

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Vliv mikrostrukturních změn žárovevné oceli po zkouškách tečení na tvar
polarizačních křivek**

Autor: Bc. Jana Sladká

Vedoucí práce: doc. RNDr. Dagmar Jandová, Ph.D.

Akademický rok 2013/2014

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne:

**.....
podpis autora**

ANOVAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Sladká	Jméno Jana			
STUDIJNÍ OBOR	„Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“				
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) doc. RNDr. Jandová, Ph.D.	Jméno Dagmar			
PRACOVISŤE	ZČU - FST - KMM				
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ		Nehodící se škrtněte	
NÁZEV PRÁCE	Vliv mikrostrukturních změn žárovevné oceli po zkouškách tečení na tvar polarizačních křivek				
FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2014

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	100	TEXTOVÁ ČÁST	88	GRAFICKÁ ČÁST	12
---------------	-----	---------------------	----	--------------------------	----

STRUČNÝ POPIS ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Cílem diplomové práce bylo stanovení korelací mezi tvarem polarizační křivky a mikrostrukturou žárovevné oceli. Vzorky oceli CB2 byly podrobeny dlouhodobým zkouškám tečení při teplotě 650°C. V této práci byly naměřeny polarizační křivky vzorků a byl analyzován tvar polarizačních křivek v závislosti na podmínkách měření a na době do lomu. Při creepu docházelo k precipitačním reakcím, které měnily typ i obsah sekundárních fází v oceli. Při následném elektrochemickém měření se rozpouštění různých fází projevilo zvýšením proudové hustoty. Rozpouštění různých typů precipitátu v různých intervalech elektrochemického potenciálu bylo ověřeno analýzou povrchu vzorků pomocí řádkovací a transmisní elektronové mikroskopie.
KLÍČOVÁ SLOVA	Žárovevné oceli, modifikované (9-12)%Cr oceli, ocel CB2, creep, mikrostruktura, elektrochemie, potenciodynamická křivka

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Sladká	Name Jana			
FIELD OF STUDY	Materials Engineering and Engineering Metallurgy				
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) doc. RNDr. Jandová, Ph.D.			Name Dagmar	
INSTITUTION	ZČU - FST – KMM				
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR		Delete when not applicable	
TITLE OF THE WORK	Influence of microstructural changes creep resistant steel after long-term creep tests on the shape of the polarization curves				
FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2014

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	100	TEXT PART	88	GRAPHICAL PART	12
----------------	-----	------------------	----	-----------------------	----

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	<p>The goal of this diploma thesis was to establish connections between the shape of the polarization curves and microstructure of creep resistant steel. The samples of CB2 steel were submitted to long-term creep testing at 650 ° C. In this work the shapes of polarization curves depending on the measurement conditions and the time to fracture were measured. During the creep precipitation reactions occurred, which changed the type and content of secondary phases in the steel. The dissolution of different phases during the subsequent electrochemical measurements resulted in increasing current density. The dissolution of different types of precipitate in various intervals electrochemical potential was verified by analysis of the surface of the samples using scanning and transmission electron microscopy.</p>
KEY WORDS	Creep resistant steel, modified (9-12)% Cr steel, steel CB2, creep, microstructure, electrochemistry, potentiodynamic curve

Poděkování

Ráda bych tímto chtěla poděkovat vedoucí této diplomové práce paní doc. RNDr. Dagmar Jandové, Ph.D a konzultantovi panu Ing. Josefu Strejciusovi a všem dalším, kteří mi pomohli k vyřešení zadaného problému, ať radou, připomínkou či poznámkou.

Tato diplomová práce vznikla za podpory projektu ESF OP VpK „Posílení spolupráce mezi vysokými školami, výzkumnými ústavy a průmyslovými partnery v Plzeňském kraji - CZ.1.07/2.4.00/17.0052“. Tento projekt napomohl při propojení výstupů diplomové práce mezi aplikačním a akademickým prostředím.

Tato diplomová práce vznikla také díky projektu FR-TI4/0509 Ministerstva průmyslu a obchodu ČR.

Obsah

Seznam použitých zkratk	3
1. Úvod	4
LITERÁRNÍ REŠERŠE	5
2. Modifikované (9-12)%Cr oceli	5
2.1. Vlastnosti (9-12)%Cr oceli	6
2.2. Mikrostruktura (9-12)%Cr oceli	7
3. Ocel CB2	10
4. Vliv zkoušek tečení na modifikované (9-12)%Cr oceli	15
4.1. Vliv jednotlivých prvků na žárovečnost materiálu	15
4.1.1. Uhlík	15
4.1.2. Dusík	15
4.1.3. Molybden a wolfram	15
4.1.4. Chrom	15
4.1.5. Křemík	16
4.1.6. Hliník	16
4.1.7. Vanad	16
4.1.8. Niob	16
4.1.9. Bór	16
4.2. Změny mikrostruktury během zkoušek tečení	16
5. Elektrochemická potenciodynamická měření	19
5.1. Elektrody	19
5.2. Potenciostat Gamry Reference 600 TM	21
5.3. Elektrochemické potenciodynamické zkoušky	23
5.4. Polarizační křivka	25
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
6. Experimentální program a cíl diplomové práce	28
7. Mikrostruktura oceli CB2 před elektrochemickými zkouškami	30
8. Zařízení pro elektrochemická měření	35
9. Měření elektrochemických potenciodynamických křivek	36
9.1. Elektrochemické měření	36
9.2. Reprodukovatelnost výsledků	37

9.3.	Nedodržené konstantní podmínky	41
9.3.1.	Bublina u vycorové diafragmy	41
9.3.2.	Usazená sraženina KCl na vycorové diafragmě	42
9.3.3.	Vadná referenční elektroda.....	42
9.3.4.	Chyba izolace	43
9.3.5.	Špatný elektrolyt.....	44
9.4.	Polarizační křivky pro vzorky z místa A	46
9.5.	Polarizační křivky pro vzorky z místa B	46
9.6.	Číselné vyhodnocení charakteristických bodů polarizačních křivek	47
10.	Světelná mikroskopie po naměření polarizačních křivek.....	48
11.	Elektrochemické měření v oblasti pasivity a transpasivity	52
11.1.	Oblast pasivity	52
11.2.	Kvantitativní hodnocení polarizační křivky v oblasti pasivity.....	53
11.3.	Oblast transpasivity	56
12.	Řádkovací elektronová mikroskopie	57
12.2.	Vzorek A14 po elektrochemické potenciodynamické zkoušce v intervalu -70 až +750 mV	61
12.3.	Vzorek A14 po elektrochemické potenciodynamické zkoušce v intervalu -70 až +1190 mV.....	62
13.	Transmisní elektronová mikroskopie	63
13.1.	Příprava uhlíkových extrakčních replik.....	64
13.2.	Vzorek A14 chemicky leptaný	64
13.3.	Vzorek A14 elektrochemicky leptaný do 1. oblasti pásma transpasivity.....	71
13.4.	Vzorek A12 elektrochemicky leptaný do 1. oblasti pásma transpasivity.....	73
13.5.	Vzorek A1 elektrochemicky leptaný do 1. oblasti pásma transpasivity.....	75
13.6.	Vzorky A1 a A14 elektrochemicky leptané do 2. a 3. oblasti pásma transpasivity	76
14.	Diskuze výsledků.....	76
15.	Ekonomické hodnocení	81
16.	Závěr.....	81
	Seznam obrázků.....	82
	Literatura	86
	Polarizační křivky.....	0

Seznam použitých zkratk

ŘEM – řádkovací elektronová mikroskopie

TEM - transmisní elektronová mikroskopie

VZÚ Plzeň - Výzkumný a zkušební ústav Plzeň

ZČU v Plzni – Západočeská univerzita v Plzni

APFIM – strukturní a povrchová analýza

EELS - spektroskopie ztrát energie elektronů

EDX mikroanalýza – energiově disperzní mikroanalýza

USC – ultra-super-kritické parametry vodní páry

R_m - smluvní mez pevnosti

R_{p02} - smluvní mez kluzu

ZRA – měření při nulovém odporu ampérmetru

1. Úvod

Základním kritériem v dnešní době je převážně cena, a to i v oblasti energetiky. Cena energie je aktuálním tématem, neboť svět dnes bez elektrické energie nemůže prosperovat. Proto je stále větší snaha zvýšit efektivitu její výroby. Stále největší procentuální část energie se u nás získává pomocí tepelných elektráren. Čím větší je teplota při spalování uhlí, tím větší je účinnost. Účinnost zvýšená o 1% ukazuje velmi výrazné zlevnění ceny energie. Toto zvýšení účinnosti vede také ke snížení emisí či snížení množství spotřebovaných paliv. Jelikož tato paliva nejsou obnovitelná, klesá možnost jejich používání do budoucna z důvodu možnosti jejich vyčerpání. Proto je zvyšování účinnosti tepelných elektráren velmi důležitou oblastí výzkumu a vývoje.

Tedy při růstu teplot používaných v tepelných elektrárnách musí být stále vyvíjeny nové materiály, které budou vhodné pro použití za vysokých teplot. Tyto materiály by měly mít tedy velmi dobrou žárovevnost a přitom dobrou odolnost proti korozi.

Jako vhodné materiály pracující za vyšších teplot (kolem 600°C v prostředí vodní páry) byly zvoleny (9-12)%Cr oceli. Tyto oceli mají dobré vlastnosti jak žárovevné tak odolnost proti korozi. Dalším důvodem pro volbu těchto materiálů pro elektrárenské aplikace je nízká cena oproti niklovým či titanovým slitinám.

Žárovevnost se zkouší pomocí zkoušek tečení neboli creepu. Je možno použít dva nezávislé parametry a to teplotu a napětí. Při použití vyšší teploty při daném napětí vydrží materiál kratší čas a naopak.

Žárovevnost materiálu je závislá na chemickém složení a mikrostrukturu daného materiálu. Čím teplotně stabilnější mikrostrukturu má daný materiál, tím vyšší je žárovevnost. Pro zjištění mikrostruktury materiálu je nutný odběr vzorku a následný metalografický rozbor. A ne vždy je možné právě daný vzorek z používaného elektrárenského zařízení odebrat. Tato práce by chtěla dát do korelace tvar polarizačních křivek s mikrostrukturou dané oceli. Tedy v praxi by přímo v tepelné elektrárně byla naměřena polarizační křivka, podle jejího tvaru by mohl být určen stav degradace materiálu.

Polarizační neboli potenciodynamická křivka je výsledkem elektrochemického potenciodynamického měření. Jedná se o grafické vyjádření závislosti proudové hustoty na elektrochemickém potenciálu. Tato křivka je výrazně závislá nejen na stavu vzorku, ale i na použitých podmínkách měření, tedy na použitém elektrolytu, teplotě či rychlosti proudění elektrolytu.

