [3] OHRING, M.: *Engineering Materials Science*. San Diego, Academic press, 1995, s. 799.
- [4] Třinecké železářny – Moravia steel. Katalogy výrobků ke stažení. *Válcovaný drát*. Poslední aktualizace 19.4.2010.
[http://www.trz.cz/TRZ/Prilohy.nsf/\(viewPublic\)/KATALOG/SFILE/Drat2007.pdf](http://www.trz.cz/TRZ/Prilohy.nsf/(viewPublic)/KATALOG/SFILE/Drat2007.pdf)
- [5] JECH, J. *Tepelné zpracování oceli*. SNTL, Praha 1977, 400 s.
- [6] <http://www.zdb.cz/perovna/perovna/index.phd?id=64>
- [7] PASTUCHOVOVÁ, Ž.P., RACHŠTADT, A.G.: *Pružinové slitiny mědi*. SNTL, Praha, 1986, 277 s.
- [8] GOHN, G.R. HERBERT, G.I., KUHN, I.B.: *The mechanical properties of cooperberyllium alloy strip*. ASTM special tech. publ. No 367, Philadelphia, 1964, 90 s.



Otázky:


37. Do jakých skupin lze rozdělit pružinové materiály?
38. Jaká chemická složení se používají pro různé typy pružin?
39. Jaké základní charakteristiky jsou typické pro pružinové oceli?
40. Jaké vlastnosti musí mít pružinové materiály?
41. Jaké typy ocelových pružin znáte?
42. Jaké typy materiálů na bázi mědi znáte?
43. Jaké požadavky je nutno splnit pro dobrou funkci pružin?
44. Co jsou to intruze a extruze? Jaký dopad na vlastnosti pružin mohou mít extruze?
45. Jaká tepelná zpracování se volí při výrobě pružinových materiálů (ocelových a na bázi Cu)?




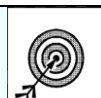
Literatura k dalšímu studiu:

FREMUNT, P., PODRÁBSKÝ, T.: *Konstrukční oceli*. Akadem. Naklad. CERM, s.r.o., Brno 1996, 261 s.

6. KOROZIVZDORNÉ OCELI

	<p>Členění kapitoly:</p> <p>6. Korozivzdorné oceli</p> <p>6.1. Základní vlastnosti chromu</p> <p>6.2. Rozdělení korozivzdorných ocelí</p> <p>6.3. Feritické nerezavějící oceli</p> <p>6.4. Austenitické nerezavějící oceli</p> <p> 6.4.1. Zpracování a aplikace austenitických nerezavějících ocelí</p> <p>6.5. Duplexní (austenitické-feritické) nerezavějící oceli</p> <p> 6.5.1. Detekované strukturní změny u duplexních ocelí</p> <p> 6.5.2. Vlastnosti duplexních nerezavějících ocelí a jejich technické využití</p> <p>6.6. Martensitické nerezavějící oceli</p> <p> 6.6.1. Vývoj křehkosti u martenzitických korozivzdorných ocelí</p> <p>6.7. Disperzně zpevněné nerezavějící oceli</p> <p> 6.7.1. Zpracování disperzně zpevněných nerezavějících ocelí a jejich aplikace</p>
	<p>Literatura</p> <p>Otázky a literatura k dalšímu studiu</p>

	<p>Čas potřebný ke studiu: 480 minut</p>
---	--

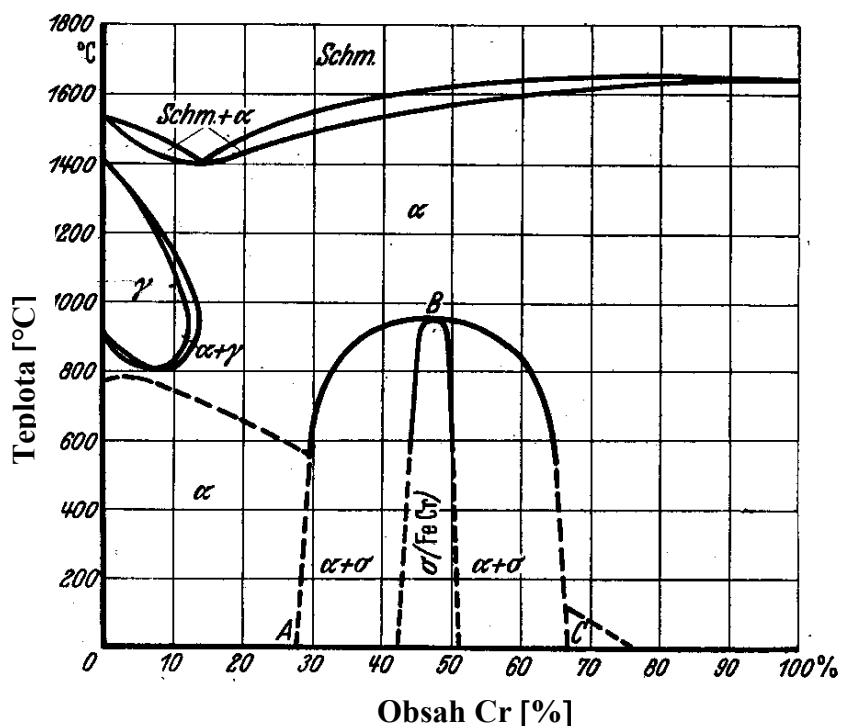
	<p>Cíl: Po prostudování této kapitoly</p> <ul style="list-style-type: none"> • získáte přehled o základních typech korozivzdorných ocelí; • pochopíte rozdíly mezi jednotlivými jmenovanými typy; • osvojíte se principy výroby • budete seznámeni se základními vlastnostmi daných materiálů, včetně jejich aplikací a budete schopni řadu negativních jevů řízeně ovládat;
---	---



Výklad

6.1. Základní vlastnosti chromu

Chrom je feritotvorný prvek, stabilizuje austenitickou matici přes volnou entalpii, silně zvyšuje prokalitelnost ocelí. Průměr atomu chromu se blíží velikostně atomu železa, a proto chrom nezpevňuje ocelovou matici přes tuhý roztok a také neovlivňuje příliš mechanické vlastnosti v žíhaném stavu. Zpevňuje ale matici více než např. nikl. Jakožto feritotvorný prvek zpevňuje feritickou matici. Podporuje odolnost (zpomalení) ocelové matrice proti popouštění do teploty 150 až 550°C, čímž vytváří předpoklad pro výrobu ocelí se zvýšenými pevnostními charakteristikami.

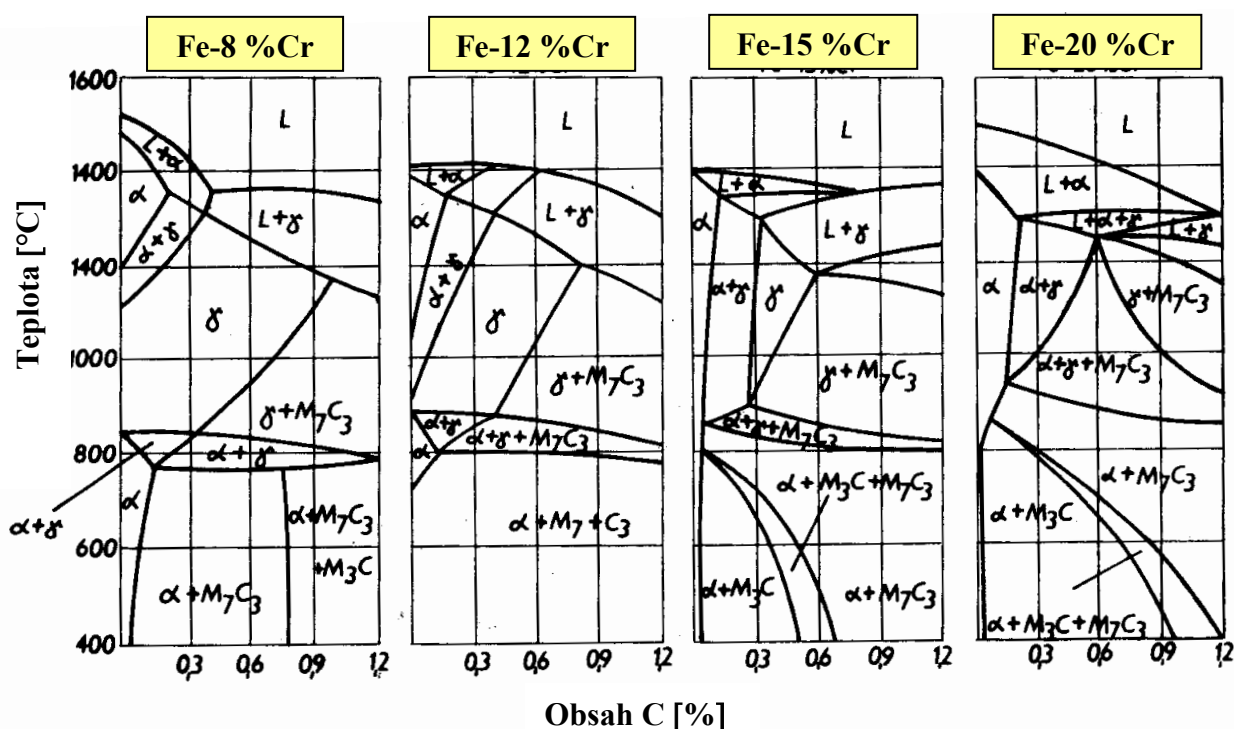


Obr. 6.1. Binární diagram Fe-Cr

Chrom tedy zpomaluje pokles tvrdosti při popouštění a posouvá S - křivku doprava. V důsledku jeho silné vazby na uhlík vytváří s ním různé karbidické fáze, které jsou detailně popsány v kap. 7. Vedle Cr jsou silně karbidotvorné další prvky jako wolfram, molybden, vanad, titan a zirkon, zatímco na rozdíl od Cr např. nikl a křemík silně zvyšují aktivitu uhlíku. Korozní odolnost korozivzdorných ocelí je dána vznikem povrchového ochranného

oxidického filmu (pasivační vrstvy) Cr_2O_3 . Vlivem velmi dobré vazby na kyslík (vzniká Cr_2O_3) podporuje chrom také zvýšenou odolnost ocelí proti opalu a korozi. Do teploty cca 600 až 650°C lze antikoroznost Cr_2O_3 zaručit, což je spojeno s nízkou koncentrací vakancí.

V binárním diagramu Fe-Cr (viz **obr. 6.1** [1]) je austenitická oblast zcela uzavřená. Její dolní hranice dosahuje zhruba 820°C a vpravo atakuje maximální hranici **12 %** úroveň chromu. Při obsahu téměř 25 % chromu v oceli je podporována tvorba křehké intermetalické fáze σ . Tato fáze vzniká obecně vždy, když je na 3d-sféře více než 2,5 vakancí. Vrcholu dosahuje okolo 880°C při necelých 50 % chromu, jak je vidět z **obr. 6.1**.



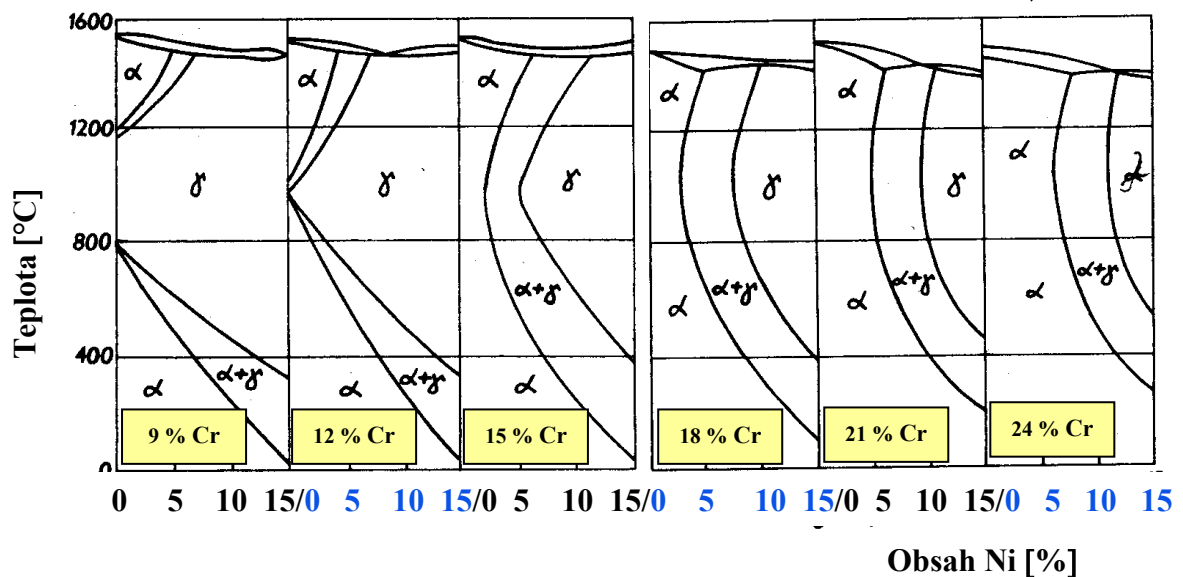
Obr. 6.2. Ternární diagram Fe-Cr-C pro obsahy 8, 12, 15 a 20 %Cr

6.2. Rozdělení korozivzdorných ocelí

Oceli, které obsahují více než 5 %Cr, jsou nejjednodušším typem materiálů, se zvýšenou odolností proti korozi a o vyšší pevnosti při vyšších teplotách ve srovnání např. s nízkolegovanými ocelmi. Kombinací Cr, Fe a dalších legujících prvků vzniknou oceli označené jako nerezavějící, resp. korozivzdorné. Celá řada ocelí z této oblasti má i uplatnění jako žáruvzdorné, resp. žáropevné oceli (creepové), které jsou podrobně rozebírány v kap.7.

Klíčovým legujícím prvkem je chrom, jehož hlavní charakteristiky byly popsány v kap. 6.1. Přísady dalších elementů jako je nikl, křemík, molybden, vanad, titan atd. zesilují pozitivní účinky chromu. Přísada uhlíku v ternárním diagramu Fe-Cr-C významně modifikuje výše uvedený diagram na **obr. 6.1**, jak lze vidět z **obr. 6.2**, kde jsou uvažovány odstupňované obsahy Cr od 8 do 20 % [2].

Rovnovázný diagram Fe-Ni má z hlediska korozivzdorných ocelí zanedbatelný význam, avšak ternární diagram Fe-Cr-Ni tvoří základ různých typů korozivzdorných, resp. žáruvzdorných ocelí, protože přísada chromu silně ovlivňuje (zužuje) oblast existence austenitu γ , jak je možno vidět z **obr. 6.3**. Nejvýznamnější je ale soustava Fe-Cr-Ni-C.



Obr. 6.3. Ternární diagramy Fe-Cr-C s různými obsahy chromu

Korozivzdorné oceli se dají rozdělit podle obsahu chromu, a to na oceli s chromem okolo 5 % a na oceli s obsahem nad 10-12 % Cr [2]. Další dělení je možné podle struktury daného typu oceli na 5 skupin:

- 1) **Feritické nerezavějící oceli**
- 2) **Austenitické nerezavějící oceli**
- 3) **Austeniticko-feritické (nebo také duplexní) nerezavějící oceli**

- 4) **Martenzitické nerezavějící oceli**
- 5) **Disperzně zpevněné nerezavějící oceli**

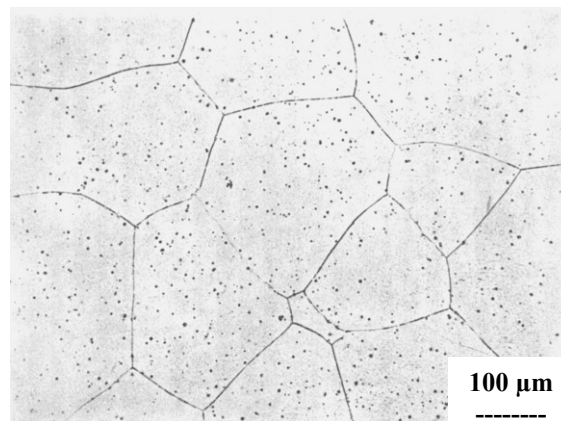
V rámci standardních typů výše uvedených ocelí nejvyšší odolnost proti korozi vykazují austenitické oceli legované na bázi Cr-Ni, které mají také nejpriznivější houževnatost, ale nižší pevnostní úroveň, zatímco pro martenzitické korozivzdorné oceli je typická nejnižší korozní odolnost, vysoká pevnost a nízké parametry houževnatosti. Z ekonomického hlediska jsou martenzitické korozivzdorné oceli nejpriznivější, nejdraží jsou pak disperzně zpevněné antikorozi oceli.

Oceli s nižším obsahem chromu (okolo 4,5-6 %) jsou používány v případě mírně zvýšených nároků na korozní odolnost a žárupevnost. Ve srovnání s konvenčními nízkolegovanými oceli vykazují zhruba 4 násobně vyšší antikorozi odolnost v prostředí sulfanu a jsou cca 3 krát odolnější i proti oxidaci do 550°C. Daný typ ocelí s nižším obsahem chromu (4,5-6 %) je na vzduchu kalitelný, má-li více než 0,12 % C. Tím je možno u těchto ocelí dosáhnout vyšších pevnostních vlastností. Bohužel, vyšší obsah uhlíku zhoršuje charakteristiky svařitelnosti. Po ohřevu na vyšší teplotu a následném rychlém ochlazení může matrice v oblasti svaru, resp. tepelně ovlivněné zóny (TOZ) transformovat i martenziticky. Vykazují ale dobrou tvařitelnost (i za studena), což je dáno rovnoměrnou disperzí globulitických karbidů. Přísady dalších elementů jako Mo, Si, Ti vedou k dalšímu zvýšení technických parametrů. Přísada 1-1,5 % Si zvyšuje odolnost proti opalu, cca 0,5 % Mo podpoří zvýšené pevnostní vlastnosti za vyšších teplot a přísada okolo 0,5-0,75 % Ti omezuje prokalitelnost daného typu ocelí při ochlazení na vzduchu, takže tyto mohou být aplikovány ve stavu po dovalcování, bez následného tepelného zpracování. Díky významně silné vazbě titanu na N a C není chrom vázaný v karbidech (nitridech) a může se uplatnit jeho silný antikorozi vliv. Optimální přísada Ti odpovídá 5 násobku až 8 násobku obsahu uhlíku v matrici [2]. Obdobně jako Ti může působit Nb, který se na tzv. stabilizaci přidává v 10 násobku obsahu uhlíku.

6.3. Feritické nerezavějící oceli

Obsahují 11,5 až 30 % Cr. Díky této konstituci nezasahují do oblasti austenitu a pokrývají pouze oblast čistého feritu, jak plyne z **obr. 6.1**. Vzhled mikrostruktury antikorozní feritické oceli s vyšším nebo nižším obsahem precipitátů karbidů chromu rozptýlených ve feritické matici je uveden na **obr. 6.4**. Pro zajištění monofázové korozivzdorné feritické struktury musí platit následující vztah:

$$[\% \text{Cr} - 17(\% \text{C})] > 12,5 \% \quad (6.1)$$



Obr. 6.4. Vzhled mikrostruktury feritické antikorozní oceli

Feritické nerezavějící oceli se zpracovávají obvykle žiháním na teplotě 760-830°C. Uplatňuje se u nich např. žihání na odstranění pnutí po svařování anebo po deformaci za studena. Při delších výdržích nad teplotou 1000°C dochází u nich k hrubnutí feritického zrna a ke zkřehnutí matrice.

Daný typ oceli vykazuje následující pozitiva [2]:

1. **Velmi dobrou korozivzdornost, vysokou žáruvzdornost (závisí na obsahu chromu) i do teploty 950 až 1100°C.**
2. **Příznivá cena.**
3. **Dobrá odolnost proti korozi pod napětím v prostředí chloridových iontů, proti bodové a štěrbinové korozi.**

Negativa spojená s daným typem ocelí:

Nižší úroveň vrubové houževnatosti při normální teplotě. Jsou náchylně k přehřátí a ke vzniku hrubých feritických zrn (hranice zrn nic nedrží). V procesu svařování je nutno použít předehřev před svařením a dohřev po svaření, aby se zabránilo vzniku pnutí a s ním spojenému vzniku trhlin ve svaru, resp. TOZ.

