

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Doc. Ing. Rudolf Foret, CSc.

**STRUKTURNÍ STABILITA ŽÁRUPEVNÝCH OCELÍ
A JEJICH SVAROVÝCH SPOJŮ**

**STRUCTURAL STABILITY OF CREEP-RESISTANT STEELS
AND THEIR WELD JOINTS**

TEZE PŘEDNÁŠKY K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ
V OBORU
MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



BRNO 2005

KLÍČOVÁ SLOVA

strukturní stabilita, žárupevné oceli, heterogenní svarové spoje

KEY WORDS

structural stability, creep-resistant steels, dissimilar weld joints

OBSAH

PŘEDSTAVENÍ AUTORA	4
1. ÚVOD	6
2. DEGRADACE MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ VT SKŘÍNÍ PARNÍCH TURBÍN	7
3. HODNOCENÍ STRUKTURNÍ STABILITY	8
3.1 Strukturní stabilita hodnocená kvazirovnovážnou konstantou integrálního typu karbidu	8
3.2 Výpočty rovnovážných stavů žárupevných ocelí s feritickou maticí	10
4. STRUKTURNÍ STABILITA HETEROGENNÍCH SVAROVÝCH SPOJŮ ŽÁRUPEVNÝCH OCELÍ	13
5. ZÁVĚR	18
6. POUŽITÁ LITERATURA	20
7. ABSTRACT	22

PŘEDSTAVENÍ AUTORA

Narozen 21. 2. 1948 v Moravské Třebové, působí na Ústavu materiálových věd a inženýrství, Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně.

Kvalifikace:

Ing., 1971 – VUT v Brně, Fakulta strojní, obor Strojírenská technologie, specializace tváření.

CSc., 1981 – VAAZ v Brně, obor Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálů, kandidátská disertační práce na téma „Homogenizační žíhání a jeho vliv na strukturně mechanické vlastnosti Si-Mn-Cr-Ni-Mo oceli“, školitel prof. Ing. Karel Stránský, DrSc.

Doc., 1994 – habilitace na VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství pro obor Materiálové inženýrství, habilitační práce s názvem „Vliv dlouhodobé expozice na degradaci vlastností nízkolegovaných žárovevých ocelí VT skříní parních turbín“.

Průběh praxe

1971 až 1992 – Výzkumný ústav materiálu a technologie (později VÚ 023 a VÚ 070) Brno, postupně reorganizovaná výzkumná a vývojová pracoviště Ministerstva obrany. Na těchto pracovištích působil od odborného asistenta až po vedoucího vědeckého pracovníka. Po dobu 15 let pracoval jako vedoucí skupiny fyzikálních metod (transmisní a rastrovací elektronová mikroskopie, rtg. spektrální mikroanalýza) a zástupce vedoucího materiálového oddělení.

1992 – dosud - Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, odbor strukturní a fázové analýzy, vědecko-pedagogický pracovník, zástupce vedoucího odboru.

Zaměření vědecké práce

Studium vztahů mezi strukturou a mechanickými vlastnostmi kovových materiálů v rámci řešení asi 20 resortních výzkumných úkolů, jejichž byl řešitelem a které byly externě oponovány. Studium strukturní stability žárovevých ocelí a jejich svarů ve spolupráci s pracovníky bývalého ÚVZÚ k.p. Škoda Plzeň a v rámci řešení projektů GA ČR (řešitel tří projektů, spoluřešitel jednoho projektu).

Zaměření odborné práce

Rozsáhlá spolupráce s výrobními podniky strojírenského a metalurgického zaměření, jako jsou nebo byly Škoda Plzeň, ČKD Praha, ČKD Blansko, ZTS Martin, ZTS Dubnica n. V., Vítkovice, Třinecké železářny či Bonatrans Bohumín, při vývoji nových materiálů a technologiích jejich zpracování. Spoluřešitel jednoho projektu programu EUREKA.

Expertizní činnost zaměřená na objasňování příčin selhání funkce především strojních částí vojenské i civilní techniky. Autor stovek odborných posudků, ze kterých minimálně sto lze označit termínem znalecký posudek.

Publikační činnost

12 článků ve vědeckých časopisech s IF, 3 příspěvky ve sbornících z evropských kongresů, 3 abstrakty ve sbornících z evropských konferencí, 60 příspěvků ve sbornících z národních nebo mezinárodních vědeckých konferencí, 31 článků v odborných časopisech, 53 příspěvků ve sbornících z národních odborných konferencí.

Pedagogická činnost

Výuka vybraných předmětů z oboru Materiálového inženýrství na 1. stupni magisterského studia (Nauka o materiálu I a II) a ve specializaci (Degradace a predikce životnosti, Fraktografie, Analýza poruch). Výuka předmětu Degradace strojírenských materiálů v bakalářském studiu.

Vedení diplomových prací a vedení doktorandů. Členství v komisích pro státní závěrečné zkoušky, státní doktorské zkoušky a pro obhajoby disertačních prací. Oponent doktorských disertačních a habilitačních prací.

Autor tří kapitol učebnice Ptáček, L. et al., *Nauka o materiálu II*, Brno: CERM s.r.o. (1999-1.vyd., ISBN 80-7204-130-4, 2002-2. opr. a rozš. vyd., ISBN 80-7204-248-3).

Členství v profesních organizacích

Vědecká společnost pro nauku o kovech při AV ČR (člen revizní komise), Česká společnost pro nové materiály a technologie (tajemník Centra výzkumu nových materiálů a technologií ČR při ČSMNT), ASM – American Society for Materials (USA), IOM³ – Institute of Materials, Minerals & Mining (UK).

1. ÚVOD

Celosvětově nejrozšířenějším zdrojem elektrické energie jsou tepelné elektrárny spalující uhlí. Vzhledem k dostupným zásobám uhlí a s ohledem na „nedůvěru“ k jaderným elektrárnám tento stav bude patrně zachován i v nejbližších desetiletích i přesto, že značné úsilí je věnováno zvětšování podílu obnovitelných energetických zdrojů. Kromě další výstavby tepelných elektráren v Číně, Indii a v tzv. rozvojových zemích, ve kterých je dosahováno největších přírůstků spotřeby elektrické energie, se očekává značná investiční aktivita i v Evropě, včetně ČR, USA a Japonsku, kde bude nutné postupně odstavovat zastaralé a neefektivní energetické bloky s vyčerpanou životností, některé i po více než $2 \cdot 10^5$ h provozu.

Požadavky na snižování cen energie a současně i množství škodlivých emisí lze současně splnit zlepšením účinnosti nově budovaných tepelných elektráren zvýšením teploty a tlaku přehřáté páry na jejím vstupu do turbíny. V současné době se teploty páry běžně pohybují v rozmezí 540–565 °C [1], v Evropě již pracuje několik turbín s teplotou páry na vstupu asi 600 °C a v Japonsku se dokončuje výstavba bloků, kde bude používána pára o parametrech 610 °C/30 MPa [2]. Uvedené ultrasuperkritické (USC) parametry páry, kdy se stírají rozdíly mezi plynnou a kapalnou fází vody, vedou ke zvýšení tepelné účinnosti energetických bloků o asi 8 % a ke snížení emisí oxidu uhličitého o asi 20 %, a to ve srovnání se současnými parametry [6].

Využívání páry o USC parametrech v parních turbínách je možné za předpokladu dostupnosti vhodných konstrukčních materiálů, přičemž pro takové stěžejní komponenty elektrárenských bloků, jako jsou např. rotory a lopatky turbín nebo kotlové trubky, jsou určujícími materiálovými parametry odolnost vůči creepu a odolnost vůči oxidaci v prostředí přehřáté páry.

USC parametrům páry vyhovují žárupevné austenitické CrNiMo oceli, avšak jejich širšímu uplatnění v tepelných elektrárnách brání malá tepelná vodivost a naopak relativně vysoká tepelná roztažnost těchto ocelí, které v cyklickém provozu elektráren zvyšují nebezpečí vzniku únavového poškození jednotlivých komponent [3]. Exponované části kotlů a turbín klasických elektráren byly a jsou vyráběny z nízkolegovaných a modifikovaných a 9–12% Cr ocelí s feritickou maticí. Creepové vlastnosti a v některých případech ani korozní odolnost těchto ocelí nevyhovují USC parametrům páry, proto v USA, Japonsku a v Evropě je věnováno značné úsilí dalšímu vývoji uvedených ocelí. Vývoj modifikovaných 9–12% Cr ocelí v rámci uvedených projektů si klade za cíl rozšířit použitelnost těchto ocelí až do teploty 650 °C [3,4]. V návaznosti na vývoj žárupevných ocelí je řešena i problematika jejich svařování (přídavné materiály, technologie svařování a tepelného zpracování, hodnocení vlastností svarových spojů) pro případy homogenních i heterogenních svarových spojů [5, 6].

Nedílnou součástí vývoje žárupevných ocelí s feritickou maticí je studium degradačních procesů působících během provozu energetických zařízení, včetně případů strukturní nestability jak vlastních ocelí, tak i jejich svarových spojů. Strukturní nestabilitou se rozumí zpravidla pozvolné změny mikrostruktury směrem k rovnovážnému stavu, kterému odpovídá minimální hodnota Gibbsovy energie a kdy v žárupevných ocelích dochází k rozpouštění metastabilních a precipitací stabilních minoritních fází, k poklesu hustoty dislokací a ke snižování velikosti plochy hranic zrn (mezifázových rozhraní). Příkladem vlivu strukturní nestability na vlastnosti některých modifikovaných 9–12% Cr ocelí je jejich sigmoidální chování [7, 8].