Tato práce se zabývá měřením polarizačních křivek, a to studiem tvaru křivek při měnících se podmínkách měření a po mikrostrukturních změnách vlivem creepové expozice. Výsledkem této práce bude vyjádření vztahu mezi tvarem potenciodynamické křivky a mikrostrukturou po zkouškách tečení. Dalším bodem bude posouzení tvaru křivky při nedodržení konstattních podmínek měření.

K mikrostrukturním rozborům bude použita nejen světelná mikroskopie, ale i elektronová mikroskopie, a to jak řádkovací (ŘEM), tak i transmisní (TEM).

Předložená diplomová práce vznikla na základě výzkumného projektu FR-TI4/0509 Ministerstva průmyslu a obchodu ČR řešeného ve VZÚ Plzeň s.r.o. a projektu CZ.1.07/2.4.00/17.0052 Ministerstva školství a mládeže ČR řešeného na ZČU v Plzni.

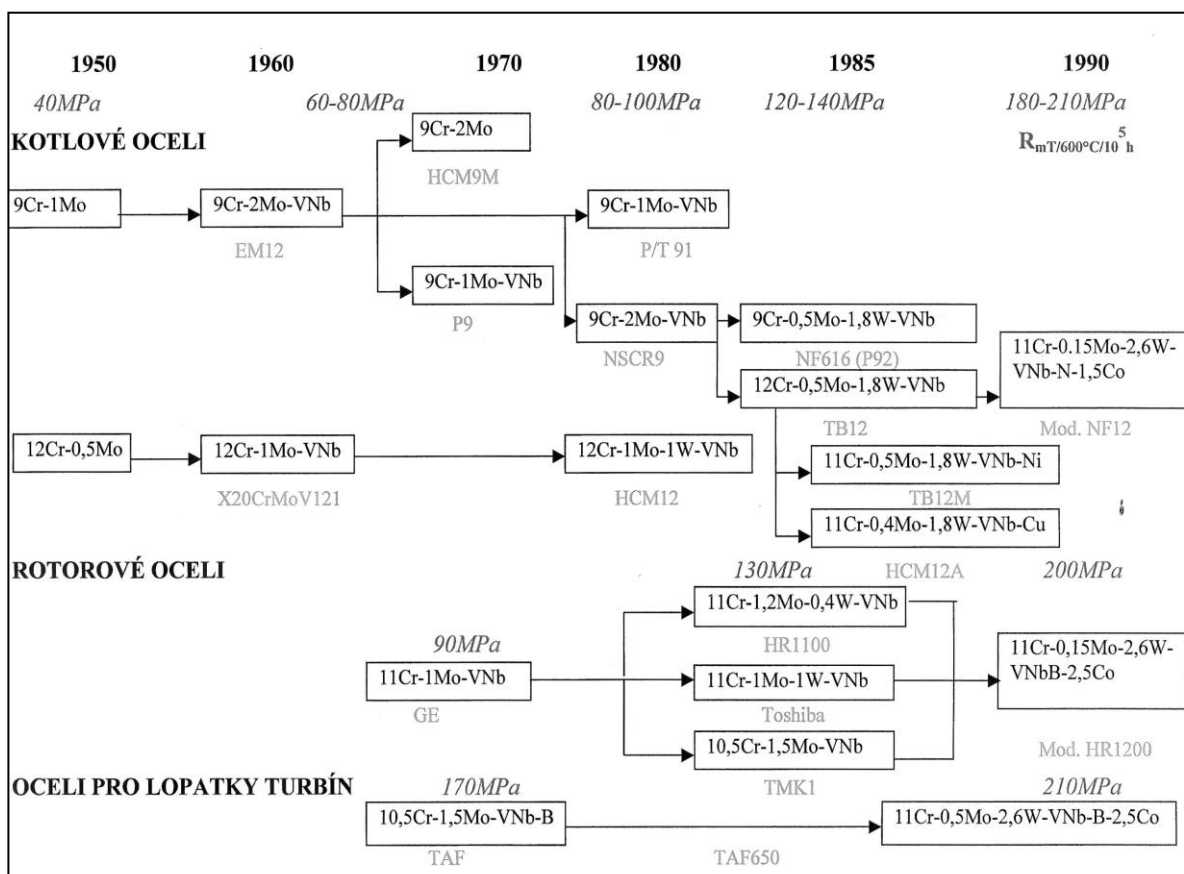
LITERÁRNÍ REŠERŠE

2. Modifikované (9-12)%Cr oceli

Základem těchto ocelí je žárovečná ocel o chemickém složení 9%Cr-1%Mo, která je modifikována dalšími prvky, jako jsou molybden, wolfram, vanad, dusík, mangan, nikl, bór. Jedná se o oceli k použití v elektrárenském průmyslu, převážně na komponenty pro tepelné elektrárny. [1]

Tyto oceli jsou žárovečné, a proto je možno je použít při vyšších teplotách a tlacích než je dosud obvyklé. Modifikované (9-12)%Cr oceli se používají při ultra-super-kritických parametrech páry (USC), tzn. při teplotě nad 600°C a tlaku 30 Mpa. Při teplotě 610°C a tlaku 30 Mpa lze zvýšit tepelnou účinnost o 8% a snížit vznik škodlivých emisí o 20%. Toto zvýšení umožňuje výraznou úsporu finančních prostředků. [2]

Vývoj ocelí tohoto typu oceli vyobrazuje obrázek 1, který představuje stav z roku 2001. Je zde možno vidět obměny v chemickém složení za účelem dosažení lepších mechanických či technologických vlastností.



Obr. 1 Vývoj (9-12)%Cr ocelí [3]

2.1. Vlastnosti (9-12)%Cr oceli

Během vývoje modifikovaných (9-12)%Cr ocelí byla snaha dosáhnout tyto vlastnosti:

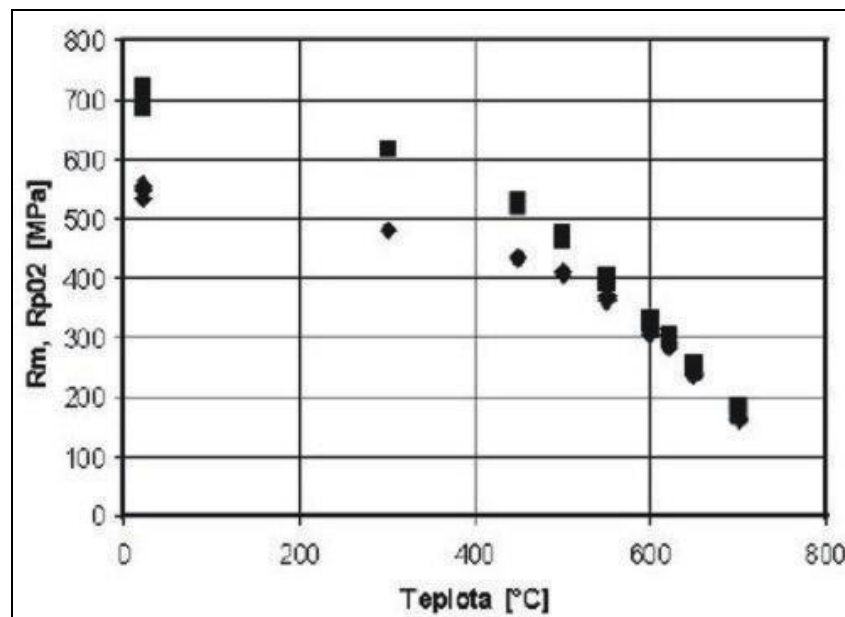
- $R_{p0,2min} = 600\text{MPa}$ u oceli pro rotory a $R_{p0,2min} = 450\text{MPa}$ u oceli pro odlitky
- lomová tažnost a houževnatost při creepu by měly být ekvivalentní nebo lepší než u klasických nízkolegovaných 1CrMoV ocelí
- odolnost proti zkřehnutí v průběhu dlouhodobé expozice při pracovních teplotách,
- dobrá tvaritelnost za tepla
- dobré slévárenské vlastnosti
- prokalitelnost přinejmenším do průměru 1200 mm u rotorů a do 500 mm u odlitků,
- dobrá svařitelnost
- dobrá odolnost vůči oxidaci v prostředí vodní páry. [1,4]

Obvyklé hodnoty mechanických vlastností (9-12)%Cr ocelí udává tabulka 1

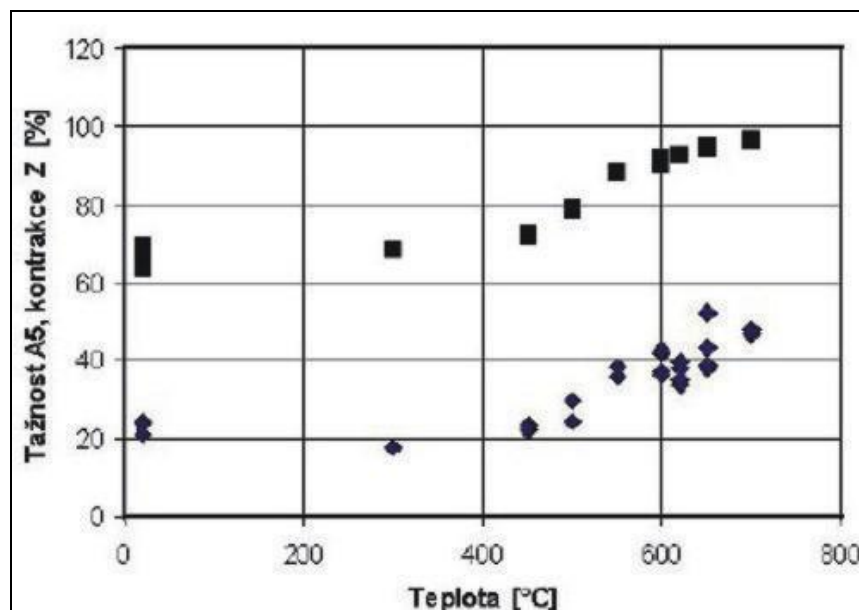
Tabulka 1 Obvyklé hodnoty mechanických vlastností u (9-12)%Cr ocelí [14]

Vlastnosti	Dodaný materiál (39)	Dodaný materiál (94)	Požadavek dle ASTM
R _{p0,2}	550 MPa	547 MPa	min. 440 MPa
R _m	737 MPa	713 MPa	min. 620 MPa
A ₅	23,7 %	22,8 %	min. 20 %
další	218 HB (233 HV)	173 J (KCV)	-

