

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálového inženýrství

**Ing. Vít JAN**

**KINETIKA PRECIPITACE KARBIDŮ  
V ŽÁRUPEVNÝCH OCELÍCH**

PRECIPITATION OF CARBIDES IN HEAT-RESISTANT STEELS

ZKRÁCENÁ VERZE PH.D. THESIS

Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství  
Školitel: doc. Ing. Rudolf Foret, CSc.  
Školitel specialista: RNDr. Jiří Sopoušek, CSc. (PřF MU Brno)  
Oponenti: prof. Karel Stránský  
RNDr. Bořivoj Million  
RNDr. Pavel Brož, Ph.D.  
Datum obhajoby: 8. 1. 2004

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Fázové rovnováhy, difúze, karbidické reakce, numerické simulace, metoda CALPHAD,

## **KEY WORDS**

Phase equilibria, diffusion, carbidic reactions, numerical simulations, CALPHAD method

Disertační práce je uložena na oddělení vědy a výzkumu děkanátu Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně, Technická 2, 616 69, Brno

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ZAMĚŘENÍ A CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>DEGRADAČNÍ PROCESY A STRUKTURNÍ STABILITA MATERIÁLU PŘI ZVÝŠENÉ TEPLOTĚ</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>POPIS A VÝPOČET ROVNOVÁŽNÝCH STAVŮ SOUSTAVY</b>	<b>6</b>
3.1	VÝPOČET ROVNOVÁŽNÝCH STAVŮ MULTIKOMPONENTNÍCH SOUSTAV METODOU CALPHAD	7
3.1.1	<i>Programový systém ThermoCalc</i>	8
<b>4</b>	<b>POPIS DIFÚZNĚ ŘÍZENÝCH TRANSFORMACÍ</b>	<b>8</b>
4.1	DIFÚZE V MULTIKOMPONENTNÍCH SOUSTAVÁCH	8
4.2	POČÍTAČOVÁ SIMULACE DIFÚZNĚ ŘÍZENÝCH TRANSFORMACÍ V OCELÍCH	9
4.2.1	<i>Program DICTRA</i>	9
<b>5</b>	<b>SIMULACE DIFÚZNÍCH PÁRŮ</b>	<b>11</b>
<b>6</b>	<b>SHRNUTÍ A DISKUSE NAVRŽENÝCH POSTUPŮ A DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ</b>	<b>13</b>
6.1	VOLBA PARAMETRŮ PRO VÝPOČTY V PROGRAMU THERMOCALC	13
6.1.1	<i>Volba složek soustavy</i>	13
6.1.2	<i>Volba fází</i>	14
6.1.3	<i>Typy výstupů z programu ThermoCalc</i>	17
6.2	VOLBA PARAMETRŮ PRO VÝPOČTY V PROGRAMU DICTRA	18
6.2.1	<i>Volba parametrů simulované soustavy</i>	18
6.2.2	<i>Parametry výpočtu v programu DICTRA</i>	19
6.2.3	<i>Modely použité pro výpočet difúzních párů</i>	20
6.3	POROVNÁNÍ VÝPOČTŮ S EXPERIMENTÁLNÍMI VÝSLEDKY	22
<b>7</b>	<b>ZÁVĚRY PRÁCE</b>	<b>24</b>
	<b>VÝBĚR Z POUŽITÉ LITERATURY</b>	<b>25</b>
	<b>PUBLIKACE UCHAZEČE K PROBLEMATICE DISERTACE</b>	<b>26</b>
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>27</b>
	<b>ABSTRACT</b>	<b>28</b>



# 1 ZAMĚŘENÍ A CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Předkládaná disertační práce vznikala na Ústavu materiálového inženýrství FSI VUT v Brně ve spolupráci s Katedrou teoretické a fyzikální chemie PŘF MU Brno. Projekt, v jehož rámci byla disertace řešena, byl podporován grantem GAČR č.106/00/0855, “Kinetika precipitace karbidů v Cr-Mo ocelích“, řešitel Doc. Ing. R. Foret, CSc. V rámci a s podporou tohoto grantu byly také výsledky disertace publikovány. Z širšího hlediska byla práce podporována také výzkumným záměrem CZ 330002, zodp. řešitel prof. J. Švejcar.

Disertační práce se zabývá popisem a možnostmi výpočtu rovnováh a difúzí řízených procesů v ocelích, speciálně v žárovečných ocelích a jejich nehomogenních svarových spojích.

V teoretické části je diskutována důležitost mikrostrukturní stability materiálu jako jedné ze základních vlastností žárovečných materiálů. Je ukázán způsob výpočtu fázových rovnováh s užitím integrální a diferenciální podmínky rovnováhy v jednoduchých soustavách a představena metoda CALPHAD jako možná a vhodná metoda pro určení multifázových rovnováh v multikomponentních soustavách. Pro tuto aplikaci je v práci použit programový systém ThermoCalc. Je také ukázán základní popis difúzních dějů v materiálu a je uvedeno rozšíření metody CALPHAD na popis těchto dějů. Pro tuto aplikaci je v práci použit program DICTRA.

Ve druhé, praktické části práce jsou presentovány simulační výpočty rovnováh, fázových diagramů a některých termodynamických veličin spolu s výpočty difúzí řízených fázových změn v heterogenních svarových spojích žárovečných ocelí. Výsledky simulací jsou diskutovány a až na výjimky jsou konfrontovány s experimentálními výsledky. Jsou ukázány simulace spojů s homogenní FCC i homogenní BCC maticí, vždy materiálů s různým chemickým složením. Naznačena je cesta, jak simulovat spoje s nehomogenní maticí typu BCC | FCC.

Cílem práce bylo na typových případech navrhnout a ověřit postupy pro simulaci rovnovážných stavů pomocí souboru programů ThermoCalc a dále navrhnout a ověřit postupy pro simulace difúzně řízených fázových transformací ve svarech ocelí v programové nadstavbě DICTRA. Zvláštní důraz byl kladen na spoje žárovečných ocelí. Pro kontrolu výsledků simulací byly používány citované experimentální výsledky.

Disertační práce je koncipována tak, aby mohla posloužit také jako specializovaná příručka se základním teoretickým výkladem a řadou komentovaných a experimenty podložených příkladů.

V následujícím textu jsou heslovitě uvedeny teoretické základy popisu a výpočtu rovnováh a difúzně řízených dějů v ocelích, dále jsou shrnuty výsledky simulačních výpočtů a ty jsou následně diskutovány ve srovnání s experimenty. V závěru jsou shrnuty hlavní výsledky práce.

## 2 DEGRADAČNÍ PROCESY A STRUKTURNÍ STABILITA MATERIÁLU PŘI ZVÝŠENÉ TEPLOTĚ

Při zvýšené teplotě je v materiálu aktivována řada procesů, které mají za následek snížení celkového zpevnění materiálu, jeho odolnosti proti creepu i jeho korozní odolnosti.

Při zahřátí materiálu dochází v mikrostruktuře ke zjednodušování struktury vakancí intersticiál a dislokací v materiálu a tím se příspěvek od zpevnění tuhého roztoku a dislokačního zpevnění k pevnosti materiálu značně sníží. Nejvýznamněji se na zpevnění materiálu v průběhu jeho tepelné expozice podílí precipitační zpevnění. Stabilita precipitátů je tedy jednou z hlavních podmínek odolnosti materiálu proti creepu [2], [4], [7]. V průběhu tepelné expozice dochází ke komplexním strukturním změnám v materiálu, jejichž významnou součástí jsou karbidické reakce [3], [9]. Dochází ke změnám typů a morfologie vyskytujících se karbidů, popř. vznikají další nežádoucí fáze, dochází k redistribuci karbidotvorných prvků mezi karbidy a maticí. Tyto pochody mají vliv nejen na vyprecipitované fáze, ale také na další mechanismy zpevnění - např. na zpevnění způsobené substitučními a intersticiálními atomy přísadových prvků. Karbidické reakce patří mezi difúzi řízené, tepelně aktivované přeměny probíhající v materiálech. Za kritická místa z hlediska strukturních změn jsou považovány svary dvou různých materiálů. Popis degradačních reakcí v okolí svaru vyžaduje popis difúzních pochodů v oblasti svaru, a také znalost mikrostrukturních a fázových změn, probíhajících v materiálu, který vlivem difúze mění své chemické složení [5], [9], [10].

Vzhledem k velké časové i ekonomické náročnosti experimentů, které mohou být zdrojem dat o strukturních změnách v materiálech v průběhu jejich tepelné expozice, je velká pozornost věnována možnostem interpolace a zejména extrapolace již získaných výsledků měření pomocí počítačové simulace na případy, které v dosud provedených experimentech zahrnuté nebyly, a to bez nutnosti tyto další experimenty fyzicky realizovat [6], [11], [19].

## 3 POPIS A VÝPOČET ROVNOVÁŽNÝCH STAVŮ SOUSTAVY

V technické praxi jsou materiály nejčastěji vystaveny konstantnímu tlaku a teplotě okolí. Za těchto podmínek je vhodné použít pro popis rovnováhy Gibbsovu energii soustavy  $G$  [3], [8].

Pro určení rovnovážného stavu soustavy je možno použít integrální, nebo diferenciální podmínku rovnováhy. Jako vhodnější se vzhledem k dostupným experimentálním datům jeví integrální podmínka, která využívá hodnotu celkové Gibbsovy energie soustavy a předpokládá, že za daných podmínek je soustava v rovnováze tehdy, je-li její celková Gibbsova energie v globálním minimu [3], [6].

Pro termodynamický popis, a tedy i pro vyjádření příslušných Gibbsových energií fází obsahujících větší množství složek, se často používá tzv. podmřížkový model fáze [6], [17]. Ten je založen na představě, že v krystalové struktuře materiálu se atomy mohou vyskytovat v několika skupinách (krystalograficky) neekvivalentních poloh. Tyto skupiny se nazývají podmřížkami. Každá podmřížka tak obsahuje některé druhy krystalografických poloh celkové krystalografické mřížky a ta vznikne sjednocením všech podmřížek. Přímá geometrická vazba na určitou mřížku ve smyslu krystalografických úhlů a vzdáleností ale není nutná.