Důležitost studia strukturní stability žárupevných ocelí lze nejlépe doložit výsledky získanými během vývoje modifikovaných 9–12% Cr ocelí, které jsou legovány i dusíkem a ve kterých se kromě karbidů vyskytují i nitridy a karbonitridy. Mikrostrukturu těchto ocelí po zušlechtní tvoří popuštěný latkový martenzit, nerozpuštěná fáze NbX (X=C,N), karbidy $M_{23}C_6$, fáze MX a M_2X (podle teploty popuštění [9, 10]). Během exploatace může dojít k těmto změnám:

- karbidy $M_{23}C_6$ se obohacují o chrom, hrubnou a současně stabilizují hranice zrn a subzrn, kde zpravidla precipitují;

- M_2X (téměř čistý nitrid) se rozpouští a je nahrazován rovněž nitridem MX, který výrazně přispívá k vysoké pevnosti při tečení (R_{mT}) těchto ocelí.

Fáze MX nemusí být fází stabilní a může být nahrazena Z-fází, která odpovídá vzorci Cr(V,Nb)N [10]. Z-fáze tedy destabilizuje MX fázi, navíc rychle hrubne, což se projeví výrazným poklesem precipitačního a dislokačního (substrukturního) zpevnění. Precipitace Lavesovy fáze /Fe₂(Mo,W)/ a karbidu M₆C (M-W, Mo, Cr, Fe, ...) vede k výraznému ochuzení matrice o Mo a W, což vede k poklesu substitučního zpevnění a hodnot R_{mT} , obě fáze rychle hrubnou a fáze M₆C navíc vede k destabilizaci nitridů M₂X a MX ve svém okolí. Tyto strukturní změny se opět projeví výrazným poklesem precipitačního zpevnění.

Výsledky studia strukturní stability žárupevných ocelí mají význam při odhadech chování těchto ocelí při časech, které nelze ověřovat v běžných laboratorních podmínkách, lze je využít při odhadech zbytkové životnosti a při volbě dalších variant chemického složení vyvíjených ocelí.

Přednáška obsahuje přehled výsledků prací autora a jím řízeného kolektivu v oblasti degračních procesů a strukturní stability žárupevných ocelí s feritickou maticí; konkrétně je zaměřena na degradaci mechanických vlastností VT skříní parních turbín v důsledku jejich dlouhodobé exploatace a na strukturní stabilitu nízkolegovaných žárupevných ocelí, modifikovaných 9–12% Cr ocelí a na strukturní stabilitu heterogenních svarových spojů žárupevných ocelí s feritickou maticí.

2. DEGRADACE MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ VT SKŘÍNÍ PARNÍCH TURBÍN

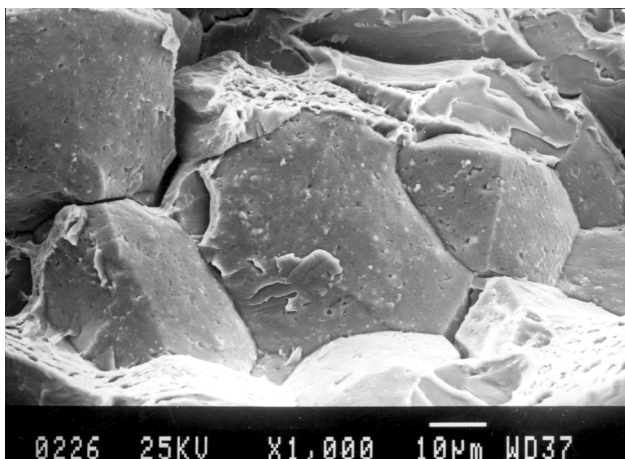
Během více než desetileté spolupráce s pracovníky bývalého ÚVZÚ a. s. Škoda Plzeň byly studovány změny mechanických vlastností a strukturních charakteristik, ke kterým dochází v nízkolegovaných MoV, CrWV a CrMoWV ocelích dlouhodobě exploatovaných (10^4 – $2 \cdot 10^5$ h) za teplot až 515 °C. Experimentální materiál byl odebrán z rotorů, spojovacích šroubů a z vysokotlakých (VT) skříní parních turbín.

Nejrozsáhlejší soubor experimentálních výsledků byl získán z asi 50 VT skříní odlitých z ocelí 13CrMoWV5-4-3-6, 16CrMoV2-4-3, 11CrMoV5-10-3, 17CrMoV5-10-3 a 15CrWV5-6-4. Studován byl vliv teploty a doby provozu na mechanické vlastnosti ($R_{p0,2}$, R_m , A, Z, KCV, KCU3 a HB) a změny mikrostruktury (zejména karbidických fází).

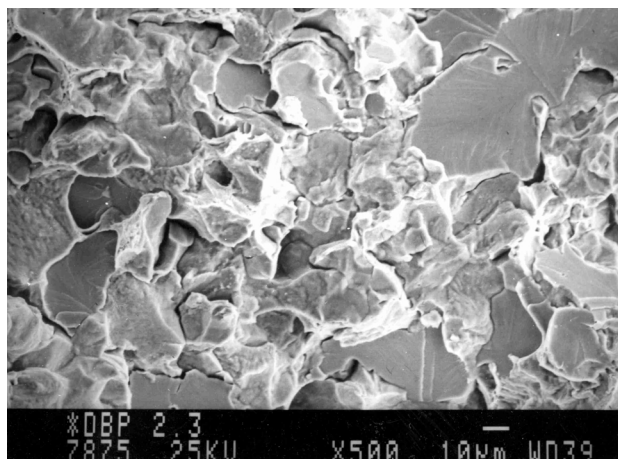
Dlouhodobá exploatace vedla ke změkčení většiny skříní, kdy pokles relativních hodnot mezi kluzu (rozdíl hodnot mezi teplým a studeným koncem skříně vztažený k hodnotě na studeném konci) se pohyboval v intervalu od 5 % (ocel 17CrMoV5-10-3) do 30 % (oceli 15CrWV5-6-4 a 13CrMoWV5-4-3-6). Pozorované změkčení bylo možné objasnit poklesem substitučního, precipitačního a dislokačního zpevnění. Změkčení bylo pro více než 50 % skříní spojeno s poklesem hodnot vrubové houževnatosti, pokles jejich relativních hodnot činil 50 % (ocel 17CrMoV5-10-3) až 85 % (ocel 13CrMoWV5-4-3-6). Pozorované zkřehnutí bylo doprovázeno výskytem interkrystalických lomů po hranicích původních austenitických (**obr. 1**) i feritických (**obr. 2**) zrn, na kterých byla metodou AES prokázána segregace P a Cu [13].

Tzv. karbidické zkřehnutí zapříčiněné pouze hrubnutím karbidických fází, v daném případě zejména karbidů M₂₃C₆, M₇C₃, M₃C a M₆C, se podílelo na zkřehnutí všech ocelí. Cheruvu a Seth [14] vycházejí z prací [15, 16] pod karbidickým zkřehnutím rozumí sled těchto strukturních změn: redistribuce legujících prvků včetně molybdenu mezi karbidy a maticí → pokles obsahu molybdenu v matici v důsledku precipitace karbidů M₂C nebo M₆C → zesílení negativního vlivu segregace P, Sn, ... na hranice zrn. Jedná se tedy o synergismus segregáčnických a precipitačních pochodů.

Jak vlastní výsledky získané studiem exploatovaných součástí parních turbín, ale zejména pak neobvykle rozsáhlé literární údaje získané během vývoje 9–12% Cr ocelí jednoznačně dokládají



Obr. 1 Interkrystalické porušení po hranicích austenitických zrn (ocel 13CrMoWV5-4-3-6, provoz 510 °C /42 741 h)



Obr. 2 Interkrystalické porušení po hranicích feritických zrn (ocel 13CrMoWV5-4-3-6, provoz 510 °C/32 324 h)

význam strukturní stability žárupevných ocelí (materiálů), zvláště pak minoritních fází v její vazbě na mechanické vlastnosti této skupiny ocelí.

3. HODNOCENÍ STRUKTURNÍ STABILITY

3.1 STRUKTURNÍ STABILITA HODNOCENÁ KVAZIROVNOVÁŽNOU KONSTANTOU INTEGRÁLNÍHO TYPU KARBIDU

V případě hodnocení strukturní stability ocelí použitých k výrobě exploatovaných skříní parních turbín jsme neměli k dispozici transmisní elektronový mikroskop (TEM) vybavený energiově disperzním spektrometrem (EDS). Karbidické fáze byly tudíž vyhodnocovány na jejich izolátu (rtg. difrakce, klasická chemická analýza, EDS ve spojení s rastrovacím elektronovým mikroskopem (REM)) nebo na extrakčních uhlíkových replikách (stanoveno průměrné složení za použití EDS).