Tyto hodnoty se mění během creepové expozice. Crepová expozice při teplotě 600 až 650 °C má vliv na mechanické vlastnosti (9-12)%Cr ocelí, dochází po době 10⁴ h k poklesu hodnot meze kluzu a meze pevnosti asi o 50 MPa, tažnost A₅ poklesne asi o 1/3 a vrubová houževnatost se sníží na polovinu své původní hodnoty. Tento pokles dokazují obrázky 2 a 3. Na těchto obrázcích jsou uvedeny výsledky z tahových zkoušek pro ocel P92. Na obrázcích je čtverečkem vyobrazena mez pevnosti R_m a kosočtvercem smluvní mez kluzu R_{p0,2}. [14]



Obr. 2 Změny mechanických vlastností v závislosti na teplotě [14]

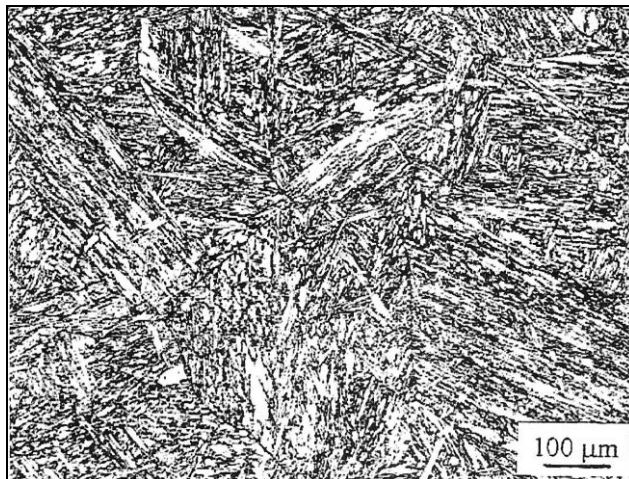


Obr. 3 Změny tažnosti a kontrakce v závislosti na teplotě [14]

2.2. Mikrostruktura (9-12)%Cr oceli

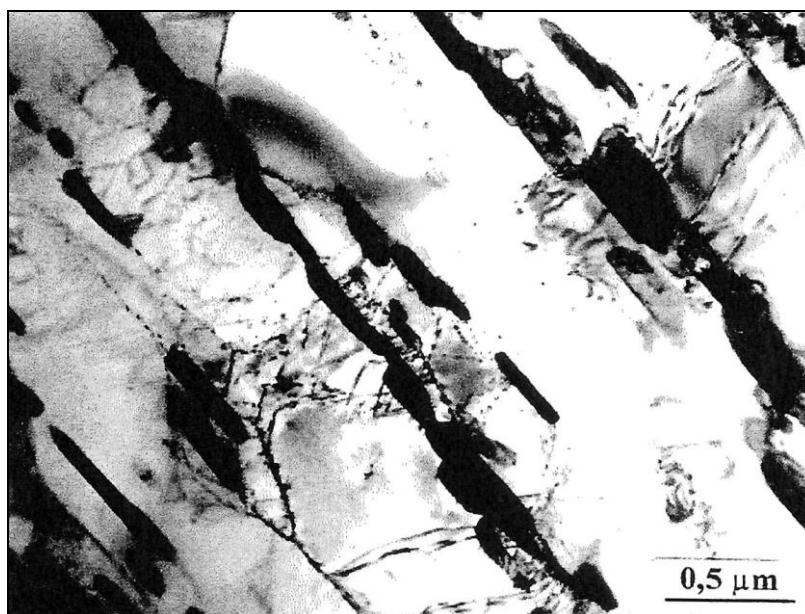
Na mikrostrukturu mají hlavní vliv 2 faktory, a to chemické složení a tepelné zpracování oceli. Tyto oceli se zpracovávají do stavu normalizačně žíhaného a poté zušlechťeného. Chemické složení má vliv na volbu teploty austenitizace, přičemž platí, že vysoké teploty austenitizace se používají u ocelí legovaných wolframem. Vysoká teplota austenitizace se volí kvůli rozpuštění minoritních fází, ale nemělo by dojít ke vzniku δ -feritu. [1]

Tepelné zpracování má vliv na výslednou strukturu. Pokud se volí velmi pomalé ochlazování je výsledkem feriticko-karbidická struktura. Ochlazování při vyšších rychlostech má za následek strukturu martenzitickou s malým množstvím zbytkového austenitu. Při pomalejším ochlazování ocelí s obsahem uhlíku větším než 0,15% dochází v oceli k precipitaci částic karbidů chromu. U středních rychlostí ochlazování se předpokládá vznik ϵ -karbidu či cementitu. Martenzitická struktura je zobrazena na obrázku 4. [1]



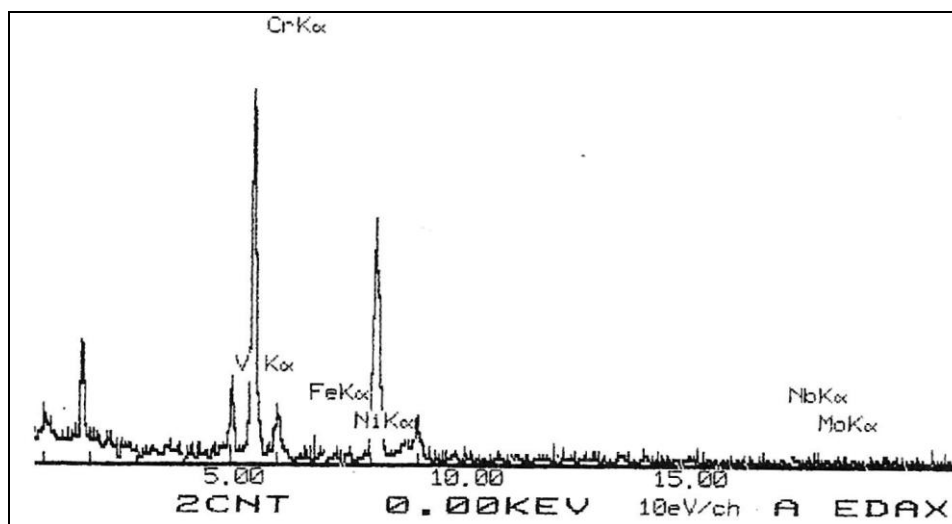
Obr. 4 Struktura martenzitu modifikované (9-12)%Cr oceli [1]

V těchto ocelích se po popouštění nacházejí karbidické částice $M_{23}C_6$. Tyto částice segregují převážně na hranicích původních austenitických zrn a také podél martenzitických latěk. Tyto částice nemusejí obsahovat pouze uhlík a chrom, ale může zde být rozpuštěno množství dalších prvků např. železo, molybden, wolfram, vanad, bór. Bór rozpuštěný v karbidech chromu typu $M_{23}C_6$ usnadňuje nukleaci těchto karbidů a díky němu je rovnoměrnější distribuce karbidů chromu po hranicích původního austenitického zrna. Částice karbidů chromu jsou zobrazeny na obrázku 5. [1]



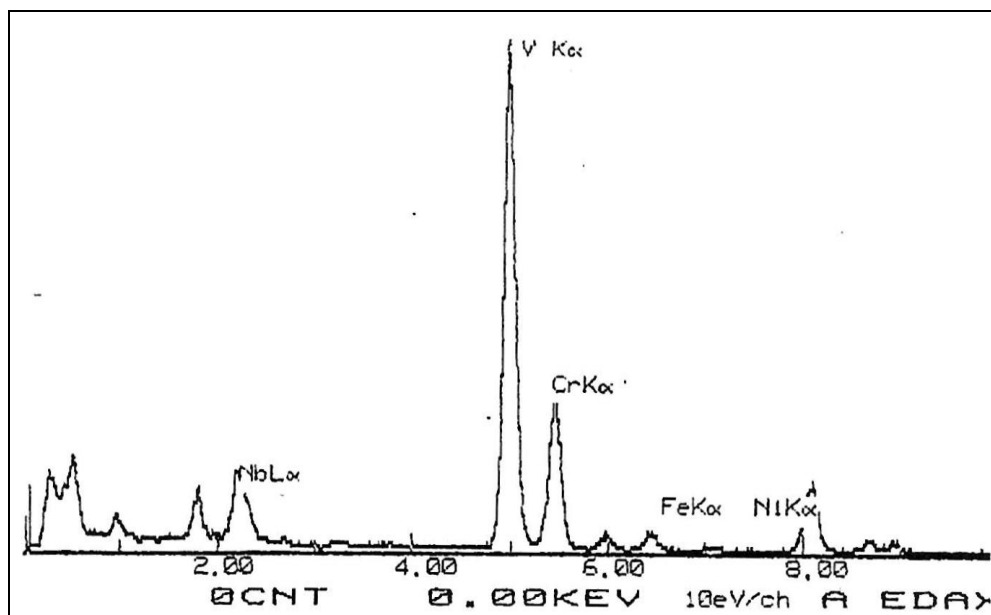
Obr. 5 Precipitující částice $M_{23}C_6$ na rozhraní martenzitických latěk [1]

Další částice nacházející se v (9-12)%Cr ocelích jsou částice M_2X . Jak bylo zjištěno pomocí APFIM a EELS jedná se o nitridy s malým obsahem chromu, vanadu, molybdenu či wolframu. Jednotlivé prvky byly zjišťovány pomocí EDX mikroanalýzy. Tyto částice jsou teplotně stabilní při nižších teplotách (550°C), při působení vyšších teplot může dojít k nahrazení částicemi MX. EDX spektrum částice M_2X je zdokumentováno na obrázku 6. [1]



Obr. 6 EDX spektrum částice M_2X [1]

Při dalším zvýšení teploty se v martenzitické matici vylučují sekundární částice MX, jedná se především o nitridy, ale může se jednat také o karbonitridy. Tato fáze obsahuje především vanad a niob popřípadě chrom. EDX spektrum částice MX je vyobrazeno na obrázku 7. [1]



Obr. 7 EDX spektrum částice MX [1]

3. Ocel CB2

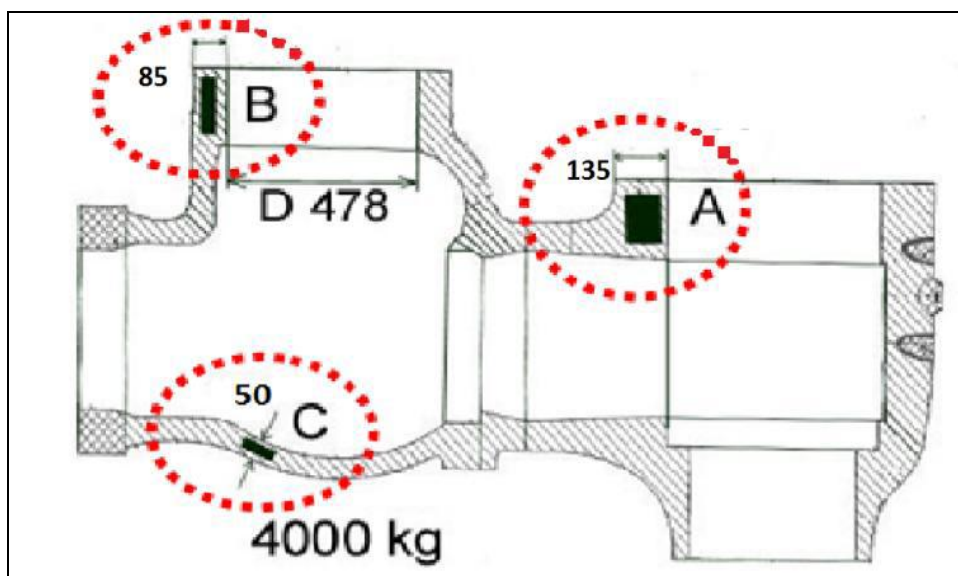
Jedná se o modifikovanou (9-12)%Cr ocel. Tato ocel byla vyvíjena v rámci projektu COST. Po vyhodnocení všech zkoušek se ukázala tato ocel jako nejlepší pro lité komponenty. Jedná se o nízkouhlíkovou ocel s 9% obsahem chromu jako hlavního legujícího prvku. Chemické složení oceli CB2 je vyobrazeno v tabulce 2.