### 3.1 VÝPOČET ROVNOVÁŽNÝCH STAVŮ MULTIKOMONENTNÍCH SOUSTAV METODOU CALPHAD

Výpočet rovnováhy v multikomponentních soustavách musí splňovat několik základních požadavků [6], [19]: Je nutné omezit počet stupňů volnosti, musí být možné jednoznačně vypočítat celkovou Gibbsovu energii soustavy a musí být k dispozici vhodná numerická metoda pro podmíněnou minimalizaci celkové Gibbsovy energie.

Počet stupňů volnosti redukuje například podmínky konstantního látkového množství v soustavě, elektroneutralita v iontových soustavách, nebo zadání rozmezí chemického složení, ve kterém se může každá fáze vyskytovat [10]. Metoda CALPHAD (CALculaton of PHase Diagrams) používá pro výpočty fázových rovnováh integrální podmínku fázové rovnováhy. Gibbsova energie je vyjádřena jako funkce teploty, chemického složení, v některých případech i tlaku [7], [10], [29]. Pro určení rovnovážných stavů se využívají algoritmy, které numericky hledají minimum hodnoty Gibbsovy energie, a to takovým způsobem, že pro zadané podmínky mění kombinaci fází a jejich složení.

Metoda CALPHAD používá pro výpočet Gibbsovy energie databáze termodynamických parametrů, které jsou ověřeny na základě dostupných termodynamických měření [6], [8], [11]. K získání experimentálně nepřístupných termodynamických parametrů fází se používá tzv. assesment, který je založen na optimalizaci termodynamických parametrů s použitím příslušných experimentálně naměřených hodnot.

Výhodou užití Gibbsovy energie pro popis soustavy je, že není nutná znalost rovnovážných koeficientů všech reakcí a změn, které mohou při fázových transformacích probíhat. Tento přístup nezohledňuje, zda ke snížení Gibbsovy energie soustavy došlo vlivem změny poměru množství v soustavě již existujících fází a jejich složení, anebo vznikem nebo zánikem některé fáze. Tak dojde ve srovnání s přístupy s rovnovážnými konstantami k výraznému snížení počtu neznámých a nutných parametrů v celém výpočtu.

Přestože koncepce základních principů minimalizace Gibbsovy energie je poměrně jednoduchá, výpočet fázové rovnováhy multikomponentní, multifázové soustavy je komplexní proces vyžadující komplikovaný program, který z obecného hlediska představuje řešení problému podmíněné minimalizace funkce s mnoha proměnnými.

V současnosti nejvíce používanou variantou metody CALPHAD je užití podmřížkového modelu [17], s uvažováním magnetického příspěvku ke Gibbsově energii

a s využitím integrální podmínky fázové rovnováhy. Tato kombinace má rozsáhlé použití pro široké spektrum fází s proměnným složením a silně neideálním chováním. Nejvýznamnější vlastností této metody je, že umožňuje interpolaci a extrapolaci fázových a termodynamických dat; lze také výpočtem predikovat chování složitých soustav na základě znalostí získaných z podsoustav, jejichž všechny složky jsou přítomny i v predikované soustavě [6], [13].

### **3.1.1 Programový systém ThermoCalc**

Programový systém ThermoCalc je založen na metodě CALPHAD [10], [46]. Je tvořen programy pro výpočet rovnováh a termodynamických parametrů a aplikačními databázemi, které obsahují parametry pro výpočet termodynamických dat. Databáze programu ThermoCalc obsahují termodynamické parametry složek a fází soustav, které byly pomocí metody CALPHAD získány z experimentálně naměřených hodnot termodynamických veličin nebo experimentálních fázových dat.

Věrohodnost hodnoty, kterou ThermoCalc nabídne, záleží na kvalitě původních experimentálních dat a databáze koeficientů. V rámci rozsahu, který je pro danou databázi určen jako spolehlivý, jsou všechna spočítaná data konzistentní. Data pokrývají obvykle teplotní rozsah od 298,15 K do 2000 K, za běžný tlak je pokládána hodnota 101,325 kPa.

Při definování úlohy je nutno zadat vnější podmínky: teplotu, tlak a chemické složení soustavy. Výsledek výpočtu rovnováhy je zásadně ovlivněn tím, jaké fáze jsou v zadání povoleny. Program vždy najde minimum Gibbsovy energie soustavy s použitím povolených fází. Nejsou-li povoleny vhodné fáze, odpovídá výsledek nestabilní rovnováze, nebo se výpočet komplikuje; v některých případech dochází k předčasnému ukončení výpočtu bez nalezení řešení.

Vlastní výpočet je možno provádět v prostoru vymezeném intervaly dvou veličin, např. teploty a obsahu jedné složky – výsledkem potom bude řez fázovým diagramem. Je také možno sledovat jednu termodynamickou veličinu v závislosti na jiném parametru, např. Gibbsovu energii fáze v závislosti na teplotě nebo obsahu složky v soustavě.

## **4 POPIS DIFÚZNĚ ŘÍZENÝCH TRANSFORMACÍ**

### **4.1 DIFÚZE V MULTIKOMPONENTNÍCH SOUSTAVÁCH**

Při difúzi v kovových materiálech se uplatňuje zejména objemová difúze, která probíhá vakančním mechanismem [1], [6]. V jemnozrnných materiálech může významnou roli hrát také mechanismus difúze po hranicích zrn. V případě deformovaného materiálu se rovněž může uplatnit difúze po dislokacích. Difúzi intersticiálních atomů je možno považovat také za difúzi vakančním mechanismem, ale v mřížce, která je tvořena intersticiálními polohami mřížky tuhého roztoku. V této mřížce je



nadbytek vakancí a proto je pohyb atomů v této podmřížce řádově rychlejší, než pohyb atomů v mřížce matrice. Difúze je obvykle základním omezujícím faktorem pro průběh fázových transformací.

Obecně se pro popis difúze užívá Fickových zákonů. Tyto zákony popisují velikost toku sledovaných atomů a velikost změny jejich koncentrace v čase v závislosti na difúzním koeficientu  $D$  a zvolené hnací síle [1], [6], [20]. Aby byl zohledněn druhý termodynamický zákon, že každá soustava sama spěje do rovnovážného stavu, který je pro ni z energetického hlediska nejvýhodnější, tedy k minimalizaci energie, je vhodné užití chemického potenciálu jako hnací síly difúze. Chemický potenciál je definován jako parciální molární volná entalpie, resp. Gibbsova energie. Rovnovážný stav charakteristický nejnižší energií je tedy charakterizován i nejnižším chemickým potenciálem složek. Tok atomů tedy probíhá ve směru gradientu chemického potenciálu. Tato skutečnost vysvětluje nejen pozorování toku atomů příměsí z místa s vyšší koncentrací do místa s nižší koncentrací ale i tzv. up-hill difúzi, kdy naopak dochází k přesunu atomů do míst s jejich vyšší koncentrací.

Zobecnění prvního Fickova zákona na multikomponentní soustavy, jako jsou například oceli, lze provést pomocí Onsagerových vztahů [6]. Z nich vyplývá, že každý termodynamický tok je lineárně závislý na každé termodynamické síle, resp. každém gradientu. Potom také difúzní koeficient  $D$  každé složky závisí na koncentraci všech složek a na jejich koncentračních gradientech.

Z hlediska přehlednosti i velikostí souborů parametrů je pro popis difúze v multikomponentních soustavách výhodné použití atomárních mobilit jako výchozích parametrů pro určení difúzních koeficientů [6], [14], [20]. Tak dojde ke zmenšení počtu nutných parametrů a uchovávané parametry jsou také na sobě nezávislé.

## 4.2 POČÍTAČOVÁ SIMULACE DIFÚZNĚ ŘÍZENÝCH TRANSFORMACÍ V OCELÍCH

Metodu CALPHAD je možné použít nejen k výpočtu rovnovážného stavu celé soustavy, ale i k výpočtu lokální rovnováhy v heterogenních soustavách. Výsledků řešení lokální rovnováhy lze použít k získání lokálních gradientů chemického potenciálu. Takto lze simulovat děje čistě difúzní, ale i děje difúzi řízené, jako např. homogenizace materiálů, karbidické reakce ve svarovém spoji apod.

### 4.2.1 Program DICTRA

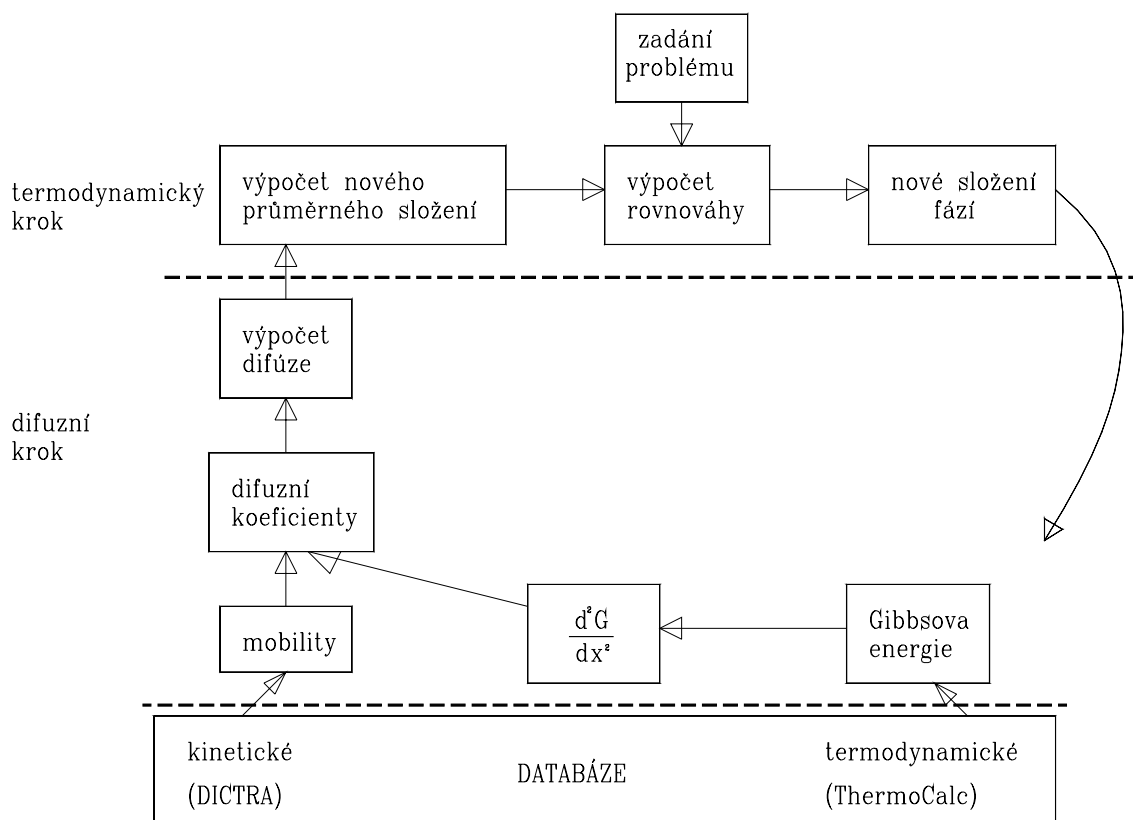
Program DICTRA (DIffusion Controlled TRAnsformation) [6], [8], [20] je nadstavbou programového systému ThermoCalc. Skládá se z modulů umožňujících načtení kinetických a termodynamických parametrů, definování difúzního problému, realizaci vlastního výpočtu a grafický výstup. Pro výpočet fázových dat obsahuje program DICTRA jako svou součást ThermoCalc spolu s příslušnými databázemi termodynamických parametrů. Následně je přesnost programu DICTRA tak jako u ThermoCalcu závislá na kvalitě databází koeficientů pro výpočet rovnováh a také databází mobilit difundujících složek. Kinetické parametry těchto difundujících slo-