Nepříjemným jevem je pozorovaná **citlivost k interkrystalické korozi** (koroze po hranicích zrn). Ke zcitlivění dochází vlivem vysoké difúzní rychlosti Cr, C a N ve feritu v oblasti hranic zrn (rychlejší než v austenitu), což vede ke vzniku vysokochromových karbidů a v jejich blízkosti k ochuzení matrice na chrom. Je-li obsah chromu v ochuzené oblasti pod hladinou 12%, je tato oblast náchylná ke zcitlivění - dochází zde k přednostní korozi. Přísada okolo 1 % Mo působí příznivě na daný typ ocelí z hlediska náchylnosti ke zcitlivění po ochlazování na vzduchu, ale ne při pomalém ochlazení v peci. Molybden totiž snižuje difúzní rychlost dusíku a zpomaluje nukleaci nitridů. Při pomalém ochlazování vznikají nitridy v intervalu okolo 450 až 550°C. při těchto teplotách pomalé difúzní rychlosti chromu nelze již vyrovnat jeho ochuzení v oblasti precipitátů.

Dalším možným negativem je **vznik intermetalické fáze σ** (viz **obr. 6.1**) a zkřehnutí po žihání při teplotě 475°C, tzv. **křehkost 475**. Tato je spojena se vznikem tvrdé fáze Cr_2N s jehlicovitou morfologií, která podporuje zpevnění matrice na úkor houževnatosti. Proto je vhodné, aby obsah N v oceli byl nižší. Eliminace negativního vlivu Cr_2N lze dosáhnout přísadou Ti, který má silnou vazbu na N i C a snižuje tedy aktivitu obou prvků.

U některých typů feritických nerezavějících ocelí s nižší hladinou chromu (na spodní úrovni doporučeného obsahu) a s horní úrovní uhlíku nebo za přítomnosti některého dalšího prvku, který podporuje stabilitu austenitu (např. Ni, Mn) může vzniknout při ohřevu dané matrice nad 900°C částečně austenit a po ochlazení tato austenitická matrice **transformuje na martensit**, který není dále ošetřen. Toto pak může vést k rozvoji anizotropie mechanických vlastností oceli. Výsledkem je zvýšená pevnost a pokles houževnatosti.

6.4. Austenitické nerezavějící oceli

Jedná se o oceli, které mohou být různého typu, podle chemické konstituce [3]:

Chrómniklové – s 12 až 25 % Cr, 8 až 38 % Ni, 0,01 až 0,15 % C, příp. legované N nebo Mo, Cu, Si, event. stabilizované Ti a Nb s cílem zvýšit mechanické vlastnosti a korozní odolnost.

Chrómmanganniklové – s 12 až 22 % Cr, 5 až 12 % Mn, 3 až 8 % Ni, 0,02 až 0,15 % C, legované N, Mo nebo Cu, případně stabilizované Ti a Nb. Oceli vykazují vyšší mechanické parametry i korozní odolnost za specifických podmínek.

Chrómmanganové – s 10 až 18 % Cr, 14 až 25 % Mn, 0,02 až 0,08 % C, bývají legované N, Mo, Cu a event. legované Ti a Nb

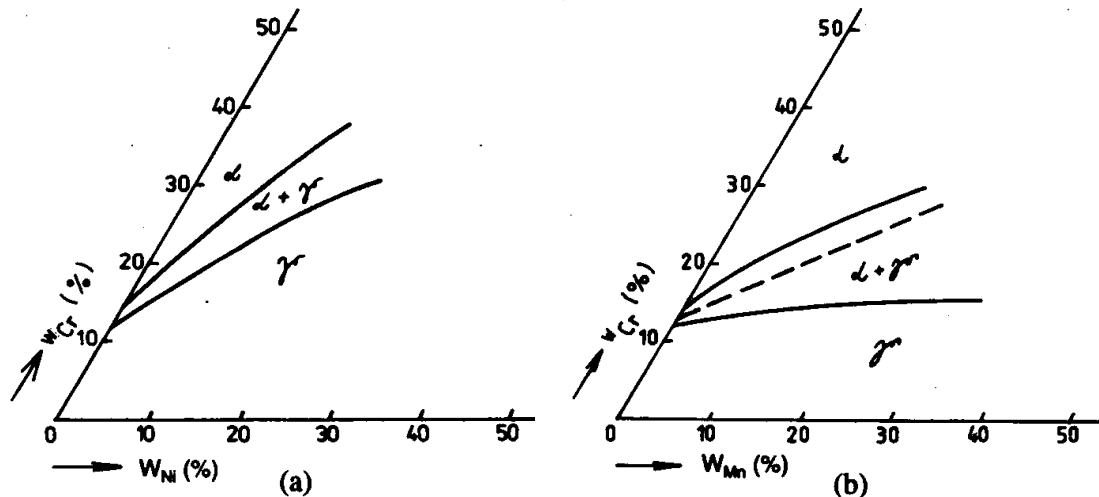
Slitinové prvky v austenitických ocelích je nutno rozlišovat podle jejich vlivu na strukturu (austenitotvorné a feritotvorné) a podle toho, jaké mechanické, korozní a jiné vlastnosti mají zaručit.

Chrom je sice feritotvorným prvkem, ale přes volnou entalpii stabilizuje austenitickou matici a zajišťuje antikorozi odolnost v oxidačních prostředích.

Nikl je austenitotvorným prvkem a stabilizuje austenitickou matici i za nízkých teplot a také při plastické deformaci. Zvyšuje korozní odolnost v redukčních kyselinách.

Mangan je austenitotvorný prvek a cca nad 3 % účinně přispívá k potlačení praskavosti svarů. Role Mn ve vyšších obsazích se liší od úlohy niklu, protože za vysokých teplot již nerozšiřuje oblast austenitu, jak plyne z **obr. 6.5**. Hranice, která odděluje oblasti austenitu a směsné oblasti austenitu s feritem při 1000°C a 13 až 15 % Cr není závislá na obsahu Mn. Naopak vyšší obsah Ni umožňuje zvýšit i obsah Cr, a tak docílit plně austenitické matrice (viz **obr. 6.5**). Není tedy možné získat čistě austenitickou chrommanganovou ocel s obsahem Cr vyšším než 15 %. Přísada Mn stabilizuje ale po ochlazení strukturu existující za tepla, a tak např. ocel se 13 % Cr a 0,01 % C, která se

stává po ochlazení z 1000°C při běžném obsahu Mn martenzitickou, v případě 15 % Mn je zcela austenitická. Za přítomnosti 3 až 7 % Ni a 0,15 až 0,25 % N umožňuje Mn o obsahu 5,5 až 10 % udržení austenitické struktury s obsahem Cr do 19 %. Přítomný Mn zvyšuje navíc rozpustnost N [3].



Obr. 6.5. Část terciálního diagramu a) Fe-Cr-Ni při teplotách s nejširší oblastí austenitu okolo 1000°C a b) Fe-Cr-Mn s obsahem 0,1 % C při teplotě 1000°C (čárkovane vyznačena oblast existence austenitu v systému Fe-Cr-Ni [3])

Uhlík zvyšuje pevnostní úroveň, stabilizuje austenit po deformaci za studena. Ovlivňuje ale náchylnost k mezikystalové korozi, a proto je, nejen pro vazbu na Cr, jeho vyšší obsah nežádoucí.

Dusík je rovněž austenitotvorný prvek, zpevňuje austenitickou matici bez nepříznivého vlivu na mezikystalovou korozi do obsahu 0,2 %, stabilizuje austenit i při tváření za studena a společně s Mo zvyšuje odolnost proti štěrbinové a bodové korozi.

Křemík je feritotvorným prvkem vyvolávajícím praskavost svarů. Snižuje odolnost ocelí ve vroucí kyselině dusičné (65 % HNO₃). Při obsahu okolo 3 až 4 % odstraňuje náchylnost k mezikystalové korozi, celkově posiluje antikorozi odolnost ve vroucí vysoce koncentrované HNO₃ (více než 80 %) a v prostředí dané kyseliny s přísadou oxidačních látek.

Molybden patří mezi feritotvorné prvky, vytváří Lavesovy fáze (intermetalické fáze), jeho přítomnost podporuje korozi odolnost ve všech prostředích kromě vroucích

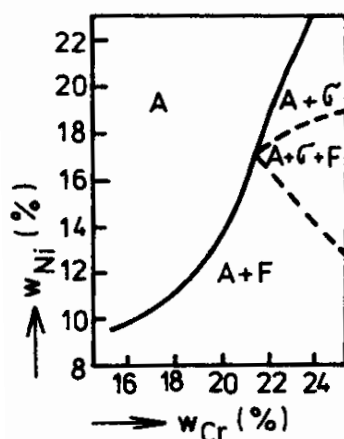
roztoků HNO_3 , přednostně pak proti bodové a štěrbínové korozi. Zvyšuje žárovevnost (nelze říct o žáruvzdornosti).

Měď se projevuje jako slabý austenitotvorný prvek, zvyšuje korozní odolnost v prostředí H_2SO_4 a při obsazích okolo 3 až 4 % zlepšuje obrobiteľnost.

Titan s niobem jsou silnými karbidotvornými prvky, potlačují náchylnost k mezikrystalové korozi a zvyšují žárovevnost. Niob vyvolává praskavost svarů.

Hliník je silným dezoxidačním činidlem, je feritotvorný a podporuje žáruvzdornost.

Síra, selen, fosfor, olovo jsou doprovodné prvky, které zvyšují obrobiteľnost, ale na úkor snížení korozivzdornosti.

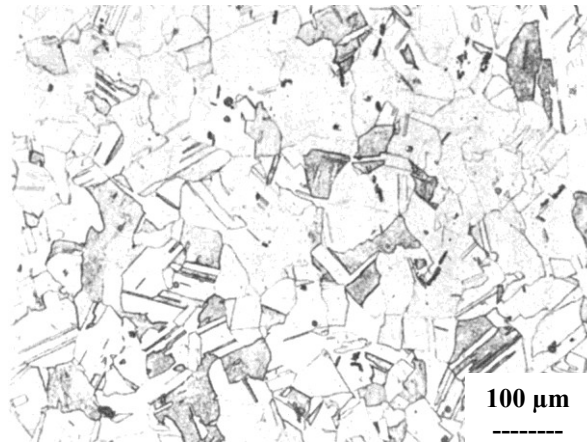


Obr. 6.6. Terciální diagram Fe-Cr-Ni se 2 % Mo se vzniklými fázemi po rozpouštěcím žhání 1100 - 1150°C/H₂O (A = austenit, F = ferit a σ = fáze sigma)

Bór se přidává v mezích okolo 20-40 ppm. Zlepšuje tvářitelnost a zvyšuje žárovevnost. Vyšší obsahy tyto vlastnosti zhoršují a podporují praskavost svarů.

Přísady jednotlivých prvků je nutno volit u austenitických korozivzdorných ocelí s ohledem na jejich vlastnosti, s přihlédnutím na požadované finální parametry, resp. aplikační nasazení. Na **obr. 6.6 [3]** jsou uvedeny vzniklé oblasti fází v terciálním systému Fe-Cr-Ni s přísadou 2 % Mo.

Austenitické oceli jsou paramagnetické. Příklad mikrostruktury daného typu austenitické oceli s typickými dvojčaty je uveden na **obr. 6.7**.



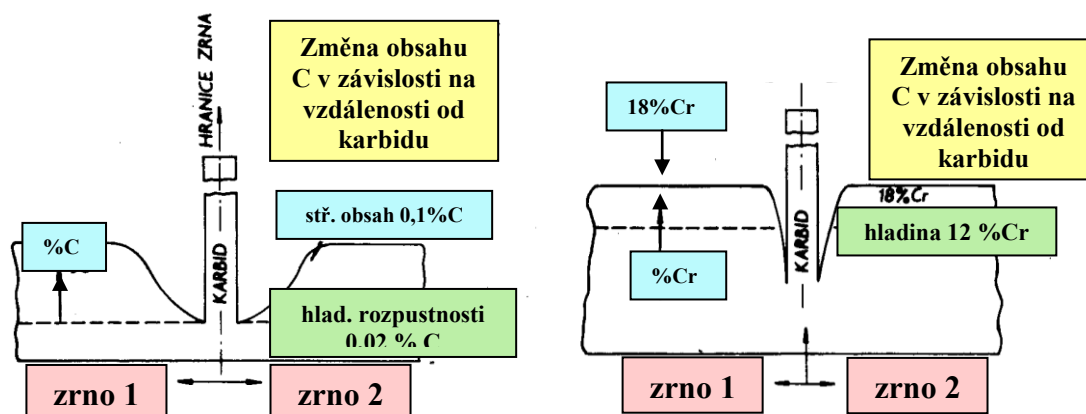
Obr. 6.7. Vzhled mikrostruktury austenitické nerezavějící oceli po rozpouštěcím žíhání [2].

Zpevnění daného typu ocelí je možné deformací za studena a také zpevněním tuhého roztoku. Zpevnění je možno realizovat pomocí intersticiálních prvků jako C, N a B, což je efektivnější než po přísadě substitučních prvků. Přísada dusíku působí na zvýšení meze kluzu za normální teploty cca dvojnásobně ve srovnání s přísadou C. Navíc má dusík zanedbatelný vliv na proces zcitlivění. **Daný typ oceli vykazuje následující pozitiva:**

- 1) **vykazují vynikající antikorozi odolnost, v řadě případů i velmi dobrou žárupevnost**
- 2) **vrubová houževnatost i za nízkých teplot dosahuje vysoké úrovně**
- 3) **vykazuje vysoký koeficient deformačního zpevnění z Ramber-Osgoodova vztahu (souvisí s vysokou úrovní vrubové houževnatosti)**

Negativa spojená s daným typem ocelí:

Vyšší cena, což je také dáno vysokým obsahem niklu. Jsou **náchylné ke zcitlivění**, které je spojováno s přednostní precipitací karbidů typu $M_{23}C_6$, např. $(FeCr)_3C_6$ na hranicích austenitických zrn. Vznikem těchto hrubých karbidů dochází v jejich těsné blízkosti k ochuzení austenitické matrice o chrom, který může i podkročit kritickou hodnotu zaručující antikorozi (tj. 12 % Cr) a v této ochuzené zóně pak začíná korozní napadení austenitické matrice. Schematicky je daný proces znázorněn na **obr. 6.6** [2].



Obr. 6.6. Schematické znázornění přerozdělení uhlíku a chromu v oblasti vyloučeného karbidu na hranici zrna

Náchylnost ke zcitlivění je také dána nižší rozpustností uhlíku v austenitických nerezavějících ocelích, které nejsou stabilizovány titanem nebo niobem. Náchylnost ke zcitlivění dále narůstá, jsou-li tyto oceli žihány v teplotním intervalu 480 až 850 °C. V procesu svařování u austenitických ocelí s velmi nízkým obsahem uhlíku nedochází při krátkých tepelných cyklech ke zcitlivění, ale při žihání na odstranění pnutí (delší časový interval) v oblasti teplot 500 až 850°C toto lze u nich částečně detekovat. Eliminace jevu zcitlivění je možná přísadou tzv. stabilizujících prvků, kterými jsou titan a niob. Oba vykazují silnou vazbu na uhlík, takže jsou schopny tento vázat na sebe a tím zamezit možnému vzniku karbidů chromu (popsáno v kap. 6.2.1.), v případě, že oba prvky jsou zde volně k dispozici. Bohužel, je-li k dispozici volný chrom a dusík, mohou tyto prvky vytvořit nitrid chromu Cr₂N. Při optimální stabilizaci austenitické matrice titanem nebo niobem je tento vyloučen v objemu austenitického zrna nebo tvoří ostrůvky podél hranic austenitického zrna a je méně nebezpečný než karbidy chromu vyloučené souvisle po hranicích zrn austenitu.

Stabilizované nerezavějící oceli jsou sice odolné proti interkrytalické korozi po žihání v oblasti zcitlivění, ale vykazují náchylnost k vývinu tzv. nožové korozi. Při svařování v oblasti svaru, resp. tepelně ovlivněné zóny (TOZ) dojde při vysokých teplotách ohřevu k rozpuštění karbidů, resp. karbonitridů titanu, které měly za úkol stabilizovat austenitickou matici. V procesu svařování tak vzniká volný titan, který má ještě významnější vazbu na kyslík než na dusík, a proto přednostně může pak vznikat kysličník titanu. Tímto se v matici (v oblasti svaru, resp. TOZ) volně pohybuje uhlík, který okamžitě vytváří s chromem karbidy chromu právě v úzké oblasti svaru, resp. TOZ. Matrice této úzké oblasti svaru, resp. TOZ je

tak lokálně ochuzena o chrom (vázan v karbidech), může dojít až k lokálnímu snížení koncentrace Cr pod bezpečnou hladinu antikorozi odolnosti a v těchto lokalizovaných místech pak i k lokálnímu koroznímu napadení. Proto je také pro svařované materiály žádoucí přísada uhlíku na úrovni pod 0,03 %.

V případě, že se sníží obsah uhlíku v matici, poklesne úroveň meze kluzu, také stabilita austenitické matrice a může dojít, hlavně po deformaci (prováděná s cílem zvýšit zpevnění austenitické matrice) k **transformaci austenitu na martensit nebo ferit** (v závislosti na rychlosti ochlazování). Průvodním jevem je vždy pokles houževnatosti. Toto negativum lze kompenzovat přísadou, která je schopna austenitickou matici stabilizovat a tou může být dusík. Dusík je schopen nahradit v austenitických ocelích ztrátu zpevnění vlivem nízké přísady uhlíku.

V dané souvislosti mohou také austenitické oceli vykazovat **náchylnost ke zkřehávání vodíkem** anebo **náchylnost ke koroznímu praskání pod napětím**, a to v prostředí kyslíku anebo síry. Nedostatkem deformačně zpevněných austenitických ocelí je také skutečnost, že při svařování v místě ohřevu (nad teplotou 500 °C) se zpětně mění martensit na austenit.

V případě austenitických korozivzdorných ocelí je nutno také dávat pozor na **nikl** a **síru**. Oba prvky vytvářejí siričák typu **NiS**, který může vzniknout na hranicích zrna austenitu, kde negativně ovlivňuje jeho kohezní pevnost. Při ohřevu na teplotě 900°C se NiS rozpadá, což vede následně k interkrystalickému porušení.

6.4.1. Zpracování a aplikace austenitických nerezavějících ocelí

Tepelné zpracování se realizuje tzv. rozpouštěcím žiháním při teplotě okolo 950 až 1150°C, podle typu oceli, následuje rychlé ochlazení, zpravidla do vody, abychom zabránili vylučování karbidů. U ocelí stabilizovaných titanem a niobem je rozpouštěcí žihání doplněno o tzv. stabilizační žihání na teplotě 850 až 950°C/2-4h, event. následují speciálními způsoby tepelného zpracování při snížených teplotách s cílem zajistit optimální korozní odolnost austenitické matrice. Účelem tepelného zpracování je získat homogenní tuhý roztok a optimální korozní odolnost rozpuštěním karbidů, popř. dalších fází v austenitické matici. Dále potlačit zpevnění vyvolané tvářením za tepla i za studena a svázat co nejvyšší podíl uhlíku, event. dusíku na stálé karbidy, event. nitridy, aby se omezil následně dlouhodobý tepelný vliv na stabilitu struktury a korozní odolnost.