Tabulka 2 Chemické složení oceli CB a vybraných míst pilotního ventilu [12]

prvek	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo	Ni	V
Předpis CB2	0,11	0,2	0,8				9,0	1,4	0,1	0,18
	-	-	-	0,01	0,01	0,02	-	-	-	-
	0,14	0,3	1,0				9,6	1,6	0,2	0,22
Zkušební tavba CB2	0,12	0,2	0,88	0,012	0,005	0,009	9,2	1,49	0,17	0,21
Místo A	0,11	0,28	0,85	0,013	0,007	0,004	9,14	1,44	0,22	0,19
Místo B	0,11	0,29	0,87	0,013	0,007	0,005	9,13	1,46	0,22	0,19
Místo C	0,1	0,28	0,86	0,013	0,006	0,004	9,1	1,45	0,22	0,19

prvek	W	Co	Nb	B	N
Předpis CB2		0,9	0,05	0,008	0,015
	-	-	-	-	-
		1,1	0,07	0,015	0,030
Zkušební tavba CB2	-	0,98	0,06	0,011	0,02
Místo A	-	0,96	0,062	0,0112	0,021
Místo B	-	0,99	0,061	0,0117	0,021
Místo C	-	0,99	0,058	0,0105	0,021

V rámci projektu COST byla vybrána ocel CB2 jako nejslibnější materiál vhodný pro elektrárenské prostředí. Nejprve byla odlita zkušební tavba ve tvaru desek, na které byly odzkoušeny mechanické vlastnosti. Díky vyhovujícím hodnotám u mechanických vlastností byl dále odlit vysokotlaký ventil, ze kterého byla vybrána 3 místa o různých tloušťkách stěny. Tento odlitek je vidět na obrázku 8. Z vybraných míst byly odebrány vzorky pro zkoušky tečení. Stěna v místě A měla tloušťku 135 mm, v místě B 85 mm a v místě C 50 mm.



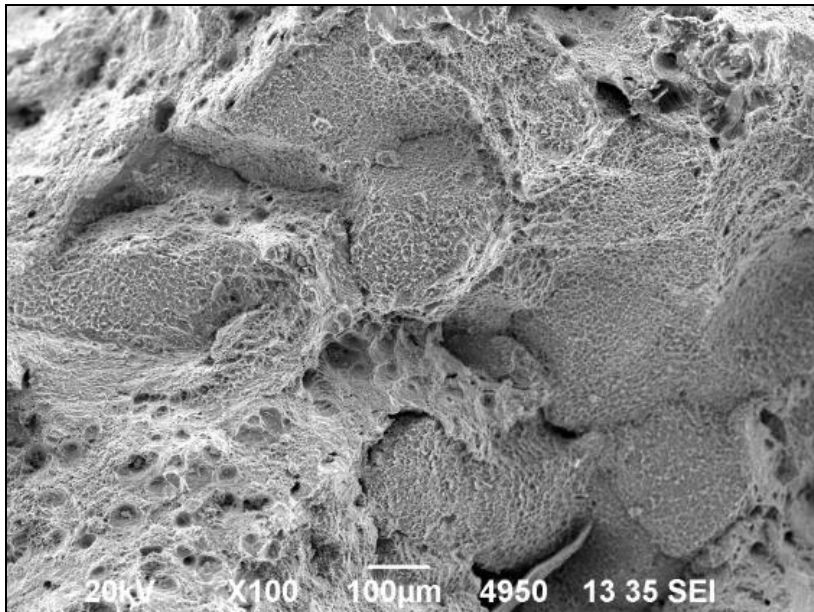
Obr. 8 Schéma vysokotlakého ventilu z oceli CB2[12]

Z vybraných míst byly zhotoveny zkušební vzorky pro zkoušky tečení. Do Výzkumného a zkušebního ústavu Plzeň (VZÚ Plzeň s.r.o.) byly zadány vzorky ze dvou míst, a to vzorky z místa A a z místa B, na kterých byly provedeny zkoušky tečení. Výsledky zkoušek tečení jsou zobrazeny v tabulce 3. Dva zkušební vzorky ještě nepraskly, a to vzorek A15 a B25. Tyto vzorky jsou namáhány při teplotě 650°C a napětí 50MPa.

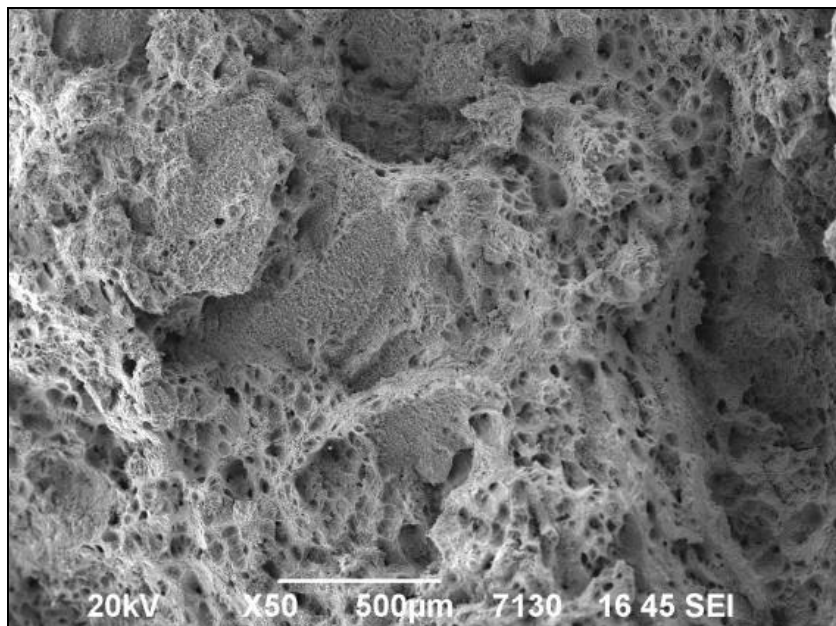
Tabulka 3 Výsledky zkoušek tečení [13]

Označení vzorku	Teplota [°C]	Napětí [MPa]	Doba do lomu [hod]
A1	20	-	-
A15	650	50	?
A14	650	60	82649
A12	650	85	17924
A11	650	100	3436
A16	650	120	464
B13	20	-	-
B25	650	50	?
B24	650	60	67857
B22	650	85	13962
B24	650	100	1996
B26	650	120	100

U prasklých vzorků byla provedena ve VZÚ Plzeň fraktografie. Lomové plochy byly pokryty oxidickými vrstvami, jelikož nedošlo k okamžitému vyjmutí vzorku po prasknutí tyče a lomová plocha měla čas na zoxidování. I přes silnou oxidickou vrstvu bylo možno rozpoznat oblasti interkrystalického a transkrystalického lomu. U vzorku, který byl namáhán 120 MPa se jedná o čistě transkrystalický lom. Ostatní lomové plochy vykazovaly směs transkrystalického a interkrystalického lomu, jak lze vidět na obrázku 9. Mezikrystalový lom vznikl srůstáním jednotlivých dutin vzniklých během creepové expozice na hranicích zrn. Toto lze vidět na obrázku 10.



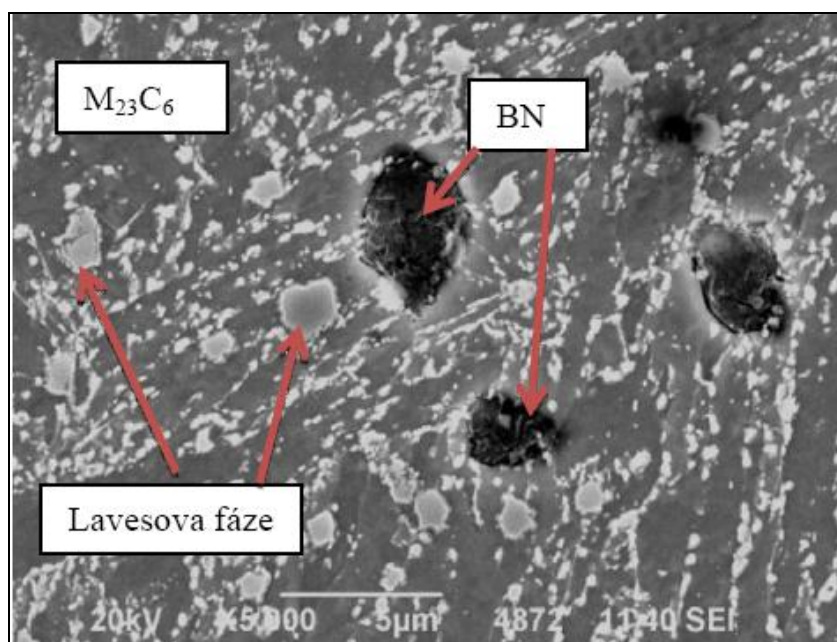
Obr. 9 Směs transkrystalického a interkrystalického lomu na vzorku A14 [13]



Obr. 10 Interkrystalický lom vzniklý srůstáním dutinek u vzorku A12 [13]