žek lze získat opět optimalizací (assessmentem) za použití kinetických dat získaných experimentálně [8], [18], [20].

Program DICTRA je postaven na řešení difúzních rovnic s použitím mobility složek za uvažování lokální podmínky rovnováhy a předpokladu objemové difúze. Při zadání problému je nutné definovat výchozí průběh chemického složení v objemu soustavy, globální podmínky (teplotu, tlak), okrajové podmínky problému a konečný čas simulovaného procesu. Program řeší problém numericky metodou jednorozměrné sítě. Pomocí okrajových podmínek je možno simulovat otevřenou nebo uzavřenou soustavu, reakci povrchu sledovaného materiálu s okolím apod.

Obecný postup výpočtu pomocí programu DICTRA je naznačen na obr. 1. Z počátečního zadání se vypočítají lokální rovnováhy soustavy, určí se stabilní fáze a Gibbsova energie jednotlivých složek v každé fázi a buňce soustavy, a zjistí se gradienty chemických potenciálů všech složek přes hranice sousedících buněk. Následně se vypočte mobilita jednotlivých složek v každé buňce numerické sítě. Další krok představuje určení difúzních koeficientů a vyřešení difúze všech složek přes hranice sousedících buněk s použitím časového kroku určeného uživatelem, nebo řízeného programem. Z řešení jednoho difúzního kroku vyplyne nové složení v jednotlivých buňkách sítě; tím se opakuje první krok a celý cyklus pak pokračuje buďto do úplného vyrovnání chemických potenciálů, anebo do zadaného simulovaného času.

Po celou dobu výpočtu program DICTRA udržuje v každé buňce podmínku lokální rovnováhy. Na buňky sítě ve sledované oblasti je v termodynamickém kroku výpočtu nahlíženo jako na izolované soustavy, ve kterých existuje rovnovážný stav. V případě mezifázové hranice udržuje DICTRA na této hranici rovnost chemických potenciálů z obou stran.



Obr.1. Obecné schéma výpočtu v programu DICTRA

Program DICTRA obsahuje řadu modelů, které umožňují řešit poměrně široké spektrum problémů. V práci byly použity následující modely a jejich kombinace:

- 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,
- model cel, který zavádí také možnost několika oblastí s různým druhem krystalografické matrice spojené fázovým rozhraním. Mezi hranicemi jednotlivých cel není žádný rozdíl v chemických potenciálech a mezi těmito hranicemi je tedy rovnováha. Uvnitř cely je možno řešit i několik difúzních problémů, vnější hranice cely je nepohyblivá, ale může docházet k výměně hmoty mezi jednotlivými celami.

## 5 SIMULACE DIFÚZNÍCH PÁRŮ

Všechny použité modely předpokládají jednorozměrnou (1D) geometrii problému. Konečným výsledkem výpočtu je rozložení jednotlivých složek soustavy v profilu kolmém k rovině spoje. Většinou je prezentován průměrný obsah uhlíku jako veli-

čina, která je experimentálně měřitelná. Druhým základním výsledkem simulačních výpočtů jsou profily obsahu fází kolmo k rovině spoje. Na základě takovýchto výsledků je možno předpovědět, jaká fázová pásma se budou v průběhu tepelné expozice ve svaru vyvíjet, a je možno upozornit na možná rizika vzniku oduhličených oblastí, nebo křehkých resp. hrubnoucích fází. Výsledek fázového profilu v sobě nese informaci o místech nukleace nových precipitátů, např. zda budou nové částice vznikat přednostně na hranicích zrn, nebo uvnitř, ani o jejich tvaru nebo velikosti. Jedná se pouze o profil hmotnostního nebo molárního podílu dané fáze v závislosti na vzdálenosti od roviny spoje.

Experimentálním podkladem pro simulace jsou výsledky analýz laboratorních spojů publikované v literatuře, event. získané od autorů experimentů [12], [15], [16], [18]. Experimentálně získané závislosti se zpravidla skládají z mnoha měření. Tato experimentální měření jejich autoři často nahrazují závislostmi obsahujícími error-funkci (ERF). Popis zjištěné závislosti pomocí proložení experimentálních bodů funkcí ERF je v práci porovnáván s výsledky simulací.

Vzorky experimentálních materiálů byly svařeny odporově, průchodem elektrického proudu, takže vznikly spoje téměř bez pásma ztavení. Tyto spoje byly zataveny do evakuovaných trubic z křemenného skla a byly žihány za různých teplot a expozičních časů. Po ukončení žihání byly spoje analyzovány. Sledovány byly vždy chemické profily intersticiálních prvků, v některých případech i substitučních prvků. Ve většině případů byla provedena přehledová fázová analýza spoje.

Přehled chemického složení materiálů sledovaných v experimentech je v tab.1.

V práci byly pro všechny materiály spočítány fázové rovnováhy pro teploty, za kterých byly jejich spoje žihány, a řezy fázovými diagramy v osách teplota - obsah uhlíku. Byly také získány průběhy aktivit intersticiálních složek v závislosti na tep-

hm%	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	N	Nb	Al	Ti	Co
P91	0,10	0,40	0,43	0,015	0,006	8,50	0,10	0,88	0,23	0,045	0,018	-	0,1	-
SK3STC	0,12	0,80	0,07	0,008	0,011	2,73	0,02	0,96	0,01	-	0,013	-	-	-
12 050+Al	0,35	0,69	0,33	0,011	0,027	0,05	0,04	-	-	-	-	0,49	0,005	-
15 128	0,13	0,60	0,31	0,012	0,022	0,58	0,07	0,47	0,25	-	-	-	-	-
17 242	0,17	1,13	0,44	0,015	0,006	18,96	8,75	0,02	-	0,0217	-	-	0,01	-
U1	0,5	0,67	0,44	0,021	0,023	0,06	0,02	-	-	0,0217	-	-	-	0,005
U2	0,01	0,25	0,04	0,005	0,005	0,04	0,04	0,01	-	0,0425	-	-	-	-
17 241	0,09	0,40	0,54	0,031	0,024	18,89	8,09	-	-	0,0454	-	-	-	-
U3	0,05	0,35	0,11	0,023	0,022	-	-	-	-	0,0755	-	-	-	-

Tab.1: Chemické složení ocelí, hmotnostní %, (bal. Fe):

lotě a určen tak směr difúze každé intersticiální složky. Byly simulovány difúzní změny ve svarech v průběhu tepelné expozice při teplotách a celkových dobách shodných s experimenty. Simulované spoje byly rozděleny na spoje s homogenní matricí ( kde byly obě části spoje tvořeny buďto matricí typu BCC nebo FCC), a na spoje s nehomogenní matricí, kde se ve spoji zároveň vyskytovala matrice FCC i BCC. U posledně jmenovaných docházelo také ke společné difúzi uhlíku a dusíku. Pro simulaci homogenních spojů byla použita kombinace modelu jednofázového s disperzním, pro heterogenní spoje model cel s disperzním modelem. Podrobně byly simulovány tyto spoje: P91|SK3STC, P91|15 128, SK3STC|15 128, P91|12 050+Al, P91|17 242, 17 242|U1, 17 242|U2 a 17 241|U3.

Z výpočtů rovnováh ve sledovaných ocelích a ze simulací zmíněných spojů konfrontovaných s experimentálními výsledky vyplynula zjištění, shrnutá v následující kapitole.

## **6 SHRNU TÍ A DISKUSE NAVRŽENÝCH POSTUPŮ A DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ**

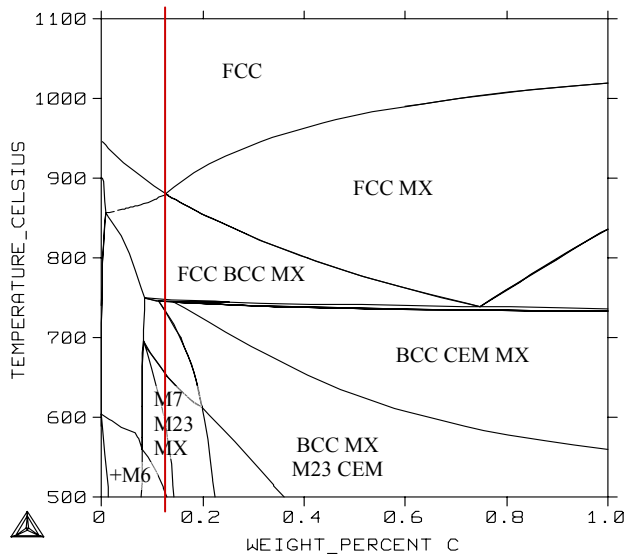
### **6.1 VOLBA PARAMETRŮ PRO VÝPOČTY V PROGRAMU THERMOCALC**

#### **6.1.1 Volba složek soustavy**

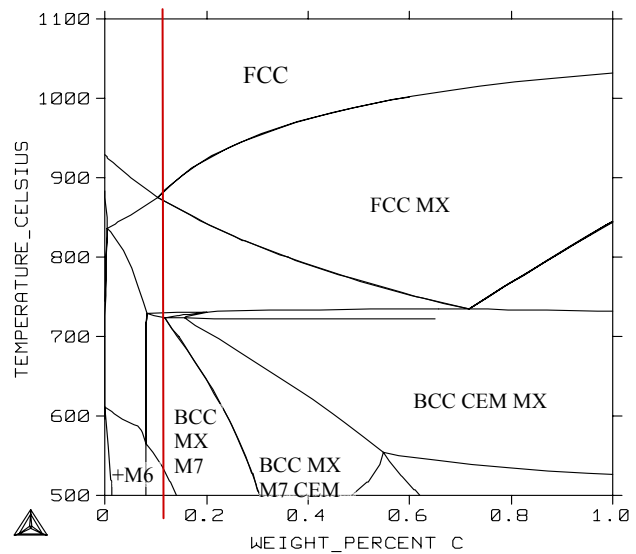
Při definování soustavy pro výpočet rovnováh v programu ThermoCalc je v některých případech nutné zjednodušit soustavu, která reprezentuje danou ocel tak, aby bylo možné použít dostupné databáze. Znamená to vždy vypuštění nečistot fosforu a síry a v některých případech i dalších minoritních složek.