Použití austenitických korozivzdorných ocelí je díky vysoké antikorozi odolnosti značné. Uplatnění nacházejí v potravinářském průmyslu, energetice, včetně jaderné i v chemickém průmyslu. Nejnáročnější varianty mají okolo 30 až 35 %Ni a okolo 20 % Cr

6.5. Duplexní (austeniticko-feritické) nerezavějící oceli

Tento typ ocelí je charakterizován 30 až 50 % austenitické matrice, zbytek podílu vždy připadá na feritickou. Lze je tedy rozdělit do dvou skupin, a to na duplexní oceli se základní austenitickou maticí anebo feritickou maticí, pokud nejde o variantu 50 na 50. Převládající podíl té či oné matrice také rozhoduje o finálních vlastnostech daného typu ocelí. Podíl feritické struktury je závislý na chemickém složení a způsobu tepelného zpracování. Slitinové prvky nejsou mezi oběma fázemi rozděleny rovnoměrně. Austenitotvorné prvky se soustřeďují více v austenitu a naopak. Hodnota rozdělovacího koeficientu je závislá na chemické konstituci a teplotě žhání. Jak uvádí práce [3], byly pro ocel typu 05Cr21Ni8 po ohřevu 1150°C /1h/voda zjištěny následující rozdělovací koeficienty K^{1150} : 1,3Mo; 1,2Cr; 1,2Si; 0,9Mn; 0,7Cu; 0,7Ni a velmi nízké (max. okolo 0,1) pro C a N. Obecně lze vlastnosti duplexních nerezavějících ocelí rozdělit následovně:

Pozitiva duplexních ocelí:

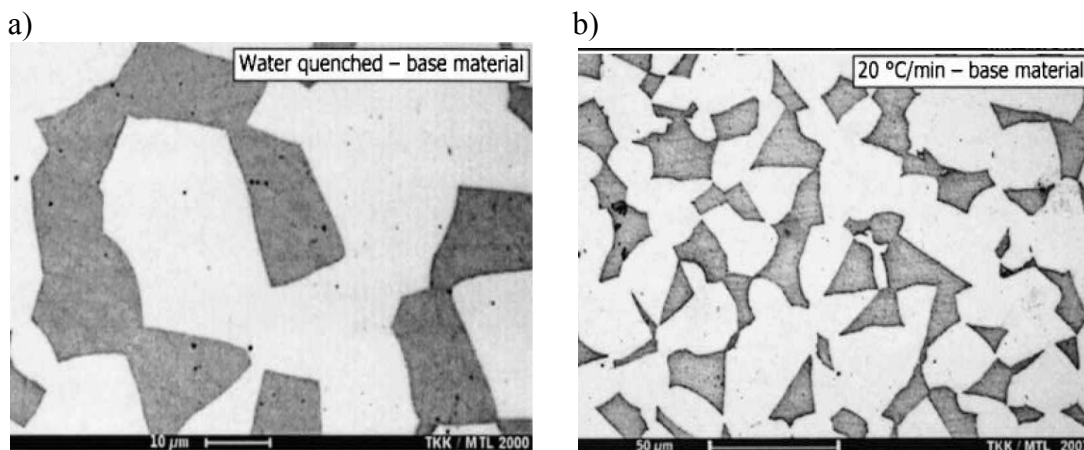
- 1) **vykazují zhruba dvojnásobné hodnoty pevnostních charakteristik** ve srovnání se standardními nerezavějícími austenitickými oceli
- 2) **korozní odolnost** je prakticky srovnatelná s korozivzdorností austenitických ocelí
- 3) **jejich náchylnost ke zcitlivění je nižší** než v případě austenitických korozivzdorných ocelí
- 4) **jsou také velmi dobře svařitelné** (bez trhlin)
- 5) **dostatečná odolnost proti koroznímu praskání pod napětím v roztocích chloridů**

Negativem duplexních ocelí:

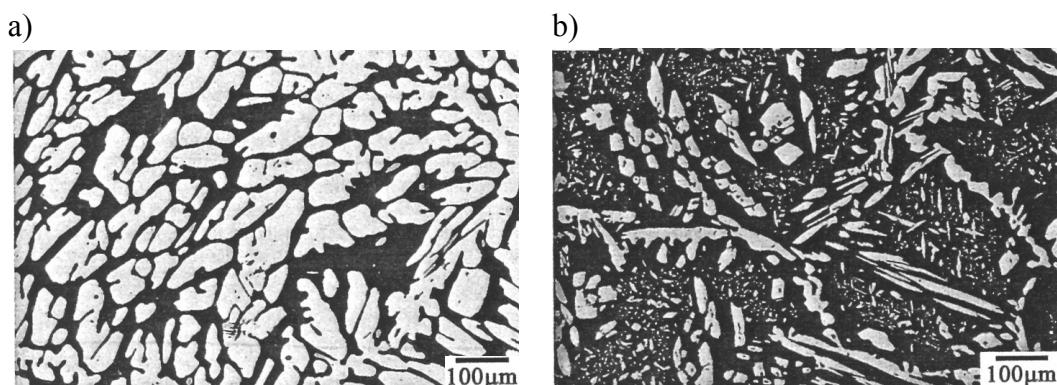
- 1) **náchylnost k vývinu křehkosti po žhání při teplotě 475°C**
- 2) **zkřehnutí vlivem možné precipitace fáze σ**
- 3) **častý rozvoj anizotropie vlastností**

- 4) výrazná přechodová oblast v teplotní závislosti vrubové houževnatosti se zvyšujícím se podílem feritu
- 5) náchylnost na zcitlivění, zejména v teplotním intervalu 500 až 700°C. Tuto náchylnost lze snížit volbou nižší teploty rozpouštěcího žhání než 1100°C, a to na 950°C.

Duplexní korozivzdorné oceli mají velmi nízké obsahy uhlíku (viz výše oba typy nerezavějících ocelí), minimálně 18 % Cr, více jak 4,5 % Ni. Příklad mikrostruktury duplexní nerezavějící oceli pro dvě různé varianty zpracování prezentuje **obr. 6.7**, zatímco **obr. 6.8** ukazuje mikrostrukturu lité duplexní oceli zhruba s 25 % Cr, 5 % Ni a s 0 % Mo a 4 % Mo.



Obr 6.7. Příklad mikrostruktury duplexní oceli (základní materiál) z teploty 1020°C ochlazená a) do vody, b) s rychlostí ochlazování 20°C.s⁻¹ [4]



Obr 6.8. Příklad mikrostruktury duplexní oceli v litém stavu s obsahem

a) **0 % Mo** (Re = 522 MPa, Rm = 730, A = 42 %)

b) **4 % Mo** (Re = 699 MPa, Rm = 832 MPa, A = 22,4 %) [5]

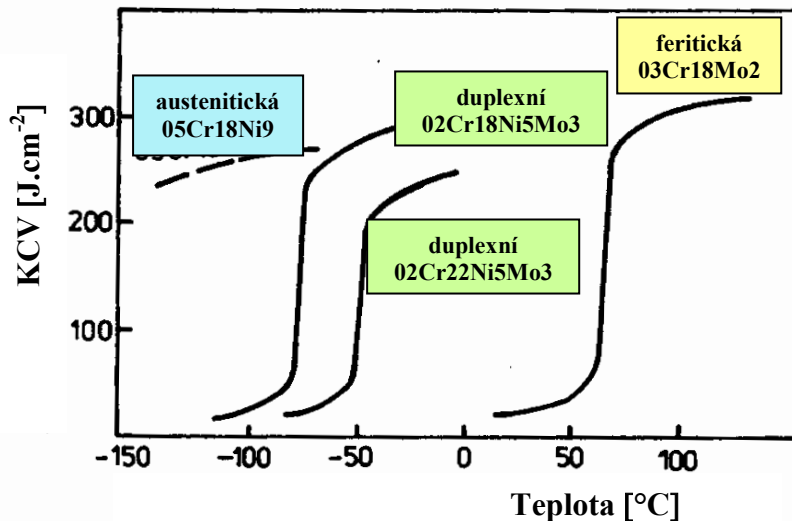
6.5.1. Detekované strukturní změny u duplexních ocelí

Při teplotách nižších než 1000°C může ve dvojfázové struktuře docházet ke změnám, které mohou být spojeny se vznikem karbidů nebo intermetalických fází. Jsou ovšem závislé na skutečnosti, že difúzní rychlost prvků ve feritu je mnohem vyšší než v austenitu a také je nutno brát zřetel na rozdílná složení feritu a austenitu a na skutečnost, že precipitační děje a fázové přeměny budou soustředěny do jedné z fází. Tak např. ferit obohacený feritotvornými prvky chromem, molybdenem, příp. křemíkem bude přednostním místem pro vznik intermetalických fází i karbidů, které budou výše uvedenými prvky obohaceny.

U austeniticko-feritických ocelí se tvoří karbidy pod teplotou 1000°C na **hranicích zrna** austenitu a jde o hrubé **karbidy $M_{23}C_6$** bohaté na chrom. Vznikají na hranici zrna ve fázi bohaté na chrom, tj. ve feritu, v němž je také difúzní rychlost nejvyšší. Vznik karbidů na hranicích zrn nemá také tak škodlivý vliv na náchylnost např. k mezikrystalové korozi jako je tomu u austenitických nerezavějících ocelí.

Fáze σ se vyskytuje v duplexních ocelích mnohem dříve (mnohdy během několika minut) než u ocelí ryze austenitických, kde vznik fáze σ je pozorován až po několika hodinových výdržích na zvýšených teplotách. Fáze σ vzniká nejčastěji v duplexních ocelích během ohřevu, při ochlazování je její tvorba prakticky nepravděpodobná. Při teplotě nad 400 až 500°C dochází k výraznému vytvrzení duplexních ocelí, což souvisí s **křehkostí 475°C** feritické fáze.

Vzhledem na výše uvedené skutečnosti musí být duplexní nerezavějící oceli před použitím podrobeny **rozpouštěcímu žihání**, a to nad teplotou 1000°C, aby se zajistilo rozpuštění karbidů i intermetalických fází a přechod jejich prvků do tuhého roztoku jak feritu, tak austenitu. Duplexní oceli **není nutno** podrobovat tomuto tepelnému zpracování pouze **v případě svařování** duplexních ocelí, což je také předností. Deformační procesy (kování, tváření) představují pro duplexní oceli větší nebezpečí (vyšší úroveň meze kluzu) než pro čistě austenitické oceli.



Obr. 6.8. Vrubová houževnatost různých typů ocelí

6.5.2. Vlastnosti duplexních ocelí a jejich technické využití

Pevnostní charakteristiky jsou u duplexních nerezavějících ocelí lepší než u čistě austenitických. S nárůstem podílu feritu se zvyšují. Tažnost je velmi dobrá i po rozpouštěcím žihání i při vysokých podílech feritu. Klesá ale úroveň vrubové houževnatosti, jak demonstruje **obr. 6.8** [3].

V procesu žihání je vhodné se vyhnout teplotní oblasti zhruba 700 až 1000°C, neboť dochází k vyloučení **fáze σ** , která zvyšuje pevnost matrice na úkor houževnatosti. Další úskalí představuje teplotní oblast 300 až 550°C spojená se stárnutím **475°C**. Lze jí využít pouze krátkodobě pro zvýšení pevnostních vlastností. Duplexní oceli jsou velmi dobře použitelné **pro licí účely** z důvodu minimální náchylnosti ke vzniku trhlin při tuhnutí a dobré **zabíhavosti**. Umožňuje totiž odlévání složitých tvarů, což u dalších typů antikoročních ocelí je komplikované. Snadno se také provádějí **opravy odlitků** navařováním.

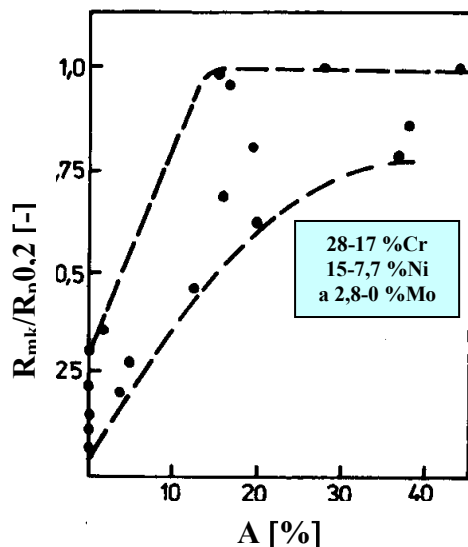
V případě legování dvoufázových ocelí molybdenem, mědí, event. dusíkem je daný typ ocelí vysoce odolný proti působení anorganických kyselin (např. kyseliny sírové a fosforečné), některých organických médií a mořské vodě. Odolává také chloridům a vykazuje nejen odolnost proti mezikrystalové korozi, ale také proti bodové i štěrbinové korozi (hlavně u variant s vyšším obsahem chromu a molybdenu). Je také silně imunní na korozní praskání. Přítomný pevnější ferit (ve srovnání s austenitickou fází) ve dvoufázových ocelích, který je vůči austenitu anodou, může chránit austenit katodicky. Ferit obsahuje také vyšší podíl Ni,

který mu dodává vyšší stabilitu. Anodový charakter feritu se ale může ztratit při působení pnutí [3].

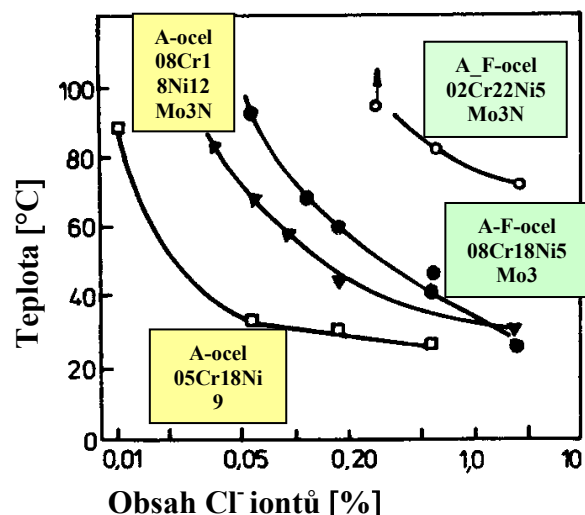
Při vyšších napětích dochází k deformaci feritu a k jeho vyšší náchylnosti k praskání. Při nízkých napětích je vývoj trhlin blokován feritickými oblastmi. Při středních napětích se trhliny ještě nerozvíjejí ve feritu, ale pouze po mezifázových hranicích. Při vysokých úrovních napětí se ale korozní praskání šíří v obou maticích. Zmíněná odolnost proti koroznímu praskání značně souvisí s výše zmíněnými pevnostními charakteristikami obou přítomných fází. Při realizovaném napětí se lokalizuje vyšší stupeň deformace přednostně do „měkčího“ austenitu.

Dvoufázové oceli vykazují velmi dobrou odolnost také proti halogenidům a sulfidickému koroznímu praskání. Pro speciální účely jsou duplexní oceli legovány přísadou mědi, která přispívá hlavně ke zpevnění duplexních ocelí a také k plastické deformaci [4].

Některé typy nízkouhlíkových ocelí jsou také legovány titanem, který snižuje sklon ke křehnutí a zlepšuje také technologické vlastnosti. Na obr. 6.9 je znázorněna závislost poměru korozní pevnosti (R_{mk}) a mezi kluzu ($R_{p0,2}$) na tažnosti při teplotě 204°C a 8 hodinové expozici v prostředí chloridových iontů s pH = 6,0-6,5 v případě duplexní oceli a obsahu feritu. Sousední obr. 6.10 ukazuje náchylnost na bodovou korozi dvou typů korozivzdorných ocelí (austenitické a duplexní) v závislosti na obsahu chloridových iontů.



Obr. 6.9. Závislost $R_{mk}/R_{p0,2}$ na tažnosti A pro ocel Cr-Ni-(Mo) v prostředí 875 ppm Cl- s pH 6-6,5 [3]



Obr. 6.10 Kritické teploty výskytu bodové koroze vrs. obsah chloridů pro dvě austenitické oceli (A-oceli) a dvě duplexní (A-F-oceli) [3]

6.6. Martensitické nerezavějící oceli

Daný typ ocelí nachází uplatnění např. při výrobě turbín, armatur, svorníků a pružin. Martensitické korozivzdorné oceli obsahují 11,5 až 18 % chromu, 0,15 až 1,2 % uhlíku (abychom se nedostali do oblasti σ fáze) a pak různé legující přísady (např. okolo 1,5 -2,5 % Ni, do 1 % Mo). Z metalurgického hlediska jsou martenzitické nerezavějící oceli polymorfni a před kalením musí mít austenitickou strukturu. Proto je jejich chemické složení konstituováno tak, aby obsahy chromu a uhlíku splňovaly následující podmínku“

$$[\% \text{Cr} - 17 \% \text{C}] < 12,5 \% \quad (6.2.)$$

Pozitiva martensitických nerezavějících ocelí:

- 1) **Ve srovnání s dalšími korozivzdornými oceli je jejich cena poměrně nízká.**
- 2) **Předností je tepelná zpracovatelnost na různé pevnostní úrovni.** Nejčastěji se provádí kalení z oblasti austenitu (voda, olej nebo vzduch) s následným popuštěním maximálně okolo 650°C, aby se nedostali do austenitické oblasti (viz **obr.6.1**).

Negativa spojená s martenzitickými nerezavějícími oceli

- 1) **Při svařování dochází k zakalení v tepelně ovlivněné zóně svarového spoje, který není dále ošetřen. Výsledkem je sice zvýšená pevnost, ale i značný pokles houževnatosti.**
- 2) **Při popuštění je tento typ ocelí náchylný k rozvoji popouštěcí křehkosti.**
- 3) **Vykazují nižší odolnost proti korozi než standardní austenitické nerezavějící oceli**
- 4) **Jejich použitelnost je limitována.**
- 5) **Jsou náchylné ke zkřehnutí vlivem vodíku a ke koroznímu praskání pod napětím v prostředí chloridů a siřníků (vliv vyšší hustoty dislokací v martenzitické matici)**

6.6.1. Vývoj křehkosti u martensitických korozivzdorných ocelí

Vývoj křehkosti lze spojit se zvýšenou hustotou dislokací a s jemnými karbidy M_3C , které jsou vyloučeny po hranicích původních austenitických zrn. Vznikají buď v procesu kalení nebo při stárnutí okolo 150°C . Postupná precipitace karbidů M_3C a zotavovací procesy probíhající během procesu popouštění vedou ke snížení hustoty dislokací až do teploty okolo 320°C . Při popouštění na vyšších teplotách než 400°C karbid M_3C se stává nestabilním, rozpouští se za současného vzniku karbidu $M_{23}C_6$, které přednostně precipitují na dislokačních stupních nebo na průsečících protínajících se dislokací. Rozpouštění fáze M_6C je doprovázeno deformací krystalografické mřížky, čímž dochází ke zvyšování hustoty dislokací. Tento proces je doprovázen zkřeháváním (až vznikem trhlin) způsobeným blokováním dislokací nově vznikajícími karbidy $M_{23}C_6$. Vyšší teplota popouštění umožňuje šplhání dislokací. Tvoří se dislokační buňky se sníženou vnitřní hustotou dislokací doprovázené růstem karbidické fáze. Při teplotách okolo 650 až 700°C se pak realizuje zcela rekrystalizace matrice a likvidují se zbytky morfologie výchozí martenzitické matrice.

Přísada niobu (okolo $0,10$ - $0,15$ % Nb) je schopna ovlivnit nukleaci karbidu $M_{23}C_6$, omezit jeho růst i koalescenci při vyšších popouštěcích teplotách. Sekundárně dochází také ke zjemnění mikrostruktury a ke snížení náchylnosti k vývinu křehkosti. Přísada Nb vede také ke zvýšení odolnosti proti koroznímu praskání pod napětím, celkovému zrovnoměření popouštěcího procesu a ke zvýšení pevnosti matrice při vyšších teplotách. Rovněž přísada dusíku (do $0,3$ %) je schopna bez negativního ovlivnění korozivzdornosti zpevnit matici daného typu ocelí za současného navýšení žárupevnosti.

6.7. Disperzně zpevněné nerezavějící oceli

Daný typ ocelí bývá také označován jako PH – oceli (precipitačně vytvrzené). Uplatnění nacházejí v leteckém a raketovém průmyslu (např. podvozky letadel), používají se na vybrané části jaderných reaktorů. Z hlediska chemického složení mají obsah uhlíku od setin do desetín %, okolo 15 až 20 % Cr a zhruba 4 až 10 % Ni. Typická je přísada dalších legujících elementů pro další efekt zpevnění, jako Mo, Cu, Ti, N, Al, P.

Pozitivní vlastnosti disperzně zpevněných nerezavějících ocelí:

- 1) snadná zpracovatelnost - zpracovávají se nejprve tvarově do finálního stavu a teprve na závěr se u nich realizuje tepelné zpracování s cílem tyto precipitačně vytvrdit.
- 2) vysoké pevnostní charakteristiky za současně velmi příznivých parametrů houževnatosti
- 3) vyšší antikoroziční odolnost než martenzitické nerezavějící oceli
- 4) možnost použití i za poměrně vysokých teplot (okolo 550°C)

Negativa spojená s disperzně zpevněnými nerezavějícími ocelmi:

- 1) jde o nákladné typy nerezavějících ocelí
- 2) jsou náchylné na tepelná zkřehávání
- 3) náchylnost ke korozičnímu praskání pod napětím, především variant s vyššími pevnostmi
- 4) dodržení vysoké pevnostní úrovně v oblasti svarových spojů
- 5) možnost výskytu anizotropie vlastností

Uvedený typ ocelí lze rozdělit podle strukturních změn a realizovaného disperzního zpevnění na oceli s precipitací v

- A) základní martenzitické matrici
- B) martenzitické matrici po fázové přeměně austenitu na martenzit (tzv. semiaustenitické oceli)
- C) austenitické matrici

6.7.1. Zpracování disperzně zpevněných nerezavějících ocelí a jejich aplikace

U ocelí, u nich precipitační vytvrzování probíhá v **základní martenzitické matrici (typ A)** probíhá obvykle tepelné zpracování takto: rozpouštěcí žíhání 1050°C/vzduch, kdy dochází

k rozpadu austenitu na martensit. Následuje proces stárnutí při teplotě 450 až 560°C. Lze dosáhnout pevnostní úrovně okolo 1500 MPa při 12 % tažnosti. Příklad chemického složení: 0,07-0,12 % C; max. 1 % Mn; okolo 17% Cr; 7 % Ni; 2,75% Cu; 0,7 % Ti; 0,20 % Al; 0,2 % N.