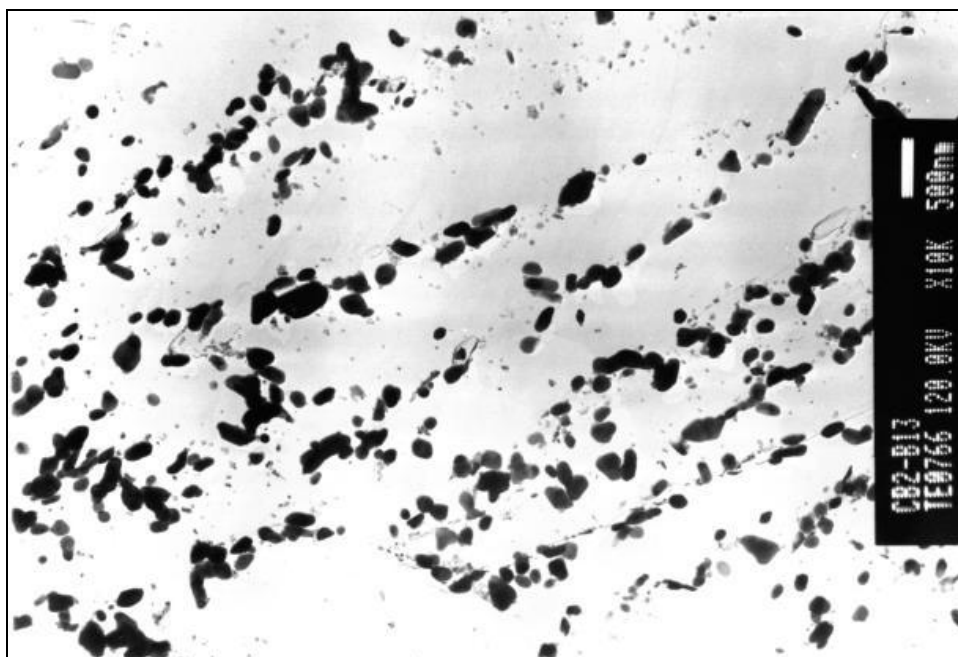
S použitím světelné mikroskopie byla dokázána popuštěná martenzitická mikrostruktura s velmi malým množstvím δ -feritu. V mikrostruktuře oceli CB2 se

nacházejí také částice, a to převážně velké částice primárních BN, sporadicky primární nitridy niobu a velké množství sekundárních částic $M_{23}C_6$. Částice $M_{23}C_6$ nepřekročily velikost $0,5 \mu\text{m}$. Částice $M_{23}C_6$ i BN se našly na vzorcích před i po creepové expozici. Jako další částice byly nalezeny částice Lavesovy fáze a to jak na naleptaných vzorcích, tak i v uhlíkových extrakčních replikách. Tyto částice byly nalezeny převážně ve vzorcích odebraných z míst A pro výchozí stav, po creepové expozici byly nalezeny jak ve vzorcích z místa A tak i ve vzorcích z místa B. Mikrostrukturu zjištěnou pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu lze pozorovat na obrázku 11, tento snímek byl vyfotografován na vzorku A1. Na snímku je Lavesova fáze, částice BN a karbidy chromu. [13]

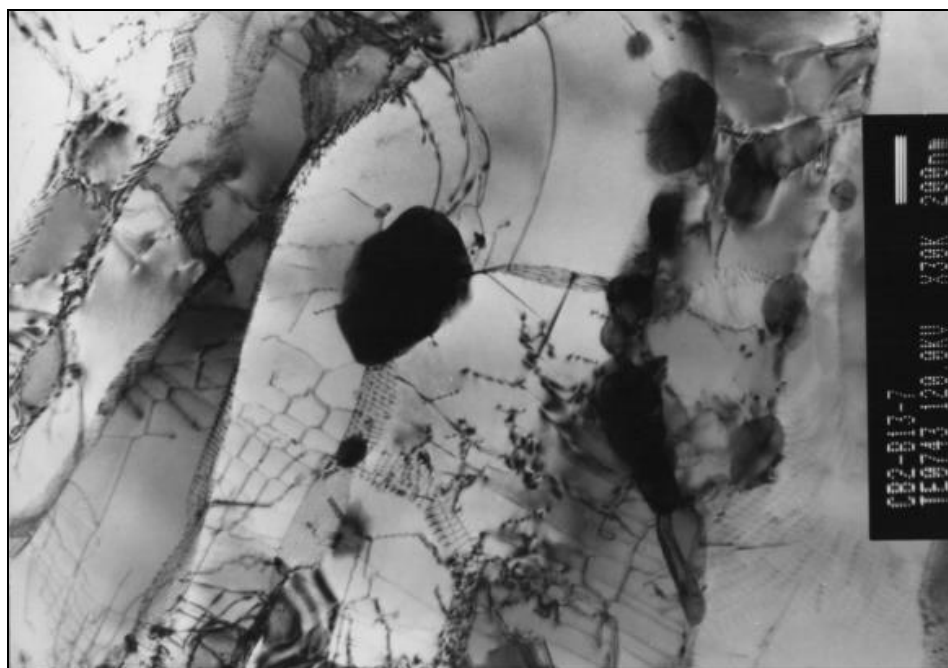


Obr. 11 Snímek ze vzorku A1 [13]

Pomocí transmisní elektronové mikroskopie byly pozorovány částice na replikách a dislokační substruktura dané oceli na tenkých foliích. Částice $M_{23}C_6$ a výjimečně částice Lavesovy fáze Fe_2Mo byly uspořádány po hranicích zrn a subzrn, jemné částice MX byly umístěny uvnitř subzrn. Distribuci částic $M_{23}C_6$ lze pozorovat na obrázku 12 a dislokační substrukturu kolem částice na obrázku 13, přičemž na obrázku 12 je vidět snímek uhlíkové extrakční repliky a na obrázku 13 je vidět snímek tenké folie. [13]



Obr. 12 Snímek uhlíkové extrakční repliky ze vzorku B13 [13]



Obr. 13 Snímek tenké folie pro vzorek B13 [13]

4. Vliv zkoušek tečení na modifikované (9-12)%Cr oceli

Při tečení dochází k dlouhodobému působení napětí při zvýšené teplotě. Toto dlouhodobé působení zvýšené teploty je hlavní zdroj degradace materiálu energetických zařízení. To je důvodem provádění dlouhodobých creepových zkoušek u materiálů vyvíjených pro oblast energetiky.

Vysoký obsah chromu a dalších legujících prvků posouvá křivky anizotermického rozpadu austenitu k vyšším teplotám. Tyto oceli mají tedy lepší prokalitelnost i při ochlazování na vzduchu. Proto jsou (9-12)% Cr oceli odolnější proti vysokým teplotám a mají vyšší creepovou pevnost. [1]

4.1. Vliv jednotlivých prvků na žárovevnost materiálu

Bylo nutné zvolit optimální chemické složení oceli, aby bylo dosaženo co nejlepších žárovevných vlastností. Bylo také nutné dát žárovevnost do souvislosti s ostatními vlastnostmi. Tedy je nutné vždy volit kompromis mezi zvýšením žárovevnosti a zhoršením některých jiných vlastností.

4.1.1. Uhlík

Uhlík má kladný vliv na žárovevnost dané oceli, ale problémem jsou horší technologické vlastnosti. Zvýšený obsah uhlíku degraduje převážně tvařitelnost a svařitelnost. Nežádoucí vliv má obsah uhlíku také na posuv křivek rozpadu austenitu, což má za následek stabilizaci zbytkového austenitu uvnitř martenzitické matrice. [1]

4.1.2. Dusík

Dusík zlepšuje žárovevnost do obsahu 0,08%. Při dalším zvyšování obsahu dusíku může docházet k degradaci žárovevnosti. Důležitý je zejména vyvážený obsah dusíku vzhledem k obsahu bóru a hliníku. [1]

4.1.3. Molybden a wolfram

Tyto prvky zpevňují tuhý roztok díky několikanásobně většímu atomovému poloměru v porovnání s železem. Působení obou prvků je vyjádřeno vztahem 1.

$$M_{O_{ekv}} = hm.\%Mo + 0,5(hm.\%W) \quad (1)$$

Optimální obsah těchto prvků je $M_{O_{ekv}} = 1$ až 2. Možnost zpevnění tuhého roztoku obsahem těchto prvků je limitována rozpustností molybdenu a wolframu v oceli při dané teplotě. Poté, co je vyčerpána rozpustnost molybdenu a wolframu v tuhém roztoku dochází k precipitaci částic Lavesovy fáze, případně M_6X . [1]

4.1.4. Chrom

Na úroveň žárovevnosti mají vliv především karbidy chromu $M_{23}C_6$. Vyšší obsahy Cr pozitivně ovlivňují odolnost proti oxidaci, bohužel zvýšený obsah chromu negativně ovlivňuje rozměrovou stálost karbidů $M_{23}C_6$. [1]

4.1.5. Křemík

Atomy křemíku zpevňují tuhý roztok. Díky přísadě křemíku do oceli dojde ke zlepšení odolnosti proti oxidaci. Bohužel dochází k zhoršení vlastností v oblasti chemické heterogenity či mikrostrukturní stability oceli. [1]

4.1.6. Hliník

Tento prvek by měl být v žárovevných ocelích v minimálním obsahu. Hliník velmi negativně ovlivňuje žárovevnost v důsledku precipitace částic AlN. [1]

4.1.7. Vanad

Vanad zvyšuje žárovevnost. Účinek zvýšení žárovevnosti spočívá v precipitaci jemných částic MX. Tento účinek může být snížen obsahem dusíku. Ovlivnění žárovevnosti závisí tedy na intenzitě precipitace, a ta je závislá na tepelném zpracování a na creepovém namáhání. [1]

4.1.8. Niob

Niob slouží k omezení růstu zrn austenitu během tepelného zpracování a přispívá k precipitačnímu zpevnění částicemi MX podobně jako vanad. [1]

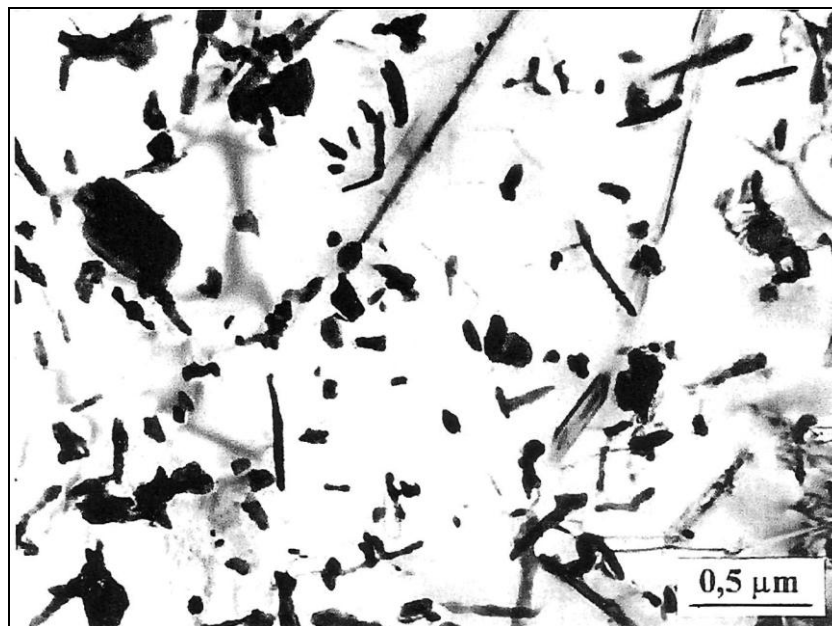
4.1.9. Bór

Tento prvek má velmi příznivý vliv na žárovevnost v malém množství. Bohužel při zvyšování obsahu bóru se zhoršují vlastnosti jako houževnatost či tvařitelnost. Tedy běžný obsah bóru v modifikovaných (9-12)%Cr ocelích se pohybuje kolem 10 ppm. [1]

4.2. Změny mikrostruktury během zkoušek tečení

Při dlouhodobých zkouškách tečení dochází v těchto typech ocelí ke změnám v mikrostruktuře. Dochází k rozpadu či precipitaci některých částic.