Při postupu výpočtu rovnováh a fázových diagramů je vhodné začít soustavou obsahující jen hlavní složky oceli: např. Fe-C-Cr-Ni. Výpočet rovnováh i fázového diagramu takové soustavy je spolehlivý a je možno jej použít jako výchozího bodu pro další přidávání prvků do soustavy. Postupně je možné počítanou soustavu přibližovat počtem složek reálné oceli, při každé přidané složce je vhodné porovnáním s předchozím diagramem zjistit, zda nenastaly významné změny ve tvaru nebo výskytu fázových polí. V některých případech přidání složky, jejíž obsah je v soustavě velmi malý, může způsobit výrazné posuvy - vznik nebo zánik fázových polí. V takových případech je třeba vždy kvalifikovaně posoudit, zda je vliv přidávané složky, kterou zahrneme do výpočtu, v souladu s experimentem. Je vhodné vybrat konkrétní složení soustavy a ověřit dalšími výpočty, jestli se nejedná o chybu způsobenou například nekonzistencí termodynamických parametrů v databázi, a získat tak bližší popis vlivu kontrované složky na fázové složení počítané soustavy ve sporné oblasti. Jednotlivými výpočty rovnováh tak lze ověřit správnost vypočítaného diagramu, jak ukazuje příklad výpočtu fázového diagramu oceli 15128 (obr. 2, 3, 4 a 5), kde je ukázán vliv obsahu manganu na přítomnost karbidů  $M_{23}C_6$  a  $M_7C_3$  při provozních teplo-

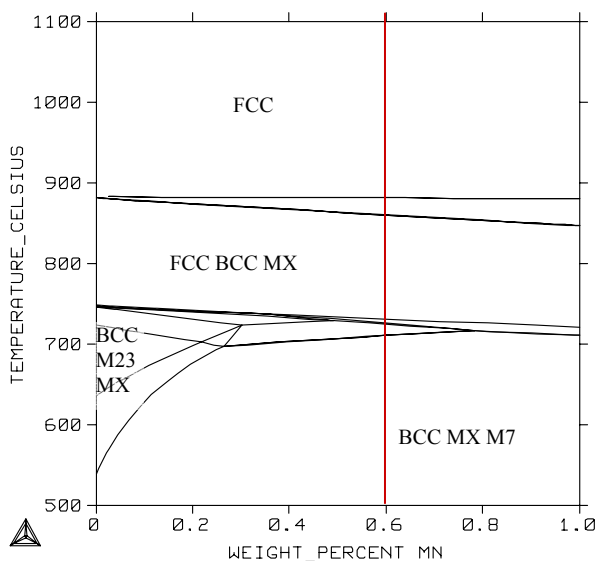
tách 650°C. Nejspolehlivější metodou, jak ověřit správnost výpočtu, je ovšem experimentální určení fázového složení difrakcí; počítané diagramy však často pokrývají i oblasti, pro něž experimentální výsledky nejsou k dispozici.



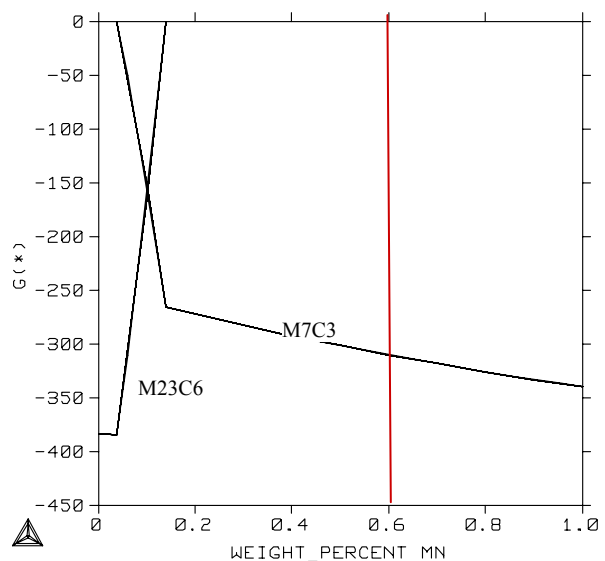
Obr.2. Fázový diagram oceli 15 128 aproximované soustavou Fe-Cr-Mo-V-C



Obr.3. Fázový diagram oceli 15 128 aproximované soustavou Fe-Cr-Mo-V-Mn-Ni-Si-C



Obr.4. Fázový diagram oceli 15 128 postihující vliv Mn na fázové složení



Obr.5. Průběh Gibbsových energií karbidů  $M_{23}C_6$  a  $M_7C_3$  jako funkce obsahu Mn v oceli 15 128 pro teplotu 650°C

### 6.1.2 Volba fází

Při zadání soustavy pro výpočet rovnováhy je třeba brát v úvahu, že program ThermoCalc uvažuje jako potenciálně přítomné v soustavě všechny fáze, které je teoreticky možné ze složek soustavy vytvořit a které jsou obsaženy v databázi termodynamických parametrů. V případě běžných ocelí to znamená uvažování asi šedesáti

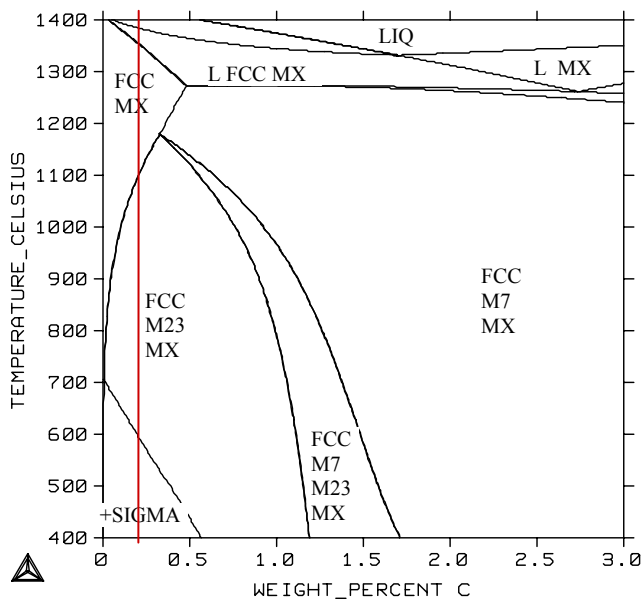
různých fází. Jejich výběr provádí ThermoCalc jen na základě přítomnosti prvků v soustavě, nikoli s ohledem na podíl jednotlivých prvků v soustavě. Většina těchto fází tak ovšem nepřipadá v ocelích v úvahu.

Pro výpočet rovnováh ve sledovaných ocelích se výběr fází zužuje na Liquid, tedy homogenní taveninu, tuhý roztok BCC\_A2 (ferit), tuhý roztok FCC\_A1 (austenit), cementit a některé další fáze, jako například karbidy  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$ , nitridy nebo směsné karbonitridy, sigma fázi nebo Lavesovu fázi. Ne všechny však je nutné vždy v simulaci uvažovat.

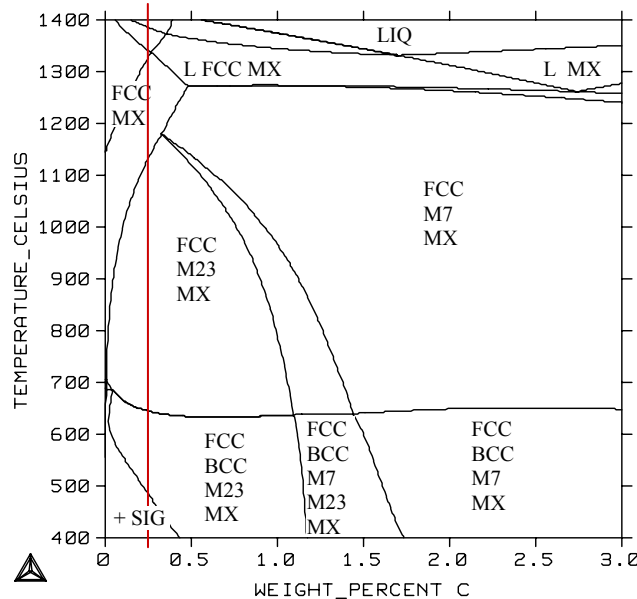
Volba seznamu uvažovaných fází může být potenciálně zdrojem vážných chyb. Program ThermoCalc umožňuje určit rovnovážnou kombinaci fází jen z povolených fází. Výsledek tak může být značně deformován vynecháním některé významné fáze, která nebyla povolena. Například, jestliže soustava obsahuje velké množství chromu a uhlíku, výpočet je prováděn pro teplotu, při které by měly být stabilní karbidy chromu a ve vybrané skupině uvažovaných fází žádný chromový karbid není, ve vypočítané rovnováze bude přesycený tuhý roztok, přestože taková situace nemusí být reálná. ThermoCalc provede výpočet bez kontroly toho, zda by uvažování některé ze zamítnutých fází nepřineslo snížení Gibbsovy energie soustavy.