Daný typ ocelí nachází uplatnění v kosmickém, leteckém loďařském a zbrojním průmyslu. Jsou vhodné pro výrobu nástrojů určených k protlačování hliníku, na výrobu forem pro tvarování gumy, plastů a lisovací nástroje. Ve srovnání s nástrojovými oceli se středním obsahem uhlíku a cca 5 % chromu jsou odolnější proti vzniku trhlin při broušení a vlastním nasazení vlivem tepelné únavy. Zhruba za dvojnásobnou cenu je možno zvýšit až osminásobně životnost nástroje ve srovnání s nástrojovými oceli. Vlivem dobré plasticity i vysoké úrovně pevnostních vlastností ji lze použít pro výrobu listů rotorů helikoptér, lodních hřídelí, lopatek parních turbín, hydraulických zařízení, součástí nízkotlakých kompresorů a také slouží při výrobě enormně namáhaných součástí pro jadernou energetiku. Předností je možnost potlačení transformačního zpevnění vytvrzením a nízký stupeň deformace (pod 0,025 %) při tepelném zpracování.

Oceli, u nichž probíhá precipitační vytvrzování **v martenzické matrici po fázové přeměně austenitu na martensit, tj. tzv. semiaustenitický typ (typ B)**, je možno rozdělit do dvou skupin podle zdroje zpevnění. U jednoho typu je zdrojem vysoké pevnosti disperzní zpevnění, zatímco u druhého typu disperzní zpevnění není primární. Jsou to poloaustenitické oceli, které jsou zpevněny vlivem účinku fázové přeměny austenit-martensit a vlastní proces stárnutí vede v podstatě k popuštění zakalené matrice bez výraznějšího sekundárního zpevňovacího efektu. Zmrazením po kalení (vysoký stupeň fázového rozpadu austenitu na martensit) a následným popuštěním na teplotě okolo 500 až 550°C je možno dosáhnout meze kluzu okolo 1200 MPa , pevnosti okolo 1400 MPa s tažností na úrovni okolo 10 %. Součástí komplexního tepelného zpracování obou variant typu B je také rozpouštěcí žíhání na teplotě okolo 1050 až 1080°C.

U daného typu oceli lze uplatnit i dvojité stárnutí, které sestává z prvního ohřevu na teplotě zhruba 750°C/vzduch a druhého (vždy nižší teplota než byla u prvního ohřevu) na teplotě cca 560°C/vzduch. Dvojí stárnutí vede sice ke snížení pevnostních vlastností, ale zvýší se tím plasticita.

Pro vyšší stupeň zpevnění martenzitické matrice se používá přísada hliníku, titanu, mědi, niklu a dusíku. Rovněž přísada molybdenu (okolo 2-3 %) zvýší pevnostní úroveň oceli i při vyšších teplotách, stejně jako korozivzdornost. Molybden nejen zpevňuje matici jak přes tuhý roztok, tak i účinkem disperzního zpevnění. Zpevnění korozivzdorných ocelí ovlivňují rovněž precipitáty typu Ni_3Al , Ni_3Ti , NiAl , NiCu , Cr_2N a karbidy legujících elementů. Příkladem chemického složení je: 0,9-0,13 % C; max. 1% Mn, 16 % Cr; 7-9 % Ni, okolo 1,5 % Al a 0,10% N.

Duplexní nerezavějící ocelí s austenitickou maticí se zpracovávají rozpouštěcím žiháním na teplotě 1050 až 1150°C. Při vysoké rychlosti ochlazování je struktura tvořena přesyceným austenitem o vysokých parametrech plasticity. Následuje proces stárnutí při teplotě 650 až 750°C, který vede k dosažení finální pevnostní úrovně na 1200 MPa při tažnosti okolo 15 až 20 %. Varianta austenitických duplexních ocelí obsahuje zhruba 0,12 % C; max. 3,5 % Mn, okolo 18 % Cr a 10 % Ni. Přidávají se rovněž další elementy, které jsou schopny při teplotě okolo 700°C vyprecipitovat ve formě intermetalických sloučenin (např. Ti, Al), které významně zvyšují pevnostní úroveň daného typu ocelí i při vysoce tepelném namáhání. Korozní odolnost austenitických disperzně vytvrzených nerezavějících ocelí je pro většinu prostředí srovnatelná se standardními korozivzdornými oceli.

Využití lze najít např. v tryskových motorech, ventilátorech, turbínových kolech a také při nízkých teplotách v oblasti petrochemie.

Literatura

- [1] HOUDREMONT, E.: *Handbuch der Sonderstahlkunde*. Springer-Verlag, Berlin, 1943, 1. Vyd., 1036 s.
- [2] RYŠ, P., CENEK, M., MAZANEC, K., HRBEK, A: *Nauka o materiálu I. Železo a jeho slitiny - 4. Vyd. 2.*, ACADEMIA, Praha, 1975.
- [3] ČÍHAL, V.: *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Vyd. 1., ACADEMIA Praha, 1999, 437 s.
- [4] SMUK, O., HÄNNINEN, H., LIIMATAINEN, J.: Mechanical and corrosion properties of P/M-HIP super duplex stainless steel after different industrial heat treatments as used for large components. *Mat. Sci. Tech.*, 20, 2004. S. 641.
- [5] JANG, Y, KIM, S., LEE, J.: Effect of different Mo content on tensile and corrosion behaviour of CD4MCU část duplex stainless steels. *Met. Trans. A*, 36, 2005, s. 1229-1236.



Otázky:


46. Jak se projevuje přísada Cr v korozivzdorných ocelích?
47. Jaké znáte typy korozivzdorných ocelí?
48. Jak se projevuje přísada Si, Mo, Ti, Nb a Mo?
49. Jaký obsah Cr mají feritické korozivzdorné oceli?
50. Jaká jsou pozitiva a negativa feritických korozivzdorných ocelí?
51. Co je to křehkost 475?
52. Jaké typy austenitických korozivzdorných ocelí rozlišujeme, v čem se liší?
53. S čím jsou spojena pozitiva a negativa austenitických korozivzdorných ocelí?
54. V čem spočívá stabilizace nerezavějících ocelí?
55. Co je to zcitlivění a jaký je princip nožové koroze?
56. Jaké jsou základní typy duplexních nerezavějících ocelí?
57. Jaká jsou pozitiva a negativa duplexních nerezavějících ocelí?
58. Jak se liší houževnatost austenitických, duplexních a feritických antikoročních ocelí?
59. Jaká pozitiva a negativa poskytují martenzitické nerezavějící oceli?
60. Co zpevňuje disperzně zpevněné antikoroční oceli?
61. V čem spočívají pozitiva a negativa disperzně vytvrditelných antikoročních ocelí?





Literatura k dalšímu studiu:

- AL DAWOOD, M., EL MAHALLAWI, I.S., ABD EL AZIM, M.E., EL KOUSSY, M.R.: *Mat. Sci Tech.*, 20, 2004, s. 363.
- QUESTEDF, P.N., BROOKS, R.F., CHAPMAM, L., MORRELL, R., YOUSSEF, R., MILLS, K.C.: *Mat. Sci Tech.*, 25, 2009, 2, s. 155.
- COATERS, G., CUTLER, P.: *Advanced Materials and Processes*, 209, 4, s. 29.
- JANOVEC, J.: *Segregácia na hraniciách zrn, precipitácia sekundárných fáz a medtikryštálové krehnutie legovaných ocelí*. Autoreferát dizertační práce pro získání věd. hod. DrSc., ÚMV SAV Košice, 1997, 51 s.

7. ŽÁROPEVNÉ A ŽÁRUVZDORNÉ OCELI

	<p>Členění kapitoly:</p> <p>7.1. Základní rozdělení ocelí a jejich technická aplikace</p> <p>7.2. Vliv chemického složení na konstituci ocelí</p> <p>7.2.1. Vliv chemických prvků</p> <p>7.2.2. Vybrané typy creepových ocelí</p> <p>7.3. Precipitační zpevnění</p> <p>7.3.1. Přehled karbidických fází</p> <p>7.3.2. Sekundární vytvrzování</p> <p>7.4. Degradální procesy</p> <p>7.4.1. Termální zkřehnutí</p> <p>7.4.2. Vliv sekundárních fází</p> <p>7.4.2.1. Karbidy</p> <p>7.4.2.2. Lavesovy fáze</p> <p>7.4.2.3. Fáze Z</p>
	<p>Literatura</p> <p>Otázky a literatura k dalšímu studiu</p>

	<p>Čas potřebný ke studiu: 420 minut</p>
---	---

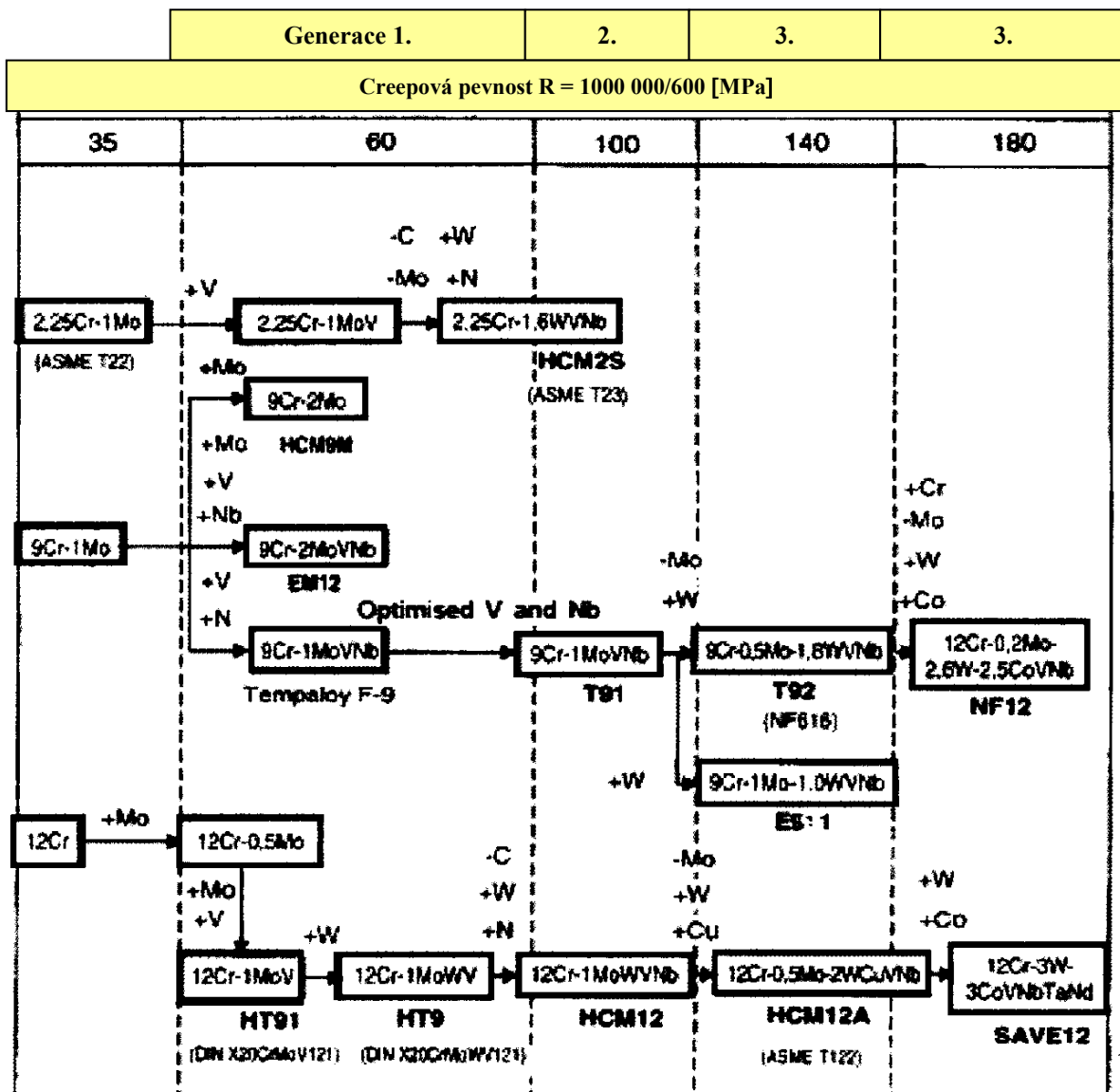
	<p>Cíl: Po prostudování této kapitoly</p> <ul style="list-style-type: none"> • získáte přehled o základních typech ocelí, které splňují různé creepové požadavky a jejich základních vlastnostech, včetně jejich aplikací; • pochopíte rozdíly mezi jednotlivými procesy precipitačního zpevnění; • budete schopni do určité míry řízeně ovlivnit degradační procesy v průběhu creepové expozice; • budete schopni predikovat vlastnosti pro exploataci creepových materiálů; • budete moci posoudit kvalitu creepového materiálu
---	---



Výklad

7.1. Základní rozdělení ocelí a jejich technická aplikace

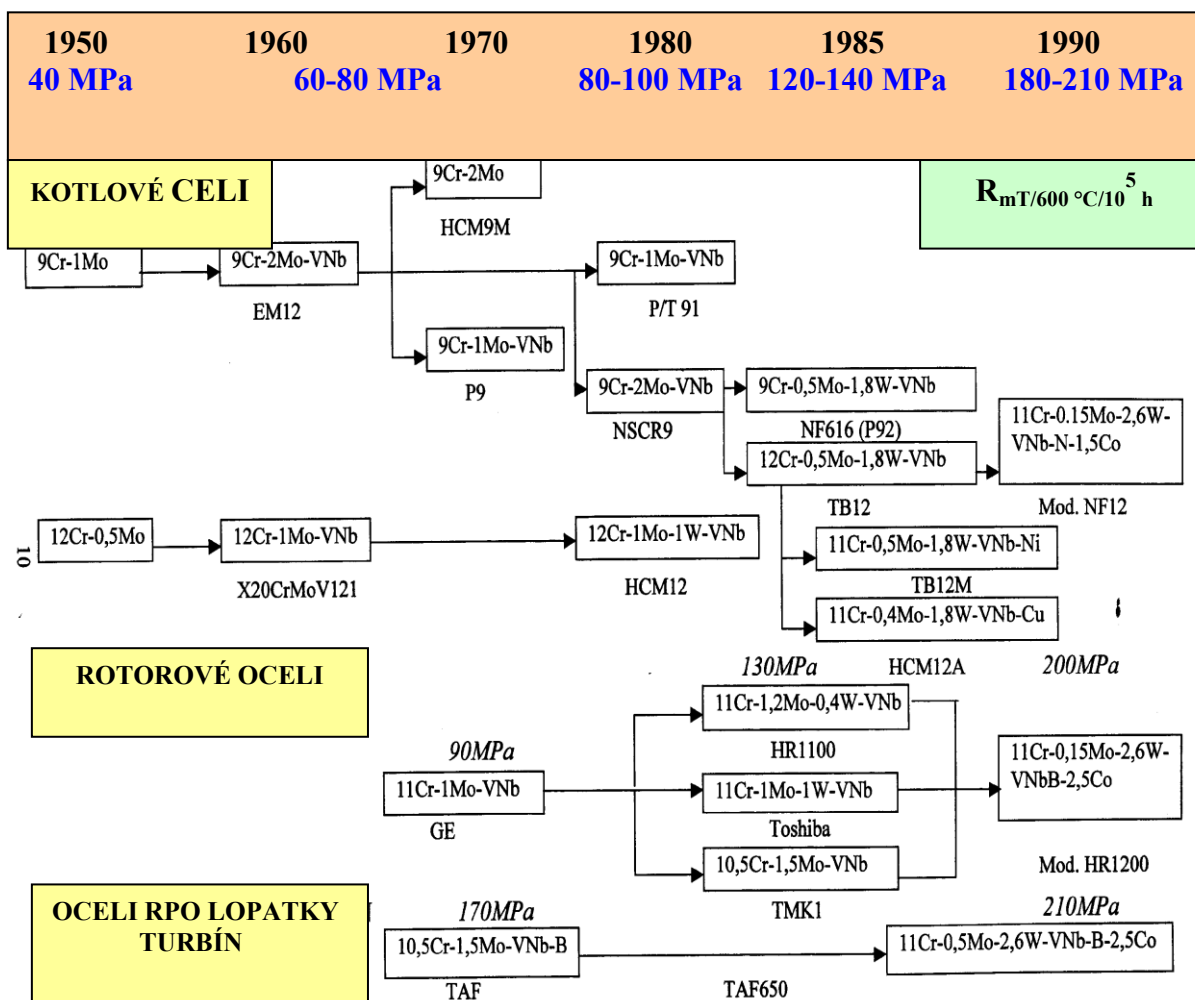
Oceli se dělí na **žáruvzdorné** materiály, které pracují pouze dlouhodobě za zvýšených teplot a na **žáropevné**, nazývané také **creepové, které** musí odolávat dlouhodobě nejen zvýšeným teplotám, ale také zvýšeným tlakům.



Obr. 7.1. Vývoj feritických a martensitických ocelí [1]

Z pohledu vývojových stupňů jde o oceli s konstitucí (2,25 až 12 %) Cr s přísadami prvků, které jsou schopny vytvářet stabilní karbidy teprve při zvýšených teplotách. V procesu exploatace velmi jemné vzniklé karbidy typu **MX** o vyšším objemovém podílu pomalu hrubnou a vytváří se pozvolna nižší počet hrubších karbidů typu **M₇C₃**, které v průběhu pokračující exploatace dále hrubnou až na nízký počet karbidů typu **M₂₃C₆**. Přísada Cr má zajišťovat vyšší, či nižší stupeň antikorozi ochrany v důsledku vzniku oxidu **Cr₂O₃**, který vytváří jakousi ochrannou – pasivační vrstvu před rychlým napadením ocelového materiálu v procesu exploatace.

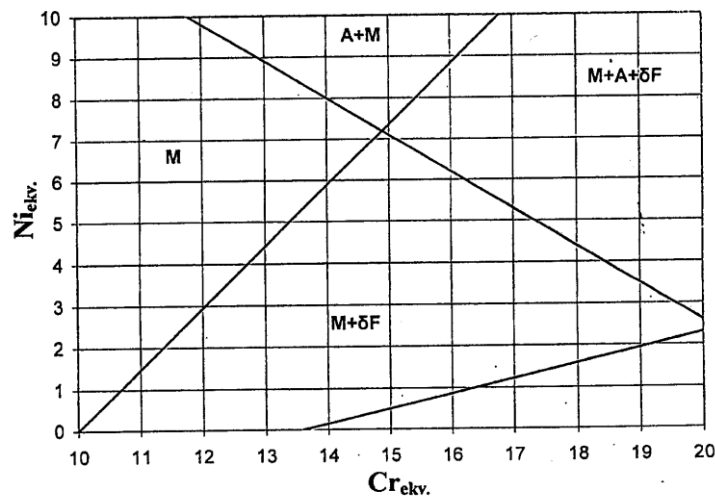
Na **obr. 7.1** jsou uvedeny různé typy creepových materiálů seřazeny do vývojových etap s jejich creepovou pevností a **obr. 7.2** rozděluje creepové materiály nejen podle pevnostních vlastností a vývojových stupňů, ale také podle jejich využití v technické praxi.



