

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Ing. Petr Unucka

**STUDIUM ROVNOVÁŽNÝCH STAVŮ
V MULTIKOMPONENTNÍCH SYSTÉMECH
C-Cr-Fe-Mo-X**

EQUILIBRIA IN MULTICOMPONENT SYSTEMS
C-Cr-Fe-Mo-X

ZKRÁCENÁ VERZE PH.D. THESIS

Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství
Školitel: Doc. Ing. R. Foret, CSc.
Školitel specialista: RNDr. M. Svoboda, CSc.
Oponenti: Prof. Ing. K. Macek, DrSc.
Doc. RNDr. J. Sopoušek, CSc.
Ing. V. Foldyna, DrSc.
Datum obhajoby: 17.6.2004

Klíčová slova: Žáropevné oceli, Fázové složení

Key Words: Heat resistant steels, Phase Composition

Rukopis disertační práce je uložen na ÚMVI VUT v Brně

© Petr Unucka, 2004
ISBN 80-214-2715-9
ISSN 1213-4198

OBSAH

1 ÚVOD	5
1.1 ŽÁROPEVNÉ OCELI	5
1.1.1 Nízkolegované žáropevné oceli	5
1.1.2 Vysokolegované chromové žáropevné oceli (modifikované 9-12 % Cr oceli)	6
1.2 TERMODYNAMIKA FÁZOVÝCH ROVNOVÁH	7
1.2.1 Gibbsova energie čistých látek	7
1.2.2 Termodynamické podmínky fázové rovnováhy	8
1.2.3 Modely termodynamického popisu Gibbsovy energie fáze	8
1.2.3.1 <i>Vícemřížkový model fáze</i>	9
1.2.5 <i>Metoda CALPHAD a program ThermoCalc</i>	11
2 CÍL PRÁCE	12
3 ZVOLENÉ METODY	13
4 HLAVNÍ VÝSLEDKY	14
4.1 DOPLNĚNÍ O NOVÉ PRVKY A ÚPRAVA STÁVAJÍCÍ DATABÁZE	14
4.2 VÝSLEDKY STUDIA NÍZKOLEGOVANÝCH OCELÍ	15
4.3 VÝSLEDKY STUDIA VYSOKOLEGOVANÝCH 9-12 % Cr OCELÍ	18
4.3.1 Porovnání fázové stability ocelí	20
5 ZÁVĚR	23
6 LITERATURA	26
CURRICULUM VITAE	30
ABSTRACT	31

1 ÚVOD

1.1 Žáropevné oceli

Žáropevné oceli musí při vysokých teplotách snášet dlouhodobé mechanické namáhání. Při vysokých teplotách dochází k tečení materiálu, to znamená, že při konstantním napětí a teplotě se materiál deformuje–teče. Příznivě se projeví přísady, které zpevňují tuhý roztok a vytvářejí stabilní disperzní částice.

1.1.1 Nízkolegované žáropevné oceli

Pro součásti tlakových systémů tepelných energetických zařízení pracujících až do 570°C se zpravidla používají nízkolegované ocele. CrMo ocel typu 2,25%Cr-1%Mo je v celosvětovém měřítku nejčastěji používanou nízkolegovanou žáropevnou ocelí. V České republice byla v minulosti (posledních 30 let) pro většinu energetických bloků používána nízkolegovaná ocel typu 0,5% Cr–0,5% Mo–0,25% V. I když žáropevnost CrMoV oceli je vyšší (např. při pracovní teplotě 550°C/10⁵ h asi o 20 MPa vyšší) než žáropevnost CrMo oceli, je dávana v západní Evropě přednost CrMo oceli. Důvodem je především nedokonalé zvládnutí technologických problémů CrMoV oceli vyskytujících se především při svařování [1]. V současnosti je snaha některých dodavatelů i uživatelů upřednostňovat tento CrMo materiál i na našem trhu.

V Japonsku a v Německu se v poslední době věnuje značná pozornost ocelím na bázi 2 až 3,5 % Cr legovaných Mo, V popř. W, Nb, Ti, N a B s obsahem uhlíku do 0,2 %. Nízký obsah uhlíku v těchto ocelích se volí především s ohledem na podmínky svařování membránových stěn kotlů, u kterých nelze provádět předehřev ani žihání svarových spojů. Uvádí se, že žáropevnost těchto ocelí je téměř srovnatelná s žáropevností oceli na bázi 12Cr-1Mo-0,3V [2].

Tepelné zpracování

Tepelné zpracování se skládá z ohřevu na kalící teplotu, zakalení do oleje či ve vodní mlze a popouštění na teplotách kolem 700°C, tj. na teplotách vyšších než jsou teploty pracovní. Při těchto teplotách popouštění dochází již k precipitaci speciálních karbidů.

Při obvyklé rychlosti ochlazování vznikají smíšené baniticko – martenzitické struktury. Pro žáropevné CrMoV oceli je nevhodnější struktura po zakalení horní bainit. Popouštěním této struktury se dosáhne podle [3] velmi dobrých mechanických i žáropevných vlastností.

Fázové složení u nízkolegovaných žáropevných ocelí

Fáze, které se mohou vyskytovat v těchto ocelích jsou M₃C, MC, M₂₃C₆, M₆C, M₂C a M₇C₃. Afinity legujících prvků k uhlíku je při 700°C v tomto pořadí: vanad > molybden > chrom > železo [4].

1.1.2 Vysokolegované chromové žárovevné oceli (modifikované 9-12 % Cr oceli)

Pro oblast s pracovními parametry páry kolem 600°C byly austenitické oceli nahrazeny modifikovanými chromovými oceli na bázi 9-12 % Cr, v oblasti nižších teplot (do cca. 580°C) se používají nízkolegované oceli. Podle výšky pracovní teploty se zaručuje mez kluzu za vyšších teplot, mez tečení R_T nebo mez pevnosti při tečení R_{mT} . U modifikovaných 9-12% Cr ocelí je snaha o dosažení $R_{mT} > 100 \text{ MPa}$ při $600 \text{ }^\circ\text{C}/10^5 \text{ h}$.

Při pracovních teplotách 625-650°C, kdy již probíhá větší oxidace železa, je potřeba zaručit kromě žárovevnosti i žárovzdornost. Základním představitelem je ocel 9Cr1MoVNbN. Kromě této oceli existuje celá řada dalších ocelí, u kterých byly optimalizovány obsahy Mo, W, V, Nb, N, C a B, případně byly použity další legující prvky např. Cu či Co. Predikované hodnoty $R_{mT}/10^5/600^\circ\text{C}$ jsou pro tyto nové oceli velmi vysoké, neboť vycházejí z relativně krátkodobých zkoušek tečení ($< 5 \cdot 10^3$ hod.). Je jasné, že jsou nadhodnocené a postupně dochází k jejich snižování.

V současné době jsou vývojové práce zaměřeny na oceli s 11-12% Cr a přísadou vybraných austenitotvorných prvků (Cu, Ni, Co), jejichž úkolem je potlačit přítomnost delta-feritu. Cílem je vyvinout oceli se srovnatelnou úrovní meze pevnosti při tečení jakou vykazují 9 % Cr oceli, ale lepší oxidační odolnosti. Velká pozornost je věnována ověřování vlivu boru, kobaltu a mědi na mikrostrukturní stabilitu a optimalizaci obsahu dusíku, vanadu a niobu v těchto ocelích.

Oceli legované borem se vyznačují velmi jemnými částicemi sekundárního MX, vysokou hustotou dislokací a mikrostrukturní stabilitou. Vysoká creepová pevnost je u nich dosahována i při nízkém obsahu dusíku.

Tepelné zpracování

Modifikované 9-12 % Cr oceli se používají ve stavu normalizovaném či kaleném a popuštěném. Teplota austenitizace je volena tak, aby se rozpustily karbidy, karbonitridy a nitridy bez výrazného nárůstu velikosti zrn austenitu, nebo aby nedošlo k tvorbě delta feritu, který neprodělává fázovou přeměnu při ochlazení oceli a nepříznivě působí na pevnost i křehkolomové vlastnosti oceli. Obvyklé austenitizační teploty jsou v rozmezí asi 1040-1100°C [5]. Tvorba perlitu a bainitu je v těchto ocelích potlačena na úkor vzniku martenzitu. Ochlazením na vzduchu získáme martenzitickou strukturu (laťkový martenzit). Vysoký obsah chromu a dalších legujících prvků posouvají totiž křivky rozpadu austenitu k dlouhým časům a způsobují, že jsou tyto oceli již plně prokalitelné na vzduchu i do velkých tlouštěk. Modifikované 9-12% Cr oceli obsahují zpravidla malé množství niobu resp. Ti, který tvoří karbidy či nitridy nebo karbonitridy NbX resp. TiX, jejichž rozpustnost v kovové matici je při vysokých teplotách velmi malá. Proto se částice NbX na austenitizačních teplotách rozpouštějí jen částečně a nerozpouštěné částice pak brzdí růst zrn austenitu [5], [6].

Popouštění těchto ocelí je vzhledem ke snaze dosáhnout mikrostrukturu s co největší strukturní stabilitou při teplotách těsně pod A_{C1} . Běžné teploty popouštění jsou v rozmezí 650-750°C. Při popouštění na těchto teplotách dochází k významným změnám dislokační substruktury, které jsou silně závislé na chemickém složení ocelí. Během popouštění dochází hlavně k vylučování speciálních karbidů, které mají největší vliv na žáropevnost. Ve všech ocelích se vyskytuje také hliník, který tvoří částice AlN. Tyto velké částice jsou obvykle na hranicích zrn a zhoršují tak creepovou pevnost ocelí, mimoto odčerpávají dusík, potřebný pro tvorbu nitridů VN a M_2X , čímž se hliník podílí na zhoršování žáropevnosti těchto ocelí [6].

Fázové složení u vysokolegovaných 9-12 % Cr žáropevných ocelí

Fáze vyskytující se v těchto ocelích jsou $M_{23}C_6$, M_6C , Lavesova fáze, M_2X a MX.

1.2 TERMODYNAMIKA FÁZOVÝCH ROVNOVÁH

Termodynamika fázových rovnováh zkoumá a následně poskytuje informace o fázovém chování soustav. Současně platí, že fázové vlastnosti určují vlastnosti fyzikální. Proto jsou fázové informace důležité pro lepší porozumění jevům v materiálech používaných pro konstrukce, tepelné zpracování materiálů a zejména pro jejich kvalifikované navrhování. Takové informace jsou také vyhledávány a přirozeně i ceněny zejména odborníky technických oborů a aplikovaného výzkumu [7].