Využití této vlastnosti je ale nezbytné pro výpočty, kdy není cílem výpočtu dosáhnout absolutní rovnováhy s nejnižší možnou Gibbsovou energií, ale kvazirównováhy, která skutečně v přírodě nastává. Typickým případem takové aplikace je neuvažování grafitu v oceli ve prospěch cementitu. Výsledkem je pak metastabilní rovnováha soustavy Fe-Fe<sub>3</sub>C.

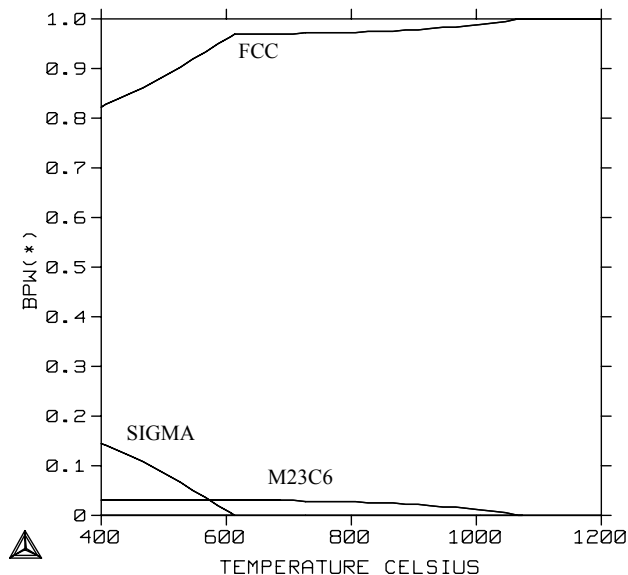
Podobný případ nastává při výpočtu rovnováh a fázového diagramu v oceli 17242. Tato ocel se běžně označuje jako austenitická. Při výpočtu rovnováh s použitím skupiny fází, kde je obsažen tuhý roztok BCC se ukáže, že za nižších teplot by tato ocel byla tvořena ze sedmdesáti procent feritem. Tato situace ale není v ocelích toho typu pozorována a austenit je v nich stabilizován niklem, event. i dusíkem jako jediná fáze, tvořící matici i za pokojových teplot. Proto je nutné roztok BCC ve výpočtu neuvažovat a počítat tak metastabilní rovnováhu zahrnující austenit a karbidy. Výsledek výpočtu rovnováh s vyloučením existence roztoku BCC potom již odpovídá skutečnosti (obr, 6, 7, 8 a 9).



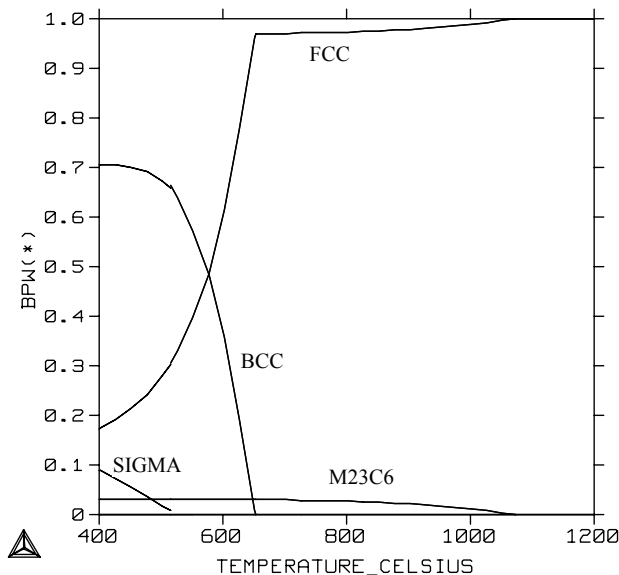
Obr.6. Diagram oceli 17242 bez uvažování fáze BCC – metastabilní rovnováha



Obr.7. Diagram oceli 17242 s povolenou fází BCC



Obr.8. Podíl fází v oceli 17242 bez uvažování fáze BCC – metastabilní rovnováha



Obr.9. Podíl fází v oceli 17242 s povolenou fází BCC

V případě, že se ve výsledné rovnováze vyskytnou dvě fáze se stejnou mřížkou, ale o různém chemickém složení, označí je ThermoCalc pořadovými čísly. Tato situace nastává například při výskytu FCC nitridů v austenitu, i u některých karbidů, například karbidu  $M_{23}C_6$ , kde dochází k plynulé substituci mezi chromem a železem. Jestliže se takové fáze vyskytnou v simulovaných materiálech často, je vhodné vytvořit pro každou variantu, která se zásadně liší složením, zvláštní fázi ze společného základu a zřehlednit tak výpočet rovnováh.

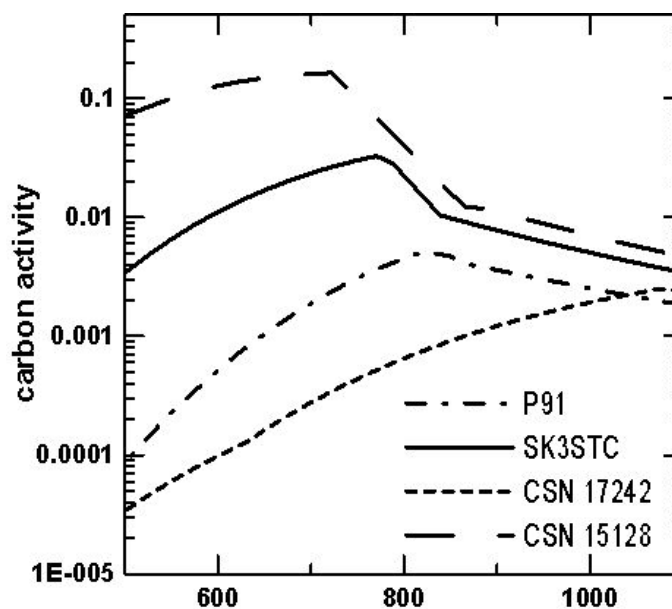
Protože většina ze simulovaných materiálů obsahovala dusík a prvky, které mohou tvořit nitridy nebo karbonitridy, byly v termodynamické databázi vytvořeny dvě nové fáze. Tyto fáze nazvané FCC\_MX a FCC\_MN byly potom při výpočtech používány



pro popis karbonitridů typu MX a nitridů MN s FCC mřížkou. Jedná se o duplicitní fáze FCC, v případě nitridu MN byl z intersticiální podmřížky vypuštěn uhlík. Takové fáze umožňují při zadávání simulovaného problému upřesnit jejich složení v zadání ještě před vlastním výpočtem rovnováhy. Například je možno definovat, že fáze MX bude v první podmřížce obsahovat především Ti a Nb a v druhé podmřížce N a C. Tímto způsobem lze zajistit, aby v případě, že fáze je v daném stavu stabilní, ji ThermoCalc do rovnovážného složení opravdu započítal, i když je její hmotnostní podíl v soustavě minimální. Bez takovéto úpravy by ThermoCalc musel hledat druhé chemické složení fáze FCC automaticky a mohlo by dojít k tomu, že by ji do výpočtu nezahrnul, protože její podíl na celkové Gibbsově energii soustavy by byl malý.

### 6.1.3 Typy výstupů z programu ThermoCalc

Pro účely této práce byly jako výstupy programového systému ThermoCalc používány zejména fázové rovnováhy - jako automatické vstupy do programu DICTRA, i jako grafické výstupy v podobě fázových diagramů. Výpis výpočtu fázové rovnováhy obsahuje koexistující fáze, jejich hmotnostní podíl v soustavě, složení těchto fází a složení jejich podmřížek dále Gibbsovu energii soustavy a aktivity a chemické potenciály pro každou složku soustavy. Dalším často využívaným typem výstupu z programového systému ThermoCalc byly průběhy aktivit uhlíku a dusíku v ocelích tvořících difúzní páry (obr. 10) Tyto průběhy aktivit umožňují určit směr a intenzitu difúze intersticiálních prvků. Stejným způsobem je pomocí programu ThermoCalc možné postihnout aktivity a směry difúze substitučních atomů.



Obr. 10. Průběh aktivit uhlíku v ocelích 15128, P91, 17242 a SK3STC

## 6.2 VOLBA PARAMETRŮ PRO VÝPOČTY V PROGRAMU DICTRA

### 6.2.1 Volba parametrů simulované soustavy

Programová nadstavba DICTRA byla použita pro simulace difúzně řízených fázových změn v heterogenních svarových spojích. Vhodnou přípravou pro vlastní simulaci chování difúzního páru je výpočet fázové rovnováhy v obou materiálech před realizací difúzního spojení a určení závislosti aktivity difundujících složek - nejčastěji C a N na teplotě. Tuto přípravnou fázi zajišťuje základní programový systém ThermoCalc.

Simulaci difúzního problému v programu DICTRA je nutno nejprve provést zjednodušeně - aproximací jednoduchou soustavou s redukovaným seznamem uvažovaných fází tak, aby bylo v prvním přiblížení dosaženo výsledku, který odpovídá aktivitnímu gradientu. Tento výsledek, který by měl kvalitativně souhlasit s experimentem, umožní provést kontrolu, zda dochází k přerozdělování prvků ve správném smyslu, a také zkontrolovat, zda program DICTRA správně určí fázové složení obou stran počítaného spoje i nárůst nebo rozpouštění fází.

Při simulaci spojů ocelí je opět vhodné začít soustavou typu Fe-C-Cr-Ni. Postupným přidáváním složek v soustavě a fází do jednotlivých oblastí spoje je možno při soustavné kontrole mezivýsledků simulaci dobře přiblížit experimentálním výsledkům.

Program DICTRA je na zvyšování počtu složek v počítané soustavě podstatně citlivější než základní systém ThermoCalc samotný. Výpočet se často stává nestabilním v případech, kdy se v soustavě vyskytují prvky ze skupiny Si, Mn, Ti, N. V případech, kdy výpočet evidentně nekonverguje k realistickému výsledku, je nutné některé prvky z této skupiny ze soustavy odstranit. Zásah ovšem musí být proveden tak, aby bylo co možná nejméně narušeno fázové složení základních materiálů spoje. V některých případech je vhodné ověřit dvě varianty soustavy lišící se přítomností těchto problematických prvků. Z výsledků výpočtu v systému DICTRA je potom možno určit, který z těchto prvků má výrazný vliv na vývoj fázového profilu ve svaru a který je možno zanedbat.