V práci [17] byla předložena původní metoda hodnocení termodynamické stability koexistujících karbidických fází pomocí kvazirovnovážné konstanty $K(M_nC)$ integrálního typu karbidu M_nC , kterým jsou nahrazeny jednotlivé typy karbidů v oceli a jehož chemické složení je shodné s naměřeným průměrným složením. Pro hodnotu $K(M_nC)$ byl odvozen vztah

$$K(M_nC) = \prod_i \binom{m}{x_i}^{-n x_i},$$

kde x_i jsou molové zlomky i -tého karbidotvorného prvku v matici (index m) a v integrálním typu karbidu M_nC (index n). Hodnota n byla určena ze vztahu

$$n = \left(\sum_{j=1}^k n_j \right) / k,$$

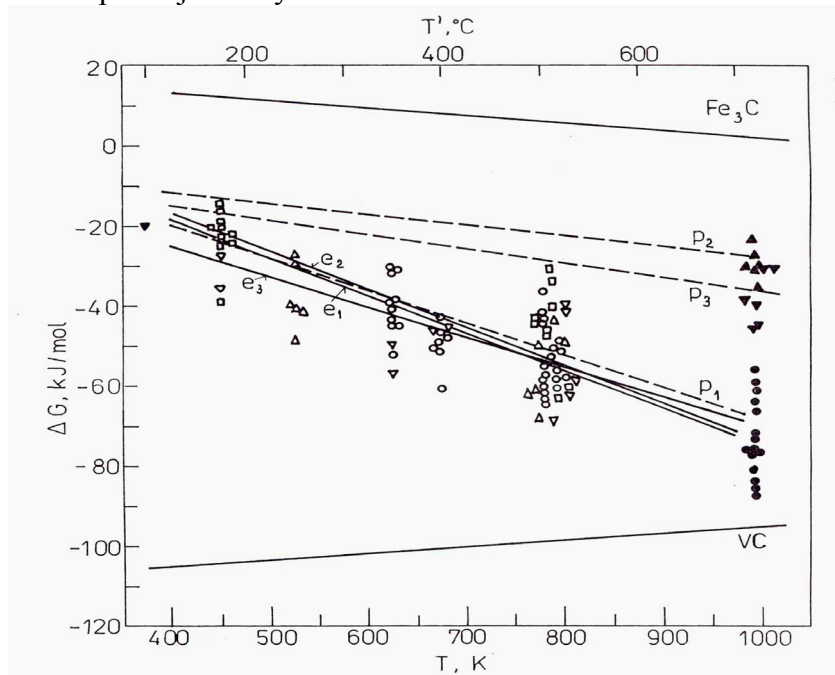
ve kterém n jsou konstanty koexistujících k -typů karbidů v uvažované oceli. Známe-li hodnotu $K(M_nC)$, pak Gibbsovu energii tvorby hypotetického karbidu M_nC lze stanovit ze vztahu

$$\Delta G(M_nC) = -RT \cdot \ln[K(M_nC)].$$

Na desítkách párových stavů ze skříní a z rotorů bylo prokázáno, že rozdíly $\Delta G_1 - \Delta G_2$ jsou záporné, tedy karbidické fáze na teplejším konci (index 1) jsou bližší termodynamické rovnováze než na konci studeném (index 2).

Tomuto zjištění odpovídá výskyt stabilnějších karbidických fází nebo alespoň vyšší obsah silnějších karbidotvorných prvků (V, Mo, W, ...) v těchto fázích, jak je uvedeno např. v pracích [18, 19, 20].

Závislosti hodnot ΔG na teplotě bylo možné pro jednotlivé oceli popsat statisticky významnou (hladina významnosti 0,04 a lepší) závislostí $\Delta G = a + bT$, kde „a“ a „b“ jsou regresní koeficienty. Na **obr. 3** je uvedena závislost $\Delta G(M_nC)$ na teplotě pro analyzované karbidy jako jeden soubor a zvláště pak pro jednotlivé oceli 13CrMoWV5-4-3-6, 11CrMoV5-10-3 a 17CrMoV5-10-3 ve stavech po dlouhodobé exploataci (přímky e_1, e_2, e_3) a po jejich tepelném přepracování simulujícím výchozí stav (přímky p_1, p_2, p_3). Hodnoty $\Delta G(M_nC)$ vypočtené z experimentálních dat leží pro sledované oceli mezi mezními hodnotami danými ΔG pro cementit a karbid vanadu, což nepřímo potvrzuje přijatelnost zjednodušení použitých při odvození vztahu pro výpočet $K(M_nC)$. Dále je z **obr. 3** patrné, že pro ocel 13CrMoWV5-4-3-6 se stav po exploataci téměř neliší od stavu po tepelném přepracování, zatímco v případě ocelí 11CrMoV5-10-3 a 17CrMoV5-10-3 jsou absolutní hodnoty ΔG ve stavu po tepelném přepracování výrazně menší než ve stavu exploatovaném. S tímto zjištěním korespondují změny ve fázovém a chemickém složení koexistujících karbidů.



Obr. 3 Gibbsova energie karbidů v závislosti na teplotách exploatace (prázdné body) a popouštění (plné body)

- ○●13CrMoWV5-4-3-6, ▲▲11CrMoV2-10-3, ▼▼17CrMoV5-10-3 □■ 15CrWV5-6-4
- e stav po exploataci, p stav po popouštění

Kvazirovnovážná konstanta integrálního typu karbidů a Gibbsova energie jeho tvorby jsou kritérii termodynamické rovnováhy systému. Tyto parametry odrážejí degradaci struktury ve studovaných ocelích, neboť v sobě zahrnují sekvenci karbidických reakcí a redistribuci prvků mezi karbidy a feritickou maticí, což se projeví i změnami ve velikosti precipitačního a substitučního zpevnění a zvětšením náchylnosti ke karbidickému zkřehnutí. Tento předpoklad potvrzují i zjištěné statisticky významné závislosti relativních změn hodnot meze kluzu, tvrdosti a houževnatosti na rozdíl $T_1 \ln K_1 - T_2 \ln K_2$.

Parametry K a ΔG nám umožnily posuzovat termodynamickou stabilitu konkrétních strukturálních stavů a predikovat změny mechanických vlastností na základě analýz karbidického izolátu, nebo extrakčních replik. Prostřednictvím hodnot K a ΔG však nebylo možné predikovat změny jednotlivých karbidických fází, tj. typ, chemické složení, objemový podíl, rozměrové charakteristiky apod.

3.2 VÝPOČTY ROVNOVÁŽNÝCH STAVŮ ŽÁRUPEVNÝCH OCELÍ S FERITICKOU MATRICÍ

Možnost využívat k analýzám karbidických fází i extrakční uhlíkové repliky a TEM doplněného o EDS nás přivedla k sofistikovanějšímu přístupu k modelování karbidických fází. V rámci řešení projektů GAČR byl ve spolupráci s pracovníky ÚFM AV ČR Brno (dr. A. Kroupa) a PřF MU v Brně (prof. J. Vřešťál a kol.) použit k modelování fázových diagramů žárupevných ocelí s feritickou maticí komerčně dodávaný software Thermo-Calc [21]. Tento software používá k výpočtu fázové rovnováhy semiempirickou metodu CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), která využívá integrální podmínky fázové rovnováhy, tj. řeší úlohu minimalizace celkové Gibbsovy energie soustavy

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

kde p^f je molární množství fáze f a G_m^f je molární Gibbsova energie fáze f závislá na teplotě, tlaku a složení fáze. Řešení fázové rovnováhy současně musí vyhovovat podmínkám zachování hmotnosti, náboje a stechiometrie.

K výpočtům hodnot G_m^f jsou používány vhodné termodynamické modely, v našem případě byl použit vícemřížkový model fáze Sundmanna a Ågrenova [22], kteří zobecnili původní dvoumřížkový model Hillerta a Steffanssona [23]. Vícemřížkový model je velice často využíván pro popis termodynamického chování neideálních kondenzovaných soustav (např. tuhých roztoků, intermediálních fází), je rovněž vhodný k popisu uspořádávacích procesů v kovových systémech.

Metody založené na přístupu CALPHAD vyžadují maximálně přesný teoretický popis termodynamických vlastností fázových diagramů základních, zpravidla binárních a ternárních soustav. Pak je možné získat spolehlivé predikce fázové rovnováhy vícesložkových systémů.

Program Thermo-Calc umožňuje všechny operace, se kterými se setkáváme při práci s termodynamickými daty, výpočet fázové a chemické rovnováhy, a to i v neideálních soustavách. Počtem fází ani počtem složek prakticky není omezen. Obsahuje všechny nejčastěji používané modely fází, včetně zmíněného podmřížkového modelu. Soubor programů umožňuje řešit kromě běžného výpočtu fázové a chemické rovnováhy i problémy spojené s depozicí z plynné fáze, Scheil-Gulliverovu simulaci tuhnutí, výpočty a predikce vícesložkových fázových diagramů, reakce v plynné fázi atd. Tento soubor programů umožňuje i optimalizaci termodynamických parametrů fází prostřednictvím modulu PARROT [21].

Klíčovou podmínkou pro spolehlivé modelování fázových diagramů a termodynamických funkcí pro každý studovaný systém je existence ověřené konzistentní termodynamické databáze. Konzistence je základním předpokladem pro kvalifikované výpočty a především predikce fázových diagramů, přičemž konzistencí je v tomto případě míněn soulad základních dat vstupujících do výpočtu, počínaje Gibbsovými energiemi čistých prvků (G_i^0), a to nejen ve stabilních, ale i v metastabilních krystalových strukturách, přes Gibbsovy energie mechanických směsí (kde se v drtivé většině případů jedná o hypotetické, ve skutečnosti neexistující sloučeniny), až po výsledná termodynamická data popisující jednotlivé binární a vyšší soustavy. Proto již v počátku rozvoje teoretických metod vzniklo celoevropské sdružení, jehož hlavním úkolem je zajistit maximální kompatibilitu vyvíjených termodynamických databází alespoň na základních úrovních. Tato skupina se nazývá SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) a hlavním výsledkem její činnosti je databáze mřížkových stabilit reálných i metastabilních krystalografických struktur čistých prvků pro výpočet fázové rovnováhy. Účastníci tohoto projektu provádějí kritické hodnocení mřížkových stabilit vybraných 78 prvků, přičemž své dosavadní výsledky publikovali např. v práci [24]. Jejich práce je považována v současné době za standard mřížkových stabilit pro výpočty fázových rovnováh čistých prvků i jejich vícesložkových soustav. Přijetí standardu pro čisté prvky významně podepřelo možnosti použití metodiky CALPHAD a je základním pilířem tvorby data-

bází interakčních termodynamických parametrů v současnosti. Na databázi SGTE jsou postaveny i další databáze obecně pokrývající široké spektrum prvků (např. databáze SSOL od firmy Thermo-Calc) nebo databáze specializované na určité skupiny materiálů (oceli, niklové slitiny, bezolovnaté pájky atd.), které jsou obvykle součástí dodávaného software, ať již v základní nabídce či za příplatek.