1.2.1 Gibbsova energie čistých látek

Z hlediska termodynamiky jsou pro čisté látky důležité termodynamické vlastnosti a stavové funkce a jejich vzájemné relace (především tepelná kapacita, entropie, vnitřní energie, entalpie, Gibbsova energie). Hodnoty termodynamických stavových funkcí jsou obvykle získávány experimentálně a jsou systematicky shromažďovány.

Pro uzavřenou soustavu vystavenou konstantnímu tlaku a teplotě je termodynamickou funkcí rozhodující o stabilitě soustavy Gibbsova energie. V případě čisté látky (jednosložková soustava) je veličinou, která podmiňuje fázové přeměny čisté látky molární Gibbsova energie možných fázových stavů za dané teploty a tlaku: $G_m(T,p)$. Tato termodynamická funkce je funkcí molární entalpie $H_m(T,p)$ a molární entropie $S_m(T,p)$ podle vztahu

$$G_m(T,p) = H_m(T,p) - T \cdot S_m(T,p). \quad (1.1)$$

Molární entalpii H_m nelze určit absolutně a konvenčně se jí, jedná-li se o stav prvku v jeho stabilní fázové struktuře za standardních podmínek (SER), přiřazuje hodnota nula.

Hodnotu molární entropie S_m je možné vypočítat za předpokladu $S_m(T = 0 \text{ K}) = 0$ s použitím tepelných kapacit fázových modifikací sledované čisté látky za konstantního tlaku $c_{m,j}^p$ a změn entropie při fázových přeměnách, přičemž je

nutné respektovat jejich závislost na teplotě a tlaku. Hodnoty molární entalpie sloučenin a entropie čistých látek takto spočítané pro standardní podmínky ($T_0 = 298,15 \text{ K}$, $p_0 = 101325 \text{ Pa}$) jsou dostupné z termodynamických tabulek. Při teplotě jiné než standardní se termodynamické funkce Gibbsovy energie čisté látky za konstantního tlaku přiřazuje (pokud nedochází ve sledovaném teplotním intervalu T_0 až T k fázové přeměně) hodnota, kterou získáme použitím vztahu

$$G_m(T) = G_m(T_0) + \int_{T_0}^T C^p(T) \cdot dT - T \cdot \int_{T_0}^T \frac{C^p(T)}{T} \cdot dT, \quad (1.2)$$

kde $C^p(T)$ je teplotní závislost tepelné kapacity čisté látky při konstantním tlaku. Pro správné vystižení tepelné kapacity v závislosti na teplotě se v souladu s experimentem používá obvykle polynomů ve tvaru, který po dosazení do vztahu (1.2) a následné integraci poskytuje rozvoj pro teplotní závislost molární Gibbsovy energie ve tvaru

$$G_m(T) = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln T + d \cdot T^2 + e \cdot T^3 + f \cdot T^{-1} + g \cdot T^{-9} + h \cdot T^7, \quad (1.3)$$

kde a, b, c, \dots, h jsou konstanty charakteristické pro sledovanou čistou látku v daném fázovém stavu platné pro sledovaný teplotní interval.

1.2.2 Termodynamické podmínky fázové rovnováhy

Termodynamika nabízí dvě ekvivalentní možnosti pro řešení fázové rovnováhy, a to použití integrální nebo diferenciální podmínky fázové rovnováhy. Integrální podmínku můžeme vyjádřit následujícím vztahem pro celkovou molární Gibbsovu energii soustavy za konstantního tlaku, teploty a celkového chemického složení

$$G_m^C = \sum_{j=1}^f p^j \cdot G_m^j(p, T, X_{i=1..s}^C) \rightarrow \min., \quad (1.4)$$

kde G_m^j je molární Gibbsova energie fáze j závislá na teplotě, tlaku a složení fáze. Její hodnotu modelujeme vhodnými termodynamickými modely fáze. Rovnovážný stav vykazuje nejnižší možnou hodnotu Gibbsovy energie soustavy, proto řešení fázové rovnováhy získáme hledáním podmíněného minima pro celkovou molární Gibbsovu energii soustavy G_m^C dle vztahu (1.4).

Podmiňujícími podmínkami jsou vztahy zákonů zachování hmotnosti, náboje a stechiometrie.

Z matematického hlediska se jedná o podmíněnou minimalizaci účelové funkce G_m^C . Řešení je možné s použitím matematických metod. Aplikace integrální podmínky fázové rovnováhy je implementována např. v programu ThermoCalc, který obsahuje algoritmy metody CALPHAD.

1.2.3 Modely termodynamického popisu Gibbsovy energie fáze

Volba vhodného matematického tvaru pro popis závislosti Gibbsovy energie fáze na složení fáze, teplotě a tlaku, který by přesně popisoval skutečnou experimentální

závislost je klíčovým bodem při hledání řešení fázové rovnováhy. Popis termodynamického chování neideálních fází kovových soustav se v této práci opírá o tzv. vícemřížkový regulární model.

Při popisu Gibbsovy energie fáze G_m^j se předpokládá aditivita dílčích příspěvků, které přispívají k molární Gibbsově energii fáze

$$G_m^j = G_{ref}^j + G_{id}^j + G_E^j + G_{mg}^j + G_p^j + \dots, \quad (1.5)$$

kde G_{ref}^j je referenční hladina molární Gibbsovy energie fáze (lze si ji představit jako součet Gibbsových energií složek se strukturou fáze f před smísením), G_{id}^j je příspěvek ideálního mísení, G_E^j je dodatková Gibbsova energie vyjadřující termodynamickou neidealitu, G_{mg}^j je příspěvek magnetických vlastností fáze a G_p^j je dodatkový tlakový člen.

Rozhodující význam pro řešení fázové rovnováhy mají hodnoty molární dodatkové Gibbsovy energie G_E^j . Magnetický příspěvek je významný pokud fáze vykazuje magnetické vlastnosti. Tři tečky ve vztahu (1.5) značí, že k přesnému popisu Gibbsovy energie fáze bychom museli uvážit i další členy, například energii mezifází, energii plastické deformace, energii poruch krystalové mřížky, atp. Tyto energetické příspěvky mají však řádově nižší význam a jsou obvykle pro účely termodynamické stability fáze nevýznamné.

Dodatkové funkce fází ve vztahu (1.5) závisí více či méně výrazněji na teplotě, tlaku a složení fáze. Jejich matematický tvar je dán modelem použitým k popisu dané fáze.

Základní podmínkou pro úspěšné řešení problému fázové rovnováhy je přesnost a správnost závislosti Gibbsovy energie fáze na složení, teplotě a tlaku. Vhodný model musí být v souladu se základními principy termodynamiky a současně musí být schopen co nejlépe popsat Gibbsovu energii fáze v souvislosti s jejími fyzikálními charakteristikami jako je rozložení složek v krystalografické mřížce, magnetické vlastnosti, stechiometrie složení, vzájemné stabilizující resp. destabilizující interakce složek apod. Aplikovaný model musí být schopen popisu fází s odlišným uspořádáním: plynná fáze, kapalná fáze, tuhá fáze s různou krystalickou mřížkou, intersticiální dvoumřížkové tuhé roztoky, stechiometrické fáze o dvou či více krystalických podmřížkách, fáze s vakancemi v krystalické mřížce atp.

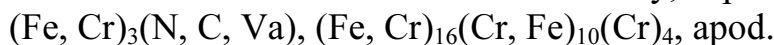
Jedním ze současných modelů, který dobře vyhovuje většině těchto požadavků je vícemřížkový model podle Sundmana a Agrena [8], kteří rozšířili předchozí dvoumřížkový model Hillerta a Steffanssona [9].

1.2.3.1 Vícemřížkový model fáze

Více mřížkový model fáze je založen na představě, že v krystalografické struktuře fáze se vyskytují složky v několika typech poloh, které nejsou krystalograficky ekvivalentní. Soubor ekvivalentních poloh jednoho typu tvoří tzv. podmřížku. Z tohoto pohledu můžeme na skutečnou krystalografickou mřížku pohlížet jako na superpozici několika podmřížek.

Vzhledem k odlišnostem v elektronové struktuře složek, pro rozdílnou velikost složek a rozdílné vzájemné interakce dochází k obsazování podmřížek složkami zjednodušeně takovým způsobem, že složky preferují určitý typ podmřížky.

Způsob obsazení podmřížek fáze znázorňujeme z pohledu složení zápisem analogickým chemickému vzorci stechiometrické sloučeniny, např.



Stechiometrické koeficienty udávají v jakém poměru je počet obsaditelných míst v jednotlivých podmřížkách. Obsah složek včetně vakancí v podmřížce lze vyjádřit molárním zlomkem, který se nazývá molární podmřížkový resp. mřížkový podíl.

První člen výrazu (1.5) se nazývá referenční hladina Gibbsovy energie fáze a její hodnota je rovna hypotetické molární Gibbsově energii fáze před promíšením složek v podmřížkách

$$G_{ref} = \sum_I P_I(Y) \cdot G_I^0, \quad (1.6)$$

G_I^0 je molární Gibbsova energie látky I (tzv. mřížková stabilita), která má krystalografickou strukturu prostorově identickou s popisovanou fází, avšak obsazení podmřížek takové, že v každé podmřížce je jen jediná složka z výběru těchto složek, které tuto podmřížku obsazují. Například máme-li fází typu $(\text{Fe}, \text{Cr})_{16}(\text{Cr}, \text{Fe})_{10}(\text{Cr})_4$ pak má suma (1.6) čtyři členy a indexy I jsou $\text{Fe}:\text{Cr}:\text{Cr}$, $\text{Fe}:\text{Fe}:\text{Cr}$, $\text{Cr}:\text{Cr}:\text{Cr}$ a $\text{Cr}:\text{Fe}:\text{Cr}$. Pořadí složek I odpovídá pořadí podmřížek a dvojtečky oddělují složky z různých podmřížek. Molární energie struktury G_I^0 je dostupná z experimentálních dat nebo z nich extrapolovaná, jestliže je struktura fáze tvořené složkami definovanými indexem I reálná. Principiálně je tato energie dostupná také z kvantově chemických výpočtů. $P_I(Y)$ ve vztahu (1.6) je součin podmřížkových podílů složek (např. $P_{\text{Fe}:\text{Cr}:\text{Cr}}(Y) = y_{\text{Fe}}^1 \cdot y_{\text{Cr}}^2 \cdot y_{\text{Cr}}^3$, kde y_i^k nabývají hodnot dle celkového složení fáze). Součin $P_I(Y)$ je tedy váhou molární energie látky G_I^0 a spolu s ní udává normalizovaný příspěvek látky I k referenční hladině Gibbsovy energie fáze. Gibbsova molární energie látek je závislá na tlaku a hlavně na teplotě. K popisu této závislosti se používají termodynamické polynomy ve stejném tvaru jako pro popis Gibbsovy energie čistých složek (1.5).