Obr. 7.2. Schematické znázornění vývoje (9-12 %) Cr ocelí [2]

Přednostní vlastnosti vývíjených modifikovaných (9-12 %) Cr ocelí

- 1) $R_{mT/10^5 h/600^{\circ}C} \geq 100 \text{ MPa}$
- 2) $R_{p0.2min.} = 600 \text{ MPa}$ u ocelí pro rotory
 $R_{p0.2min.} = 450 \text{ MPa}$ u ocelí pro odlitky
- 3) parametry lomové houževnatosti při creepu a houževnatosti by měly být stejné, resp. vykazovat vyšší úroveň než klasické nízkolegované oceli typu 1CrMoV
- 4) odolávat zkřehnutí v procesu dlouhodobé exploatace při daných pracovních teplotách
- 5) vykazovat dobrou svařitelnost
- 6) příznivé slévárenské vlastnosti
- 7) být prokalitelné do průměru 1200 mm v případě rotorů a 500 mm u odlitků
- 8) vykazovat dobrou tvařitelnost za tepla
- 9) mít dobrou odolnost proti oxidaci v prostředí vodní páry



Obr. 7.3. Schäffler-Schneiderův diagram

7.2. Vliv chemického složení na konstituci ocelí

Chemické složení má obecně vliv na mechanismy zpevnění creepových materiálů. Ať už jde o transformační zpevnění, zpevnění vlivem tuhého roztoku nebo precipitační zpevnění. Vliv chemického složení na konstituci ocelí je zpravidla vyjadřován pomocí ekvivalentních obsahů Cr a Ni na základě empirických vzorců (viz rov. 7.1 a 7.2), které ale neuvažují

s možností vzniku karbidů a nitridů přítomných prvků anebo pomocí Schöffler-Schneiderova diagramu (**obr. 7.3**). Konstituce ocelí je podmíněna obsahem prvků v tuhém roztoku. Vliv legujících prvků na teploty A_{c1} a M_s je uveden v **tab. 1**.

$$Ni_{ekv.} = Ni + Co + 10,5Mn + 0,3Cu + 30C + 25N \quad (7.1)$$

$$Cr_{ekv.} = Cr + 2Si + 1,5Mo + 0,75W + 5V + 1,75Nb + 1,5Ti \quad (7.2)$$

Tab. 1 Vliv přísady 1 hm % prvků na posun teploty A_{c1} a M_s ve [°C]

	C	Mn	Si	Ni	Mo	Co	V	Al	Cr	W	Cu	Nb
A_{c1}		-25	+25	-30	+25	-5	+50	+30				
M_s	-474	-33	-11	-17	-21	+15	-11		-17	-11	-10	-11

U creepových materiálů existuje závislost mezi pevností kovů při zvýšených teplotách a jejich teplotou tavení. Většina přísadových prvků, které jsou v rámci creepových materiálů používány, patří do skupiny vysokotavitelných kovů. Chrom má teplotu tavení 1903°C, molybden 2662°C, wolfram ji má na úrovni 3400°C a u niobu je tato rovna 2415°C.

7.2.1. Vliv chemických prvků

Uhlík, dusík, bór

Uhlík zvyšuje úroveň žárovevných ocelí, ale s jeho nárůstem dochází k degradaci technologických vlastností, jako je tvařitelnost a svařitelnost a s jeho nárůstem klesají teploty rozpadu austenitu, tedy i M_s a M_f . Toto vede k nárůstu zbytkového austenitu v martensitu u hmotnějších komponent. Proto se obsah **uhlíku** udržuje v rozmezí **0,08-0,20 %**. Materiály s nižším obsahem C jsou určeny pro kotlové jakosti. Obsah **dusíku** se pohybuje v rozmezí **0,04-0,08 %**. Vyšší přísady vedou pak k degradaci žárovevných vlastností. V případě ocelí s přísadou bóru jsou obsahy dusíku nižší než 0,02 %, aby se minimalizovala tvorba nitridů bóru. Nízký obsah bóru působí příznivě na úroveň žárupevných vlastností a odolnost proti zkřehnutí. Podporuje nukleaci vanadu a také vstupuje do karbidů typu $M_{23}C_6$, M_3C a MX anebo precipituje na mezifázovém rozhraní částice-matrice, čímž brání hrubnutí daného karbidu. Doporučená hladina je zhruba **100 ppm bóru**.

Molybden a wolfram

Oba prvky mají větší atomární poloměry než Fe, což se využívá pro zpevnění tuhého roztoku. Vykazují velmi blízké vlastnosti, a proto rozdíly v molární hmotnosti obou prvků se vyjadřují $Mo_{ekv.}$ (rov. 7.3.). Přísada obou prvků z hlediska zpevnění tuhého roztoku je omezena rozpustností daných prvků při creepové expozici. Při překročení kritické meze (okolo 1,5%) dochází k precipitaci **Lavesovy fáze**, popř. fáze **M₆X**. Molybden může navíc bránit segregaci na hranicích zrn. Kladně se takto projevuje až do koncentrace tvorby karbidu Mo₂C. Oba prvky zvyšují stabilitu austenitické matrice.

$$Mo_{ekv.} = \%Mo + 0,5(\% W) \quad (7.3)$$

Vanad a niob

Vanad podporuje tvorbu velmi jemné precipitace MX. Intenzita precipitace závisí na obsahu dusíku v oceli, parametrech tepelného zpracování a creepové expozici. Nízká přísada Nb se užívá zejména pro omezení růstu zrn austenitu při zpracování creepových ocelí před vlastní exploatací. Vanad zpomaluje vylučování proeutektoidního feritu, ale má menší vliv na vznik perlitu a bainitu

Chrom

Vysoký obsah zlepšuje odolnost ocelí proti oxidaci, ale negativně ovlivňuje stabilitu karbidů bohatých na Cr, zejména typu **Cr₂₃C₆**. Např. typy ocelí s **9 % Cr** vykazují vysokou úroveň žáropevnosti, ale nízkou antioxidační odolnost v prostředí páry teplé **600-650°C**. To je také důvod existence variant s **10-12 % Cr**, které vykazují mnohem vyšší antikoroziní stabilitu. Chrom obecně dále zvyšuje stabilitu austenitu při izotermickém rozpadu

Křemík a hliník

Atomy křemíku mají sice menší atomární poloměr než Fe, ale vyvolávají **zpevnění tuhého roztoku**. Příznivě působí **proti oxidaci**, ale zase negativně působí na chemickou heterogenitu ingorů, resp. odlitků a mikrostrukturní stabilitu ocelí. Jeho obsah v (9-12 %) Cr ocelích závisí na aplikaci dané oceli. Hliník má negativní dopad na úroveň žáropevnosti v přítomnosti dusíku.

Nikl, mangan, kobalt a měď

Dané prvky lze použít pro kompenzaci účinku feritotvorných prvků. **Nikl** způsobuje degradaci creepové pevnosti, na úkor vyšší houževnatosti, a proto bývá jeho obsah **nízký**. Kobalt a měď nemají jednoznačný účinek na žáropevnost. Navíc kobalt zvyšuje teplotu M_s a je drahý. Obsah **manganu** je obvykle **nízký**, protože snižuje transformační teploty a negativně působí na úroveň chemické heterogenity ocelí.

7.2.2. Vybrané typy creepových ocelí

T22 - aplikují se do teplot **500-540°C**. Mají dobré vlastnosti svařitelnosti a umožňují i svařování tenkostěnných trubek bez předehřevu a eventuálně i bez následného tepelného zpracování. Předpokladem je snížení obsahu C pod 0,1 %. Zlepšení vysokoteplotních vlastností zajišťují přísady W, Ti, V, Nb a B. Mají **0,5-2,5 % Cr** a **0,5-1 % Mo**

P/T23 - (japonská provenience), resp. P/T24 (evropská) – byly vyvinuty ze standardní ocele **2,25Cr-1Mo**. Jsou určeny pro práci při **565°C**. Tato ocel se vyznačuje ve srovnání s T22 lepšími mechanickými vlastnostmi a vyšší odolností proti vodíkovému zkřehávání. Nižší obsah C umožňuje lepší svařitelnost, ale snižuje prokalitelnost a tím také tvrdost tepelně ovlivněné oblasti svaru. Je proto možné vynechat předehřev a tepelné zpracování po svaření, ale pouze do určité hloubky.

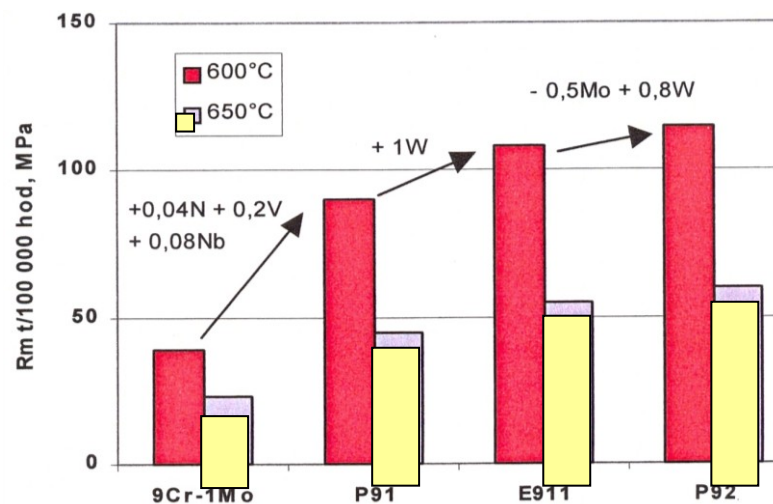
P24 – (evropská ocel) navržena původně jako 7CrMoVTiB 10 10 varianta. Má creepovou pevnost srovnatelnou s martensitickými oceli za nižších teplot. Zlepšení creepové odolnosti se docílilo přísadami V, Nb, Ti a B. Částečná náhrada Mo wolframem u nízkolegovaných feritických ocelí zpomaluje zotavovací procesy v mikrostruktuře, což vede ke zvýšení creepových vlastností.

P91 – byly vyvinuty v USA z původní obtížně svařitelné oceli X20 (s 12 % Cr) **snížením** obsahu **uhlíku** a dodáním přísady dusíku do 0,05 % pro ovlivnění precipitačních procesů. Byla **potlačena** tvorba $M_{23}C_6$ a **zvýšil** se podíl stabilních karbidů **MX** a M_2C . Tomu přispělo i dolegování vanadem a niobem.

P92 – vyvinutá z P91. Jde o evropskou variantu E911 s vyšší creepovou pevností v důsledku částečné náhrady Mo wolframem. Vykazuje rovněž velmi dobrou antikorozi odolnost. Po austenitizaci 9 % Cr oceli a jejím následném ochlazení je mikrostruktura tvořena martensitem, resp. i **δ-feritem**. Na výskyt δ-feritu má vliv vysoká teplota ohřevu, vysoká rychlost ochlazování po svařování a legování feritotvornými prvky, které jeho vznik podporují a zužují oblast stabilního austenitu. Delta ferit negativně ovlivňuje pevnost a vysokoteplotní vlastnosti materiálu, zhoršuje houževnatost, a proto je žádoucí omezení této fáze. Chemická složení vybraných typů ocelí jsou uvedena v **tab. 2** a na **obr. 7.4** [6] jsou prezentovány jejich creepové vlastnosti.

Tab. 2 Chemická složení vybraných typů creepových ocelí [hm %] [3]

Ocel	C	Mn	Si	W	B	Cr	Mo	Ti	Ni	V	Nb	N
P/T23	0,06	0,33	0,30	1,75	0,006	2,52	0,11	-	-	0,24	0,05	0,010
P/T91	0,12	1,00	0,40	-	-	9,00	1,00	-	-	0,20	0,04	0,050
E911	0,12	0,50	0,05	1,00	-	10,0	1,00	-	0,7	0,20	0,06	0,050
P92	0,12	0,42	0,15	1,78	0,004	9,10	0,46	-	0,2	0,20	0,06	0,050



Obr. 7.4. Hodnoty $R_{mt}/10^5 h$ pro vybrané typy ocelí při expozici 600 a 650°C

7.3. Precipitační zpevnění

Precipitační zpevnění je dáno vyloučením disperzní fáze v matici. Nejvýznamnější vliv mají koherentní a semikoherentní precipitáty. Měřítkem precipitačního zpevnění je vzájemná vzdálenost částic sekundárních fází l , střední počet částic v jednotce objemu N_v a střední průměr těchto částic d , jak je prezentováno v rov. 7.4. S poklesem vzdálenosti částic l stoupá mez kluzu při pokojové teplotě, roste mez pevnosti při creepu a klesá rychlost creepu

$$l = 0,5(N_v \cdot d)^{-1/2} - d \cdot (2/3)^{1/2} \quad (7.4)$$

Daný výraz lze aplikovat za předpokladu, že se na precipitačním zpevnění podílí pouze jeden typ částic. V případě vyššího počtu různých typů precipitátů, resp. fází, používá se vztah pro efektivní vyjádření vzájemné vzdálenosti přítomných částic l_{eff} (viz rov. 7.5), kde l_{M23C6} prezentuje vzájemnou vzdálenost částic $M_{23}C_6$ a l_{MX} vzájemnou vzdálenost částic typu MX. Pro posouzení vlivu disperzních částic sekundárních fází na žáropevnost matrice je nutno uvažovat vzdálenost částic po tepelném zpracování a také změny, které probíhají v mikrostruktuře v průběhu creepové exploatace.

$$1/l_{eff} = 1/l_{M23C6} + 1/l_{MX} \quad (7.5)$$

V průběhu expozice ocelí, tedy za zvýšených teplot dochází k pozvolným změnám v mikrostruktuře směrem k rovnovážnému stavu, kterému odpovídá minimální hodnota Gibbsovy energie. Mezi tyto změny přináležejí také rozpouštění metastabilních a precipitace stabilních fází. Precipitační procesy lze rozdělit do tří etap: **nukleaci**, **růst** a **hrubnutí**.

Důležitou roli ve stádiu nukleace a v průběhu růstu sehrává povrchová energie rozhraní mezi částicí a maticí. Povrchová energie na rozhraní částice – matrice je poměrně vysoká. Důsledkem může být obtížná nukleace rovnovážných precipitátů, které předchází vylučování metastabilních fází a které lehčeji nukleují. Přestože řídicí síla potřebná pro nukleaci metastabilních fází může být i o několik řádů vyšší než řídicí síla pro stabilní fáze, kinetika růstu metastabilních fází je rychlejší. I když metastabilní fáze setrvávají v systému pouze v určitém teplotním a časovém intervalu a přibližováním se systému k rovnovážnému stavu se

rozpouštějí, jejich přítomnost výrazně ovlivňuje kinetiku precipitace ostatních fází. Nukleace a růst sekundárních fází v průběhu tepelného zpracování může probíhat dvěma způsoby:

- 1) „**in – situ**“ **transformací**, kdy karbidy nukleují na mezifázových rozhraních karbid-matrice a rostou až do té doby, pokud nedojde k rozpuštění původních částic.
- 2) „**oddělenou**“ **nukleací**, kde nové karbidy nukleují přednostně na dislokacích anebo na hranicích zrn a původní karbidy se rozpouštějí v základní matici

Dislokace, hranice zrn a sekundární fáze jsou přednostními nukleačními pozicemi. Precipitace sekundárních fází disipuje napěťová pole dislokací, což je důvodem přednostní nukleace zárodků na dislokacích. Rovnoměrnost distribuce precipitátů lze docílit vysokým přesycením tuhého roztoku a vyloučením částic v matici bez vazby na krystalografické defekty. Při precipitačních procesech dochází k přerozdělování hmoty v systému a k pohybu mezifázových rozhraní mezi precipitátem a maticí. Na základě těchto difúzních procesů může pak daná fáze měnit svůj tvar i velikost [3].

7.2.3. Přehled karbidických fází

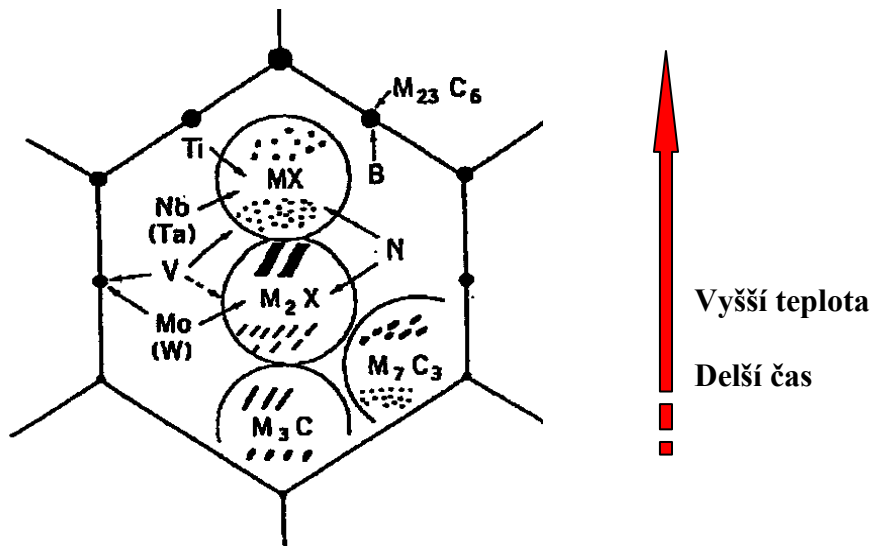
Precipitace cementitu Fe_3C nastává při popouštění ocelí za nízkých teplot, které jsou dostatečné pro difúzi uhlíku. Vyloučený cementit má diskový anebo tyčinkový tvar.

Chrom může tvořit v žárovevných ocelích několik druhů precipitátů. Je navíc velmi dobře rozpustný v metastabilním cementitu M_3C a má tendenci tyto karbidy globulizovat a stabilizovat. Vytváří hrubší hexagonální karbidy typu M_7C_3 a kubické karbidy typu M_{23}C_6 , z nichž každý může rozpustit určité množství Fe. Karbidy Cr mohou obsahovat (podle typu oceli) Fe, Mn, Mo, W. V tepelně zpracovaných ocelích je možno detekovat kubický karbid Cr_{23}C_6 na hranicích původního austenitického zrna. Hrubnutí tohoto karbidu během exploatace má samozřejmě negativní dopad na creepovou pevnost oceli.

Po dlouhodobé expozici při provozních teplotách se podílí na precipitačním zpevnění matrice tyčinkové hexagonální karbidy Cr_7C_3 . Hexagonální karbidy Cr precipitují v koherentní nebo nekoherentní formě a mohou způsobit výrazné zpevnění a zkřehnutí

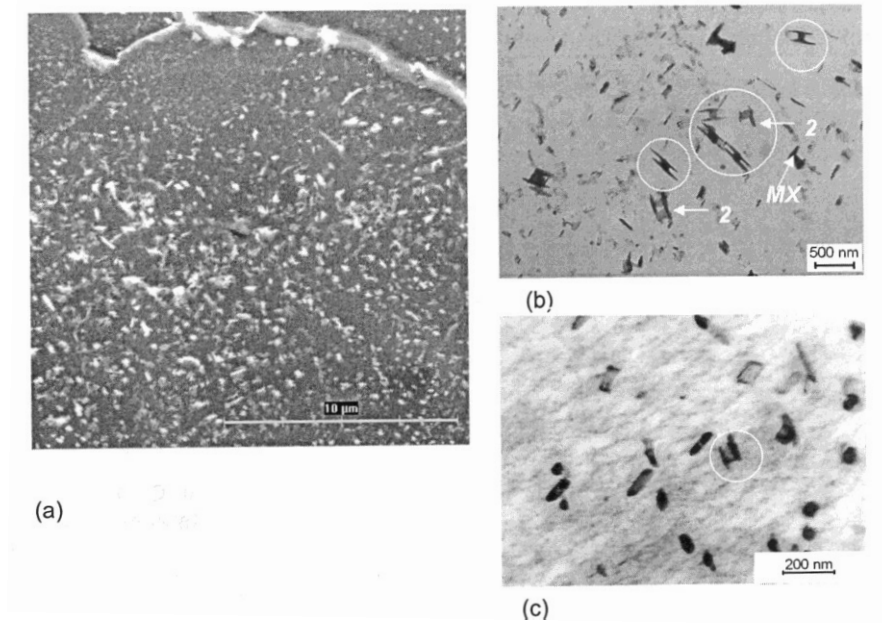
matrice. Vedle Cr a Fe může karbid M_7C_3 také obsahovat Mn, V i Mo. Dosti často nukleuje poblíž cementitu anebo na rozhraní cementit-matrice. Tato skutečnost může být vysvětlena přítomností vyššího obsahu Cr v okolí rozpouštěného cementitu, který pak vstupuje do karbidu M_7C_3 , který má blokový, sférický tvar.

Molybden může tvořit hexagonální jehlicovité karbidy typu Mo_2C uvnitř zrn, a proto se tvoří při delších expozicích na vysokých teplotách ternární karbidy M_6C v poměru Fe_3Mo_3C anebo Fe_4Mo_2C , podle obsahu Mo v matici. Tvorbu karbidu M_2C podporuje přísada Co a Ni. Kobalt oddaluje zotavení dislokací a ty jsou pak vhodnou pozicí pro heterogenní nukleaci karbidů M_2C . Fáze M_6C roste poměrně rychle na úkor okolních částic. V přítomnosti wolframu se mohou tvořit karbidy typu Fe_3W_3C anebo Fe_4W_2C , stejně jako tomu bylo v případě Mo.