Databáze sestává z definice referenčních stavů prvků; definice fází a jejich složek; standardních stavů pro čisté látky; parametrů G_i^0 popisujících molární Gibbsovy energie prvků v různých (i hypotetických) strukturách (mřížkové stability) a parametrů L_{ij}^v popisujících molární dodatkové Gibbsovy energie, které definují vzájemné interakce mezi prvky. Rovněž obsahují v případě potřeby parametry pro magnetické a další členy celkové Gibbsovy energie fáze.

Vlastní přínos k výpočtům fázových rovnovah v žárupevných ocelích s feritickou maticí spočíval ve vybudování odpovídající konzistentní termodynamické databáze. Vycházeli jsme ze systému Fe-Cr-Mo-V-C, [25], který byl rozšířen o W, Ni, Si, Mn, Nb, N, Co, Ta, Ti, Al a Cu, tedy o prvky, které se vyskytují v modifikovaných 9–12% Cr ocelích. Potřebná termodynamická data byla získána z relevantní literatury popisující termodynamické vlastnosti dvou až pětisložkových soustav. Detailní popis této databáze s pracovním označením Steel 16.tdb. je uveden v práci [26]. Verifikace databáze Steel 16.tdb. byla provedena na nízkolegovaných žárupevných ocelích a na 9% Cr ocelích.

Nízkolegované žárupevné oceli

V daném případě byla použita data získaná analýzou vzorků odebraných z dlouhodobě exploatovaných skříní parních turbín odlitých z ocelí 13CrMoWV5-4-3-6, 16CrMoV2-4-3, 11CrMoV5-10-3 a 17CrMoV5-10-3. Chemické složení těchto vzorků je uvedeno v **tab. 1**, teplota a doba exploatace skříní jsou uvedeny v **tab. 2**. Porovnání výsledků výpočtů s experimenty (TEM + EDS + difrakce, rtg. fázová analýza) také obsahuje **tab. 2**.

Tab. 1 Chemické složení vzorků odebraných z VT skříní parních turbín

Ocel	Obsah uvedených prvků v hm. %										
	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	W	Ni	Cu	P	S
13CrMoWV5-4-3-6	0,13	0,69	0,17	1,22	0,43	0,55	0,56	0,24	0,23	-	-
16CrMoV2-4-3	0,16	0,60	0,34	0,57	0,41	0,32	-	0,11	0,18	,018	,020
11CrMoV5-10-3	0,11	0,64	0,36	0,60	1,02	0,32	-	0,21	0,19	,017	,023
17CrMoV5-10-3	0,17	0,70	0,27	1,35	0,99	0,28	-	0,16	-	,020	,028

Příklady vypočtených fázových diagramů studovaných ocelí jsou uvedeny na **obr. 4**. Z uvedených výsledků a z údajů publikovaných v pracích [27, 28] vyplynuly následující poznatky:

- Vypočtené fázové složení ocelí 13CrMoWV5-4-3-6 a 17CrMoV5-10-3 je shodné s výsledky experimentálními a i v případě oceli 11CrMoV5-10-3 je shoda relativně dobrá. Pro ocel 13CrMoWV5-4-3-6 výsledky experimentů potvrzené i jinými autory nesouhlasí s modelovými výpočty. S ohledem na chemické složení oceli 16CrMoV2-4-3 předpokládáme, že ani po více než 10^5 h provozu nebylo dosaženo rovnovážného stavu.
- Chemické složení karbidických fází určené výpočty je v uspokojivém souladu s EDS analýzami. Z provedených analýz vyplynulo, že chemické složení karbidů MC a M_2C se může výrazně lišit v závislosti na teplotě jejich vzniku (austenitizace, popouštění, exploatace) a v důsledku „obtížného“ dosahování rovnovážných stavů.

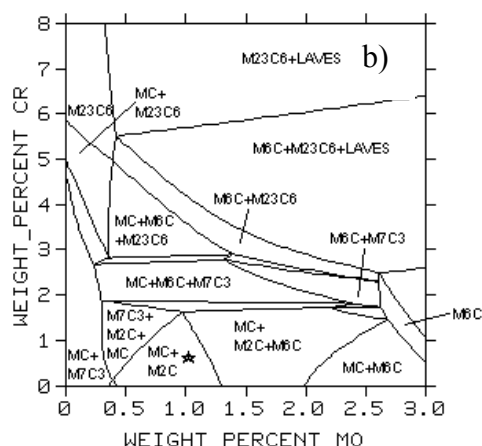
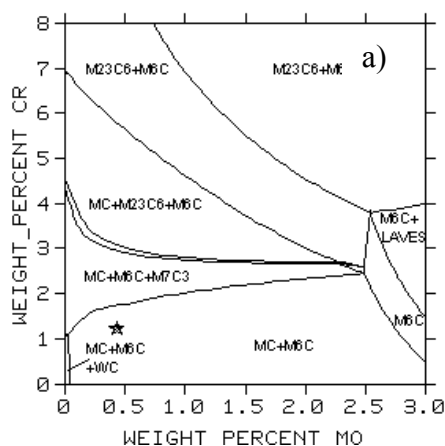
Tab. 2 Výsledky fázových analýz a výpočtů, podmínky exploatace

Ocel	teplota [°C] / doba provozu [h]	Fáze	TEM+EDS	Rtg. analýza	Výpočet
13CrMoWV5-4-3-6	510 / 75811	MC			
		M ₆ C			
16CrMoV2-4-3	505 / 113095	MC			
		M ₇ C ₃			
		M ₂ C			
		M ₂₃ C ₆			
		M ₃ C			(X)
11CrMoV5-10-3	510 / 105040	MC			
		M ₂ C			
		M ₆ C			
17CrMoV5-10-3	510 / 68911	MC			
		M ₇ C ₃			
		M ₂ C			

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

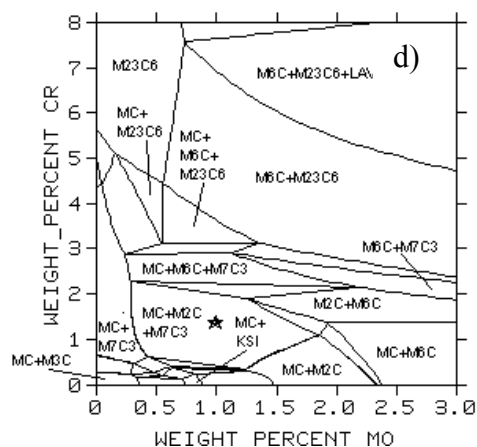
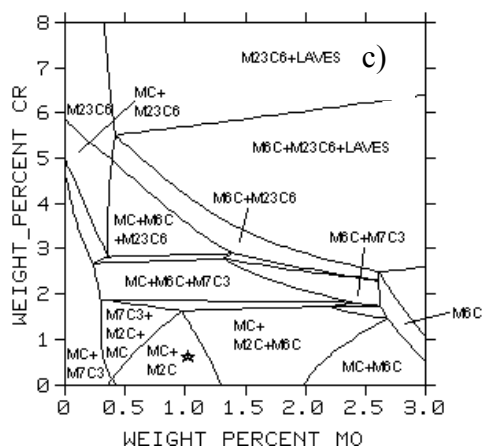
THERMO-CALC (04.02.04:09.17) : 783K 40

THERMO-CALC (04.02.04:09.21) : 783K 45



THERMO-CALC (04.02.04:09.21) : 783K 45

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



Obr. 4 Příklady výpočtů izotermických řezů rovnovážnými fázovými diagramy ocelí 13CrMoWV5-4-3-6 (a), 16CrMoV2-4-3 (b), 11CrMoV5-10-3 (c) a 17CrMoV5-10-3 (d). Hvězdičkou označeno konkrétní chemické složení

Vysokolegované Cr oceli

Výpočty fázových rovnováh a současně jejich experimentální ověřování byly dále provedeny [29] pro oceli, jejichž chemické složení je uvedeno v **tab. 3**. Jednalo se o 9% Cr oceli s odstupňovaným obsahem Mo (0,5, 1,5 a 2,6 hm.%) ve variantách bez vanadu a s 0,3% vanadu. Experimentální materiál byl odebrán z hlav vzorků po creepových zkouškách uskutečněných ve Vítkovicích a. s. Zkušební testy, napětí a doby do lomu jsou uvedeny v **tab. 4** spolu s údaji o vypočteném a experimentálně zjištěném fázovém složení. Příklady vypočtených fázových diagramů jsou uvedeny na **obr. 5**. Z porovnání údajů uvedených v **tab. 4** je patrná velice dobrá shoda mezi vypočteným a experimentálně zjištěným fázovým složením. Pozorovaný nesoulad v případě Lavesovy fáze byl řešen modifikací modelu Lavesovy fáze.