Druhý člen ve vztahu (1.5) vyjadřuje příspěvek ideálního mísení ke Gibbsově energii fáze. V případě více mřížkového modelu se předpokládá ideální mísení v podmřížkách podle vztahu

$$G_{id} = R \cdot T \cdot \sum_{k=1}^c \left(a_k \cdot \sum_{i=1}^s (y_i^k \cdot \ln y_i^k) \right), \quad (1.7)$$

kde R je universální plynová konstanta, T teplota fáze v Kelvinech a a_k je stechiometrický koeficient podmřížky k .

Třetí člen výrazu (1.5) reprezentuje dodatkovou Gibbsovu energii, která má původ ve vzájemné termodynamické interakci složek fáze tj. v neidealitě chování fáze. Pro interakční příspěvek platí

$$G_E = \sum_{Z \geq 1IZ} \sum P_{IZ}(Y) \cdot L_{IZ}, \quad (1.8)$$

kde IZ je identifikátor interakce. Výraz P_{IZ} je součinem mřížkových molárních podílů y_i^k specifikovaných identifikátorem IZ (např. je-li $IZ \equiv Fe, Cr:Va$ pak $P_{IZ}(Y) = y_{Fe}^1 \cdot y_{Cr}^1 \cdot y_{Va}^2$). L_{IZ} je tzv. interakční termodynamický parametr interakce IZ . K vystižení závislosti interakčního parametru prvního řádu na složení se obvykle užívá Redlichův-Kirsterův rozvoj

$$L_{IZ} = \sum_{v=0}^K L_{IZ}^v \cdot (y_m^k - y_n^k)^v, \quad (1.9)$$

kde L_{IZ}^v je koeficient Redlichova-Kirsterova rozvoje a y_m^k, y_n^k podmřížkové podíly složky m a n v podmřížce k . Koeficienty Redlichova-Kirsterova rozvoje se obvykle vyjadřují jako teplotní závislost ve tvaru

$$L_{IZ}^v = \alpha + \beta \cdot T + \gamma \cdot T \cdot \ln T, \quad (1.10)$$

kde α, β, γ jsou konstanty specifické pro danou interakci. Hodnoty interakčních parametrů L_{IZ}^v a molární Gibbsovy energie G_I se nazývají obecně termodynamické parametry popisu fáze.

Vyukazuje-li fáze magnetické vlastnosti, je potřeba do výrazu (1.5) zahrnout příspěvek magnetických vlastností fáze. Příspěvek magnetických vlastností výrazně přispívá ke Gibbsově energii zejména feromagnetických fází a je dán výrazem

$$G_{mg} = R \cdot T \cdot \ln(\beta + 1) \cdot f(\tau), \quad (1.11)$$

kde $\tau = \frac{T}{T_C}$. Symbol T_C je kritická absolutní teplota změny magnetických vlastností

(tj. Neelova teplota pro antiferomagnetické fáze resp. Curie teplota pro feromagnetické fáze). β je průměrný atomární magnetický moment

Základním cílem těchto termodynamických úvah je získání řešení fázové rovnováhy v soustavě o definovaném chemickém složení za konstantních vnějších podmínek (tlaku, teploty). Řešením rozumíme pak soubor kvalitativních a kvantitativních informací o fázové rovnováze. Zejména se jedná o určení fázových dat tj. výčet fází v rovnováze, jejich fázový podíl a fázové složení koexistujících fází. Řešení umožňuje získat také tzv. termodynamická data tedy chemické potenciály složek, aktivity složek a další termodynamické hodnoty a funkce (např. molární Gibbsovu energii soustavy, entropii složek či entalpii fází).

1.2.5 Metoda CALPHAD a program ThermoCalc

Metoda CALPHAD

Metoda, která se používá k získání řešení fázové rovnováhy vícesložkových soustav a tedy i jejich fázových diagramů, využívající integrální podmínky fázové rovnováhy a některého obecně přijímaného termodynamického modelu pro popis fáze soustavy se označuje jako metoda CALPHAD (podle názvu časopisu The Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry). Hledání řešení

fázové rovnováhy metodou CALPHAD představuje z matematického hlediska v případě použití integrální podmínky (1.6) fázové rovnováhy podmíněnou minimalizací účelové funkce (celkové Gibbsovy energie soustavy). Řešení musí vyhovovat podmínkám zákona zachování hmotnosti, náboje a stechiometrie. Jedná se o semiempirickou metodu, protože se opírá o termodynamický a experimentální popis fází s interakcemi mezi složkami, které nejsou získávány výpočtem z prvních principů kvantové mechaniky [10].

Program ThermoCalc

Program umožňuje všechny operace, se kterými se setkáváme při práci s termodynamickými daty, výpočty fázových a chemických rovnováh a to zejména v neideálních soustavách. Počtem fází ani počtem složek není prakticky omezen. Obsahuje nejčastěji používané modely fází jako podmřížkový model, model uspořádané fáze atp. Soubor programů umožňuje řešit mimo běžných výpočtů fázových a chemických rovnováh i problémy spojené s depozicí z plynné fáze, Scheil-Guilliverovu simulaci tuhnutí, výpočty a predikce vícesložkových fázových diagramů, reakce v plynné fázi atd. Program spolupracuje s rozsáhlými databázemi čistých sloučenin a jejich roztoků zahrnujících termodynamické funkce (S , H , C^p , G , A).

Ve spojení s programem DICTRA je možné simulovat i difúzně řízené děje v soustavách např. posuv fázového rozhraní, hrubnutí částic, nitridace, nauhličování, fázové transformace. Tento soubor programů umožňuje i assessment termodynamických parametrů fází.

V současnosti se jedná o soubor programů s nejvyššími užitnými vlastnostmi v oblasti řešení rovnováhy a kinetiky fázových transformací. Správce: Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

2 CÍLE PRÁCE

Cílem práce je přispět k možnosti predikce termodynamické rovnováhy v systémech Fe-C-Cr-Mo-X za použití software ThermoCalc a uvedených experimentálních technik. Tento systém lze považovat za model pro žárovevné oceli. Pro ověření výpočtů jsou zvoleny jako experimentální materiál žárovevné nízkolegované a 9-12 % Cr modifikované oceli po dlouhodobém žíhání na teplotách 510°C pro nízkolegované oceli a 600-650°C pro vysokolegované žárovevné oceli.

Řešení těchto problémů je zastřešeno grantovými projekty GA ČR reg.č. 106/00/0855, 106/03/0636 a dále také mezinárodním NATO Science programem č. 987747.

Hlavním cílem je tedy vytvoření databáze termodynamických parametrů, která poslouží nejen k výpočtům fázových rovnováh žárovevných nízkolegovaných a vysokolegovaných 9-12 % Cr modifikovaných ocelí, ale také pro výpočty kinetických pochodů v těchto ocelích pomocí programu DICTRA.

3 POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY A ZAŘÍZENÍ

Metalografické hodnocení struktury vzorků bylo provedeno na metalografickém světelném mikroskopu NEOPHOT 30 doplněným o CCD kameru, obraz byl zpracován programem LUCIA. Výbrusy byly připraveny broušením na brusných papírech v vzestupné řadě podle zrnitosti papíru 280, 380, 500 a jemným broušením diamantovými pastami v řadě 5 μ m, 3 μ m a 1 μ m. Výbrus byl leptán leptadlem 10 % Nital (nízkolegované oceli) Vilella Bain (9 % Cr modifikované oceli).

Pro zjištění objemového chemického složení materiálu vzorků (u 9 % Cr modifikovaných ocelí) byl využit opticko emisní spektrometr s buzením doutnavým výbojem LECO GDS 750/QDP a TC 136 (pro zjištění obsahu dusíku).

Analýza intermediálních fází byla provedena pomocí transmisního elektronového mikroskopu Philips CM12 TEM/STEM na ÚFM AV ČR v Brně, který je vybaven EDAX analyzátozem Phoenix. Z experimentálního materiálu byly připraveny extrakční uhlíkové repliky, kdy na naleptaný metalografický výbrus byla vakuově napařena uhlíková vrstva, která byla rozkrájena skalpelem na čtverce o straně cca. 3 mm. Takto připravený uhlíkový film byl z povrchu uvolněn chemicky podleptáním v 10-15 % roztoku HCl v etylalkoholu (u nízkolegovaných ocelí) nebo elektrolyticky při napětí 12 V v 15% roztoku HCl v etylalkoholu (u modifikovaných 9-12 % Cr ocelí) při teplotě 20°C. Výsledky EDS analýz jednotlivých fází byly vyhodnoceny pomocí softwaru pro tenké vzorky bez použití korekcí na absorpci a fluorescenci. Výsledky chemického složení všech karbidů (karbonitridů) byly navíc v konečné fázi přepočteny podle stechiometrie jednotlivých typů karbidů (karbodnitridů) na uhlík (dusík). Pro upřesnění typu některých karbidických fází byla použita elektronová difrakce, provedena také na TEM/STEM Philips CM 12. Difrakční obrazce byly snímány při dvou náklonech vzorku a jejich porovnáním s databází difrakčních obrazců předpokládaných fází byl stanoven typ karbidické fáze.

K identifikaci intermediálních fází metodou rtg. difrakce byl použit rtg. difraktometr D 500 fy Siemens za použití záření kobaltu. Analýza byla provedena na karbidickém izolátu připraveného elektrochemickým rozpouštěním matrice v elektrolytu na bázi kyseliny citrónové v intervalu polarizačního potenciálu -800 až 1000 mV (proti nasycené kalomelové elektrodě) při rychlosti nárůstu polarizačního potenciálu 1 mV/s (u nízko legovaných ocelí) nebo na masivních vzorcích naleptaných roztokem H₂O₂ a HF (u modifikovaných 9 % Cr ocelí).

V práci jsou pro chemické složení ocelí volena hm. % v návaznosti na uváděné složení vsázek v hm. % při jejich výrobě. Při výpočtech a analýzách chemického složení fází používáme at. % s ohledem na použitelnost při přepočtech podle stechiometrických zápisů na uhlík či dusík.

4 HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE

4.1 Doplnění o nové prvky a úprava stávající databáze

Zkoumané průmyslově využívané oceli v této práci obsahují kromě základních legur jako Cr, Mo a V i další doprovodné a legovací prvky. Termodynamická data vycházejí z práce [11], která je zaměřena na soustavu Fe-Cr-Mo-V-C, byla tedy rozšířena o W, Ni, Si, Mn, Nb, N, Co, Ta, Ti, Al a Cu. Použitá termodynamická data byla získána z prací pro dvou až pětisložkové soustavy.