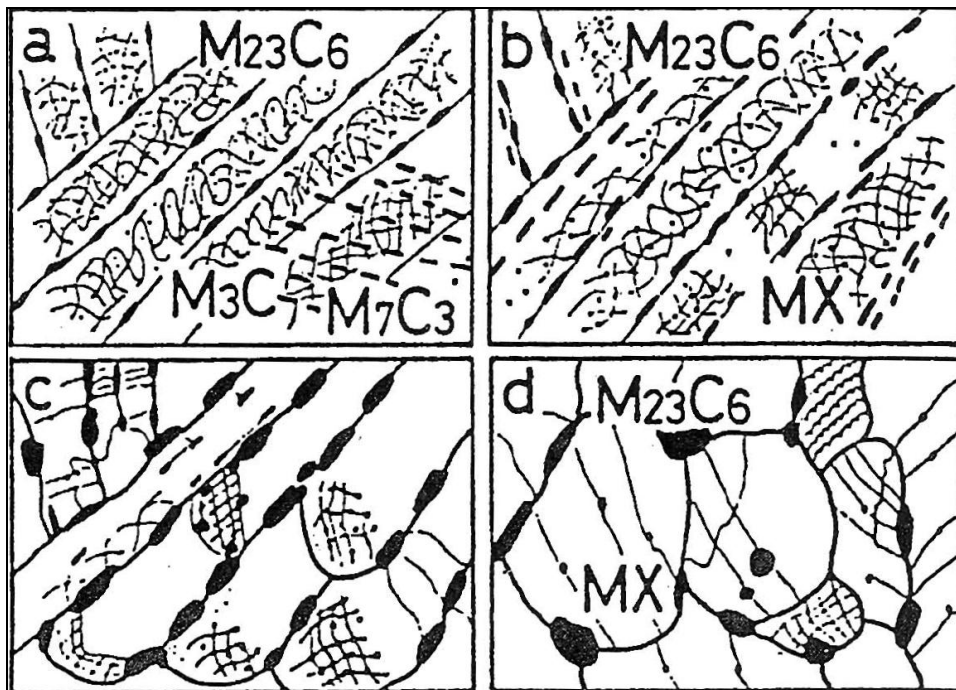
Odolnost proti tečení ovlivňují převážně mechanismy zpevnění, a to zpevnění tuhého roztoku, precipitační zpevnění a dislokační zpevnění. Základní vliv na zpevnění tuhého roztoku mají molybden a wolfram. Pokud je v oceli rozpuštěno více molybdenu či wolframu než je maximální rozpustnost, dochází v průběhu zkoušek tečení k precipitaci molybdenem a wolframem bohaté Lavesovy fáze. Jelikož dochází v průběhu zkoušek tečení k precipitaci Lavesovy fáze, dochází k ochuzení tuhého roztoku o molybden a wolfram, a tedy ke snížení žárovevnosti dané oceli. [1]



Obr. 14 Částice precipitující Lavesovy fáze typu Fe_2W [1]

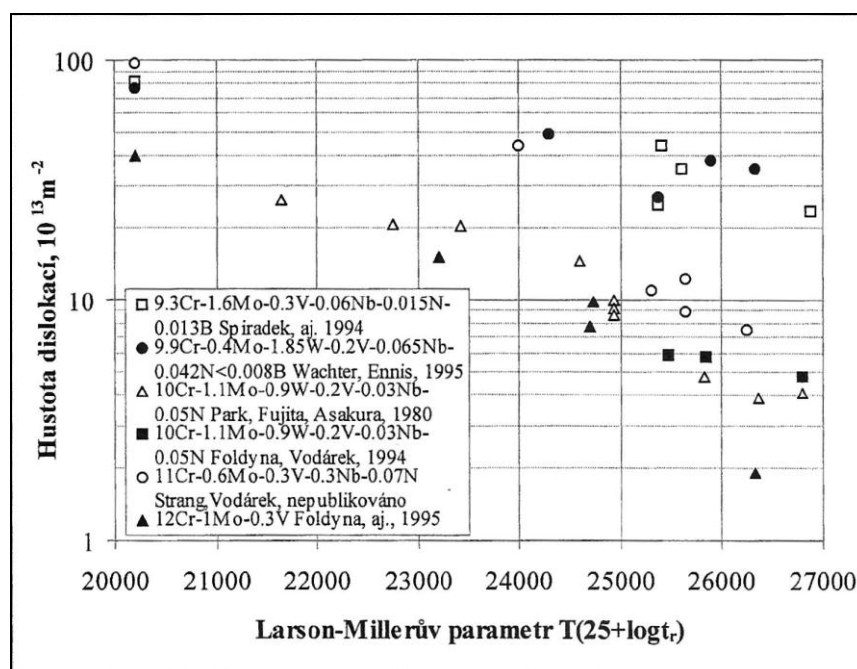
Mimo užitečné částice $M_{23}C_6$, Lavesovy fáze a částice MX, převážně VN či NbN, lze v oceli najít i komplexní nitrid CrNbN označovaný jako Z-fáze. Tato fáze ochuzuje matici o chrom a způsobuje rozpuštění jemných částic VN. Tato fáze precipituje až při dlouhodobém creepovém namáhání. Z-fáze tedy snižuje teplotní stabilitu oceli. Tato Z fáze precipituje v oceli P91 až po creepovém namáhání po dobu přesahující 40 000 h při teplotě $600^\circ C$ a roste na úkor jemných MX částic. Relativně rychle rostoucí Z-fáze způsobuje rozpouštění jemných částic MX a snižuje precipitační zpevnění subzrn. Podobně jako Lavesova fáze, která snižuje substituční zpevnění tuhého roztoku, způsobuje pokles žárovevnosti. [15]

Při zkouškách tečení dochází také ke změnám v dislokační substruktuře. Změny v dislokační substruktuře jsou závislé na chemickém složení, převážně na precipitujících částicích. Tyto částice zpomalují procesy zotavení a tím přispívají ke stabilizaci. Hlavní částice v (9-12)%Cr ocelích jsou karbidy chromu $M_{23}C_6$, které stabilizují hranice subzrn. Uvnitř subzrn je pohyb dislokací omezen přítomností částic sekundární MX fáze. Stabilizaci hranic subzrn díky částicím karbidu chromu lze pozorovat na obrázku 15. [1,6,7]



Obr. 15 Mikrostrukturní změny během zkoušek tečení u 12%Cr oceli a) PLM = 21500, b) PLM = 23500, c) PLM = 25000, d) PLM = 26500 [8]

Během creepu dochází nejen k přeskupení dislokací, ale dochází i ke snížení jejich hustoty v (9-12)%Cr oceli. To je ovlivněno zejména teplotou a časem creepové expozice. Společné působení obou vlivů vyjadřuje Larson-Millerův parametr daný vztahem $PLM = T(C + \log t)$, kde T je teplota v Kelvinech, t je čas a C je materiálová konstanta. Na obrázku 16 je vyobrazen vliv Larson-Millerova parametru na hustotu dislokací. [1]



Obr. 16 Vliv Larson-Millerova parametru na hustotu dislokací [9]

5. Elektrochemická potenciodynamická měření

Základem tohoto měření je měření elektrického proudu v závislosti na elektrochemickém potenciálu. Elektrochemický potenciál nelze měřit přímo, ale měří se srovnáním s referenční elektrodou. Výsledkem měření je polarizační křivka, tedy závislost proudové hustoty na elektrochemickém potenciálu.

5.1. Elektrody

Jedná se o laboratorní elektrody, které pracují na principu odezvy na ionty v roztoku. Elektrody lze rozdělit do několika kategorií, a to převážně podle materiálu a podle prostředí, ve kterém je elektroda ponořena. [10,11]

Elektrody tedy dělíme na

- a) elektrody I. druhu – kationtové,
 - aniontové,
 - amalgámové.
- b) elektrody II. Druhu,
- c) elektrody III. druhu,
- d) elektrody membránové,
- e) elektrody oxidačně redukční. [10,11]

a) elektrody I. druhu

Jedná se o kovové elektrody ponořené v prostředí se svými ionty. Základním principem této elektrody je ustavení rovnováhy na rozhraní kov roztok. Toto vyrovnání rovnováhy vyjadřuje následující rovnice:



Elektrodotový potenciál závisí na aktivitě či koncentraci kationtů a lze jej vyjádřit pomocí Nerstovy rovnice:

$$E = E^{\circ}_{M^{z+}} + \frac{0,059}{z} \log c_{M^{z+}}, \quad (3)$$

kde $E^{\circ}_{M^{z+}}$ je konstanta pro danou elektrodotovou reakci, z je počet valenčních elektronů a $C_{M^{z+}}$ je koncentrace kationtů.