Tab. 3 Chemické složení vzorků z 9% Cr ocelí po creepových zkouškách

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	0,043	0,021	0,10	0,13	9,26	0,56	0	115	0,062
3, 4	0,14	0,50	0,25	0,032	0,021	0,11	0,05	8,83	1,56	0	190	0,032
5, 6	0,13	0,47	0,37	0,042	0,025	0,12	0,14	8,95	2,64	0	155	0,024
7, 8	0,12	0,35	0,40	0,025	0,018	0,09	0,08	9,28	0,54	0,33	145	0,029
9, 10	0,13	0,30	0,36	0,024	0,021	0,10	0,08	9,35	1,49	0,30	200	0,039
11, 12	0,12	0,24	0,33	0,026	0,022	0,12	0,08	8,80	2,55	0,31	80	0,027

Shoda mezi vypočteným a experimentálně stanoveným chemickým složením byla dobrá pro fáze $M_{23}C_6$ a M_2X . Pro fáze MX , M_6C a Lavesovu fázi nebylo dosaženo uspokojivé shody, a to patrně opět z kinetických důvodů (nedosažení rovnovážného stavu).

4. STRUKTURNÍ STABILITA HETEROGENNÍCH SVAROVÝCH SPOJŮ ŽÁRUPEVNÝCH OCELÍ

Rekonstrukce stávajících i budování nových elektrárenských bloků si vyžaduje vyvíjet nejen nové materiály, ale souběžně řešit i problematiku jejich svařování, neboť svarové spoje často bývají kritickými místy celých konstrukcí. V případě heterogenních svarových spojů se vyžaduje, aby jejich žárupevnost odpovídala žárupevnosti homogenních svarových spojů nízkolegovaných ocelí. Jak plyne např. z prací [30, 31], k poklesu žárupevnosti svarových spojů přispívá i jejich případná strukturní nestabilita, která je v podstatě určena rozdílem chemických potenciálů uhlíku na jedné a druhé straně spoje. Uhlík difunduje ve směru gradientu chemického potenciálu a v místě spoje (přechodu) se může vytvořit značná strukturní heterogenita – oblasti s lokálním nahluhčením a oduhličením. Problematika modelování redistribuce uhlíku a související strukturní nestabilita heterogenních svarových spojů byla řešena těmito dvěma způsoby:

1. modelem kvazistacionární difúze,
2. s využitím jednoho z modulů komerčního software DICTRA.

ad 1) Model kvazistacionární difúze spolu s metodou numerického řešení soustavy parciálních diferenciálních rovnic byl publikován v pracích [33, 34]. Práce [35] má doplňující charakter a řeší především modelové spoje typu ferit/ferit. Cílem vlastních prací bylo ověřit platnost kvazistacionárního modelu redistribuce uhlíku s ohledem na její časovou závislost, získat difúzní a termodynamická data pro modelové svarové spoje a vyhodnotit strukturní stabilitu spoje z hlediska karbidických fází. K přípravě laboratorních svarových spojů byly mimo jiné použity komerčně vyrobené oceli 12CrMoV2-5-3 a X10CrMoV9-1 a elektroda 10CrMo10-10. Z těchto materiálů, jejichž chemické složení je uvedeno v **tab. 5**, byly připraveny svarové spoje typu X10CrMoV9-1/12CrMoV2-5-3 a X10CrMoV9-1/12CrMo10-10. Spoje byly poté žhány při teplotách 575, 625

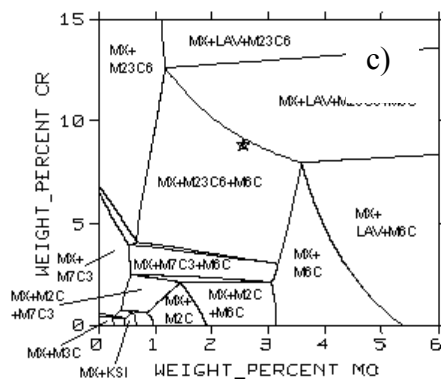
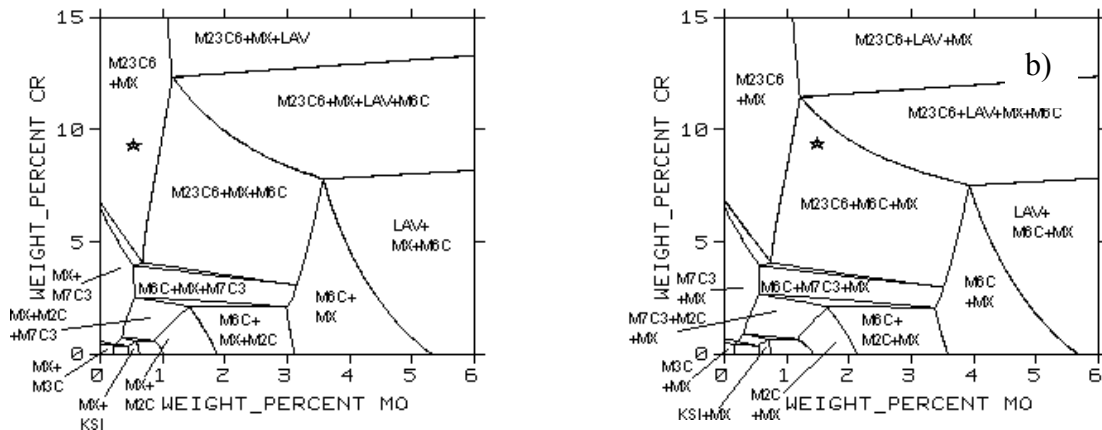
Tab. 4 Výsledky fázových analýz a výpočtů, podmínky creepových zkoušek

Vzorek	Teplota [°C] / Doba zkoušení[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			
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			
8	600 / 44 096	M ₂₃ C ₆			
		MX			
9	650 / 47 472	M ₂₃ C ₆			
		MX			
		M ₆ C			
		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 ₆ C			
		Laves			

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

Tab. 5 Chemické složení laboratorních svarových spojů

Označení oceli	Obsah uvedených prvků v hm. %										
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	N	Ti
X10CrMoV9-1	0,40	0,40	0,43	0,015	0,006	8,50	0,10	0,88	0,23	,045	-
12CrMoV2-5-3	0,13	0,60	0,31	0,012	0,022	0,58	0,07	0,47	0,25	-	0,01
12CrMo10-10	0,12	0,38	0,07	0,008	0,011	2,73	0,02	0,96	0,009	-	-

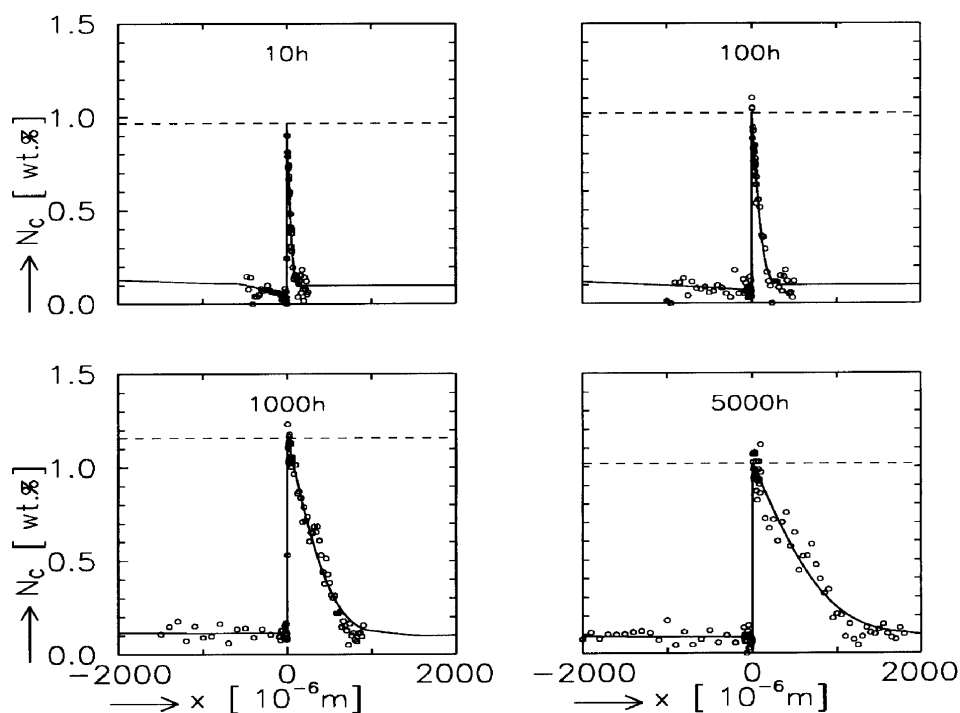


Obr. 5 Příklady výpočtů izotermických řezů rovnovážnými fázovými diagramy oceli 9Cr0,5MoV (a), 9Cr1,5MoV (b) a 9Cr2,6MoV (c). Hvězdičkou označeno konkrétní chemické složení

a 700 °C, doby ohřevu činily 1, 10, 100, 1 000 a 5 000 h. Redistribuce C, N, Cr, Mo a Fe byla poměřena na elektronovém mikroanalyzátoru JEOL/JXA-860/KEVEX-DELTA V. Na **obr. 6** je uveden příklad naměřeného rozdělení koncentrací pro uhlík. Rozbor mikrostruktury základních materiálů i vlastního svarového spoje byl proveden na extrakčních uhlíkových replikách, které byly analyzovány v TEM Philips CM 12 vybaveném analyzátozem EDAX PV 9900 (EDS).