Binární systémy vycházejí z následujících prací: C-Fe [12], C-Nb [13], N-Nb [14], C-V [15], N-V [16], C-Mo [17], N-W [18], C-W [19], C-Co [20], C-Ta [21], Co-Ta [22], Fe-Ti [23]. Data pro ternární diagramy, které obsahují zároveň i data pro binární podsystemy, jsou převzata z těchto prací: Al-Fe-Si [24], Al-Mo-Si [25], C-Fe-Mo [26], Cr-Fe-Mo [27], Cr-Mo-V [28], C-Fe-N [29], Cr-Mo-Ni [30], C-N-Ta [31], Cr-Mo-N [32], C-Co-Fe [33], Cr-Fe-W [34], Nb-Ti-V [35], Fe-Nb-W, FeNb-Ta, Cr-Fe-Nb [36], C-Fe-V [37], Al-N-V [38], Cr-Fe-V [39], C-Ti-V [40], C-Cr-Ni [41] a Fe-Mo-Si [42]. Soustavy kvaternární jsou zastoupeny těmito systémy: C-Fe-Mo-N [43], C-N-Ta-W [44], C-Cr-Fe-Ni [45], C-N-Nb-W [46], C-Cr-Fe-W [41], C-Cr-Fe-V [41], C-Cr-Fe-V [47], C-Fe-Mn-V [48], Cr-Fe-Mn-N [49]. Největší systémy, které byly nalezeny v literatuře byly pětisložkové soustavy C-Cr-Fe-Mo-W [50], C-Co-Fe-Ni-W [51] a C-Fe-N-Nb-Ti [52]. Termodynamická data pro Cu byla převzata z komerční databáze SSOL [53]. Modely jednotlivých fází, které jsme získali po úpravách a doplnění databáze, jsou uvedeny v tab. 4.1.

Tab. 4.1 Modely jednotlivých fází.

FCC_A1, M(C,X)	(Al,Co,Cr,Cu,Fe,Mn,Mo,Nb,Ni,Si,Ta,Ti,V,W) ₁ (C,N,Va) ₁
BCC_A2	(Al,Co,Cr,Cu,Fe,Mn,Mo,Nb,Ni,Si,Ta,Ti,V,W) ₁ (C,N,Va) ₃
HCP_A3, M ₂ C, M ₂ X	(Co,Cr,Cu,Fe,Mn,Mo,Nb,Ni,Si,Ta,Ti,V,W) ₁ (C,N,Va) _{0,5}
M ₃ C	(Co,Cr,Fe,Mn,Mo,Nb,Ni,V,W) ₃ (C) ₁
M ₆ C	(Co,Fe,Ni) ₂ (Mo,W) ₂ (Co,Cr,Fe,Mo,Ni,V,W) ₂ (C) ₁
M ₇ C ₃	(Co,Cr,Fe,Mn,Mo,Ni,V,W) ₇ (C) ₃
M ₂₃ C ₆	(Co,Cr,Fe,Mn,Ni,V) ₂₀ (Co,Cr,Fe,Mn,Mo,Ni,V,W) ₃ (C) ₆
KSI	(Cr,Fe,Mo) ₃ (C) ₁
LAVES	(Co,Cr,Fe,Si,V) ₂ (Mo,Nb,Ta,Ti,W) ₁

Pozn. Va-vakance.

Autoři práce [28] popisují v systému C-Cr-Fe-Mn-Mo-Si-V fázi Fe₂MoC s ortorombickou krystalovou mřížkou. Stechiometricky lze tuto fázi popsat obdobně jako fázi M₃C, která má také ortorombickou krystalovou mřížku, její parametry jsou však jiné než u karbidu Fe₂MoC. Ve výše uvedené práci je tato fáze chápána jako přechodná v sekvenci vývoje molybdenových karbidů (Fe,Mo)₃C→Fe₂MoC→M₆C. Pro odlišení této fáze od karbidu M₃C ji označujeme jako fázi KSI.

Takto nově vytvořená databáze označená Steel16.tdb obsahuje již termodynamická data pro těchto 16 prvků Al, C, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, N, Nb, Ni, Si, Ta, Ti, V, W.

Modifikace předchozího assessmentu

Při výpočtech vycházejících z termodynamického assessmentu podle práce [11] vyvstal problém, když byly výpočty extrapolovány pro vysoké obsahy vanadu, pro které nejsou známá experimentální data. Nad obsahem 9 hm. % V se objevila stabilní fázová oblast karbidu $M_{23}C_6$, který je bohatý vanadem jak je ukázáno na v izotermickém řezu při 700°C systému C-Cr-Fe-Mo-V pro 2 hm.% Mo a 0,12 hm.% C. Přestože pro tyto obsahy vanadu nejsou známy experimentální body, fáze $M_{23}C_6$ bohatá vanadem není pravděpodobná ani teoreticky ani z porovnání s prací [28]. Také samotný výpočet se jevil problematický a celkově nestabilní. Bylo tedy nutné upravit termodynamické parametry pro vyšší obsahy V, Mo a Cr, které by snížily stabilitu karbidu $M_{23}C_6$ vně oblasti s vysokým obsahem železa (tab.4.2).

Tab. 4.2 Nové hodnoty termodynamických parametrů pro výpočet systémů C-Cr-Fe-Mo-V a C-Cr-Fe-Mn-Mo-Ni-Si-V(-W).

Fáze $M_{23}C_6$ (Cr,Fe,V) ₂₀ (Cr,Fe,Mo,V) ₃ C ₆	
Původní hodnoty parametrů [43]:	
${}^0G^{M23}_{V:Mo:C}$	$= 20 {}^0G^{hbcc}_V + 3 {}^0G^{hbcc}_{Mo} + 6 {}^0G^{hgra}_C - 1\,200\,000$
${}^0L^{M23}_{Fe,V:Mo:C}$	$= 0$
${}^0L^{M23}_{Cr,V:Mo:C}$	$= 0$
${}^1L^{M23}_{Cr,V:Mo:C}$	$= 0$
Nové hodnoty parametrů:	
${}^0G^{M23}_{V:Mo:C}$	$= 20 {}^0G^{hbcc}_V + 3 {}^0G^{hbcc}_{Mo} + 6 {}^0G^{hgra}_C - 751\,000$
${}^0L^{M23}_{Fe,V:Mo:C}$	$= -363\,000$
${}^0L^{M23}_{Cr,V:Mo:C}$	$= -363\,000$
${}^1L^{M23}_{Cr,V:Mo:C}$	$= -363\,000$

4.2 Výsledky studia nízkolegovaných ocelí

Nízkolegované žáropevné oceli ČSN 42 2744 (podle EN G16CrMoV2-4-3) označená jako ocel č. 44, ČSN 422745 (G11CrMoV2-10-3, č. 45), ČSN 422747 (G17CrMoV5-10-3, č. 47) byly modelovány soustavou C-Cr-Fe-Mn-Mo-Ni-Si-V a pro modelování oceli ČSN 422740 (G13CrMoVW5-4-5-2, č. 40) byla použita soustava C-Cr-Fe-Mo-Mn-Ni-Si-V-W (chemická složení viz. tab. 4.1). Výpočet byl proveden s termodynamickou databází STEEL16.tdb. Pro modelování fází byl použit Hillertův-Steffansonův podmřížkový model [8], [9] a výpočet byl prováděn programem Termo-Calc [54].

K ověření výpočtů pro soustavu Fe-Cr-Mo-V-C-Mn-Ni-Si(-W) byla použita experimentální data získaná analýzou vzorků z dlouhodobě exponovaných litých skříní parních turbín z tepelných elektráren Ledvice (40), Hodonín (44), Tušimice (45), Mělník (47), provozovaných za podmínek podle tab. 4.4, které nám poskytl Ing. J. Krumpos, CSc. Chemické složení jednotlivých materiálů je uvedeno v tab. 4.3. Tepelné zpracování se skládalo z ohřevu na kalící teplotu 960°C a kalení do oleje či ve vodní mlze. Následoval ohřev na popouštěcí teplotu kolem 700°C a nakonec pak ochlazení.

Tab. 4.3 Chemické složení vzorků.

Ocel	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	W	Ni	Cu	P	S
	[hm. %]										
40	0,13	0,69	0,17	1,22	0,43	0,55	0,56	0,24	0,23	-	-
44	0,16	0,60	0,34	0,57	0,41	0,32	-	0,11	0,18	0,018	0,020
45	0,11	0,64	0,36	0,60	1,02	0,32	-	0,21	0,19	0,017	0,023
47	0,17	0,70	0,27	1,35	0,99	0,28	-	0,16	-	0,020	0,028

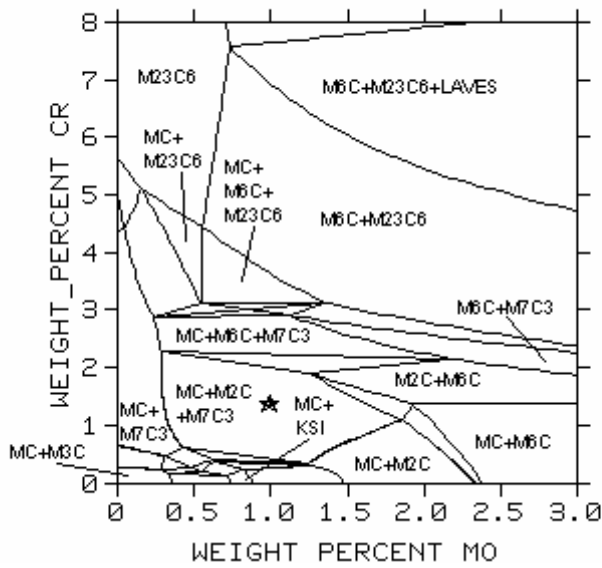
Výsledky EDS analýz, rtg. analýz a výpočtů jsou shrnuty v tab. 4.4. Ukázky řezů vypočtených rovnovážných diagramů pro ocel 47 jsou na obr. 4.1-4.3. Ve všech fázových polích na těchto obrázcích je také bcc matrice, která pro zjednodušení popisu v obrázcích není uvedena.

Tab. 4.4 Výsledky fázových analýz.