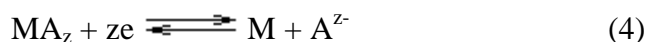
Základním zástupcem je stříbrná elektroda, stříbrný plíšek ponořený do roztoku s Ag^+ ionty. Tento roztok je roztokem dusičnanu stříbrného. Dalším zástupcem je plynová vodíková elektroda, která se skládá z platinového plíšku pokrytého platinovou černí, která je sycena plynným vodíkem. Rovnováha se ustavuje mezi molekulami a atomy vodíku. Tato elektroda může v některých případech sloužit jako referenční. [10,11]



Obr. 17 Stříbrná elektroda[10]

b) elektrody II. druhu

Zde se jedná o kovy s vrstvou svých málo rozpustných solí na povrchu a tento článek je ponořený do roztoku s anionty stejnými, jaké obsahuje sůl. Jedná se například o stříbrný drátek potažený chloridem stříbrným v roztoku KCl. Ustavuje se rovnováha na rozhraní elektroda roztok. Rovnováha je popsána následující rovnicí:



Elektrodotový potenciál opět závisí na aktivitě iontů podle Nerstovy rovnice:

$$E = E^\circ_{MA_z} - \frac{0,059}{z} \log a_{A^{z-}} \quad (5)$$

Používají se jako referenční elektrody z důvodu stálého a dobře reprodukovatelného elektrodotového potenciálu. Známé jsou referenční elektrody v tabulce 4, kde jsou uvedeny včetně použitého elektrolytu a potenciálu vůči vodíkové elektrodě. Na obrázku 18 je vidět nasycená kalomelová elektroda od firmy Gamry. [10,11]



Obr. 18 Kalomelová nasycená elektroda [16]

Tabulka 4 Referenční elektrody [10]

Elektroda	Elektrolyt	Potenciál proti SHE (V)
kalomelová	KCl (nas.)	0,241
	KCl (1M)	0,280
	KCl (0,1M)	0,335
argentchloridová	KCl (nas.)	0,197
	KCl (1M)	0,236
	KCl (0,1M)	0,290
merkurosulfátová	K ₂ SO ₄ (nas.)	0,653
	H ₂ SO ₄ (0,5M)	0,682

c) elektrody III. druhu

Jedná se o kovovou elektrodu pokrytou vrstvičkou směsí dvou málo rozpustných solí například olověná destička pokrytá směsí šřavelanu olovnatého a vápenatého v roztoku iontů Ca²⁺. Potenciál je opět určen aktivitou iontů kovů druhé složky směsi a určuje se podle následující rovnice

$$E = E^\circ_s + \frac{0,059}{y} \log a_{N^{y+}} \quad (6)$$

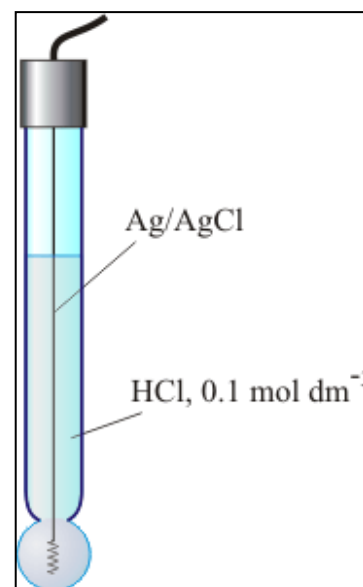
Kde kde E^o_s je konstanta pro danou elektrodotovou reakci, a a_{N^{y+}} je aktivita iontů.

Tyto elektrody se používají na určení konce titrace. [10]

d) membránové elektrody

Jedná se o membrány, které propustí pouze některé ionty. Princip je následující. V koncentrovanějším roztoku vzniká přebytek záporných nábojů, ve zředěnějším roztoku přebytek kladných nábojů. Díky tomuto rozdílu vzniká rozdíl potenciálů podporující transport H_3O^+ iontů opačným směrem tedy do koncentrovanějšího roztoku. Na membráně se ustaví tzv. Donnanův potenciál. Obě strany membrány spojíme pomocí solných můstků se stejnou referenční elektrodou. Známé membránové elektrody jsou:

- skleněná elektroda,
- lanthan-fluoridová – selektivní pro F^- ,
- elektrody z halogenidů stříbra – selektivní pro Cl^- , Br^- , I^- , CN^- ,
- elektrody ze sulfidu stříbrného – selektivní pro S^{2-} a Ag^+ ,
- elektrody z PbS ; CuS ; CdS – selektivní pro Pb^{2+} ; Cu^{2+} ; Cd^{2+} , [11]



Obr. 19 Skleněná elektroda [11]

e) Oxidačně-redukční elektrody

Elektroda z ušlechtilého kovu (např. Pt) je ponořena do roztoku obsahujícího zoxidovanou i redukovanou formu dané látky. Tedy elektroda jen zprostředkovává přenos elektronů a obě formy (oxidační i redukční) jsou přímo v roztoku. Zoxidovaná látka má pak tendenci přijímat na této elektrodě elektrony a redukovat se, a redukovaná látka naopak odevzdávat elektrony a oxidovat se, z toho vyplývá, že každá z těchto tendencí je přímo úměrná aktivitě příslušné formy dané látky v roztoku. V této kategorii je známá elektroda chinhydrinová. [11]

5.2. Potenciostat Gamry Reference 600™

Jedná se o zařízení od firmy Gamry. Je to potenciostat, galvanostat a také slouží k měření ZRA. Kdy ZRA je měření při nulovém odporu ampérmetru. Toto zařízení se připojuje k počítači, kde se vyhodnocuje dané měření. Výstupem je potenciodynamická křivka, se kterou lze dále pracovat. Potenciostat Reference 600™ lze vidět na obrázku 20. [16]

Toto zařízení váží 3kg a má rozměry 9x19x27cm. Technické parametry tohoto zařízení jsou uvedeny v tabulce 5. [16]



Obr. 20 Potenciostat Reference 600™ [16]

Tabulka 5 Parametry potectiostatu Reference 600™ [16]

Maximální proud	± 600mA
Proudové rozsahy	11 (60 pA - 600 mA)
Aktuální rozsahy (w / Vnitřní zesílení použita)	13 (600 fA - 600 mA)
Minimální rozlišení napětí	1 mV
Minimální rozlišení proudu	20 aA
Maximální aplikovaný potenciál	± 11 V
Doba náběhu	<250 ns
Hluk a zvlnění	<10 mV rms
Hluk (typický)	<2 mV rms
Minimální časové základny	3,333 uS
Min. Potenciální krok	12.5 mV
Analog / Digital konvertor	16 bit
Maximum datových bodů na experimentu	262143

Toto zařízení je vhodné pro následující aplikace:

- fyzikální elektrochemie,
- vývoj senzorů,
- korozní měření,
- vyhodnocení nátěrů,
- mikroelektrody,
- rychlá cyklická voltametrie,
- elektrochemický šum. [16]

Standartní funkce tohoto zařízení jsou:

- měření pomocí 2, 3 a 4 elektrod,
- tři režimy řízení: potenciostatické, galvanostatické a ZRA (měření nulového odporu ampérmetru),
- elektrická izolace, potenciostat používá plovoucí nástroje pro uzemnění a je tedy vhodný pro použití s autoklávy, mechanicky namáhanými přístroji,
- přenosné zařízení, zařízení váží pouze 3 kg. Snadno se připojí přes USB k počítači,
- DSP (Digital Signal Processing) režim pro lepší měření šumu a přesné měření kapacity,
- možnost vícenásobného připojení až 8 potenciostatů k jednomu počítači, tedy může běžet až 8 měření najednou,
- rychlá kompletace měřícího zařízení (instalace software do počítače, připojení potenciostatu přes USB a lze měřit. [16])

5.3. Elektrochemické potenciodynamické zkoušky

Tato metoda byla vyvinuta a nejčastěji se používá k popisu koroze. Měří se polarizační křivky. Musí se zvolit vhodné prostředí pro určení změn v elektrochemickém chování na hranicích zrn a uvnitř zrn. V případě mezikrystalové koroze jsou hranice zrn ochuzeny o chrom. [18,22]

Jako vhodné elektrolyty se používají roztok H_2SO_4 , $NaSCN$, HNO_3 , $NaCl$. Náchylnost oceli k mezikrystalové korozi se popisuje pomocí kritické pasivační či aktivační proudové hustoty, hodnoty aktivačního potenciálu, plochy aktivace, nebo aktivačním nábojem pod reverzní křivkou zaznamenanou v oblasti pasivity či transpasivity. Tyto jednotlivé výrazy a oblasti budou vysvětleny v následující kapitole. Jelikož proudové hustoty i potenciály a celá polarizační křivka výrazně závisí na chemickém složení dané oceli i na přednostním rozpouštění některých strukturních složek, je možno tuto metodu použít pro hodnocení stavu mikrostruktury i v důsledku creepové expozice materiálu. Hodnotí se změny v oblasti aktivity a pasivity. [18]

Při měření koroze dochází v materiálu k anodické a katodické reakci. Rozpouštění kovu neboli koroze kovů je popsána anodickou reakcí zapsanou v rovnici 6.



Jako katodické reakce jsou známé: vývoj vodíku,

redukce kyslíku,

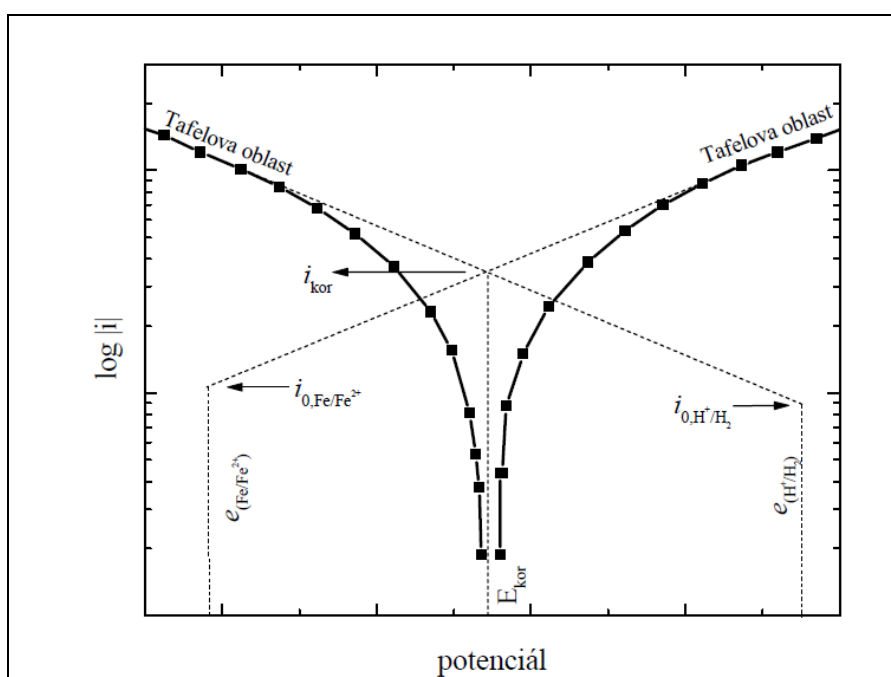
redukce rozpouštěného oxidačního činidla (depolarizace). [19]

Je nutné, aby oba typy reakcí, jak anodická tak katodická, byly v rovnováze, aby nedocházelo k hromadění náboje v elektrodě. Jelikož nemohou existovat samostatně oba rovnovážné potenciály (potenciál katodické reakce a potenciál anodické reakce) na jednom povrchu současně. Dochází k nahrazení těchto potenciálů smíšeným potenciálem E_{kor} ,

který obsahuje dva druhy přepětí, na straně anodické a katodické. Systémem tedy neprochází žádný proud, protože jsou proudové hustoty stejně velké pouze opačného znaménka, dochází ke kompenzaci. [19]