Výsledky získané z obou svarových spojů byly publikovány v pracích [36–38] a lze je shrnout takto:

- Uhlík i dusík difundují z obou nízkolegovaných ocelí 12CrMoV2-5-3 a 12CrMo10-10 proti koncentračnímu spádu do oceli X10CrMoV9-1. Změřené koncentrace dusíku byly zatíženy takovou chybou, že je nebylo možné kvantitativně vyhodnotit.
- Bylo zjištěno, že hodnoty kvazirovnovážných koncentrací uhlíku na rozhraní svarových spojů se nemění, což potvrdilo oprávněnost použití kvazistacionárního modelu redistribuce uhlíku k interpretaci experimentálních dat.
- Z naměřených koncentračních křivek uhlíku byly stanoveny koeficienty difúze uhlíku v jednotlivých ocelích analyzovaných spojů, poměry koeficientů termodynamické aktivity uhlíku v jednotlivých spojích, difúzní interakční parametr $\beta^{\text{Cr}}_{\text{C}}$ a teplotní závislost uvedených veličin.



Obr. 6 Redistribuce uhlíku ve spoji 12CrMoV2-5-3/X10CrMoV9-1 (15128/P91) po žihání na teplotě 625 °C

- Oduhličení nízkolegovaných ocelí je kontrolováno rozdíly v chemickém potenciálu uhlíku na obou stranách spoje, hodnotami difuzivit a také stabilitou karbidických fází. V obou nízkolegovaných ocelích se rozpustily karbidy typu M_7C_3 . V oduhličené zóně oceli 12CrMo10-10 došlo k téměř úplnému rozpuštění karbidů M_6C a ke zhrubnutí zbylého podílu a k rekrystalizaci feritické matrice, zatímco rozpouštění karbidů M_4C_3 v oceli 12CrMoV2-5-3 pozorováno nebylo. Karbidy M_4C_3 tedy zpomalují proces oduhličování a brání rekrystalizaci feritické matrice.

V nauhličené zóně oceli X10CrMoV9-1 bylo možné pozorovat precipitaci dalších karbidů $M_{23}C_6$ s nižším obsahem chrómu a nově i karbidů M_7C_3 . Na vlastním svarovém rozhraní byly pozorovány karbidy M_6C (**obr. 7**), mimo rozhraní pak Lavesova fáze (žihání při teplotě 575 °C po doby delší než 1 000 h).

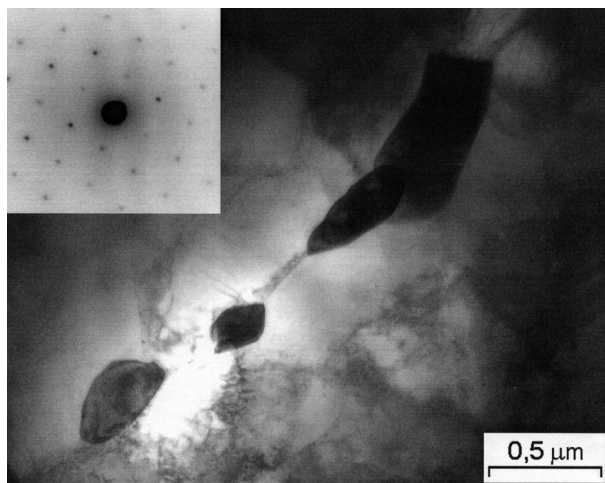
Na podkladě provedených rozborů bylo možné předpokládat, že degradace creepových vlastností studovaných svarových spojů bude větší v případě spoje 12CrMo10-10/X10CrMoV9-1, přestože rozdíly v aktivitách uhlíku mezi svařenými kovy jsou menší v porovnání se spojením 12CrMoV2-5-3/X10CrMoV9-1.

V projektu GA ČR 106/97/1124 [39] byly studovány i tyto reálné heterogenní svarové spoje:

spoj 1 – ocel 12CrMoV2-5-3 + návar elektrodou 3STC (12CrMo10-10) + výplň elektrodou FOX C9MV (X14CrMoV9-1) + ocel X10CrMoV9-1;

spoj 2 – ocel 12CrMoV2-5-3 + výplň elektrodou Chromo 3V (10CrMoV12-10-3) + ocel X10CrMoV9-1.

U obou variant byl při svařování použit předehřev 200 °C a následné žihání 725 °C/2,5h. U varianty 1 bylo pozorováno již po svařování a tepelném zpracování výrazné oduhličené pásmo v návarovém kovu 3STC na rozhraní návar 3STC/výplňový kov FOX C9MV. Na ostatních přechodech oduhličování pozorováno nebylo. V práci [40] je ukázáno, že u varianty 1 došlo k poklesu žárupevnosti až o 20 % v porovnání se základním materiálem a autoři práce [40] předpokládají, že při delších časech zkoušení bude žárupevnost této varianty klesat i pod tuto mez.



Obr. 7 Karbidy M_6C na svarovém rozhraní, včetně difrakčního obrazce, spoj 12CrMoV2-5-3/X10CrMoV9-1 (15128/P91) po žihání $625\text{ }^\circ\text{C}/10,000\text{ h}$ (TEM, fólie)

Lomové plochy této varianty sledují právě uvedenou oduhličenou oblast. Úroveň žarupevnosti svarového spoje varianty 2 odpovídá středním hodnotám materiálu 12CrMoV2-5-3, lomové plochy při delších časech do lomu sledují hrubozrnnou oblast tepelně ovlivněné zóny oceli 12CrMoV2-5-3.

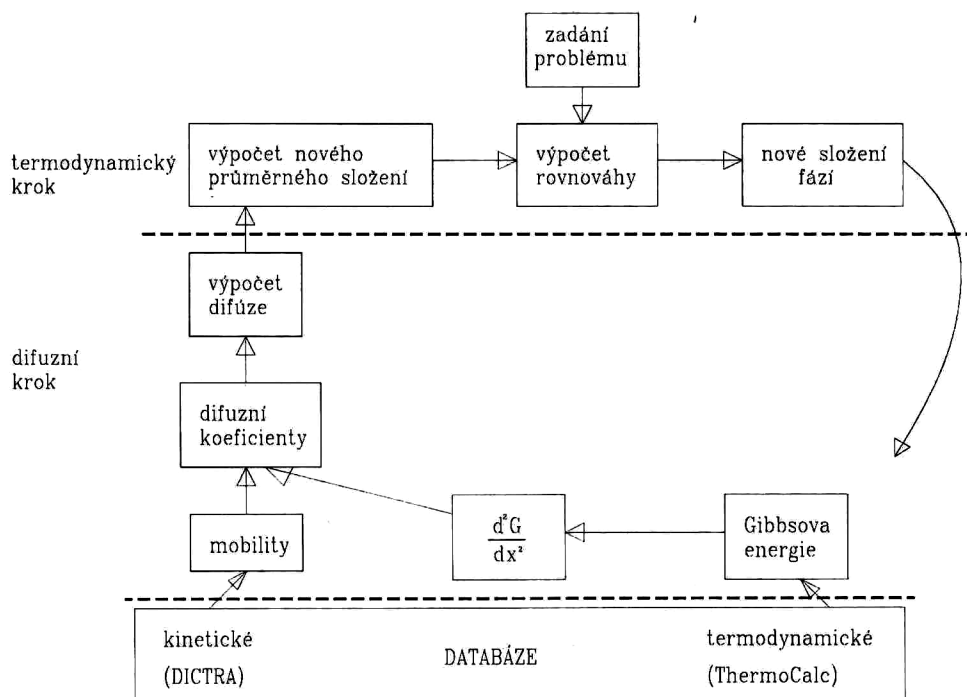
Provedené creepové zkoušky reálných svarových spojů potvrdily předpoklad vyšší strukturní stability CrMoV ocelí v porovnání s CrMo ocelmi plynoucí z analýz laboratorních svarových spojů.

Pozn. Vlastnosti reálných svarových spojů mohou být významně ovlivněny obsahem a redistribucí vodíku. V pracích [41, 42] byly předloženy modely kvazistacionární difúze vodíku a uhlíku ve svarových spojích typu austenit/austenit a ferit/austenit. Verifikaci těchto modelů však neumožňují současné analytické metody.

ad 2) Program DICTRA (**D**iffusion **C**ontrolled **T**RAnsformation) [43] je nadstavbou programového systému Thermo-Calc. Skládá se z modulů umožňujících načtení kinetických a termodynamických dat, definování difúzního problému, realizaci vlastního výpočtu a grafický výstup. Pro výpočet fázových dat používá program DICTRA program Thermo-Calc, včetně potřebných databází termodynamických parametrů. Analogicky jako u Thermo-Calc(u) i přesnost software DICTRA je závislá na kvalitě korespondující databáze mobilit difundujících složek, kterou lze doplňovat údaji z literatury nebo optimalizací (assessmentem) kinetických dat získaných experimentálně. Kinetická databáze odpovídající studovaným ocelím je popsána v práci [44].

Program DICTRA řeší difúzní rovnice s použitím mobilit jednotlivých složek za předpokladů platnosti lokální podmínky rovnováhy a objemové difúze. Obecný postup výpočtu je naznačen na **obr. 8**. Z počátečního zadání se vypočítají lokální rovnováhy soustavy, určí a upřesní se stabilní fáze a Gibbsovy energie jednotlivých složek v každé fázi a buňce soustavy. Poté se vypočtou gradienty chemických potenciálů všech složek přes hranice sousedících buněk. Následně se vypočtou mobility a hodnoty difúzních koeficientů jednotlivých složek v každé buňce numerické sítě a následuje výpočet difúze všech složek přes hranice sousedících buněk v časovém intervalu určeném uživatelem nebo řízeném programem. Řešení jednoho difúzního kroku poskytne nové chemické složení jednotlivých buněk sítě. Popsaný cyklus se poté opakuje do úplného vyrovnání chemických potenciálů v jednotlivých buňkách nebo po zadaný čas.