Ocel	Teplota, [°C] / Doba provozu, [h]	Fáze	TEM+EDS	Rtg. analýza	Výpočet
40	510 / 75811	MC			
		M ₆ C			
		M ₂ C			
44	505 / 113095	MC			
		M ₇ C ₃			
		M ₂ C			
		M ₂₃ C ₆			
		M ₃ C			(X)
45	510 / 105040	MC			
		M ₂ C			
		M ₆ C			
47	510 / 68911	MC			
		M ₇ C ₃			
		M ₂ C			

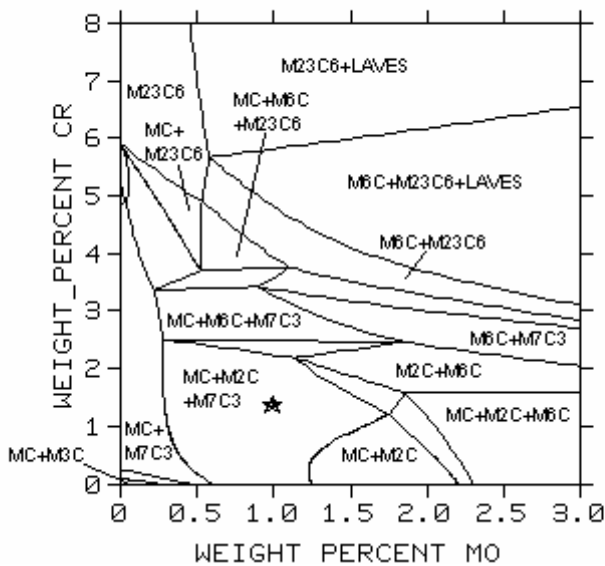
Pozn. Šedé pole-detekováno či vypočteno, bílé-nedetkováno či nevypočteno, (X)-vypočteno při teplotě 700°C.

THERMO-CALC (04.02.04:09.42) : 783K 47



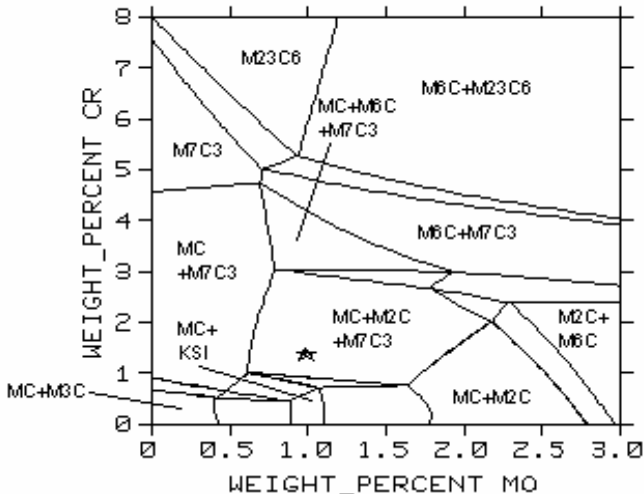
Obr. 4.1
Izotermický řez rovnovážným
fázovým diagramem systému C-Cr-
Fe-Mo-V pro ocel 47 při teplotě
510°C, výpočet s databází (B).

THERMO-CALC (04.02.04:09.34) : 783K 47



Obr. 4.2
Izotermický řez rovnovážným
fázovým diagramem systému C-Cr-
Fe-Mn-Mo-Ni-Si-V pro ocel 47 při
teplotě 510°C, výpočet s databází
(B).

THERMO-CALC (04.02.04:09.40) : 973K 47



Obr. 4.3
Izotermický řez rovnovážným
fázovým diagramem systému C-Cr-
Fe-Mn-Mo-Ni-Si-V pro ocel 47 při
teplotě 700°C, výpočet s databází
(B).

4.3 Výsledky studia vysokolegovaných 9-12 % Cr ocelí ocelí

Výpočty fázových rovnováh a následné experimentální ověření výskytu sekundárních fází byly provedeny pro oceli jejichž chemické složení je uvedeno v tab. 4.5. Z této tabulky je zřejmé, že se jednalo převážně o 9 % Cr ocel s odstupňovaným obsahem Mo (0,5; 1,5 a 2,6 %), a to ve variantách bez V nebo s 0,3 % V a ocel s 11 % Cr, 1 % Mo a 0,1 % V. Co se týče dusíku byl jeho obsah měřen dodatečně a nebyl přidáván do ocelí záměrně. Koncentrace dusíku v jednotlivých tavných vykazuje značný rozptyl a relativně vysoké hodnoty. Experimentální materiál nám poskytla paní Ing. A. Jakobová, CSc. ve formě hlav z přetržených vzorků po creepových zkouškách. Ocel X13CrMo9-1 byla označena číslem 1 a 2, X13CrMo9-2 č. 3 a 4, X13CrMo9-3 č. 5 a 6, Ocel X13CrMoV9-1-1 č. 7 a 8, X13CrMoV9-2-1 č. 9 a 10, X13CrMoV9-3-1 č. 11 a 12 a ocel X20CrMoV11-1-1 jako 13, 14 a 15. Zkušební teploty a doby do lomu jsou uvedeny v tab. 4.6. Vzorky byly vybírány tak, aby doby do lomu byly co nejvyšší a tedy odpovídající strukturní stavy co nejbližší rovnovážnému stavu. Matrice těchto ocelí po dlouhodobé expozici je vždy feritická, v níže zobrazených izotermických řezech rovnovážnými diagramy pro zjednodušení a zpřehlednění obrázků není bcc matrice uvedena.

Tab. 4.5 Chemické složení ocelí.

Ozn. vzorků	Obsah uvedených prvků v hm. %										
	C	Mn	Si	P+S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	N, ppm	Al
1, 2	0,12	0,46	0,30	0,064	0,10	0,13	9,26	0,56	0	115	0,062
3, 4	0,14	0,50	0,25	0,053	0,11	0,05	8,83	1,56	0	190	0,032
5, 6	0,13	0,47	0,37	0,067	0,12	0,14	8,95	2,64	0	155	0,024
7, 8	0,12	0,35	0,40	0,043	0,09	0,08	9,28	0,54	0,33	145	0,029
9, 10	0,13	0,30	0,36	0,045	0,10	0,08	9,35	1,49	0,30	200	0,039
11, 12	0,12	0,24	0,33	0,048	0,12	0,08	8,80	2,55	0,31	80	0,027
13-15	0,20	0,74	0,48	0,029	0,03	0,45	11,06	1,04	0,09	385	0,039

Tab. 4.6 Výsledky fázových analýz [55], [56].

Vzorek	Teplota, [°C] / Doba, [h]	Fáze	TEM+EDS	Rtg. analýza	Výpočet
1	650 / 18 634	M ₂₃ C ₆			
		M ₂ X			
2	600 / 22 730	M ₂₃ C ₆	0		
		M ₂ X	0		
3	650 / 17 781	M ₂₃ C ₆			
		M ₂ X			
		Laves			
		M ₆ C			
4	600 / 44 485	M ₂₃ C ₆	0		
		M ₂ X	0		
		Laves	0		
5	650 / 56 653	M ₂₃ C ₆			
		M ₂ X			
		Laves			
6	600 / 68 687	M ₂₃ C ₆	0		
		M ₂ X	0		
		Laves	0		
7	650 / 14 867	M ₂₃ C ₆			
		MX			
		M ₂ X			
8	600 / 44 096	M ₂₃ C ₆			
		MX			
9	650 / 47 472	M ₂₃ C ₆			
		MX			
		Laves			
10	600 / 25 928	M ₂₃ C ₆			
		MX			
		Laves			
11	650 / 12 792	M ₂₃ C ₆			
		MX			
		M ₆ C			
		Laves			
12	600 / 23 514	M ₂₃ C ₆			
		MX			
		M ₂ X			
		M ₃ C			
		M ₂ C			
		M ₆ C			
		Laves			

Vzorek	Teplota, [°C] / Doba, [h]	Fáze	TEM+EDS	Rtg. analýza	Výpočet
13	650 / 29 381	M ₂₃ C ₆			
		M ₂ X			
		MX			
14	575 / 101 859	M ₂₃ C ₆			
		M ₂ X			
		MX			
		Laves			
15	600 / 142 077	M ₂₃ C ₆			
		M ₂ X			
		MX			
		Laves			

Pozn. Šedé pole-detekováno či vypočteno, bílé-nedetkováno či nevypočteno, 0-neproměřováno.

Souhrn výsledků EDS analýzy, rtg. analýzy a výpočtů pro všechny vzorky je uveden v tab. 4.6. Ukázka vypočtených řezů rovnovážnými fázovými diagramy pro oceli bez vanadu je na obr. 4.4 a 4.5, pro 9 % Cr oceli s 0,3 hm. % V na obr. 4.6 a 4.7. Řezy rovnovážnými diagramy oceli 11 hm. % Cr a 0,1 hm. % V pak ukazuje obr. 4.8-4.10.

4.3.1 Porovnání fázové stability Cr ocelí

Oceli bez vanadu s ohledem na odstupňovaný obsah Mo

Ve všech těchto ocelích byly identifikovány stabilní fáze M₂₃C₆+M₂X, hranice výskytu Lavesovy fáze v těchto typech ocelí vede mezi 0,5 a 1,5 hm. % Mo. Rozdíly mezi izotermickými řezy rovnovážných diagramů jednotlivých ocelí nejsou nijak výrazné. Z diagramů vyplývá, že při vyšší teplotě (650 °C) je karbid M₆C stabilnější pro vyšší obsahy Cr než při teplotě 600 °C, zároveň je tím posunuta hranice výskytu stabilního karbidu M₂₃C₆ do oblasti vyššího Cr. Také chemické složení všech fází ve zmiňovaných ocelích je velmi podobné.

Oceli s vanadem s ohledem na odstupňovaný obsah Mo

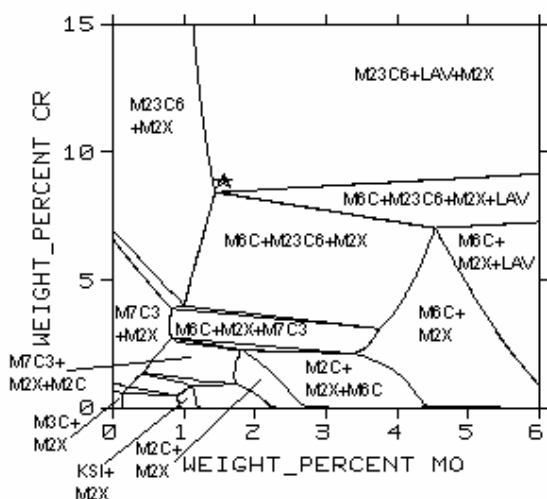
Izotermické řezy rovnovážnými diagramy při teplotách 600, resp. 650 °C jsou u všech ocelí s 0,3 hm. % vanadu (vzorky 7, 8, 9, 10, 11, 12) vzhledově velmi podobné. Na obou těchto teplotách zjištěno u všech ocelí stabilní fázové složení M₂₃C₆+MX. Pro obsahy molybdeny 1,5 a 2,5 hm. % se navíc ukazuje jako stabilní Lavesova fáze popř. karbid M₆C. Hranice výskytu Lavesovy fáze tedy pro 9 % Cr oceli vede mezi 0,5 a 1,5 hm. % Mo. Rozdíl mezi teplotami 600 a 650°C je podle výpočtů v posunutí této hranice u nižší teploty (600°C) k nižším obsahům molybdeny asi o 0,5 hm. %, přesto hranice zůstává ve výše uvedeném intervalu, a nižšímu obsahu chromu asi o 2,5 hm. %. Můžeme tedy říci, že Lavesova fáze je

stabilnější při nižších teplotách pro nižší obsahy molybdenu i nižší obsahy chromu [42]. Chemická složení fází v jednotlivých ocelích jsou vzájemně srovnatelná. Výsledky experimentů dobře korespondují s výsledky publikovanými v pracích [57], [58], [59], [60], s výjimkou vzorku 12.