Shoda fázového složení obou difúzí neovlivněných konců spoje s vypočítanými rovnovážnými stavy z ThermoCalcu je jedním z parametrů, které je nutné dodržet. V difúzních párech v této práci byla tato otázka řešena individuálně pro každý spoj a byla vždy nalezena taková varianta simulované soustavy, aby byly v difúzním výpočtu přítomny všechny fáze, které program ThermoCalc vypočítal jako stabilní pro danou teplotu. Chemické složení těchto fází se při zanedbání některých složek soustavy samozřejmě lišilo.

Nejvýrazněji se tato změna projevila v případech, kdy bylo nutno zanedbat titan, nebo vanad. Tyto prvky byly jedněmi ze základních složek nitridu nebo karbonitridu typu MX, tedy [(V, Nb, Ti, Cr) C, N]. Přestože se vynecháním některého z této skupiny prvků výrazně změnilo složení těchto fází, zůstaly v materiálu přítomny

a vzhledem ke své vysoké stabilitě i za vysokých teplot stále vázaly dusík, který tak prakticky nedifundoval.

Vliv manganu byl pozorovatelný zejména v základním materiálu difúzních párů. Jeho vliv ve vlastním spoji se v několika případech projevil stabilizací přítomnosti některých minoritních fází; na vznik nových fází ve spoji neměl mangan vliv.

Vliv křemíku na výsledky simulace se v základním materiálu většinou nijak výrazně neprojevil. V případech, kdy na rozhraní spoje docházelo ke vzniku karbidu  $M_6C$ , byl patrný vliv křemíku na množství tohoto karbidu. Byl-li křemík v soustavě přítomen, podíl karbidu  $M_6C$  v rovině spoje byl větší. I v případech, kdy byl křemík zanedbán, však ke vzniku karbidu  $M_6C$  došlo. Fakt stabilizace karbidu  $M_6C$  křemíkem je experimentálně potvrzen, byla potvrzena i přítomnost křemíku v karbidu  $M_6C$  [16].

### 6.2.2 Parametry výpočtu v programu DICTRA

Zadání teploty, při které bude výpočet difúze probíhat, je nutno volit s ohledem na vypočítané fázové diagramy materiálů spoje tak, aby se při zvolené teplotě materiál nenacházel příliš blízko některé fázové hranice v diagramu. Tento stav vede k numerickým problémům při vlastní simulaci.

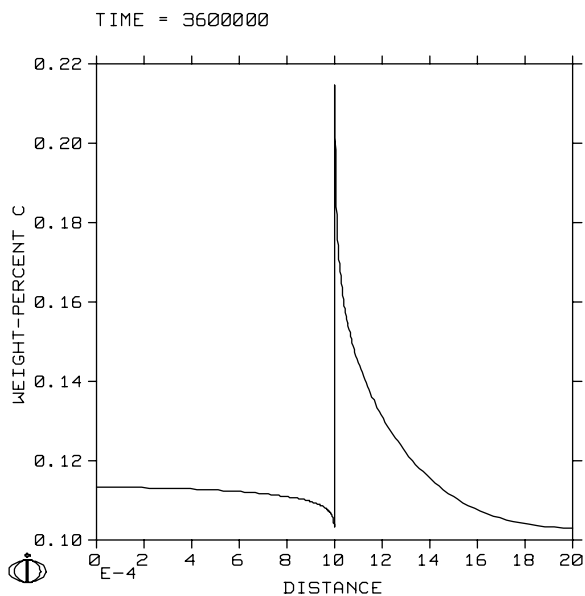
Zadání rozměru simulované oblasti a počtu elementů v této oblasti má vliv na kvalitu vypočítaného fázového profilu. V případě, že bude oblast příliš velká, nebo dělení příliš hrubé, získané výsledky chemických i fázových profilů budou nabývat nižších hodnot, než jaké odpovídají experimentu. V případech kdy bylo nutné ověřit jevy na hranici spoje byla dána přednost zmenšení celého useku před dělením na více buněk. Oba přístupy ale mají za následek větší počet buněk, ve kterých dochází k fázovým změnám a to má za následek prodloužení výpočetních časů.

Při simulaci difúze je nutné zadat koncový čas simulovaného procesu, při kterém má simulace skončit a maximální časový krok, který může program DICTRA v simulaci udělat. Nastavení tohoto kroku má vliv na přesnost výsledku; při prvních výpočtech je ale vhodné tento krok nastavit na vyšší hodnoty, např. v řádu desetin celkového času. Výsledek potom sice není velmi přesný, ale dává dobrou představu o tom, zda v zadání není chyba a jestli výpočet probíhá v zásadě správně. Maximální časový krok je potom možno libovolně zkracovat. Efektivní se ukázala hodnota v řádu desetitisícin koncového času (obr. 11, 12, 13 a 14). Zkracování maximálního časového kroku má opět za následek prodloužení výpočetních časů.

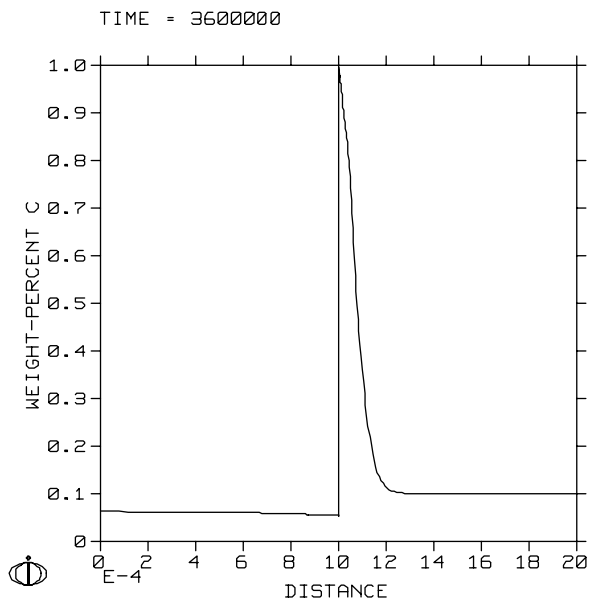
Výpočet difúze začíná s velmi malým časovým krokem a program tento krok v dalších difúzních krocích automaticky zvětšuje. Parametrem, který ovlivňuje, jak bude krok narůstat a tím také ovlivňuje přesnost výpočtu, je zadání absolutní a relativní chyby v koncentračních profilech prvků v po sobě následujících difúzních krocích, což program umožňuje.

Při simulaci difúze v disperzním systému je možno nastavit tzv. labyrintní faktor, který definuje, jakým způsobem je difúze omezována přítomností bezdifúzních částic karbidů v matici. Jeho velikost byla ve všech výpočtech nastavena na hodnotu úměr-

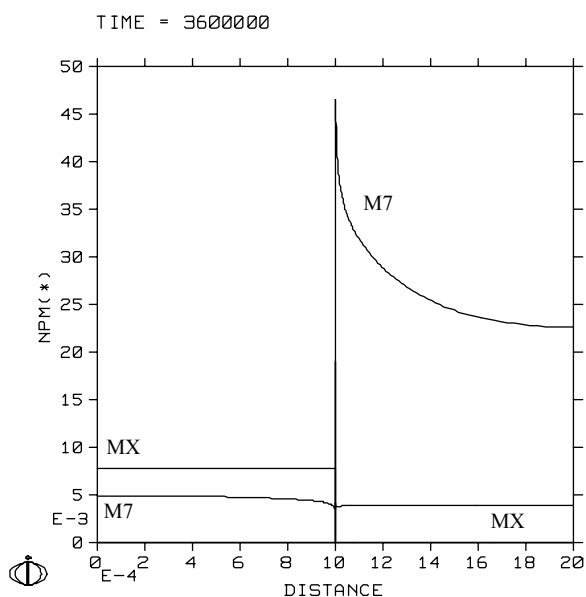
nou druhé mocnině celkového objemového podílu bezdifúzních fází přítomných v právě počítané buňce spoje. Tímto faktorem program DICTRA podělí hodnotu difúzních koeficientů všech difundujících složek a teprve s takto upravenou hodnotou dále počítá. V každé buňce, ve které dochází ke změnám obsahu bezdifúzních fází, tak bude difúze probíhat s jinou rychlostí.



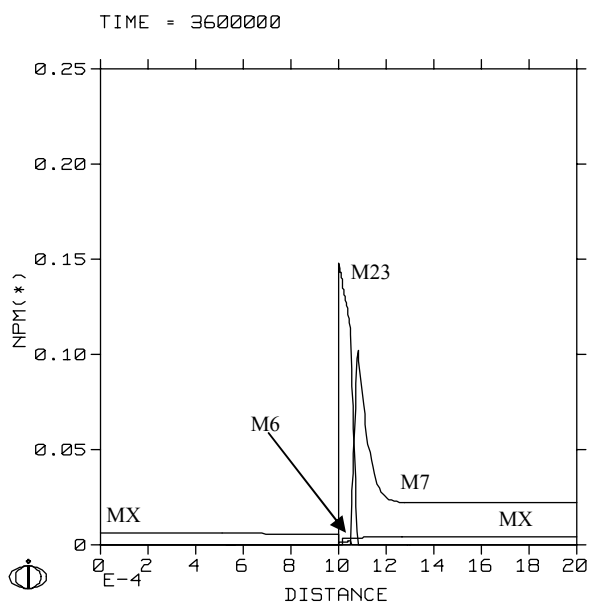
Obr.11. Profil uhlíku ve spoji 15128-p91 při max. kroku 360000 sekund



Obr.12. Profil uhlíku ve spoji 15128-p91 při max. kroku 360 sekund



Obr.13. Fázový profil ve spoji 15128-P91 při max. kroku 360000 sekund



Obr.14. Fázový profil ve spoji 15128-P91 při max. kroku 360 sekund

### 6.2.3 Modely použité pro výpočet difúzních párů

V práci byly při simulacích presentovaných spojů uplatněny kombinace modelů difúze v disperzním systému a modelu cel.