Z řady modulů, které program DICTRA obsahuje, byly použity následující moduly a jejich kombinace:



Obr. 8 Schéma výpočtu v programu DICTRA

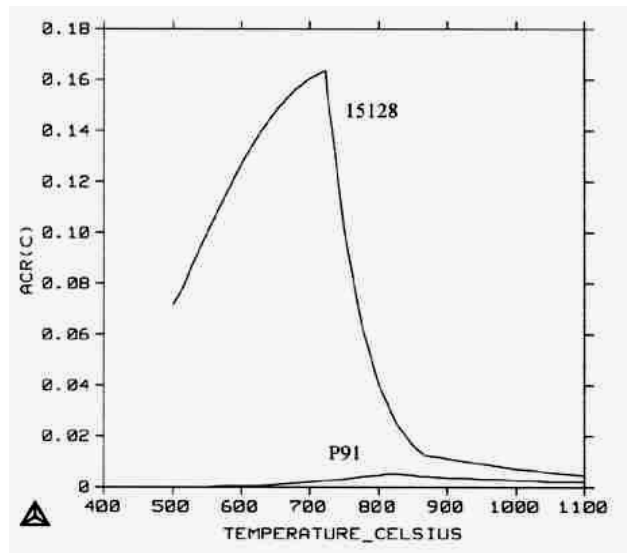
- jednofázový model, který postihuje nelinearity způsobené maticí s proměnným difúzním koeficientem nebo nelineárními okrajovými podmínkami;
- model difúze v disperzním systému, který řeší difúzi na velké vzdálenosti v matici tvořené jednou fází, ve které jsou rozptýlené částice jiných fází. Velkými vzdálenostmi se rozumí vzdálenosti srovnatelné a větší než vzdálenosti jednotlivých dispergovaných částic.

Programem DICTRA byl mj. simulován již uvedený laboratorní svarový spoj 12CrMoV2-5-3/X10CrMoV9-1 [45, 46]. Vypočtené závislosti aktivity uhlíku na teplotě pro obě oceli jsou uvedeny na **obr. 9**, ze kterého je patrný jejich rozdíl, zejména pokud obě oceli mají feritickou matici. Tento rozdíl se zvětšuje s rostoucí teplotou až do teploty A_1 . Vypočtený profil obsahu uhlíku (**obr. 10**) lze porovnat s experimentálními hodnotami uvedenými na **obr. 6**. Z porovnání obou obrázků je patrná shoda v hodnotách maximálních koncentrací uhlíku v nauhličené zóně oceli X10CrMoV9-1, vypočtená šířka nauhličeného pásma je však užší. Zcela novou informací je vypočtený fázový profil spoje 12CrMoV2-5-3/X10CrMoV9-1, který je vykreslen na **obr. 11**. Existuje až překvapivě dobrá shoda mezi vypočteným a experimentálně stanoveným složením, jak je patrné např. z **obr. 7**.

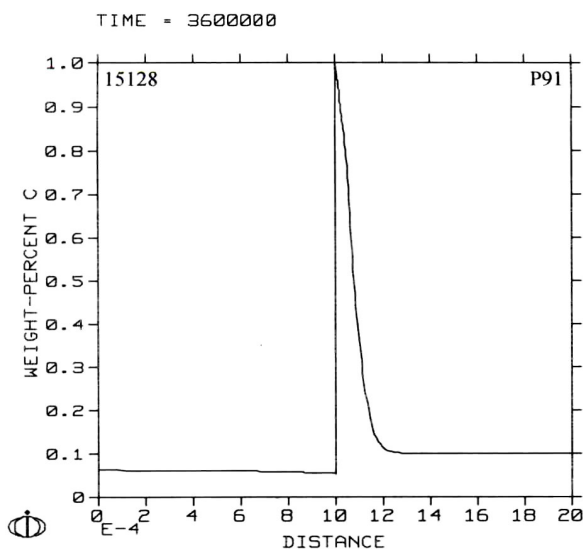
5. ZÁVĚR

Strukturní stabilita představuje aktuální a důležitý problém spojený s dlouhodobou exploatací kovových materiálů včetně žarupevných ocelí za zvýšených teplot. Tato stabilita je stále ještě často hodnocena experimentálně, což je značně nákladné a časově náročné. V případě žarupevných ocelí z hlediska creepových vlastností nežádoucí strukturní stavy byly již experimentálně prokázány. V této situaci je pak účelné využít termodynamiky fázových rovnováh k predikci finálních strukturních stavů a získané výsledky hodnotit z hlediska možného výskytu nežádoucích fází (karbidy M_6C , Lavesova fáze, Z-fáze) a skutečného výchozího stavu.

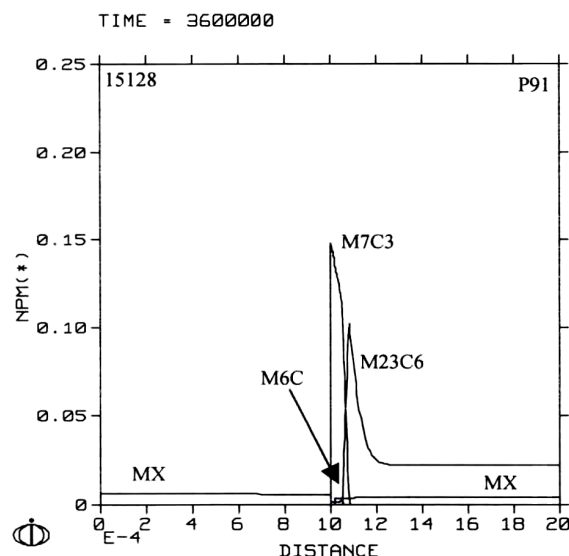
V současnosti je možné pozorovat v oblasti výpočtů fázových rovnováh ustálení základní metodiky výpočtů s použitím diferenciální či integrální podmínky fázové rovnováhy ve formě



Obr.9 Závislost aktivity C v ocelích 12CrMoV2-5-3 (15128) a X10CrMoV9-1 (P91) na teplotě



Obr. 10 Vypočtená distribuce uhlíku napříč svarovým rozhraním spoje 12CrMoV2-5-3 / X10CrMoV9-1 (650 °C/1000 h)



Obr. 11 Výpočet fázového profilu ve spoji 12CrMoV2-5-3 / X10CrMoV9-1 (650 °C/1000 h)

CALPHAD metody. Průběžně dochází ke standardizaci databází, zdokonalování výpočtů, prezentaci nových software a k aktualizaci již zavedeného software.

Velmi důležitou oblastí je snaha o dosažení konzistentnosti jednotlivých termodynamických databází používaných pro skupiny materiálů odlišného typu (kovové soustavy – žárupevné oceli, bezolovnaté pájky, niklové litiny; strusky; elektrolyty). V této oblasti vzrůstá potřeba cílených teoretických a experimentálních programů s nadnárodní koordinací, což dosavadní výsledky a aktivity potvrzují.

V poslední době je možné pozorovat implementaci ab-initio výpočtů do oblasti klasické termodynamiky. První výsledky byly získány zejména při výpočtech mřížkových stabilit fází, zatím pro teploty blízké 0 K.

V případě hodnocení strukturní stability kovových materiálů citelně chybí modely kinetické, které by dokázaly predikovat s dostatečnou přesností např. sekvenci karbidických a jiných reakcí.

Příkladem využití metody CALPHAD v programech řešících úlohy difúze, nukleace a kinetiky fázových transformací je použitý software DICTRA.

Strukturní stabilita heterogenních svarových spojů představuje vědecky zajímavý a technicky důležitý problém. Původní kvazistacionární model kolektivu Stránský, Million, Kučera [33, 34] umožňuje kvalifikovaný odhad redistribuce C a i simultánní redistribuce C a N za předpokladu znalosti koeficientů difúze uhlíku a dusíku v odpovídajících soustavách a dostupnosti interakčních koeficientů dle Wágnera. Obojí naráží na problémy spojené s komplexností legování reálných slitin a s relativně nízkými teplotami, pro které je citelný nedostatek odpovídajících kinetických a termodynamických parametrů. V uvedeném modelu vůbec není řešeno fázové složení svarového spoje.

Využitím software DICTRA byla odstraněna větší část výše uvedených problémů s tím, že přetrvává potřeba budovat termodynamické a kinetické databáze. Dále je nutné si uvědomit, že zejména při nižších teplotách není v jednotlivých buňkách dosahováno rovnováhy, přesnost výpočtů chemických potenciálů a jejich gradientů bude tedy určována i odchylkami od těchto rovnovážných stavů.

6. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] MARLOW, B. A.: In Proc. Parsons 2000, Advanced materials for 21st century turbines and power plants. Swansea 2001, Edit. by A. Strang et al., London: IOM, 2001, p. 40.
- [2] FUJITA, I.: In Proc. of the 3rd EPRI conference on advances in materials technology for fossil power plants. Swansea 2001, Edit. by R. Wiswanathan, R. et al., London: IOM, 2001, p. 33.
- [3] THORNTON, D. V. – MAYER, K. H.: In Proc. Advanced heat resistant steels for power generation. London 1999, Edit. by R. Wiswanathan, et al., London: IOM, 1999, p. 349.
- [4] MASUYAMA, F.: In Proc. Materials for advanced power engineering. Liege 2002, Edit. by J. Leconite-Beckers et al., Jülich: Forschungszentrum, 2002, Part III, p. 1767.
- [5] JOCHUM, C. – HEUSER, H.: In Proc. of the 10th International conference on creep and fracture of engineering materials and structures, part Creep resistant materials. Prague 2001, Prague: Teris, 2001, p. 137.
- [6] LETOFSKY, E. et al.: In Proc. of the 3rd EPRI conference on advances in materials technology for fossil power plants. Swansea 2001, Edit. R. Wiswanathan, R. et al., London: IOM, 2001, p. 133.
- [7] STRANG, A. – VODÁREK, V.: In Proc. Materials for advanced power engineering. Liege 1998, Edit. J. Lecomte-Beckers et al., Jülich: Forschungszentrum, 1998, p. 601.
- [8] STRANG, A. et al.: In Proc. Advances in turbine materials, design and manufacturing. Newcastle 1997, Edit. A. Strang et al., London: IOM, 1997, p. 603.
- [9] VODÁREK, V. – KUBOŇ, Z. – FOLDYNA, V.: Hutnické listy, 1997, roč. 52, č. 3, p. 31–38.
- [10] VODÁREK, V.: Fyzikální metalurgie modifikovaných (9–12)% Cr ocelí. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2003, 163 s., ISBN 80-248-0329-1.
- [11] HALD, J.: In Proc. of the 3rd EPRI conference on advances in materials technology for fossil power plants. Swansea 2001, Edit. by R. Wiswanathan, R. et al., London: IOM, 2001, p. 187.
- [12] STRANG, A. – VODÁREK, V.: Materials Science and Technology, 1996, vol. 12, no. 7, p. 552–558.
- [13] FORET, R. – ŠUBA, J.: Slévárenství, 1995, roč. 43, č. 2, s. 78–81.
- [14] CHERUVU, N. S. – SETH, B. B.: Metallurgical Transactions 1989, vol. 20 A, no.12, p. 2345–2352.
- [15] QU, Z. – McMAHON, C. J. Jr.: Metallurgical Transactions, 1983, vol. 14A, no. 6, p. 1101–1107.
- [16] QU, Z. – KUO, K. H.: Metallurgical Transaction, 1981, vol. 12A, no. 7, p. 1333–1340.
- [17] STRÁNSKÝ, K. et al.: Hutnické listy 1983, roč. 38, č. 10, s. 712–719.
- [18] STRÁNSKÝ, K. et al.: Proc. of the 8th International symposium Creep-resistant steels. Zlín 1991, Č. Budějovice: DT ČSVTS, 1991, p. 106.

- [19] FORET, R. – KREJČÍ, J. – KRUMPOS, J.: Proc. of 9th International symposium CrČel-resistant metallic materials, Hradec nad Moravicí 1996, Ostrava: Vítkovic a. s., 1996, p. 312.
- [20] FORET, R. – STRÁNSKÝ, K.: In Proc. of European congress on advanced materials and processes EUROMAT 94, Balatonszéplak 1994, p. 550.
- [21] SUNDMAN, B.: *Thermo-Calc: Users' Guide*, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1997.
- [22] SUNDMAN, B. – ÅGREN, J.: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1981, vol. 42, p. 297–301.
- [23] HILLERT, M. – STEFFANSSON, L. I.: *Acta Chem. Scand.*, 1970, vol. 24, p. 3618.
- [24] DINSDALE, A. T.: *CALPHAD*, 1991, vol. 15, p. 317.
- [25] KROUPA, A. et al.: *Journal of Phase Equilibria* 2001, vol. 22, no. 3, p. 312–323.
- [26] UNUCKA, P.: *Studium rovnovážných stavů v multikomponentních systémech C-Cr-Fe-Mo-X* (PhD Thesis), FSI VUT v Brně, 2004, 93 s.
- [27] FORET, R. et al.: *Zeitschrift für METALLKUNDE*, 2001, vol. 92, no. 3, p. 307–310.
- [28] FORET, R. et al.: In Proc. Thermodynamics of alloys-TOFA2002, Rome 2002, Rome: Univ. di Rome „La Sapienza“, 2002, Po 53.
- [29] Foret, R. et al.: In Proc. of 11. mezinárodní konference metalurgie a materiálů METAL 2002, [CD-ROM], Hradec nad Moravicí 2002, Ostrava: Tanger s. r. o., 2002, Paper no 63.
- [30] BRET, S. J.: In Proc. of International conference Integrity of high-temperature Welds. Nottingham 1998, London: I. Mech. E., 1998, p. 3
- [31] FORET, R. et al.: In Proc. of International conference Integrity of high-temperature Welds. Nottingham 1998, London: I. Mech. E., 1998, p. 153.
- [32] Foret, R. et al.: In Proc. of 12. mezinárodní konference metalurgie a materiálů. METAL 2003, [CD-ROM], Hradec nad Moravicí 2003, Ostrava: Tanger s. r. o., 2003, Paper no 120.
- [33] KUČERA, J. – MILLION, B. – STRÁNSKÝ, K.: *Czech Journal of Physics*, 1985, vol. B35, p. 1355–1363.
- [34] KUČERA, J. et al.: *Czech Journal of Physics*, 1986, vol. B36, p. 514–520.
- [35] MILLION, B. – KUČERA, J. – MICHALIČKA, P., *Materials Science and Engineering* 1995, vol. A190, 1995, s. 247–252.
- [36] MILLION, B. – FORET, R. – STRÁNSKÝ, K.: *Kovové materiály*, 1999, roč. 37, č. 5, s. 314–320.
- [37] FORET, R. et al.: In Proc. EUROMAT 99, vol. 7 Steels and Materials for Power, München 1999, Edit. by D. Allen et al., WILEY-VCH Verlag: Weinheim, 2000, p. 384.
- [38] FORET, R. et al.: *Science and Technology of Welding and Joining*, vol. 6, 2001, no. 6, p. 405–411.
- [39] FORET, R. et al.: *Závěrečná zpráva o řešení grantového projektu reg. č. 106/97/124*, FSI VUT v Brně, 2000, 27 s.
- [40] HENNHOFFER, K. – JAKOBOVÁ: *Zváranie-Svařování*, 1999, roč. 48, č. 11, s. 245–249.
- [41] PILOUS, V. – FORET, R. – STRÁNSKÝ, K.: *Kovové materiály* 1999, roč. 37, č. 2, s. 85–95.
- [42] PILOUS, V. – FORET, R. – STRÁNSKÝ, K.: *Kovové materiály* 2000, roč. 38, č. 2, s. 116–129.
- [43] *DICTRA Users Guide*. Stockholm: Royal Institute of Technology, 1998.
- [44] SOPOUŠEK, J.: *Fázové rovnováhy a difúzí řízené procesy ve vybraných soustavách kovů a jejich slitin*. Habilitační práce. PŘF MU v Brně, 2002, 65 s.
- [45] SOPOUŠEK, J. – FORET, R. – JAN, V.: *Science and Technology of Welding and Joining*, 2004, vol. 9, no. 1, p. 59–64.
- [46] SOPOUŠEK, J. – FORET, R.: *Archives of Metallurgy and Materials*, 2004, vol. 49, no. 3, p. 469–480.

7. ABSTRAKT

Structural stability is one of the significant mechanisms of the degradation of properties of creep-resistant metallic materials. In the case of creep-resistant steels subjected to long-term exploitation, metastable minority phases usually get dissolved while stable (equilibrium) minority phases get precipitated. Also, there is a drop in the density of dislocations (or changes in dislocation substructure), in the size of phase interfaces, and in the area of grain boundaries. For example, a study of the mechanical properties of high-pressure steam turbine casings with expired service life has shown that structural instability led to the softening and embrittlement of these casings, and a drop in creep resistance could also be expected.

Structural stability of carbidic phases was assessed by means of the quasi-equilibrium constant of integral-type carbide, and later the phase equilibria were calculated using the Thermo-Calc software. Simultaneously with the application of the above program a corresponding database of thermodynamic parameters was created, which included 16 elements that formed the alloying base of the creep-resistant alloys under study. The quality of this database was verified on samples of low-alloy creep-resistant CrMoV, CrMoWV and CrWV steels, which were taken from the above casings, and on 9% Cr steels with graded Mo content (0.5; 1.5 and 2.6 wt.%) in variants without V and with 0.3 wt.% V. For the phase composition of the above steels there is a satisfactory agreement between calculations and experiments. The differences observed in the chemical composition of individual phases, in particular M_2C and VC, are related to the different temperatures of their precipitation and their subsequent metastable state.

A special form of structural instability occurs in heterogeneous weld joints of creep-resistant steels, where the redistribution of interstitial elements (C, N) is accompanied by pronounced changes in the types and distribution of minority phases. The redistribution of C and N can be described with sufficient accuracy, which is given in particular by the accuracy of diffusivities and interaction parameters, the so-called quasistationary model. The redistribution of the above elements and, at the same time, the sequence of carbidic and nitridic reactions can be modelled with the aid of the DICTRA software, which is an extension of the Thermo-Calc software. A comparison of model calculations and experiments was carried out, among others, for laboratory weld joints of 102CrMoV2-5-3/X10CrMoV10-9 steels subsequent to annealing at temperatures from 575 to 625 °C for periods of up to 10^4 h. There is a very good agreement between the calculations and the experiments. The reliability of the above models and calculations is such that they can be used in concrete technical applications such as the design of new types of steel and the choice of the base and filler materials of weld joints.