11 % Cr oceli s ohledem na teplotu

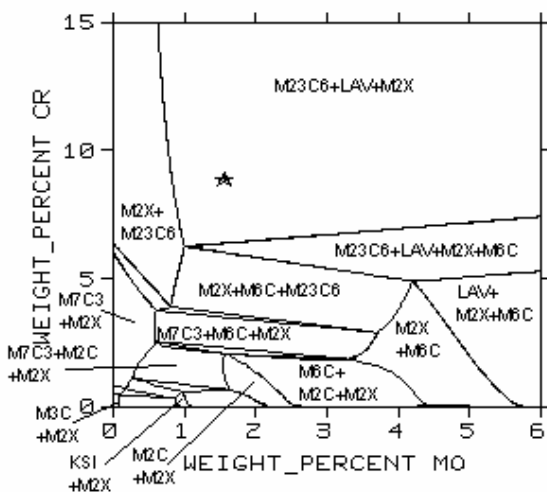
U ocelí s 0,1 % V a 1 hm. % Mo z izotermických řezů rovnovážnými diagramy je vidět, že s poklesem teploty z 650 na 575 °C se posouvá stabilita Lavesovy fáze k nižšímu obsahu molybdenu (asi o 0,5 hm. %) i chromu (asi o 2,5 hm. %). Teplotní hranice stability Lavesovy fáze vede mezi 600 a 650 °C. Oproti výše zmiňovaným ocelím s 9 hm. % Cr a 0,3 hm. % V jsou rovněž posunuty oblasti stabilního karbidu M_6C k vyšším obsahům molybdenu asi o 1,5 hm. % a zároveň k nižším obsahům chromu asi o 2 hm. %. Hranice stability Lavesovy fáze je s poklesem obsahu vanadu z 0,3 na 0,1 hm. % a zvýšení obsahu Cr na 11 hm. % posunuta k vyššímu obsahu molybdenu o 2 hm. %, ale pouze v oblasti do 5 hm. % Cr.

THERMO-CALC (03.09.24:12.17) : VZ.3 923K



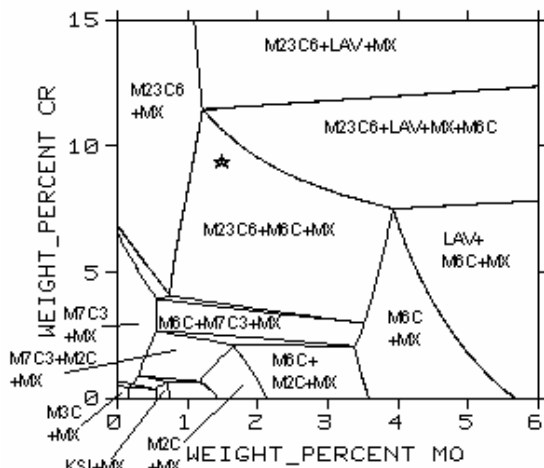
Obr. 4.4
Izotermický řez rovnovážným fázovým diagramem systému Al-C-Cr-Fe-Mn-Mo-N-Ni-Si pro vzorek 3 při teplotě 650 °C.

THERMO-CALC (03.09.24:12.25) : VZ.4 873K



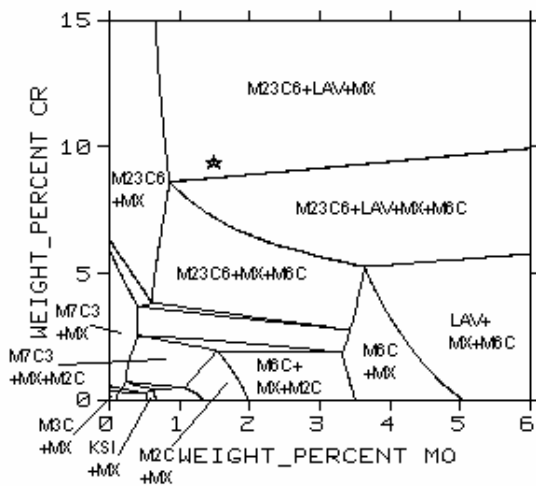
Obr. 4.5
Izotermický řez rovnovážným fázovým diagramem systému Al-C-Cr-Fe-Mn-Mo-N-Ni-Si pro vzorek 4 při teplotě 600 °C.

THERMO-CALC (03.09.24:13.42) : VZ.9 923K



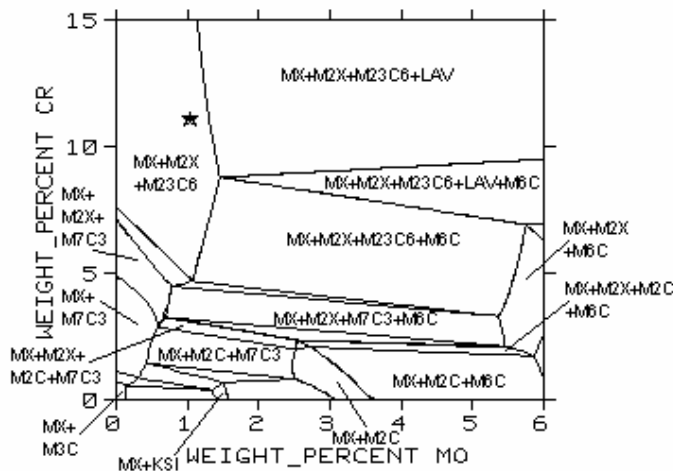
Obr. 4.6
Izotermický řez rovnovážným fázovým diagramem systému Al-C-Cr-Fe-Mn-Mo-N-Ni-Si-V pro vzorek 9 při teplotě 650 °C.

THERMO-CALC (03.09.24:14.39) : VZ.10 873K



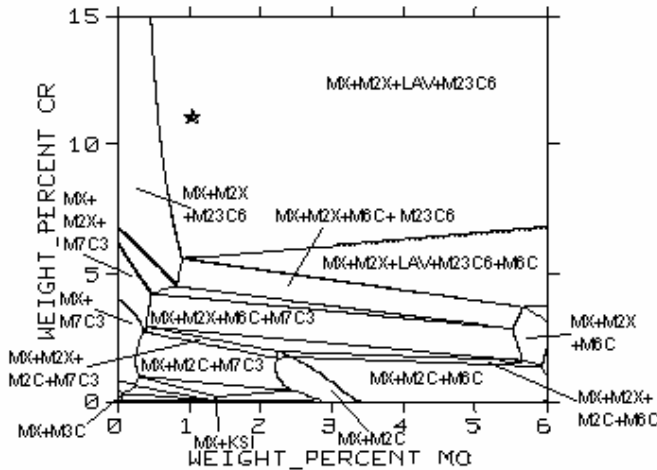
Obr. 4.7
Izotermický řez rovnovážným fázovým diagramem systému Al-C-Cr-Fe-Mn-Mo-N-Ni-Si-V pro vzorek 10 při teplotě 600 °C.

THERMO-CALC (03.09.24:15.13) : VZ.13 923K



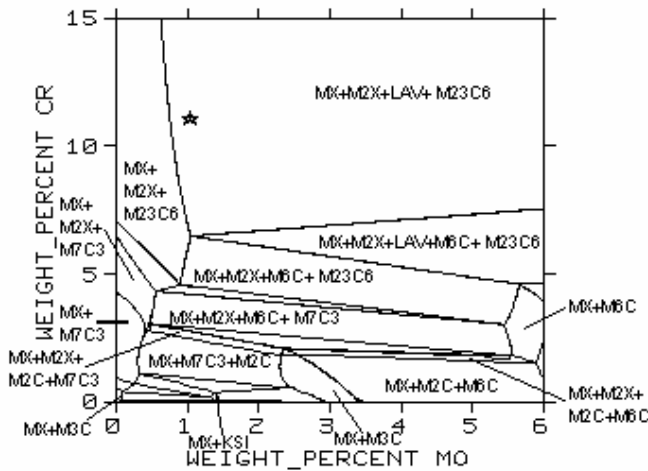
Obr. 4.8
Izotermický řez rovnovážným fázovým diagramem systému Al-C-Cr-Fe-Mn-Mo-N-Ni-Si-V pro vzorek 13 při teplotě 650 °C.

THERMO-CALC (09.12.02:16.10) : VZ.14 848K



Obr. 4.9
Izotermický řez rovnovážným
fázovým diagramem systému
Al-C-Cr-Fe-Mn-Mo-N-Ni-Si-
V pro vzorek 14 při teplotě
575 °C.

THERMO-CALC (09.09.24:15.37) : VZ.15 873K



Obr. 4.10
Izotermický řez rovnovážným
fázovým diagramem systému
Al-C-Cr-Fe-Mn-Mo-N-Ni-Si-
V pro vzorek 15 při teplotě
600 °C.

5 ZÁVĚR

Úprava a doplnění databáze

- Výsledkem práce byla nová doplněná a upravená databáze STEEL16.tdb obsahující 16 prvků (Al, C, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, N, Nb, Ni, Si, Ta, Ti, V, W), které se vyskytují jak v nízkoalloyovaných žáropevných ocelích tak v modifikovaných 9-12 % Cr žáropevných ocelích;
- v uvedené databázi byly navíc upraveny a doplněny některé parametry pro výpočet v oblasti s vyššími obsahy vanadu. Tato databáze byla použita dále jako základní zdroj termodynamických parametrů pro výpočty fázového složení a chemického složení fází jednotlivých vzorků z výše jmenovaných žáropevných ocelí po dlouhodobé expozici na pracovních teplotách.