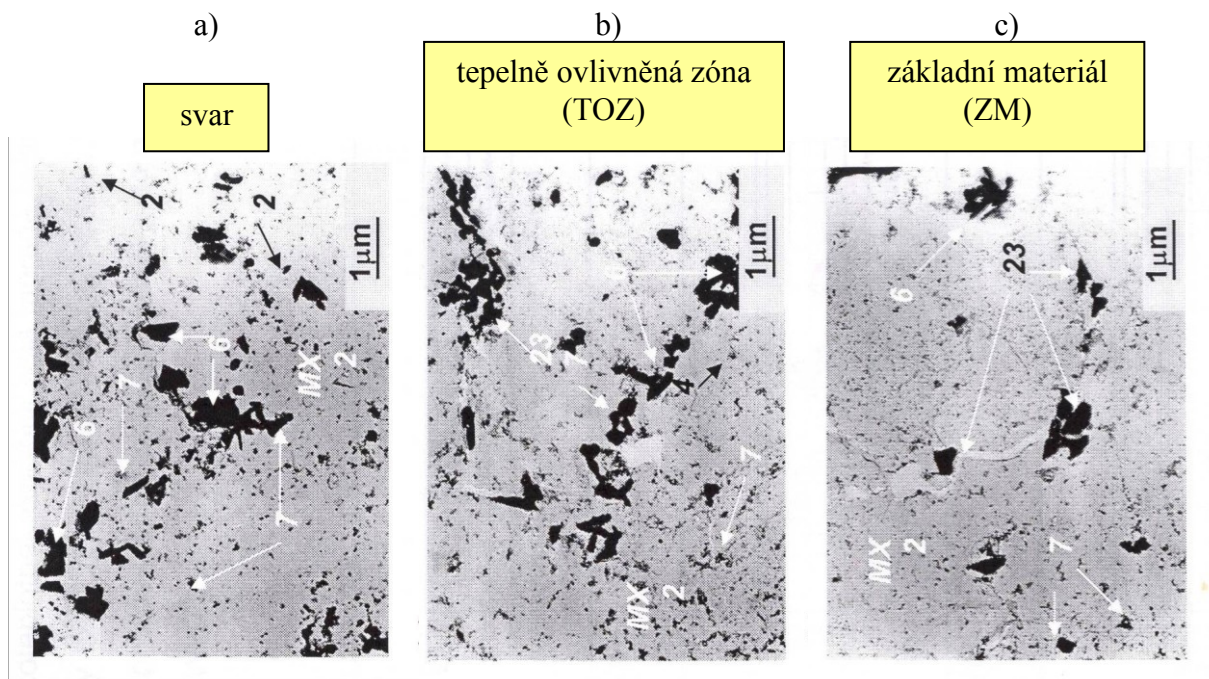


Obr. 7.5. Schéma precipitačních reakcí ve 12 % Cr oceli v závislosti na teplotě a čase, včetně pozice vzniku

Pro karbidy typu MX [(V, Nb)(C,N)] je typický vysoký obsah vanadu nebo niobu a poměrně nízké zastoupení Cr a Fe. Např. ve skupině nízkolegovaných ocelí CrMoV je nejvýznamnějším typem karbidu $V_4C_3(VC)$. Precipitace probíhá ve velmi jemné disperzi v teplotní oblasti 650 – 750°C v procesu žíhání anebo popouštění. Stupeň jeho disperze závisí na žíhací teplotě a ne na čase. Jde o vysoce stabilní částice s velmi nízkou tendencí ke koagulaci, a proto významně přispívá ke creepové pevnosti [6]. Na obr. 7.5 [7], 7.6 a 7.7 jsou znázorněny příklady různých typů částic vzniklých v průběhu expozice.



Obr. 7.6. Mikrostruktura materiálu 14MoV6-3 s 0,5 % Cr po creepu a) ŘEM – výbrus b) TEM-extrakční uhlíková replika c) TEM – tenká fólie (2 znamená částice typu M_2X) [3].



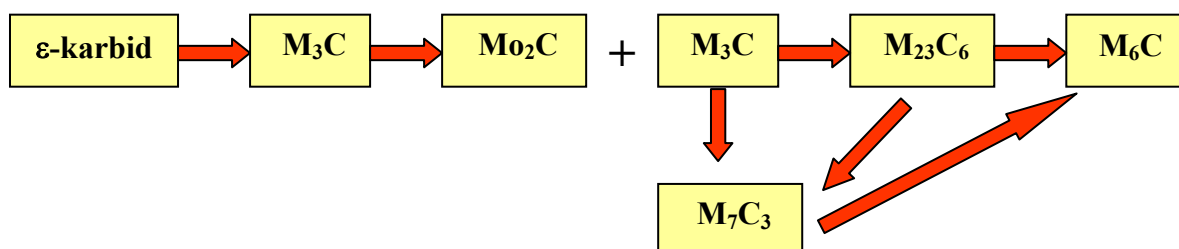
Obr. 7.7. Příklad vývoje mikrostruktury - distribuce a morfologie sekundárních fází po expozici 550°C/3000 h a) ve svaru b) v TOZ a c) v ZM – uhlíková extrakční replika svarového spoje materiálu T24-T24 po tepelném zpracování 750 °C/1h/pec do 300°C/vzduch (2 prezentuje částice M_2C , 6 M_6C , 7 M_7C_3 a 23 fázi $M_{23}C_6$) [3].

7.3.2. Sekundární vytvrzování

Martensitické, eventuálně martensiticko-bainitické oceli se popouštějí s cílem získat optimální kombinaci tvrdosti a houževnatosti. Precipitace nestabilních karbidů Fe je příčinou poklesu pevnosti materiálu, což je způsobeno ochuzením přesyceného tuhého roztoku matrice o uhlík v důsledku vyloučení karbidických částic.

Při dlouhodobé **expozici** materiálu legovaného Cr, Mo, W a V může nastat za zvýšených teplot (okolo **550°C i více**) zvýšení jeho **pevnosti** i **tvrdosti**. Příčinou je difúze substitučně rozpuštěných prvků v procesu dlouhodobé expozice a jejich následná precipitace ve formě velmi jemných disperzních částic, převážně vyloučených intragranulárně. Danému procesu se říká sekundární vytvrzení. Precipitáty o **nano velikosti** (okolo 40 nm) vytvářejí tak účinné překážky proti pohybu dislokací, tím zpevňují matici a zabraňují rozvoji plastické deformace. Dislokace musí při svém pohybu tvořit kolem precipitátů smyčky anebo je protnout. Sekundární tvrdost je tedy spojena s poklesem plastických vlastností.

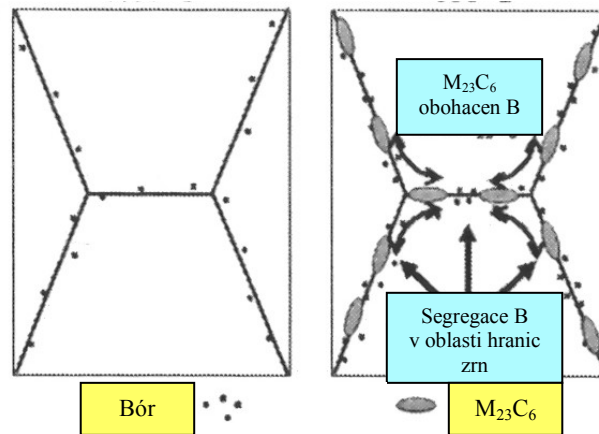
Částice, které vznikají v průběhu sekundárního vytvrzování, mají velmi malou tendenci ke koagulaci, jsou vysoce stabilní ve srovnání s karbidy Fe vyloučenými během popouštění. Jejich vytvrzující účinek roste úměrně s počtem částic vyloučených v matici, což ovlivňuje obsah uhlíku a koncentrace legujících prvků. V ocelích CrMo se nejvýznamnější vytvrzující účinek připisuje karbidu **M₂C**. Tento je vylučován v matici ve tvaru jehliček v krystalografických směrech <100>. Např. u nízkolegovaných ocelí je tento karbid **M₂C** stabilní do teploty **600°C**. Příspěvek ke zvýšení tvrdosti vlivem přítomnosti karbidů typu M₃C a M₇C₃ je pokládán obecně za méně efektivní. Příklad posloupnosti změn při creepu oceli typu 2,25Cr-1Mo v teplotním rozsahu 400-750°C v průběhu dlouhodobé expozice po dobu 0,5 až 1000 h znázorňuje (**obr. 7.8**) [8]:



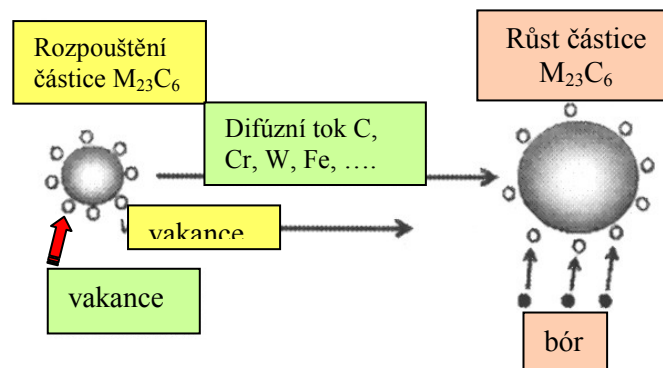
Obr. 7.8. Schematické znázornění posloupnosti změn u oceli 2,25Cr-1Mo v teplotním intervalu 400 - 750°C

Množství vyloučených karbidů $M_{23}C_6$ a M_7C_3 roste s dobou vysokoteplotní expozice. Karbid $M_{23}C_6$ se vylučuje v intervalu teplot od 480°C do 580°C a M_7C_3 při teplotě 550 až 700°C po delších dobách žhání. Karbid M_7C_3 může vzniknout i při transformaci karbidů $M_{23}C_6$, M_2C a M_3C . V ocelích legovaných V, Nb a Ti se podílejí na sekundárním vytvrzení i fáze typu MX, které způsobují pokles houževnatosti materiálu.

a) $T_{\text{normalizace}} = 1100^\circ\text{C}$ b) $T_{\text{popuštění}} = 800^\circ\text{C}$



Obr. 7.9. Schematické zobrazení procesu vzniku $M_{23}(CB)_6$ během tepelného zpracování



Obr. 7.10. Schematické znázornění lokální objemové změny v okolí rostoucí částice $M_{23}C_6$ [9]

Na **obr. 7.9** je schematicky znázorněna precipitace částic $M_{23}C_6$ při tepelném zpracování v přítomnosti bóru. Segregace bóru poblíž hranic zrn může být i několika % a okolo 10 % při normalizační teplotě okolo 1100°C a při popouštěcí teplotě 800°C . Předpokládá se, že atomy bóru obsadí vakance v blízkosti rostoucího fázového rozhraní

karbidu. Přísada bóru tak zpomaluje rychlost hrubnutí karbidu $M_{23}C_6$, jak je také schematicky znázorněno na **obr. 7.10**.

V případě svarových spojů je pozorována nejvýznamnější precipitace právě v jejich těsné blízkosti. Při ochlazení svarového materiálu a jeho následného popuštění dalším vrstvami anebo při nedodržení správné popouštěcí teploty se vyloučí jen část precipitátů. Svarový spoj je pak termodynamicky nestabilní a teprve při aplikační teplotě v daném provozním čase může docházet k dodatečné precipitaci částic, a tedy k vytvrzení matrice. Mění se tím počet, tvar i rozložení částic. Vytvrzení spolu precipitací karbidu typu M_6C může být tedy příčinou předčasné degradace svarových spojů. Z tohoto důvodu je požadováno, aby svarové spoje byly tepelně ošetřeny a po mikrostrukturní stránce byly blízké základnímu materiálu [3].

7.4. Degradální procesy

7.4.1. Ternární zkřehnutí

Ternární zkřehnutí je možno detekovat např. u nízkouhlíkových ocelí, které jsou po určitou dobu vystaveny exploataci na teplotě 350-600°C s následným rychlým ochlazením. Zkřehnutí je přednostně orientováno na hranice primárních austenitických zrn. Dochází ke snížení rázové houževnatosti, což je spojováno se změnou transkrystalického porušení na interkrystalické. Roli hraje teplota, čas, typ mikrostruktury a chemická konstituce materiálu. Projevuje se segregací zejména fosforu, eventuálně dalších povrchově aktivních prvků jako např. Sn, As, Sb a S. Přítomnost uhlíku, manganu, niklu a křemíku, resp. jejich vzájemná interakce urychluje procesy zkřehnutí, neboť mají nepříznivý dopad na segregaci nečistot. Mezi ternární zkřehnutí patří:

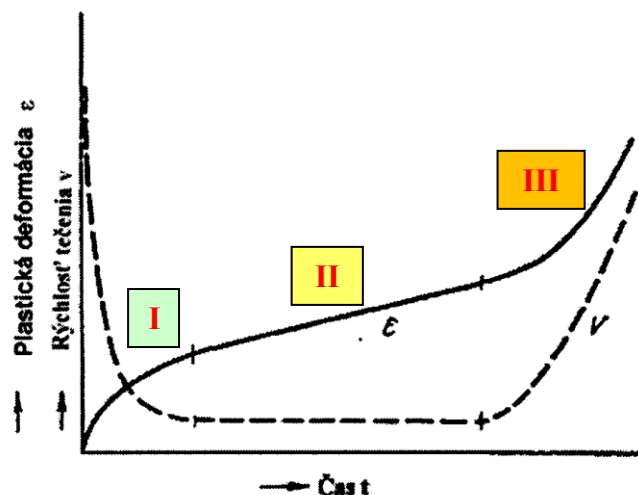
- 1) vratná (vysokoteplotní) i nevratná (nízkoteplotní) popouštěcí křehkost
- 2) zkřehnutí po žhání (po svařování)
- 3) creepové zkřehnutí

Vysokoteplotní popouštěcí křehkost – projevuje se při teplotě okolo **450-600°C**. Příčinou je difúze atomů některých nečistot (zejména **fosforu**) a stopových prvků na hranice

původního ausenitického zrna. Vyvíjí se izotermicky (při inkriminované popouštěcí teplotě) anebo anizotermicky (při pomalém ochlazování z vyšší teploty). Lze ji odstranit novým ohřevem okolo 800°C (proto vratná popouštěcí křehkost). **Zamezit** rozvoji tohoto typu zkřehnutí je schopna přísada **Mo** (do cca 0,4 %) [10].

Nízkoteplotní popouštěcí křehkost – vyvíjí se při teplotě okolo **250-400°C**. Je nevratná a její projev lze odstranit pouze kompletní reaustenitizací matrice. Je spojována s precipitací karbidů typu **Fe₃C** na hranicích primárního zrna austenitu. V nízkolegovaných feritických ocelích je jedinou možností jak jí zabránit přísada Si, který zpomaluje rozpad martensitu, resp. potlačuje tvorbu karbidů.

Zkřehnutí po žihání – jedná se o typ praskání svarových spojů **CrMo** nebo **CrMoV** ocelí v procesu tepelného zpracování. Štěpné trhliny mohou vznikat vlivem relaxačních žihacích mechanismů ve svarových spojích, přednostně v tepelně ovlivněné zóně s hrubozrnnou strukturou. Uvolnění zbytkových pnutí se uskutečňuje při žihání vzájemným posuvem anebo natočením jednotlivých zrn. Daný mechanismus vyžaduje určité hodnoty creepové tažnosti hranic zrn, které jsou ale zeslabeny přítomností karbidických fází anebo precipitací orientovaných desek karbidů, především typu **M₂₃C₆** a likvačními mechanismy. V procesu žihání se vytvářejí nejprve dutiny na hranicích zrn, tyto koagulují a z daných defektů se posléze vyvinou typické mezikrystalové trhliny.



Obr. 7.11. Schematické znázornění růstu plastické deformace ε a průběhu rychlosti creepu v v primárním (I), sekundárním (II) a terciálním (III) stádiu creepu [3].

Creepové zkřehnutí – vzniká při teplotách vyšších než $0,4T_t$ (t = teplota tavení) v určitém čase. Malá rychlost pracovního creepu (sekundárního), charakteristická nízkým přírůstkem plastické deformace za čas, je předpokladem dobré creepové odolnosti materiálu. Tato je zajišťována stabilitou mikrostruktury, resp. co nejpozdějším nástupem procesů zotavení a rekrystalizace. Tyto procesy, v superpozici s následným růstem některých karbidů na úkor menších, které se rozpouštějí, a se vznikem určitých typů sekundárních fází jako např. Lavesových fází, karbidů M_6C anebo Z-fáze, vedou postupně k degradaci původních creepových vlastností z pracovního stádia **II** do oblasti terciálního creepu (creep), který končí lomem. Tento proces znázorňuje **obr. 7.11** [3].

7.4.2. Vliv sekundárních fází

7.4.2.1. Karbidy

K poklesu precipitačního zpevnění, resp. sekundárního vytvrzení dochází v důsledku hrubnutí sekundární fáze anebo vlivem rozpouštění sekundární fáze v procesu dlouhodobé expozice při zvýšených teplotách. Hrubnutí sekundární fáze je vyvoláno růstem velkých částic a rozpouštěním malých. Objemový podíl se v průběhu exploatace matice nemění. Jelikož dochází k růstu středního průměru částic a k poklesu počtu částic v jednotce objemu, nastává zvětšování střední vzdálenosti částic a tím také i k precipitačnímu zpevnění jak bylo ukázáno v **rov. 7.4**. Toto se projevuje poklesem meze kluzu za normální teploty, zvýšenou rychlostí creepu a poklesem pevnosti při tečení. Rychlost hrubnutí sekundárních fází je také mírou degradace mechanických vlastností materiálu [11].

Rozměrová stabilita karbidů, resp. karbonitridů je hodnocena pomocí konstanty hrubnutí K_d [$m^3 \cdot s^{-1}$], která vyjadřuje časovou změnu průměru částic podle rov. 7.6 [6]:

$$d^3 - d_0^3 = K_d \cdot t \quad (7.6)$$

kde d prezentuje střední průměr částic v čase t , d_0 je střední průměr částic v část $t = 0$ a t vyjadřuje dobu vysokoteplotní expozice. Dále platí rov. 7.7:

$$K_d = K_0 \cdot \exp [-Q/RT] \quad (7.7)$$

kde K_0 je konstanta, Q aktivační energie hrubnutí, R prezentuje plynovou konstantu a T absolutní teplotu.

Foldyna ukázal, na základě experimentů, následující poměr konstant rychlostí hrubnutí: $M_7C_3 : Mo_2C : V_4C_3 : V(CN)/VN = 2204 : 44 : 18 : 1$ a rychlost hrubnutí $V(CN)$ je stejná jako u VN . Jelikož je rychlost hrubnutí částic $CrMo$ ocelí (Mo_2C , Cr_7C_3) vyšší než rychlost hrubnutí částic v ocelích typu $CrMoV$ (V_4C_3 , resp. VC), dochází v $CrMo$ ocelích k poklesu precipitačního zpevnění mnohem rychleji než v ocelích typu $CrMoV$. Tímto lze vysvětlit výrazně vyšší žárupevnost ocelí legovaných vanadem. V případě např. 9 % Cr oceli zůstává objemový podíl jemných precipitátů vanadu typu MX zachován i při teplotě žhání na 600-650°C. Když dochází k vylučování karbidu M_6C u ocelí legovaných Mo nebo W , ochuzuje se tak tuhý roztok o Mo a W a daný proces pak vede k poklesu zpevnění tuhého roztoku matrice. Navíc precipitace karbidu M_6C je doprovázena rozpouštěním malých částic V_4C_3 , $V(CN)$, resp. Mo_2C , což vede také k poklesu precipitačního zpevnění. Částice M_6C mohou dosáhnout velkých rozměrů.