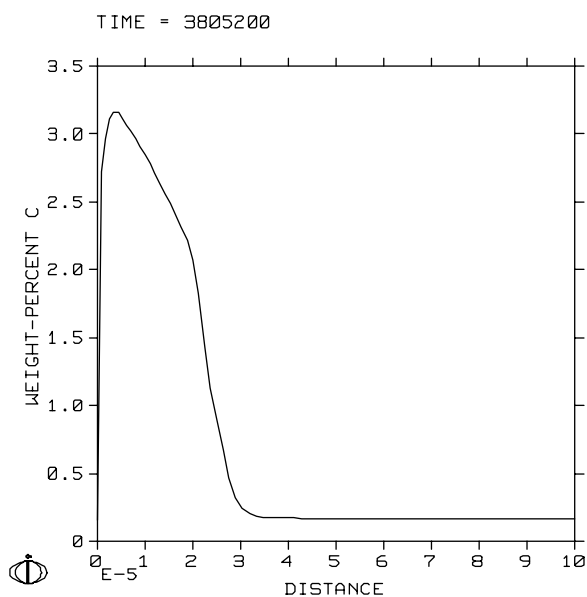
Pro difúzní páry s jedním druhem matrice, tedy páry FCC-FCC nebo BCC-BCC, ve kterých docházelo přednostně k difúzi uhlíku, byla použita varianta jednofázového modelu s uvažováním difúze v disperzním systému. Materiál byl zadán jako kontinuální matrice se skokovou změnou profilu chemického složení uprostřed simulačního regionu. Částice minoritních fází byly považovány za bezdifúzní překážky pro pohyb atomů v matici.

Použití modelu difúze v disperzním systému se ukázalo být spolehlivou metodou, jak simulovat spoje s homogenní maticí v těch případech, kdy docházelo k difúzi především jednoho intersticiálního prvku (uhlíku) a difúze ostatních prvků byla omezená. Model poskytuje spolehlivé výsledky změn chemických profilů všech složek, počítá difúzi nejen intersticiálních atomů, ale i substitučních atomů. Výsledné fázové profily velmi dobře odpovídají skutečnosti. Zvláště zajímavým výsledkem při simulaci spoje 15128 | P91 je správná simulace nově vznikajícího karbidu  $M_6C$  v těsné blízkosti spoje, který je experimentálně potvrzen [56], [57], přičemž samotný výpočet nebyl v tomto směru nijak upravován nebo ovládan.

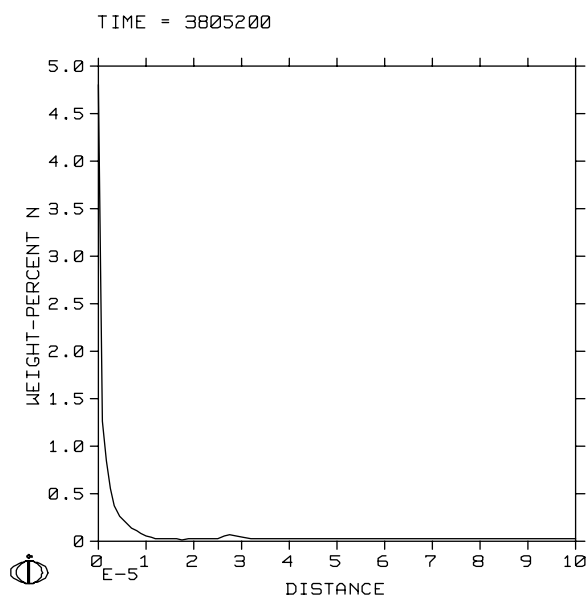
Příklady heterogenních difúzních párů typu FCC-BCC a příklady simultánní difúze uhlíku a dusíku byly simulovány pomocí modelu cel s uvažováním difúze v disperzním systému.

Při použití na heterogenní spoje presentované v této práci tento model vykazoval již při prvních přibližných výpočtech s jednoduchými soustavami nestability, které často vedly k úplnému selhání výpočtu. Sadou zkušebních výpočtů bylo zjištěno, že tato nestabilita souvisí se současnou přítomností železa a chromu v simulované soustavě. Tím bylo použití tohoto modelu omezeno na jeho jednodušší variantu, která nepostihuje celý difúzní pár. Byla zvolena varianta s použitím jen jedné cely, která reprezentuje tu část spoje, která je obohacována difundujícími prvky. Druhý materiál z difúzního páru je nahrazen jen okrajovou podmínkou, která stanoví konstantní velikost aktivity intersticiálních složek. Tím je na okraji simulované legované oceli vytvořen pro intersticiální složky aktivitní spád, který způsobí obohacování povrchu příslušnými atomy. Hodnota aktivity pro okrajovou podmínku byla ve výpočtu stálá a byla určena jako polovina mezi hodnotami aktivity v obou materiálech spoje

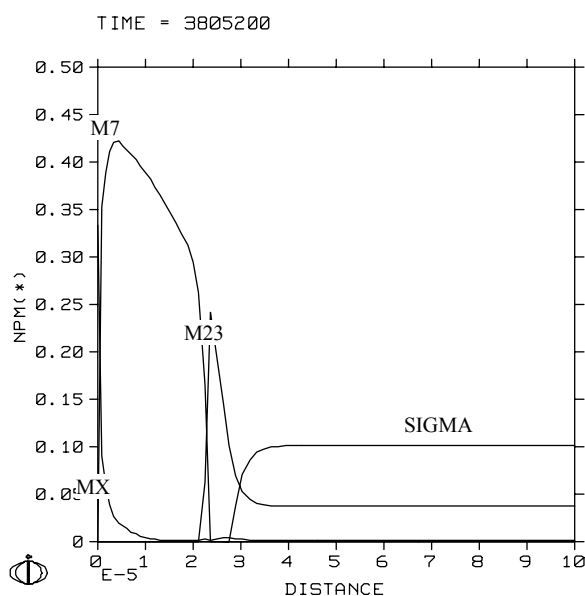
Výsledkem simulací za uvedeného omezení je vývoj chemických profilů uhlíku a dusíku a fázových profilů jen v legované oceli. Takto získaný výsledek není ovšem kvantitativně přesný, poskytuje ale kvalitativní, fyzikálně relevantní představu o vývoji obohacované části spoje v průběhu tepelné expozice (viz obr. 15, 16 a 17). Nedostatkem tohoto přístupu je fakt, že jediným omezujícím faktorem difúze je hodnota aktivity difundujících složek na rovině spoje. Není nijak postihnuta skutečnost, že zdroj těchto atomů není stálý, že atomy musí překonávat stále delší dráhu v nelegovaném materiálu než překonají rovinu svaru. Dá se tedy očekávat že vypočítané profily budou oproti experimentálním výsledkům nadhodnoceny. Přestože výsledky nejsou zcela přesné, kvalitativní podstata jevů zůstává zachována a získané výsledky je možno použít pro vyslovení závěrů o možných rizicích simulovaných spojů.



Obr.15. Simulací vypočítaný profil obsahu uhlíku v oceli 17242 ve spoji U1-17242 při 500°C po 1057 hodinách



Obr.16. Simulací vypočítaný profil obsahu dusíku v oceli 17242 ve spoji U1-17242 při 500°C po 1057 hodinách



Obr.17. Vypočítaný fázový profil v oceli 17242 ve spoji U1-17242 při 500°C po 1057 hodinách

Model cell v kombinaci s modelem difúze v disperzním systému je v ostatních případech velmi dobře schopen simulovat současnou difúzi uhlíku i dusíku i substitučních přísad v heterogenních spojích tvořených např. FCC a BCC maticí s disperzí minoritních fází.

### 6.3 POROVNÁNÍ VÝPOČTŮ S EXPERIMENTÁLNÍMI VÝSLEDKY

Konečným výsledkem simulace procesu u všech modelů jsou chemické profily, tedy rozložení jednotlivých složek soustavy ve směru kolmo k rovině spoje. V práci se většinou prezentuje průměrný obsah uhlíku jako experimentálně dostupná veličina

a srovnává se s experimentálními výsledky. Je ale také možné získat profily chemického složení pro jednotlivé fáze. To je užitečné například v případech některých karbidů, ve kterých může docházet v závislosti na vzdálenosti od roviny spoje ke změně chemického složení, resp. poměru obsažených prvků.

Druhým základním výsledkem simulačních výpočtů jsou profily obsahu fází ve směru kolmo na rovinu spoje (fázové profily). Srovnání těchto fázových profilů s výsledky fázové analýzy může být problematické, protože experiment sleduje omezený počet izolovaných částic a např. informace o hmotnostním podílu určitého karbidu ve spoji v závislosti na vzdálenosti od roviny spoje nebývají k dispozici. Bez ohledu na to je ale výsledek simulace v podobě fázového profilu svaru velmi užitečnou informací. Na základě takovýchto výsledků je možno předpovědět, jaké mikrostrukturní oblasti se budou v průběhu tepelné expozice ve svaru vyvíjet, a je možno upozornit na možná rizika vzniku křehkých nebo hrubnoucích fází, nebo oblastí bez dostatečného precipitačního zpevnění.

Celkově lze konstatovat, že výsledky simulací uspokojivě souhlasí s experimentálními údaji a že simulace podobných typů, jaké jsou uvedeny v práci je možno použít pro predikci difúzně řízených dějů ve svarech ocelí. V dříve uvedeném vyjimečném případě simultánní difúze C a N, kdy bylo užito zjednodušené simulace difúzního páru, jde však jen o pohled přibližný a závěry mají spíše kvalitativní charakter.