Nízkolegované žáropevné oceli

- Pro všechny čtyři nízkolegované žáropevné oceli byly vypočteny rovnovážné fázové diagramy podle databáze STEEL16.tdb s novými parametry pro systém Fe-C-Cr-Mo-V-Mn-Si-Ni(-W);
- experimentálně byly v těchto ocelích detekovány tyto karbidické fáze: $M_{23}C_6$, M_2C , M_7C_3 , M_3C a MC (tab. 4.4). Karbidy M_2C a MC tvořily u ocelí 45 a 47 i tzv. H-karbidy, karbid MC byl nalezen ve třech rozdílných varietách s rozdílným chemickým složením závislým na historii vzniku;
- vypočtené fázové složení je pro oceli 40, 45 v relativně dobré shodě s výsledky experimentálními, ocel 47 pak souhlasí s experimenty nejlépe. U oceli 44 vypočtené fázové složení neodpovídá experimentálním výsledkům. Výsledky experimentů však jsou potvrzeny i jinými autory [61], může jít tedy o problém spojený s pomalou rychlostí kinetických přeměn za těchto teplot u ocelí s nízkým obsahem Mo i Cr. Experimentální výsledky potom neodpovídají rovnovážnému stavu;
- vypočtené chemické složení fází je v uspokojivé shodě s EDS analýzami chemického složení fází, u karbidů MC a M_2C bývá vypočtený nízký obsah Fe a Mn. U karbidu M_7C_3 je nesouhlas v poměru Cr/Fe mezi vypočtenými a naměřenými hodnotami, kdy experiment ukazuje u oceli 44 na vyšší obsah Cr o 10 at. %, obsah Fe je shodný, u oceli 47 je obsah Cr podle experimentu dvakrát nižší a obsah Fe čtyřikrát vyšší než vypočtené hodnoty;
- vzhledem k tomu, že se jedná o oceli lité, může mít také vliv na stabilitu jednotlivých karbidů heterogenita ocelí;
- k preciznějšímu zhodnocení vypočtených rovnovážných diagramů by bylo samozřejmě zapotřebí daleko většího množství experimentálních dat, nejlépe pro modelové slitiny;
- k výpočtům fázového složení nízkolegovaných žáropevných ocelí je možno použít výpočty pomocí programu TermoCalc s databází STEEL16.tdb, neboť výsledky experimentů jsou v dostatečné shodě s výpočty. Ve výpočtech se objevují výše uvedené rozpory.

Vysokolegované 9-12 % Cr modifikované žáropevné oceli

- Ve vysokolegovaných 9-12 % Cr modifikovaných žáropevných ocelích bez vanadu (vz. 1-6) byly detekovány tyto fáze: $M_{23}C_6$, M_2X , Lavesova fáze a karbid M_6C . Ze srovnání výsledků výpočtu, EDS analýzy a rtg. difrakční analýzy je patrné, že se výsledky shodují kromě vzorku 3 (1,5 hm. % Mo), ve kterém byla navíc detekována fáze M_6C . Precipitace Lavesovy fáze byla zjištěna od obsahu 1,5 hm. % Mo. Molybden by měl v 9-12 % Cr modifikovaných ocelích být pouze do obsahu 1 hm. %. Toto množství je právě na hranici stability a tedy precipitace Lavesovy fáze v těchto ocelích [2], což výsledky našich experimentů i výpočtů potvrzují;

- modifikace 9Cr-Mo oceli vanadem (0,3 hm. %) vedla k dodatečné precipitaci fáze MX. Stejně jako v předcházejícím případě precipitace Lavesovy fáze byla pozorována až od obsahu Mo 1,5 %, precipitace fáze
- M_6C byla pozorována až od 2,5 hm. % Mo. Výskyt Lavesovy fáze však nebyl pro teplotu 650 °C predikován výpočtem (vzorky 9 a 11). Z porovnání vypočtených izotermických řezů rovnovážných diagramů je zřejmé, že vanad rozšiřuje pole $M_{23}C_6+MX+M_6C$, současně rozšiřuje i pole rovnováhy čtyř fází, a to $M_{23}C_6+MX+M_6C+Lavesova$ fáze. Ve vzorku 12 byl detekován karbid M_3C , jehož přítomnost ve struktuře jasně ukazuje na nestabilní tj. nerovnovážné fázové složení;
- v oceli 11Cr-1Mo-0,1V by se měly podle výpočtů vyskytovat při teplotě 650°C tyto fáze: $M_{23}C_6$, M_2X a MX. Při nižších teplotách je navíc stabilní Lavesova fáze. S výjimkou fáze MX byla přítomnost ostatních vypočtených fází potvrzena experimenty. Tyto výsledky ukazují, že teplotní hranice stability Lavesovy fáze leží u těchto ocelí mezi 650 a 600°C (podle [42]). Obsah vanadu v dané oceli je relativně nízký, takže vzhledem k malému množství fáze MX nemusela být tato fáze identifikována použitou rtg. analýzou, na druhé straně více než 10^5 h expozice při teplotách nižších než 550 °C by měly vést k přednostní precipitaci fáze M_2X [62], v teplotním intervalu 600-650°C je podle této práce fáze M_2X v oceli 12CrMoVNbN nestabilní z důvodu vylučování sekundární MX fáze. Absenci fáze MX v těchto ocelích potvrzuje práce [58];
- detekované fáze 9-12 % Cr modifikovaných ocelí stanovené metodou TEM+EDS, rtg. analýzou a výpočtem jsou uvedeny v tab. 4.6;
- soulad mezi vypočteným a experimentálně stanoveným (TEM+EDS) chemickým složením detekovaných fází je u fází $M_{23}C_6$ a M_2X . Tyto fáze jsou termodynamicky stabilní jak na teplotě popouštění, tak na teplotě creepové expozice (fáze Z nebyla detekována a ani zadávána do výpočtu). Lavesova fáze a karbid M_6C (u vzorku 5 a 6 je stabilní mezi teplotami 670-800°C) vznikají až během dlouhodobé expozice. Pro fáze MX, M_6C a Lavesovu fázi nebylo ve všech případech dosaženo úplné shody, přičemž jedním z důvodů je nedosažení rovnovážného stavu;
- u vzorku 9 a 11 leží při výpočtu hranice stabilní Lavesovy fáze blízko našeho složení (obr. 4.6), je tedy možné, že Lavesova fáze může být i v těchto „příhraničních“ oblastech stabilní. Vzorek 3 leží pak zase velice blízko hranice stability M_6C (viz. obr. 4.4);
- při výpočtech ocelí bez V docházelo při výpočtu k matematickým problémům výpočtu v oblasti současné stability M_2X a M_2C . Tento problém je pravděpodobně spjat s vlastnostmi použitého programu TermoCalc.

Souhrné zhodnocení

- Cíle všech částí práce byly splněny a na základě získaných výsledků lze konstatovat, že výpočtovou databází STEEL16.tdb ve spojení s výpočtovým

programem ThermoCalc je možno použít pro predikci fázového složení výše zmiňovaných žárovečných ocelí po dlouhodobé expozici, když výsledky výpočtů jsou v uspokojivé shodě s experimentálními výsledky;

- získanou databázi STEEL16.tdb je dále vhodné použít pro výpočty kinetiky fázových změn v programu DICTRA [63], [64], [65].

6 LITERATURA

- [1] Foldyna, V., Musílek, R. Žáropevné oceli pro tlakové systémy tepelně energetických zařízení. In Metal 99, Ostrava: Tanger spol. s r.o., 1999, s. 240-247.
- [2] Jakobová, A. Závěrečná zpráva o řešení grantového projektu registrační číslo 160/00/0860, Ostrava: GAČR, 2003.
- [3] Prnka, T. Vliv mikrostruktury na mechanické vlastnosti nízkolegovaných chrom-molybden-vandových žárovečných ocelí. *Hutnické aktuality*. 1965, vol. 6, no. 7, s. 3-47.
- [4] Senior, B. A. A Critical Review of Precipitation Behaviour in 1Cr-Mo-V Rotor Steels. *Materials Science And Engeneering*, 1988, vol. A103, s. 263-271.
- [5] Vodárek, V., Kuboň, Z., Foldyna, V. Mikrostrukturní stabilita modifikovaných (9-12)% Cr ocelí. *Hutnické listy*. 1997, no.4, s. 31-38.
- [6] Kuboň, Z. Precipitace sekundárních fází a jejich vliv na žárovečnost modifikovaných chromových ocelí. Ostrava, 1998. Disertační práce na VŠB-TU, 106.
- [7] Sopoušek, J. Fázové rovnováhy a difúzi řízené procesy ve vybraných soustavách kovů a slitin. Habilitační práce, Brno: Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, 2002.
- [8] Sundman, B., Agren, J. A regular Solution Model for Phase with Several Components and Sublattices, Suitable for Computer Application. *J. Phys. Chem. Solids*. 1981, vol. 42, s. 297-301.
- [9] Hillert, M., Staffansson, L. I. The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts. *Acta Chemica Scandinavica*. 1970, vol. 24, s. 3618.
- [10] Saunders, N., Miodownik, A. P. Calphad: Calculation of Phase Diagrams. Cambridge: Pergamon, 1998.
- [11] Kroupa, A., Havránková, J., Cofalová, M., Vřešťál, J. Phase diagram in iron-rich corner of Fe-Cr-Mo-V-C systém below 1000 K. *Journal Of Phase Equilibria*. 2001, vol. 22, s. 312-323.
- [12] Gustafson, P. Thermodynamic Evaluation of Fe-C System. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1985, no. 14, s. 259-267.
- [13] Huang, W. Thermodynamic Evaluation of Nb-C System. *Materials Science and Technology*, August 1990, vol. 6, s. 687-693.
- [14] Huang, W. Thermodynamic Assessment of the Nb-N System. *Metallurgical and Materials Transactions A*, November 1996, vol. 27A, s. 3591-3600.
- [15] Huang, W. *Zeitschrift Für Metallkunde*, 1991, vol. 82, s. 174-181.