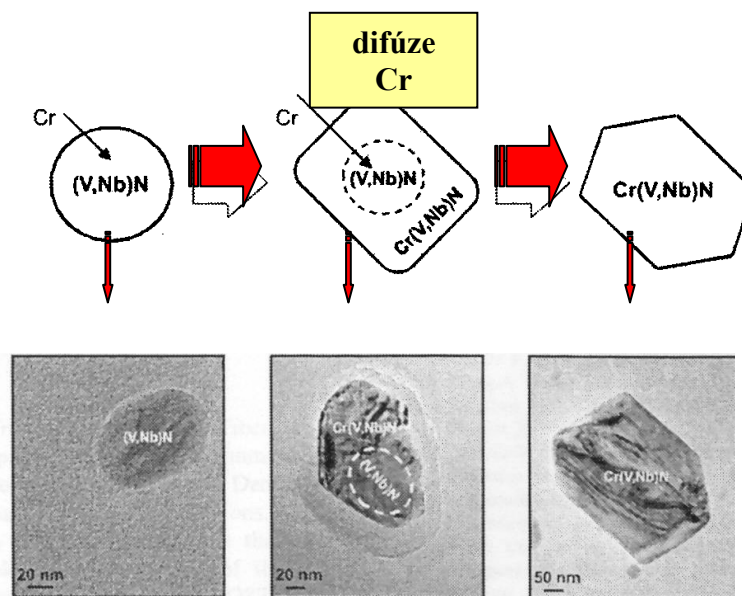
7.4.2.2. Lavesovy fáze

Pokles zpevnění tuhého roztoku je také zaznamenán při vzniku Lavesovy fáze v procesu dlouhodobé expozice. Mohou vznikat fáze typu Fe_2Mo nebo Fe_2W , resp. $Fe_2(W, Mo)$. Tyto se vyskytují zejména u ocelí s 9-12 % Cr . Jejich velikost odpovídá zhruba více než 50 nm. Jejich vznik je podporován přítomností Mo , W a Si , který se pak vyskytuje v Lavesově fázi. U ocelí s W se vylučuje **Lavesova fáze** v rozmezí teplot okolo 600-650°C, zatímco u oceli bez W je tato teplota o něco nižší. Obdobně jako u precipitátu M_6C dochází při vzniku Lavesovy fáze k ochuzení tuhého roztoku o molybden a wolfram, což vede ke snížení creepové pevnosti materiálu. Dále Lavesova fáze negativně ovlivňuje rázovou houževnatost a plastické vlastnosti. Fázové rozhraní Lavesova fáze – matrice je nekoherentní, takže v dané oblasti pak je možno detekovat trhliny. Lavesova fáze, stejně jako částice M_6C , má vysoké obsahy Mo , a proto jedna fáze zpomaluje kinetiku precipitace druhé. Některé práce se ale přiklánějí i k pozitivnímu vlivu Lavesovy fáze (u ocelí typu P92) na creepovou pevnost vlivem precipitačního zpevnění. Tím pak nedochází k rychlému hrubnutí Lavesovy fáze a tím také k degradaci creepové pevnosti. Toto je možné tehdy, když je Lavesova fáze separovaná od karbidu $M_{23}C_6$ a jemné částice vzniklé Lavesovy fáze se mohou podílet na bránění pohybu

dislokací i hranic zrn v matici. Omezením obsahu Mo a W je možno zabránit růstu Lavesovy fáze a precipitaci nežádoucího hrubého karbidu M_6C . Pro zjištění vhodného obsahu Mo byl pro nízkolegované feritické oceli stanovený tzv. „ekvivalentní obsah $Mo_{ekv.}$ “, který by neměl překročit hodnotu 1,5 hm% (rov. 7.8):

$$\% Mo_{ekv.} = \% Mo + \frac{1}{2} \% W \quad (7.8)$$

Se stoupajícím obsahem $Mo_{ekv.}$ klesá obsah vanadu vázaného v karbidu VC. Zlepšení žárupevnosti materiálu s nízkou hodnotou $Mo_{ekv.}$ a zvýšeným obsahem vanadu se projeví zejména při vyšších teplotách a delších časech expozic.



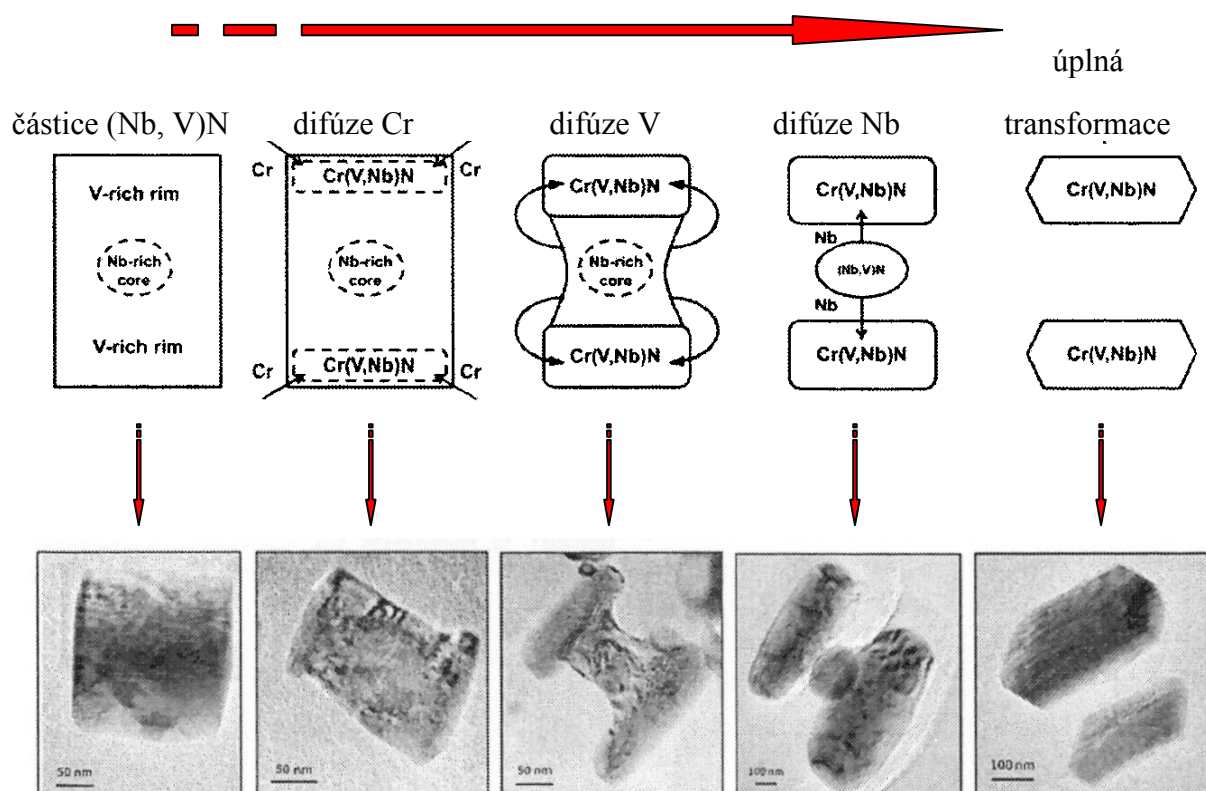
Obr. 7.12. Tvorba částic Z-fáze vlivem difúze Cr z matrice feritu. Jedná se o zpracovaný materiál 650°C/300 h (obr. vlevo) a po expozici na 650°C/3000 h (obr. vpravo) [12]

7.4.2.3. Fáze Z

Negativně v creepových materiálech, zejména typu s 9 (12 %) Cr, působí tzv. **Z-fáze**. Jedná se o nitrid typu $Cr(Nb,V)N$, který precipituje v blízkosti původních zrn austenitu. Zvýšený obsah N, který podporuje vznik Z-fáze, může mít negativní dopad na urychlení degradace mikrostruktury při creepové expozici. Chemické složení této fáze je závislé na

chemickém složení oceli a také na teplotě precipitace. Hrubnutí částic fáze Z je rychlejší než karbidů $M_{23}C_6$ a při dlouhodobé creepové expozici způsobuje přednostní zotavení v oblasti původních austenitických zrn. Z-fáze vzniká až při dlouhodobějším žihání v intervalu teplot cca 550-600°C. Minimalizace fáze Z vyžaduje optimalizaci obsahu Nb, V i N.

Byla navržena nová koncepce 9 % Cr oceli. Tato je založena na stabilizaci v oblasti hranic primárního austenitického zrna v době creepu přísadou bóru (okolo 100 ppm). Vzniká jemná disperze částic typu MX a dosáhne se tím také eliminace karbidu $M_{23}C_6$, který je v systému 9Cr, 3W-3Co-0,2V-0,05Nb vysoce termodynamicky nestabilní. S cílem dosáhnout co nejvíce precipitaci typu MC je žádoucí redukovat obsah uhlíku pod 50 ppm, čímž se omezí precipitace $M_{23}C_6$. Na obr. 7.12 a 7.13 jsou příklady vyloučených sekundárních fází Z [12].



Obr. 7.13. Tvorba dvou paralelních fází Z. Zleva vzorek po 650°C/300 h, vpravo pak po 650°C/3000 h [12]

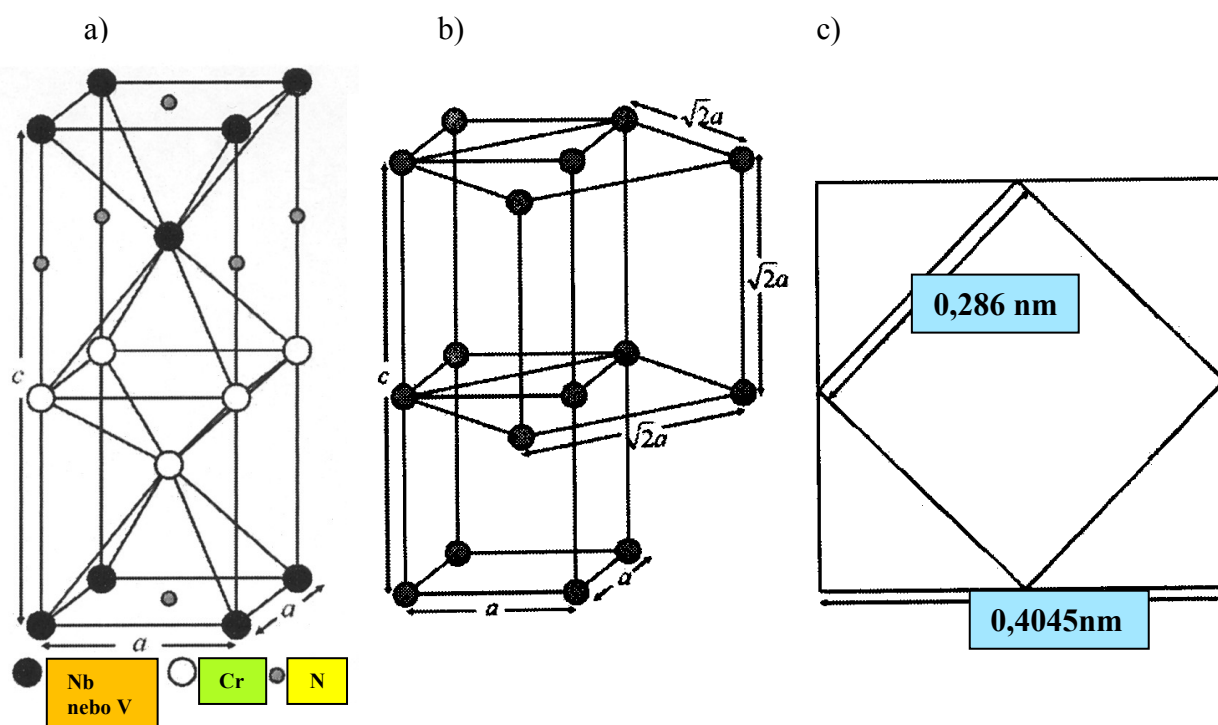
Hilmar et al. zjistil [13], že existují dvě krystalografické formy částic $Cr(V,Nb)N$, a to tetragonální modifikovaná Z-fáze a kubická. Kubická mřížka má FCC submřížku s parametrem mřížky $a = 0,405$ nm. Předpokládá se, že submřížka FCC se přednostně skládá

z atomů Cr a V a atomy N obsazují polovinu oktaedrických míst. Struktura kubického krystalu má nápadnou podobnost se strukturou tetragonálního krystalu Z-fáze. Mezi oběma krystalografickými strukturami existuje následující vztah:

$$(001)_{\text{tetragonální}} // (001)_{\text{kubická}}$$

$$[010]_{\text{tetragonální}} // [110]_{\text{kubická}}$$

Na obr. 7.14 a, b, c je prezentována tetragonální forma krystalografické struktury Z-fáze, resp. její další kubická verze.



Obr. 7.14 a) krystalografická struktura Z-fáze s parametrem mřížky $a = 0,304 \text{ nm}$ a $c = 0,739 \text{ nm}$, b) předpokládaný vztah mezi tetragonální buňkou Z-fáze a odpovídající kubickou buňkou, c) vztah jak je vidět od osy s odpovídajícími mřížkovými parametry modifikované Z-fáze [13].

Literatura

- [1] BROZDA, J.: Weldability, characteristics and benefits of new generation of creep resistant steels and the properties of weld joints. *Welding International*, 18, 2004, 8, s. 599-608.
- [2] KERN, T.U., SCARLIN, B., VANSTONE, R.W., MAYER, K.H.: High temperature forged components for advanced steampower plants. In Proc. *Materials for advanced power engineering*, J. Lecomte-Beckers et al. Eds., Forschungszentrum Jülich, Liege, 1998, s. 53-57.
- [3] JEDINÁKOVÁ, M.: *Posouzení vlastností svarových spojů progresivních ocelí používaných v energetice z hlediska jejich dlouhodobé mikrostrukturní stability*. Disertační práce, TU-Košice, 2005, 123 s.
- [4] BLUM, R., HALD, J.: Benefit of advanced steam power plants. In Proc. *Materials for advanced power engineering*, J. Lecomte-Beckers et al. Eds., Forschungszentrum Jülich, Liege, 2002, III/1009.
- [5] MARLOW, B.A.: Advanced steam turbines. In Proc. *Advances in turbine materials, design and manufacturing*, A. Strang et al. Eds., IOM, London, 1997, 36 s.
- [6] KOZESNIK, E., WARBIHLER, P., LETOFSKY-PAPST, I., BRETT, S., BUCHMAYER, B.: X-ray diffraction analysis of precipitates in dissimilar 2,25Cr/9Cr and 2Cr/0,5CrMoV steel welds, Part 2 – Identification of precipitates, *Science and Technology of Welding and Joining*, vol. 7, 2002, 2, s. 458-465.
- [7] ARONSSON, B.: Gefügeaufbau und mechanische Eigenschaften einiger martensitischer Stähle unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Niob und Molybdän. In Proc. *Steel strengthening mechanisms*, Climax Molybdenum Company, Zürich, 1969, s. 77-84.
- [8] NAWROCKI, B.J., DUPONT, J.N., ROBINO, C.V., MARDER, A.R.: The stress-relief cracking susceptibility of a new ferritic steels. Part 12: Single – pass heat affected zone simulations, *Welding research supplement*, 12/2000, s. 355-362.
- [9] FUJITO, A.: Effect of boron on creep deformation behaviour and microstructure evolution in 9 % Cr steel at 650°C. *Int. J. Mat. Res.*, 99, 2008, 4, pp. 387-394.
- [10] HRIVŇÁK, I.: *Výber materiálov a nové materiálové technológie*. Košice, 1996, s.13-21.
- [11] YXIN, Y.F., FAULKNER, R.G.: Modelling the effects of alloying elements on

precipitation in ferritic steels. *Mat. Sci. and Eng.*, vol. A344, 2003, s. 92-102.

- [12] CIPOLLA, L., DANIELSEN, H.K., VENDITTI, D., NUNZIO, P.E., HALD, J., SOMERS, M.A.J.: Conversion of MX nitrides to Z-phase in martensitic 12 % Cr steel. *Acta Materialia*, 58, 2009, pp. 669-679.
- [13] HILMAR, K., HALD, J., GRUMSEN, F.B., SOMERS, M.A.J.: On the crystal structure of the Z-phase Cr(V,Nb)N. *Acta Mater.*, 58, 2009, s. 726-730.



Otázky:

62. Jaký je rozdíl mezi žárovevními a žáruvzdornými oceli?
63. Na jaké typy creepové oceli dělíme podle využití?
64. Na základě chemické konstituce jaké typy creepových materiálů rozlišujeme?
65. Jaké jsou požadavky na vlastnosti creepových materiálů?
66. Jak se projevuje přísada C, N, B, Mo, W, V, Nb, Cr, Si, Al Ni, Mn, Co a Cu na vlastnosti creepových ocelí?
67. Jaký vliv na vlastnosti creepových materiálů mají vyloučené precipitáty?
68. Jaké typy precipitátů znáte? Které jsou stabilní a které nestabilní?
69. Jaký dopad na vlastnosti a životnost ocelí má sekundární vytvrzování?
70. Které degradační procesy mohou ovlivnit životnost creepových materiálů?
71. V čem je podstata degradačních procesů?
72. Jaké vliv na creepové materiály má Lavesova fáze a fáze Z?



Literatura k dalšímu studiu:


SCHNEIDER, A., INDEN, G.: Simulation of the kinetic s of precipitation reactions in ferritic steels. *Acta Mater.*, 53, 2005, s. 519-531.

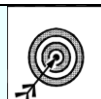
ABE, F.: Effect if fine precipitation and subsequent coarsening of the Fe₂W LF on the creep deformation behaviour of tempered martensitic 9Cr-W steels. *Met. Mat. Trans.*, 36A, 2005, s. 321-331.

Sborník 18. mezinár. konf.METAL2010, symposium C (min. 6 článků)

8. OCELI SE ZVLÁŠTNÍMI MAGNETICKÝMI VLASTNOSTMI

	<p>Členění kapitoly:</p> <p>8.1. Fyzikální podstata magnetických materiálů</p> <p>8.2. Klasifikace magnetických materiálů</p> <p>8.3. Vybrané charakteristiky měkkých magnetických materiálů</p> <p>8.4. Podmínky pro dobré magnetické vlastnosti</p>
	<p>Literatura</p> <p>Otázky a literatura k dalšímu studiu</p>

	<p>Čas potřebný ke studiu: 120 minut</p>
---	---

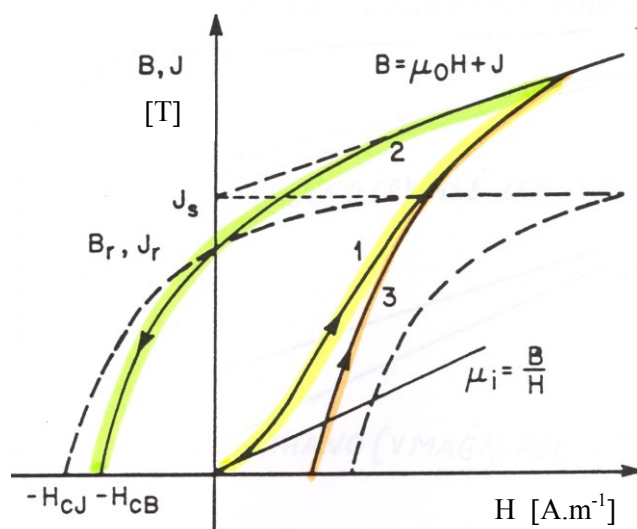
	<p>Cíl: Po prostudování této kapitoly</p> <ul style="list-style-type: none"> • získáte přehled o typech magnetických materiálů; • pochopíte fyzikální podstatu měkkých a tvrdých magnetů; • budete seznámeni se základními vlastnostmi měkkých magnetů, včetně vlivu tepelného zpracování na jejich konečné vlastnosti; • budete schopni posuzovat, na základě materiálové analýzy kvalitu magnetického materiálu.
---	---

	<p>Výklad</p>
---	----------------------

8.1. Fyzikální podstata magnetických materiálů

Pro komerční magnetické materiály je charakteristický jejich **feromagnetismus**. Tyto materiály vykazují spontánní magnetizaci, strukturu domén a hysterezní chování po aplikaci vnějšího magnetického pole. V normálním demagnetizovaném stavu je magnetizace

magnetických materiálů nulová, jak toto odpovídá rozložení domén. Velikost domén bývá 10^{-1} až 10^{-4} mm. Domény jsou odděleny stěnami o tloušťce okolo 5 až 100 nm.



Obr. 8.1 Hysterezní smyčka

Domény oddělují oblasti, v jejichž rámci jsou uspořádány magnetické momenty. Jejich směry se ale mění od jedné domény k druhé. Domény jsou natáčeny do jednoho směru po dosažení minima výměnné energie cestou uspořádání všech magnetických momentů a magnetostatické energie, která má tendenci je uspořádat do opačných směrů. V rámci každé domény jsou magnetické momenty usměrněny ve směru minimální energie anizotropie, tj. ve směru „snadné osy“. Nejvýznamnější parametry energie anizotropie jsou:

magnetická anizotropie - je řízena symetrií krystalické mřížky

magnetostrikční anizotropie - tato vzniká jako odezva na působící napětí

tvarová anizotropie souvisí s geometrií vzorku.