## 7 ZÁVĚRY PRÁCE

Hlavní výsledky a závěry práce jsou následující:

- V práci byly navrženy a ověřovány postupy numerických výpočtů fázových diagramů pro sledované oceli. Byly zjišťovány vlivy některých prvků (např. Mn, Si) na výskyt fázových polí a nalezena vhodná varianta zjednodušení soustav, aproximujících oceli. Současně tak byla ověřena platnost použitých databází pro výpočet rovnováh.
- Pro výpočet metastabilních rovnováh v austenitických ocelích byla navržena a spolehlivě ověřena metoda vynechání stabilnější fáze. Získané výsledky pak spolehlivě odpovídaly experimentálním zjištěním.
- Při výpočtech rovnováh v ocelích reprezentovaných multikomponentními soustavami obsahujícími dusík byla úspěšně ošetřena existence nitridu, nebo směšného karbonitridu různých prvků tím, že do termodynamické databáze (STEEL16) byla přidána definice a příslušné parametry nové fáze. Takto definovaná fáze byla v difúzních simulacích použita pro popis minoritních fází obsahujících dusík, nebo některých speciálních karbidů.
- Pro výpočty difúzních problémů se ukázala být vhodnou přípravou analýza spojených materiálů pomocí programového systému ThermoCalc, která umožnila zjištění rovnovážných fázových složení a průběhů aktivit hlavních difundujících prvků, tedy uhlíku a dusíku v závislosti na teplotě.
- Byly provedeny typové výpočty difúzních změn v homogenních spojích typu ferit-ferit a austenit-austenit. Bylo nalezeno optimální zjednodušení soustav pro difúzní výpočty, a stanovena vhodná hodnota maximálního časového kroku a dalších parametrů.
- Při výpočtech difúzních simulací byly stanoveny možné zdroje problémů a byly navrženy a ověřeny způsoby, jak těmto problémům předcházet.
- Pro jednotlivé simulované případy difúze byl s dobrými výsledky použit model difúze v disperzním systému. Výsledky získané simulací s tímto modelem byly v dobrém souladu s kontrolními experimentálními zjištěními.
- Pomocí zjednodušené metody modelu cel s uvažováním difúze v disperzním systému byly dále počítány difúzní změny v heterogenních spojích typu ferit-austenit a ve spojích, kde docházelo k současné difúzi uhlíku a dusíku. Výpočty v tomto zjednodušeném modelu poskytují kvalitativně relevantní výsledky, odpovídající konkurenčním jevům při difúzi uhlíku a dusíku.
- Práce uvádí konkrétní výsledky výpočtů a jejich srovnání s experimenty a odvozuje odtud obecnější závěry.



## VÝBĚR Z POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Kirkaldy, J. S.; Young, D. J.: Diffusion in The Condensed State. London : The Institute of Metals, 1987.
- [2] Koutský, J.: Slitinové oceli pro energetické strojírenství. Praha : SNTL, 1981.
- [3] Lupis, C. P. H.: Chemical Thermodynamics of Materials. Amsterdam : Elsevier Science Publishing, 1983.
- [4] Pluhař, J. et al.: Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu. Praha : SNTL, 1987.
- [5] Pilous, V.; Stránský, K.: Strukturní stálost návarů a svarových spojů v energetickém strojírenství. Praha : Academia, 1989.
- [6] Saunders, N.; Miodownik, A. D.: Calphad. Amsterdam : Elsevier Science Publishing, 1998.
- [7] Vodárek, V.: Fyzikální metalurgie modifikovaných (9-12)% Cr ocelí. Ostrava : VŠB, 2003. 163 s. ISBN 80-248-0329-1.
- [8] Engstrom, A.; Hoglung, L.; Agren, J.: Computer Simulation of Diffusion in Multiphase Systems. Metallurgical and Materials Transactions A, June 1994, vol. 25A, pp. 1127-1134.
- [9] Foret, R. et al.: The Breakdown of Welded Joints in Service as a Result of Reduced Structural Stability. In Proc. of Integrity of High-Temperature Welds, 1998, pp. 135-141.
- [10] Foret, R. et al.: Structural Stability of Dissimilar Weld Joints of Steel P91. Science and Technology of Welding and Joining, 2001, vol. 6, No. 6, pp. 405-411.
- [11] Hillert, M.; Qiu, C.: A Reassessment of the Cr-Fe-Ni System, Metallurgical and Materials Transactions A, June 1990, vol. 21A.
- [12] Klíčnický, M.: Disertační práce. Brno: FSI VUT , 2000.
- [13] Kroupa, A. et al.: Phase Diagrams in the Iron-Rich Corner of the Fe-Cr-Mo-V-C System Below 1000K. Journal of Phase Equilibria, 2001, n. 3, pp. 312-323.
- [14] Kučera, J.; Stránský, K.: Diffusion in Iron, Iron Solid Solutions and Steels. Material Science and Engineering, 1982, vol. 52, pp. 1-38.
- [15] Stránský, K. et al.: Konkurenční jevy při redistribuci uhlíku a dusíku ve svarových spojích ocelí. Přednáška pro Čs. věd. společnost ČSAV, 1989.
- [16] Svoboda, M.; Podstranská, I.: Microstructural Changes in CSN 15128/p91 Steel Weldments. In Korozivzdorné oceli a slitiny na přelomu století. 1999, VŠB TU Ostrava: pp. 132-135
- [17] Sundman, B.; Agren, J.: A Regular Solution Model for Phases With Several Sublattices. J. Phys. Chem. Solids, 1981, vol. 42, pp. 297-301.
- [18] Závěrečná zpráva o řešení grantového projektu GAČR 106/97/1124, řešitel R. Foret.
- [19] Sundman, B.: ThermoCalc. Users Guide. Stockholm : Royal Institute of Technology, 1997.

DICTRA Users Guide. Stockholm : Royal Institute of Technology, 1998.

## PUBLIKACE UCHAZEČE K PROBLEMATICE DISERTACE

- Jan, V.; Sopoušek, J.; Vřešťál, J.: Prediction of Phase Diagram Cross-section of the Fe-Cr-Ni-Mo-Mn-N Based System. In Proc. of conf. Transcom 2001, Žilina : 2001, pp.132-136, ISBN 80-7100-850-8.
- Jan, V.; Foret, R.; Sopoušek, J.; Vřešťál, J.: Prediction of Phase Transformations in Heat. Resistant Steels. In Proc. of conf. Juniormat '01, pp. 172-173, Brno 2001, ISBN 80-214-1885-0.
- Jan, V.; Sopoušek, J.: 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.
- Jan, V.; Sopoušek, J.; Foret, R.: Predikce fázového složení žárupevných ocelí a jejich svarů. In CD proc. of METAL 2002, TANGER 2002.
- Sopoušek, J.; Foret, R.; Jan, V.: Simulation of Dissimilar Weld Joins Of Steel P91. Science and Technology of Welding and Joining, (send to editor)

## CURRICULUM VITAE

Osobní informace	věk	28
	místo narození	Brno
	rodinný stav	svobodný

Vzdělání	2004	Obhajoba disertační práce, získání titulu Ph.D. na Ústavu Materiálového Inženýrství, Fakulta strojního inženýrství, VUT Brno
	2000	Odborné zkoušky na střední škole Turnov, obor: <i>Zlatník a klenotník</i>
	1999	Získání magisterského titulu Ing na Ústavu materiálového inženýrství FSI VUT Brno. Téma diplomové práce: <i>Materiálová analýza keltských nástrojů</i>
	1997-1999	Studium magisterského programu na ÚMI FSI VUT Brno, obor <i>Materiálové inženýrství</i>
		Distanční studium na střední škole Turnov, obor <i>Zlatník a klenotník</i>
	1996	Získání bakalářského titulu na Ústavu strojírenské technologie FSI VUT Brno, téma závěrečné práce: <i>Technologie výroby ojnice motoru s užitím příčného klínového válcování</i>
	1994-1996	Studium bakalářského programu na ÚST FSI VUT Brno
	1993	Maturitní zkouška s vyznamenáním Státní jazyková zkouška z angličtiny
1989-1993	Studium na gymnáziu Brno, Slovanské náměstí	

Odborná praxe	Od 2003	Zaměstnán jako technik na ÚMI FSI VUT v Brně
	Od 1999	Výuka ve cvičeních základních kurzů ÚMI FSI
		Provoz vlastní zlatnické dílny, realizace vlastních návrhů

## ABSTRACT

The work presented in the thesis deals with simulation of diffusion-caused phase transformations in dissimilar welds of heat-resistant steels. For this purpose, the model, based on CALPHAD approach, is used, complemented with the theory of multicomponent bulk diffusion, thermodynamic evaluation of driving force for phase transformations, the assumption that the diffusion is the controlling process of the phase transformation rate, and by the condition of local phase equilibria. This extensive model is implemented in the software package DICTRA.

The aim of the work was, first, to design and verify user methods of phase equilibria computations using the ThermoCalc software, and furthermore to design and verify user methods of simulating the diffusion-driven (-controlled) phase changes in dissimilar welds using the DICTRA software. The work also presents this approach as a progressive tool for weldments design.

Both the equilibrium computations and the simulations of diffusion transformations were concentrated on heat-resistant steels and their welds. Results of experimental laboratory weld joints were used for comparison with the results of simulations. There was mostly a good agreement between calculated and experimental data.

The parameters of simulation have been optimized to achieve good results in all the performed computations. Suitable ways of simplifying the computationally analyzed systems, representing the welded steels, for both equilibrium and diffusion simulations, were assessed.

The appropriate value of maximal time-step during the diffusion simulation has been found experimentally based on comparison of simulated and experimental results.

A new phase, based on FCC solid solution, was introduced in the databases; it has been determined to describe special carbides, nitrides and carbonitrides and proved to make the obtained results more understandable and easier to interpret.

Various combinations of the following materials were simulated: P91 type steel (X10CrMo9-1), two 18-8 austenitic steels (X17CrNi19-9, X9CrNi19-9), two low-alloyed Cr steels (13CrMo2-5, 12CrMo11-10) and four carbon steels. Totally eight joints were simulated and compared with experiments. The temperatures of simulated processes were selected so that representatives of joints with homogeneous matrix of BCC|BCC and FCC|FCC types could be calculated maintaining the possibility of comparison to experimental data. Also, joints with heterogeneous matrix of the type FCC|BCC were calculated. In this case, simplified model of the joint was chosen, using a boundary condition to simulate one of the welded materials.

Metastable equilibria with FCC matrix were computed for austenitic materials.

In all simulations, the significant phase profiles, concentration profiles, and phase transformation processes in diffusion-affected zone have been investigated, and compared with experimental results. The potentially risky carbon-depleted regions and effect of up-hill diffusion inside the weld joint are discussed. The described approach can be used in material-oriented design of welds for a prediction of microstructure instability.

The work consists of two parts: the first part with the theoretical basics and approaches used in CALPHAD method and the description of ThermoCalc and DICTRA software, and the second part with detailed description of performed simulations including the suggested and verified parameters, the corresponding experimental results, and their discussion. The procedures carried out are described in such a way, that the thesis can be used as a specialized guide for simulating similar problems.