- [16] Du, Y., Schmid-Feltzer, R., Ohtani, H. *Zeitschrift Für Metallkunde*, 1997, vol. 88, s. 545-556.
- [17] Andersson, J. O. Thermodynamic Properties of Mo-C. *Calphad*, 1988, vol. 12, no. 1, s. 1-8.
- [18] Guillerment, A. F., Jonsson, S. Thermodynamic Analysis of Stable and Metastable W Nitrides and Calculation of the W-N Phase Diagram. *Zeitschrift Für Metallkunde*, 1993, vol 84, no. 2, s. 106-117.
- [19] Gustafson, P. Thermodynamic Evaluation of C-W System. *Materials Science and Technology*, July 1986, vol. 2, s. 653-658.
- [20] Guillerment, A. F. Thermodynamic Analysis of the Co-C System. *Zeitschrift Für Metallkunde*, 1987, vol. 78, no. 10, s.700-709.
- [21] Frisk, K., Fernandez. G. Gibbs Energy Coupling of the Phase Diagram and Thermochemistry in the Ta-C System. *Journal of Alloy and Compounds*, 1996, no. 238, s. 167-179.
- [22] Liu, Z. K. Thermodynamic Assessment of the Co-Ta System. *Calphad*, 1999, vol. 23, no. 3-4, s. 339-356.
- [23] Dumintrescu, L. F. S., Hillert, M. Comparison of Fe-Ti Assessments. *Journal of Phase Equilibria*, 1998, vol. 19, no. 5, s. 441-448.
- [24] Liu, Y. K., Chang, Y. A. Thermodynamic assessment of the Al-Fe-Si system. *Metallurgical and materials transactions A*, April 1999, vol.30A, s. 1081-1095.
- [25] Liu, Y., Shao, G., Tsakirooulos, P. Thermodynamic Assessment of the Mo-Si and Al-Mo-Si System. *Intermetallics*, 2000, no. 8, s. 953-962.
- [26] Andersson, J. O. A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Mo-C System. *Calphad*, 1988, vol. 12, no. 1, s. 9-23.
- [27] Andersson, J. O., Lange, N. An Experimental Study and a Thermodynamic Evaluation of the Fe-Cr-Mo System. *Metallurgical and Materials Transactions A*, June 1988, vol. 19A, s. 1385-1394.
- [28] Andrews, K. W., Hughes, H., Dyson D. J. Constitution Diagrams for Cr-Mo-V Steels. *Journal Of Iron Steel Institute*. 1972, s. 337-350.
- [29] Du, H., Hillert, M. An Assessment of the Fe-C-N System. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1991, no. 4, s. 310-316.
- [30] Frisk, K., A Study of the Phase Equilibria in the Cr-Mo-Ni System. Royal Institute Stockholm Report.
- [31] Frisk, K. Analysis of the Diagram and Thermochemistry in the Ta-N and the Ta-C-N Systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, no. 278, s. 216-226.
- [32] Frisk, K., A Thermodynamic Evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N Systems. *Calphad*, 1991, vol. 15, no. 1, s. 79-106.
- [33] Guillerment, A. F. Thermodynamic Properties of the Fe-Co-C System. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1988, vol. 79, no. 5, s. 317-329.
- [34] Gustafson, P. An Experimental Study and a Thermodynamic Evaluation of the Cr-Fe-W System. *Metallurgical and Materials Transactions A*, October 1988, vol. 19A, s. 2531-2546.

- [35] Hari Kumar, K. C., Wollants, P., Delaey, L. Thermodynamic Calculation of Nb-Ti-V Phase Diagram. *Calphad*, 1994, vol. 18, no. 1, s. 71-79.
- [36] Hari-kumar, K.C., Raghavan, V. Bcc-fcc Equilibrium in Ternary Iron Alloys-II. *Indian Institute of Technology*, Delphi, May 1989, vol. 5, no. 2, s. 77-96.
- [37] Huang, W. A Thermodynamic Evaluation of the Fe-V-C System. *Zeitschrift für Mettalkunde*, 1991, vol. 82, no. 5, s. 391-401.
- [38] Du, Y., Wenzl, R., Schmid-Feltzer, R. Thermodynamic Analysis of Reactions in the Al-N-Ta- and Al-N-V System. *Calphad*, 1998, vol. 22, no. 1, s. 43-58.
- [39] Lee, B. L. A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Cr-V System. *Zeitschrift für Mettalkunde*, 1992, vol. 83, no. 5, s. 292-299.
- [40] Pícha, R., Kroupa, A., Brož, B., Buršík, J., Vatherly, G. Phase Equilibria in Ti-V-C System at 1000 and 1200°C. Zasláno k publikaci.
- [41] Frisk, K. A Thermodynamic Analysis of the Ta-W-C and the Ta-W-C-N Systems. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1999, vol. 90, no. 9, s. 704-710.
- [42] Korčáková, L. at al.: Improved model for Mo-rich Laves Phase and Its Application for 9-12 %Cr Steels.(zasláno k publikaci).
- [43] Frisk, K., Uhrenius, B. An Experimental Study and Thermodynamic Calculations of the Phase Equilibria in the Fe-Mo-C-N System. *Metallurgical And Materials Transaction*. 1996, vol. 27A, no. 10, s. 2869-2880.
- [44] Lee, B. J. On the Stability of Cr-Carbides. *Calphad*. 1992, vol. 16, no. 2, s. 121-149.
- [45] Hillert, M., Qiu, C. A Thermodynamic Assessment of the Fe-Cr-Ni-C System. *Metallurgical and Materials Transactions A*, October 1991, vol. 22A, s. 2187-2198.
- [46] Huang, W. Thermodynamic Properties of the Nb-W-C-N System. *Zeitschrift für Mettalkunde*, 1997, vol. 88, no. 1, s. 63-68.
- [47] Lee, B. L. A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Cr-V-C System. *Journal of Phase Equilibria*, 1992, vol. 13, no. 4, s. 349-363.
- [48] Huang, W. A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Mn-V-C System. *Metallurgical and Materials Transactions A*, September 1991, vol. 22A.
- [49] Qui, C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1993, vol. 21A, s. 2393-2409.
- [50] Gustafson, P. A Thermodynamic Investigation of the C-Cr-Fe-Mo-W System. Trita-mac Report.
- [51] Guillermet, A. F. The Co-Fe-Ni-W-C Phase Diagram: A Thermodynamic Description and Calculated Sections for (Co-Fe-Ni) Bonded Cemented WC Tools. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1989, vol. 80, no. 2, s. 83-94.
- [52] Lee, B. J. Thermodynamic Assessment of the Fe-Nb-Ti-C-N System. *Metallurgical and Materials Transactions A*, October 2001, vol. 32A, s. 2423-2439.
- [53] Database SSOL. Royal Institute of Technology, Stockholm, 1997.
- [54] B. Sundman: Thermo-Calc, Version L, Royal Institute of Technology., Stockholm, 1997.

- [55] Foret, R., Unucka, P., Buchal, A., Kroupa, A. Výpočet rovnovážných stavů ve vysokolegovaných chromových ocelích. In sborník z konference Metal 2003, Ostrava: Tanger, 2003.
- [56] Unucka, P., Foret, R., Svoboda, M., Kroupa, A. Výpočet rovnovážných stavů ve vysokolegovaných chromových ocelích. In sborník z XVIII th International Symposium Metody oceny struktury oraz własności materiałów i wyrobów, Opole: Politechnika Opolska, vol. 290/2003, n. 76, s. 223-227.
- [57] Foret, R., Million, B., Svoboda, M., Stránský, K. Structural Stability of Dissimilar Weld Joints of Steel P91. *Science And Technology Of Welding And Joining*. 2001, vol. 6, no. 6, s. 405-411.
- [58] Vodárek, V., Strang, A. Effect of Nickel on the Precipitation Processes in 12CrMoV Steels During Creep at 550°C. *Scripta Materialia*. 1998, vol. 38, no. 1, s. 101-106.
- [59] Orlová, A., Buršík, J., Kuchařová, K., Sklenička, V. Microstructural Development During High Temperature Creep of 9% Cr Steel. *Materials Science And Engineering*. 1998, vol. A245, s. 39-48.
- [60] Janovec, J., Richarz, B., Grabke, H. J. Some Aspects of Intermetallic Phase Precipitation in 12 % Cr-Steel. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1995, vol. 33, no. 2, s. 295-300.
- [61] Foldyna, V., Jakobová, A., Vodárek, V., Filip, M., Kuboň, Z. Precipitace sekundárních fází v ocelích obsahujících 2 až 3,5% Cr s ohledem na strukturní stabilitu a žárovevnost. In Metal 2001. Ostrava: Tanger spol. s r.o., 2001.
- [62] Vodárek, V. Fyzikální metalurgie modifikovaných (9-12) % Cr ocelí. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2003, 163 s.
- [63] Jan, V. Kinetika precipitace karbidů v žárovevných ocelích. Disertační práce, Brno: FSI VUT v Brně, 2004.
- [64] Jan, V., Sopoušek, . Simulation of Carbide/Nitride Precipitation in 3% Cr 1% Mo/P91 Steel Weldment at Temperature Range 700-575°C. In Proc. of intern. conf. Thermodynamic of Alloys. TOFA 2002, Rome: 2002.
- [65] Sopoušek, J., Foret, R., Jan, V. Simulation of Dissimilar Weld Joints of Steel P91. *Science and Technology of Welding and Joining*, (přijato k publikaci).

CURRICULUM VITAE

Jméno a příjmení: Petr Unucka

Bydliště: Kpt. Jaroše 2166, 734 01 Karviná-Mizerov

Datum a místo narození: 6.1.1977 v Karviné

Státní příslušnost: ČR

Vzdělání:

1991 – 1995 Střední průmyslová škola strojnická v Karviné, ukončeno maturitou;

1995 – 2000 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, ukončeno státní závěrečnou zkouškou v oboru Materiálové inženýrství;

2000-2004 doktorské studium na Vysokém učení technickém v Brně, Fakulta strojního inženýrství, obor Fyzikální a materiálové inženýrství, v roce 2004 úspěšné obhájení disertační práce.

ABSTRACT

The aim of the dissertation was to create a computation database of thermodynamic parameters for the ThermoCalc program that would contain the most important undesired contaminants and alloying elements contained in low-alloy and high-alloy heat-resistant steels with ferritic matrix.

Using the above database, the phase and chemical compositions of individual phases were calculated for the G16CrMoV2-4-3, G11CrMoV2-10-3, G17CrMoV5-10-3, and G13CrMoVW5-4-5-2 low-alloy heat resistant steels. The calculated results were then compared with the results of EDS and X-ray analyses of the specimens of these steels. The specimens were exposed to long-term annealing or were exploited at a temperature of 510°C for periods of up to 100 000 h. Extraction carbon replicas were prepared from the steel specimens for this purpose. They were examined on a Philips CM12 STEM transmission electron microscope, which includes the Phoenix EDAX analyzer, and so the particles examined could be analysed for their chemical composition. To identify intermediate carbidic phases by the X-ray diffraction method, a D 500 Siemens X-ray diffractometer was applied, using cobalt radiation. The analysis was performed on a carbidic isolate prepared by electrochemical dissolution of the matrix in the electrolyte.

In the last part of the work, the database produced was used to calculate the phase data of modified 9-12%Cr heat-resistant steels. Again, the results were compared with the results of EDS and X-ray analyses conducted on specimens of X13CrMo9-2, X13CrMo9-3, X13CrMoV9-1-1, X13CrMoV9-2-1, X13CrMoV9-3-1, and X20CrMoV11-1-1 steels that had been annealed at temperatures of 600 and 650°C for as much as 100 000 h. Extraction carbon replicas were prepared also from these steels; they were then examined and analysed on the TEM Philips CM12 microscope. For these steels, X-ray analyses were made on bulk specimens. The result of the dissertation consists in the creation of database STEEL16.tdb, which contains the following 16 elements: Al, C, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, N, Nb, Ni, Si, Ta, Ti, V, and W. These elements occur in both low-alloy heat-resistant steels and modified 9-12%Cr heat-resistant steels. Another result gives the phase data of the above-mentioned steels for temperatures of 510°C (low-alloy heat-resistant steels), 600 and 650°C (9-12%Cr modified heat-resistant steels).

The phase compositions and the chemical compositions of individual phases calculated using the STEEL16.tdb database are in satisfactory agreement with the respective experimentally established data.