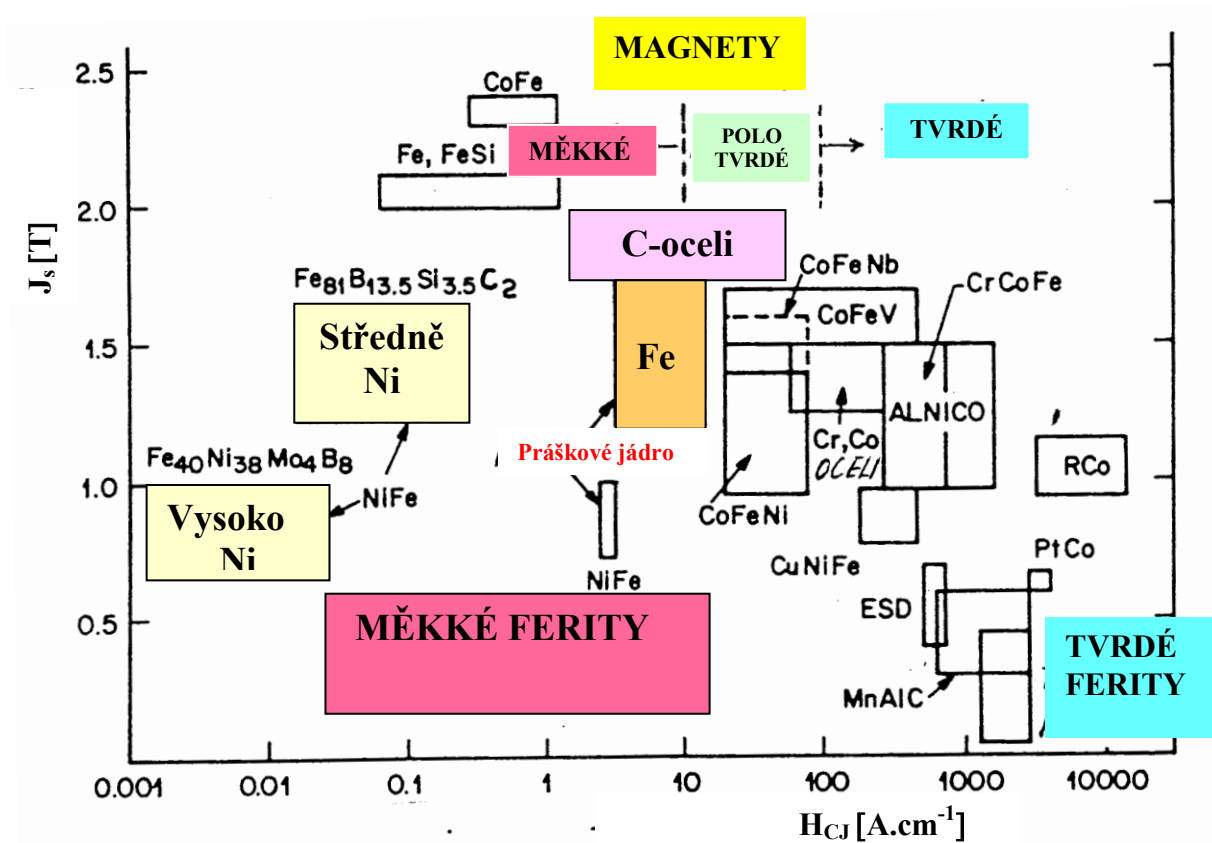
Na **obr. 8.1** je patrná odezva výchozího demagnetizovaného materiálu na působící magnetické pole. Je-li aplikováno malé pole (H), pak domény orientované těsně do směru tohoto pole rostou na úkor jiných za realizace reversibilního pohybu doménových stěn při malé **magnetické indukci B** . V případě malých polí **permeabilita $\mu = B/H$** . Nazývá se počáteční permeabilitou a je významnou magnetickou charakteristikou (např. při magnetickém stínění). V případě vyššího magnetického pole se stává pohyb domén nevratným, když se tyto uvolní z uchycení např. u inkluze nebo u hranice zrna. Indukce pak rychle vzrůstá a permeabilita dosahuje maxima (má význam např. z hlediska materiálových

požadavků energetických transformátorů). V dané situaci každé zrno sestává v podstatě z jedné domény, jejíž magnetizace je usměrněna podle snadné osy, která má směr nejbližší H. V případě ještě vyšších polí magnetizace rotuje do směru pole a **polarizace J** dosáhne saturační hodnoty J_s , která je charakteristikou daného materiálu. Vzájemný vztah mezi B, H a J lze popsat následovně:

$$B = \mu_0 \cdot H + J \quad (8.1)$$

Kde μ_0 prezentuje permeabilitu vakua ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ [T/A.m]). Jednotkou **magnetické indukce B** je **Tesla [T]** a **intenzity magnetického pole H** je v Ampérech na m [**A.m⁻¹**]. Je-li magnetické pole redukováno, pak indukce klesá podle křivky 2, jak magnetizace rotuje k nejbližší snadné ose. Hodnota B při $H = 0$ je **indukční remanence B_r** . Další pokles H bude resultovat v poklesu B jako výsledku nukleace a pohybu reverzních domén. Za předpokladu, že $H = H_{CB}$ (zjednodušeně H_C) – odpovídá koercitivní síle – je $B = 0$. Další snížení H vede k saturaci v opačném směru a následný vzrůst B bude probíhat podle křivky 3 (uzavře se hysterezí smyčka) z **obr. 8.1**.

V magneticky měkkých materiálech se jedná o „wattové“, ztráty spojené s cyklickou magnetizací (např. jádra transformátorů). Ztráta se obvykle dělí na hysterezní složku (úměrnou frekvenci) a složku vířivého proudu, která je úměrná kvadrátu **frekvence (f^2)**. Hysterezní složka souvisí s koercitivní silou, zatímco složka vířivého proudu se může snížit zmenšením tloušťky materiálu a vzrůstem vnitřního elektrického odporu materiálu.



Obr. 8.2. Rozdělení vybraných typů magnetických materiálů

8.2. Klasifikace magnetických materiálů

Magnetické materiály rozdělujeme na:

- 1) magneticky měkké
- 2) magneticky tvrdé.

Měkké magnety mají nízkou koercitivní sílu ($H_C < 10 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$). U **tvrdých magnetů** jsou demagnetizační křivky vyneseny častěji v závislosti $J = f(H)$ ve srovnání se závislostí $B = f(H)$, protože vhodněji definuje magnetické vlastnosti materiálů – viz **obr. 8.1**. Hodnota H , při níž $J = 0$, se nazývá **vlastní koercitivitou H_{CJ}** , na rozdíl od **H_{CB}** (nebo i H_C), která odpovídá podmínce, že $B = 0$. Maximální hodnota kritéria BH_{MAX} jako produkt B_{MAX} a H_{MAX} se používá obvykle k hodnocení magneticky tvrdých materiálů. Mezi měkkými a tvrdými magnetickými materiály se vyskytují materiály označované jako semi-magneticky tvrdé.

Magnetické vlastnosti vybraných typů magnetických materiálů jsou shrnuty na **obr. 8.2** v závislosti saturační polarizace J_S versus koercitivní síla H_{CJ} . Vlastní koercitivní síla se mění zhruba v rozsahu 7 řádů (v rozmezí cca jednotek $A.m^{-1}$ pro nejměkčí slitiny Ni-Fe do $10^4 A.m^{-1}$ pro špičkové magneticky tvrdé magnety konstituované na bázi R (vzácné zeminy) a Co. Slitiny založené na bázi Co-Fe vykazují nejvyšší hodnoty saturační polarizace (2.43 T v případě slitiny 35 % Co-Fe), zatímco ferity mají naopak tuto hodnotu nejnižší (0,2 až 0,4 T).

8.3. Vybrané charakteristiky magneticky měkkých materiálů

Na rozdíl od tvrdých magnetických materiálů vykazují měkké magnetické materiály vysokou permeabilitu, nízkou koercitivní sílu a malé wattové ztráty – viz **obr. 8.3**. Řada údajů o vlastnostech elektrotechnických ocelí (trafo – a dynamo ocelí, magnetické stárnutí oceli Armcom, magnetické vlastnosti kovových skel - amorfních kovů včetně jejich přípravy) bylo publikováno v [1-3]. Ze studií vyplynuly následující obecné zásady na požadavky magnetických materiálů: Doménové stěny jsou uchycovány na heterogenitách, jako jsou **precipitáty a inkluze**, což **snižuje úroveň permeability** a **zvyšuje koercitivní sílu a wattové ztráty**. Je tedy nutné dodržovat z metalurgického hlediska maximální čistotu materiálu, tj. snížit objemový podíl heterogenit.

Počáteční permeabilitu lze zvýšit omezením vlivů všech zdrojů magnetické anizotropie. V krystalickém stavu je možno např. u super slitiny typu 5%Mo-80%Ni-15%Fe dosáhnout mimořádně vysokou počáteční permeabilitu. Dané chemické složení prakticky odpovídá nulové magnetokrytalografické anizotropii a nulové magnetostrickci. Počáteční permeabilita je 40 000, max. 400 000, koercitivní síla $H_C = 1 A.m^{-1}$, $B_{MAX} = 0,80 T$ a el. odpor = $65 \cdot 10^{-2} \mu\Omega.m$. Obdobná situace je i u amorfních materiálů (slitin), u nichž dosahovaná vysoká počáteční permeabilita souvisí s potlačením magnetokrytalické permeability. Naopak vysoká maximální permeabilita (požadovaná u energetických transformátorů) je dosahována „nakupením – seřazením“ silné anizotropie. V křemíkovém železe (trafooceli), u něhož je magnetokrytalografická anizotropie dominantní, je řízené ovládání krytalografické textury velmi důležitý parametrem. Ve slitinách typu **Permalloy**, u nichž mohou převládat různé typy

anizotropie, je situace složitější a stanovit vzájemný vztah mezi dosahovanou strukturou a aplikovanou variantou zpracování je velmi obtížné.

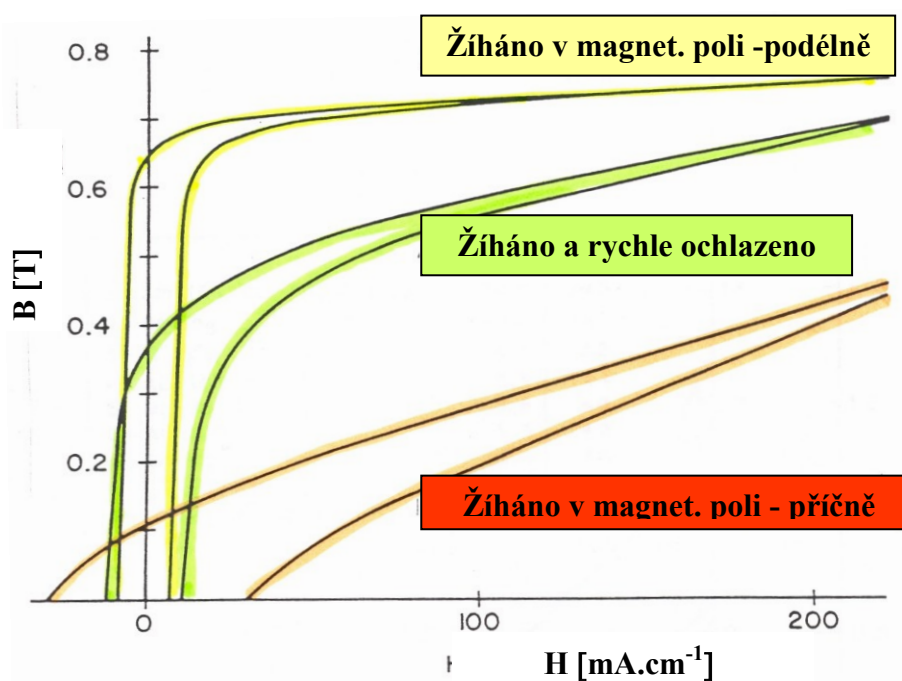
Wattová ztráta při nízkých frekvencích (50, resp. 60 Hz) je snížena v případě omezení anizotropie a při zvýšení metalurgické čistoty (vede ke snížení hysterezi ztráty) a při zvýšení elektrického odporu a při snížené tloušťce, jejichž vliv se projeví ve snížení ztrát vířivými proudy. Některé amorfnní slitiny mají mimořádně nízké wattové ztráty právě díky absenci magnetokrystalické anizotropie, vysokému elektrickému odporu a malé tloušťce amorfnního materiálu. U **ferooceli**, u níž nelze anisotropii magnetostrikce vyloučit, lze nízké wattové ztráty dosáhnout tehdy, je-li doménová struktura tvořena velkým počtem 180° doménových stěn. Takováto struktura se dosáhne při rozvoji kubické textury $\{110\} \langle 001 \rangle$, při aplikaci dodatečného tahového napětí vyvolaného v pásku izolační vrstvy o rozdílné tepelné roztažnosti proti kovové matici a při vývoji struktury se zrny optimální velikosti. V případě vysokofrekvenčních aplikací jsou ztráty vyvolané vířivými proudy dominantní (např. telekomunikační zařízení). Vzhledem k vyššímu elektrickému odporu feritů (cca o 6 řádů) než u kovů, dává se jejich použití přednost při vyšších frekvencích než 100 Hz.

Slitiny konstituované na bázi Fe-Al mají sice omezené technické použití, avšak odvozené slitiny Fe-Al-Si (např. o složení 5,4 %Al a 9,6 % Si typu **Sendust**) vykazují vysokou permeabilitu, a to díky téměř nulové magnetokrystalické a magnetostrikční anizotropii v kombinaci s dobrou otěruvzdorností, což lze využít např. na nahrávací hlavy. Slitina Sendust je velmi křehká a není možné ji válcovat na pásy např. pro transformátory a indukční cívky.

Tam, kde je požadována vysoká počáteční permeabilita, lze použít slitiny Fe-Ni (**Permalloye**). Tyto jsou charakterizovány vysokou hodnotou μ a dobrou plasticitou. V případě 48 %Ni je hodnota $\mu = 11\,000$, zatímco pro slitinu s 80 %Ni a 5 % Mo (**Supermalloy**) je úroveň hodnoty $\mu = 80\,000$. Kobaltové slitiny typu **Permendur** (49 %Co-2 %V-49 %Fe) dosahují jak vysoké úrovně saturační polarizace, tak i vysoké hodnoty teploty Curie, což předurčuje tyto slitiny pro použití za vysokých teplot. Co se týče amorfnních materiálů, jejich vlastnosti jsou diskutovány v pracích [2, 3]. V řadě parametrů odpovídají svými vlastnostmi křemíkovému železu při zajištění podstatně nižších wattových ztrát. Některé typy amorfnních materiálů se blíží svými vlastnostmi slitinám permalloyového typu,

resp. i tyto překonávají. Jiné se používají zase jako materiál nahrávacích hlav pro vysokou otěruvzdornost.

Ferity zahrnují dva nosné typy. Jinak typ spinelový (XFe_2O_4), jednak typ $R_3Fe_5O_{12}$. V prvním případě X vyjadřuje obsah Mn a Zn (MnZn ferit) nebo Ni a Zr (NiZr ferit). Ve druhém případě R vyjadřuje přísadu **yttria** nebo prvků **vzácných zemin**. **Ferity typu MnZn** se používají obvykle při frekvencích až 1 MHz. Pro vyšší frekvence je vhodnější **ferit typu NiZr**, který vykazuje vyšší elektrický odpor ($\rho = 20 \cdot 10^{11} \mu\Omega \cdot m$) než typ Mn ($\rho = 5$ až $15 \cdot 10^{-1} \mu\Omega \cdot m$). **Ferity typu RFe_5O_{12}** mají nižší saturační polarizaci než ferity spinelového typu a obvykle se aplikují v oblasti frekvencí 1 až 5 GHz.



Obr. 8.3. Vliv žihání na hysterezi smyčky

Z amorfních materiálů je možno uvést typ $Fe_{78}B_{13}Si_9$, který dosahuje následujících parametrů: $B_s = 1,56$ T, $H_C = 2,5$ A.m⁻¹, elektrický odpor $\rho = 135 \mu\Omega \cdot cm$, $T_C = 415^\circ C$, wattové ztráty při 60 Hz a 1,4 T jsou $0,23$ W.kg⁻¹ a magnetostrikce $\lambda_C = 27 \cdot 10^{-6}$. Jiný amorfni materiál typu $Co_{67}Ni_3Fe_4Mo_2B_{12}Si_{12}$ vykazuje $B_s = 0,75$ Tm, $H_C = 0,4$ A.m⁻¹, $\rho = 135 \mu\Omega \cdot cm$, $T_C = 340^\circ C$ při $\lambda_C = 0,4 \cdot 10^{-6}$. Tato slitina má vysokou úroveň permeability a nízké wattové ztráty. Při 20kHz a 0,2 T dělají $43 \cdot 10^6$ mW.cm⁻³. Obdobně jako v krystalických slitinách typu Ni-Fe (Permalloy) je možno také u amorfních materiálů modifikovat volbou

tepelného zpracování tvar hysterezi smyčky. Příklad vlivu různého žíhání v případě slitiny $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_4\text{Si}_6\text{B}_{12}$ je ukázán na **obr. 8.3**.

Významným parametrem po zpracování amorfních materiálů, který vede k modifikaci jejich vlastností pod teplotou krystalizace je žíhání vyvolávající strukturní relaxaci spojenou s tzv. atomárním uspořádáním v matici. Jedná se o dva možné procesy, a to **topologickou relaxaci TSRO** (topological structural relaxation ordering) a o **uspořádání chemického složení CSRO** (chemical short range ordering). TSRO probíhá při aktivační entalpii okolo $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, zatímco CSRO se realizuje při aktivační entalpii 150 až $220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

8.4. Podmínky pro dobré magnetické vlastnosti

Magnetické materiály musí být dobře zmagnetovatelné, resp. demagnetovatelné. Tento požadavek závisí na:

- 1) **čistotě** základní matrice. Jakékoliv **precipitáty** představují totiž překážku, protože mohou interaktovat s dislokacemi, které tvoří doménové stěny. Takto může dojít k zablokování dislokací, resp. jejich zhoršené pohyblivosti a domény (Blochovy stěny) se velmi špatně magnetují, tj. uspořádávají do jednoho šiku. Koercitivní síla je závislá na schopnosti uspořádat doménu, eventuálně zpět tyto domény „rozhodit“, tj. demagnetovat daný materiál. Čím bude koercitivní síla nižší, tím snazší bude magnetizace, resp. demagnetizace.
- 2) Zhoršení magnetických vlastností vyvolávají také **inkluze**. V důsledku přítomných inkluzí v matici je vyvoláno pole napětí kolem každé částice. V superpozici toto pak představuje vysoký odpor proti natáčení domén do jednoho směru. Dislokace se přes tato pole napětí hůře pohybují.
- 3) V matici by také nemělo být velké množství **dislokací**. Tyto se přednostně koncentrují podél hranic zrn a sami vytvářejí kolem sebe pole napětí a představují opět překážku při usměrňování (natáčení) Blochových stěn.

- 4) Roli hraje také **velikost** vlastních **zrn** matrice. Velmi **malá zrna**, která zpravidla vznikají v důsledku silné deformace, představují také vysokou hustotou dislokací se všemi důsledky, jak bylo zmíněno výše. Naopak, **velká zrna** mají sice nízkou hustotu dislokací, ale při natáčení rozměrných zrn dochází ke vzniku vířivých proudů, což jsou ztráty, které ztěžují magnetizaci, resp. demagnetizaci. Optimální velikost zrn by se měla pohybovat v desítkách μm .

Literatura

- [1] RYŠ, P., CENEK, J., MAZANEC, K., HRBEK, A.: *Nauka o materiálu I.*, Academia Praha, 1975.
- [2] MAZANEC, K.: *Fyzikální metalurgie speciální. Nekonenční typy materiálů*, Učební texty VŠB-TU Ostrava, 1983.
- [3] MAZANCOVÁ, E., MAZANEC, K.: *Technické materiály*. Učební texty VŠB-TU Ostrava, 1991.



Otázky:

1. Popište hysterezní smyčku. Co jednotlivé části reprezentují?
2. Jaký je rozdíl mezi měkkými a tvrdými magnety?
3. Jaké jsou podmínky pro příznivé magnetické vlastnosti?
4. Jak se projevuje zvýšená hustota dislokací, inkluzí a precipitátů na kvalitu magnetických materiálů?
5. Jaký dopad na magnetizaci, resp. demagnetizaci má velikost zrn?



Literatura k dalšímu studiu:

LUEDTKE, A., STAHL, B., GROSS, F., HARRIS, I.R., SCHNEIDER, G.S.: Domänenstrukturen hartmagnetischer Phasen. *Prakt. Metallogr.*, 38, 2001, 7, s- 388-399.

WADA, N., AZUMAS, Y., TAKEDA, M., HIROI, Z.: The relationship between the microstructure and the magnetic properties of nano-scale magnetic particles in a Cu-Fe-Co ternary alloy. *Int. J. Mat. Res.*, 101, 2010, 3, s. 356-371.