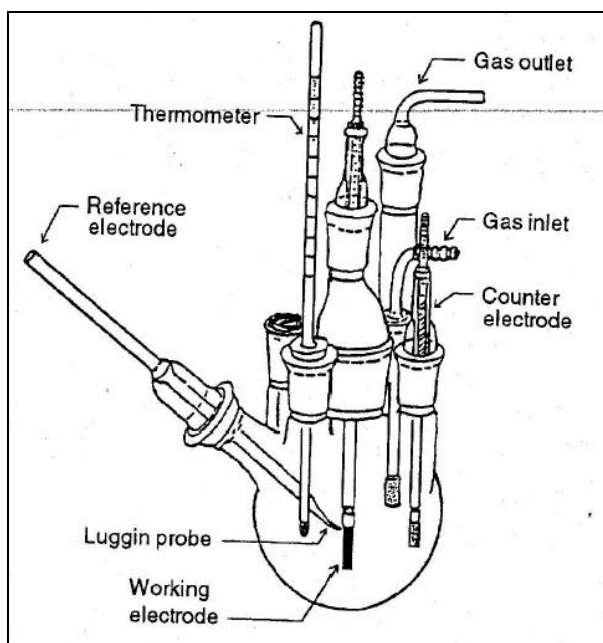
Při experimentálním měření nelze změřit zvlášť anodickou a katodickou křivku, je možné měřit pouze křivku součtovou. Dochází-li k měření v semilogaritmických souřadnicích, je výsledná křivka poblíž korozního potenciálu zakřivená a při vyšších potenciálech je lineární. Lineární část křivky se označuje jako Tafelova oblast. Tato křivka, včetně vyznačené Tafelovy oblasti je znázorněna na obrázku 21. [19]

Pomocí Tafelovy oblasti se dá určit korozní proudovou hustotu i_{kor} a také korozní potenciál E_{kor} . Z těchto hodnot lze určit rychlost koroze. [19]

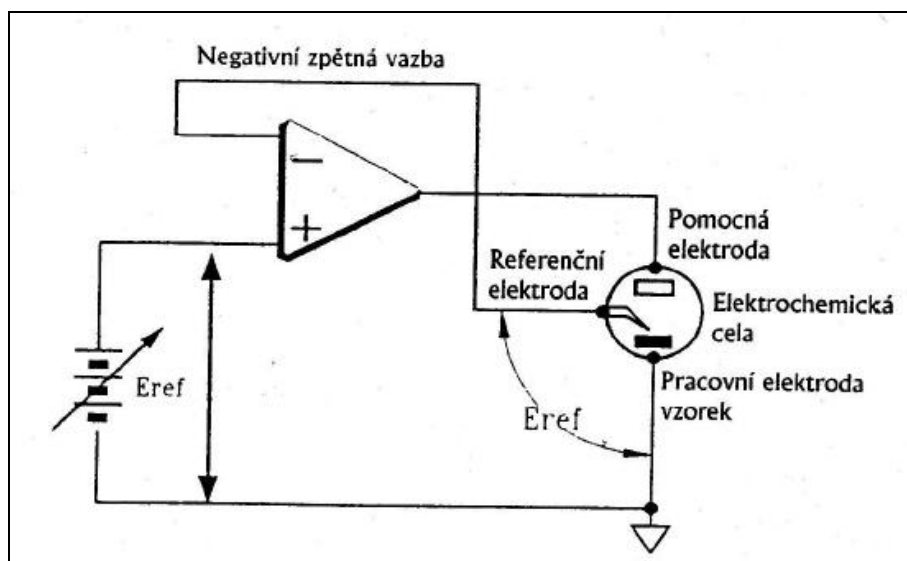


Obr. 21 Tafelova oblast [19]

Jako základní zařízení se používají potenciostat a průtočná elektrochemická cela. Klasická elektrochemická cela je zobrazena na obrázku 22. Schéma zapojení potenciostatu, který má zápornou zpětnou vazbu a elektrochemické průtočné cely je na obrázku 22. Měření probíhá v tzv. tříelektrodovém zapojení, kdy pracovní elektrodou je studovaný vzorek, poté se do obvodu připojí referenční elektroda, ke které se porovnává elektrochemický potenciál. Poslední elektrodou zapojenou v obvodu je pomocná uhlíková či platinová elektroda. Potenciál této elektrody je měněn potenciostatem v potenciostatickém režimu, aby rozdíl mezi referenční a pracovní elektrodou byl konstantní. Výsledkem elektrochemického měření je polarizační křivka. Ukázka polarizační křivky je na obrázku 24. [20, 21, 22]



Obr. 22 Klasická elektrochemická cela [20]

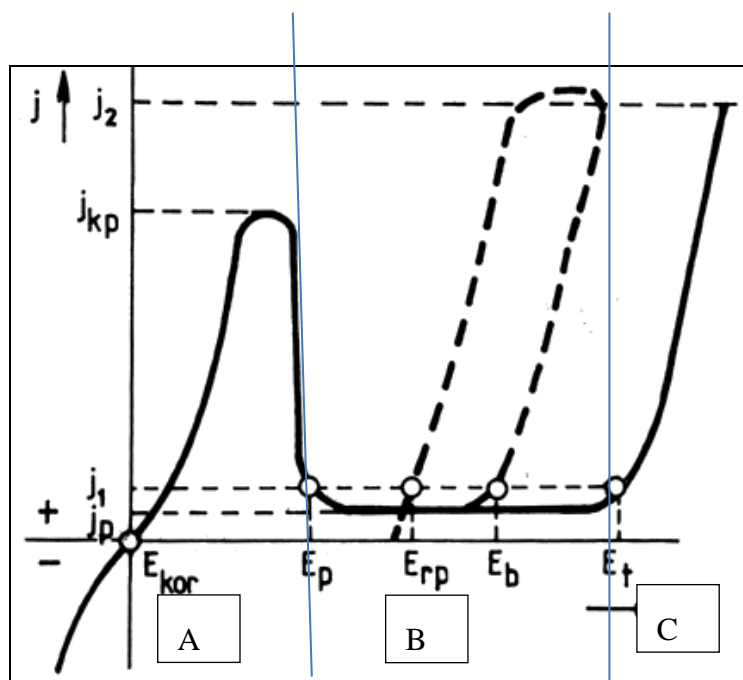


Obr. 23 Zapojení obvodu pro elektrochemické potenciodynamické měření [20]

5.4. Polarizační křivka

Polarizační neboli potenciodynamická křivka je výsledkem elektrochemického potenciodynamického měření. Tato křivka byla naměřena jako součtová křivka anodické a katodické reakce. Jedná se o grafický záznam součtu dílčích proudových hustot při potenciálové polarizaci v závislosti na elektrochemickém potenciálu. Při měření polarizační křivky dochází k rozpouštění fází vlivem průchodu elektrického proudu. Měřený vzorek je umístěn v elektrolytu, pomocí něhož je vodivě spojen s referenční

elektrodou a tím s potenciostatem. Na obrázku 24 je schéma potenciodynamické křivky. Z polarizačních křivek korozivzdorných ocelí lze podle tvaru křivky a polohy základních bodů určit odolnost proti korozi v aktivním stavu, odolnost proti bodové korozi, schopnosti pasivace a odolnost vůči strukturním formám koroze (rozpuštění určité fáze v některé oblasti polarizační křivky). Poloha a tvar polarizační křivky jsou závislé na chemickém složení, strukturním stavu a stavu povrchu měřeného vzorku, proto je důležité měřený vzorek připravovat vždy stejným způsobem. [20, 22]



Obr. 24 Potenciodynamická křivka [17]

Potenciodynamickou křivku lze rozdělit do 3 oblastí (v obrázku 22 označené písmeny A,B,C): pásmo aktivity (A),

pásmo pasivity (B),

pásmo transpasivity (C),

Na polarizační křivce se nalézají některé významné body:

E_{kor} je korozní potenciál,

E_p je pasivační potenciál,

E_{rp} je potenciál repasivace,

E_b je potenciál depasivace,

E_t je transpasivační potenciál. [18, 21, 22].

Přičemž potenciál repasivace a depasivace lze zachytit na polarizační křivce až při zpětném (reverzním) měření, tedy při měření v intervalu od maximálního elektrochemického potenciálu k minimálnímu elektrochemickému potenciálu.

A dále jsou významné i proudové hustoty při těchto elektrochemických potenciálech, jelikož charakterizují rychlost rozpouštění.

j_p je pasivační proudová hustota,

j_{kp} je kritická pasivační proudová hustota.

Jsou známy 2 elektrochemické reakce a to anodová a katodová, přičemž polarizační křivka vzniká jako součtová křivka obou těchto reakcí. Tyto dvě reakce jsou na sebe vázány a nemohou probíhat samostatně, pokud vzorkem neprochází proud. Pokud má dojít ke změně elektrochemické reakce, musí se potenciál elektrody vychýlit z rovnovážné polohy. Změna potenciálu se nazývá polarizace, pokud je polarizace vyvolána vnějším proudem, dochází k anodové reakci, a tedy vznikají elektrony. Katodová reakce naopak elektrony spotřebovává. Anodová reakce odpovídá oxidaci kovů, přičemž katodová reakce představuje depolarizaci materiálu a umožňuje další pokračování koroze. [18]

Anodová proudová hustota roste v oblasti aktivity, při zvětšujícím se kladném potenciálu klesá a při překročení E_p přechází ocel do pasivního stavu. Při dalším zvyšování potenciálu může dojít k překročení E_t , kdy dojde ke zvýšení rychlosti anodové reakce, nebo se dříve dosáhne potenciálu pro vylučování kyslíku a ocel se již nezúčastňuje reakce. [18]

V aktivní oblasti (A) dochází k rozpuštění korozivzdorných ocelí většinou za současného vývoje vodíku. K rozpouštění materiálu dochází až do překročení kritické proudové pasivační hustoty. [18]

Nejdůležitější oblast pro zkoumání je oblast pasivity (B). Tuto oblast lze definovat jako oblast korozní odolnosti. V této oblasti křivky klesá rychlost koroze, a to z důvodu vytvoření tenké oxidické vrstvy na povrchu vzorku. Materiál koroduje velmi pomalu i z důvodu neustálého rozpouštění této vrstvy a nutného dalšího obnovení. Rychlost koroze v této oblasti nepřevyšuje několik setin mm/rok u korozivzdorných ocelí. Hlavním kritériem pro určení této oblasti je kritická pasivační proudová hustota, která charakterizuje schopnost oceli přejít do pasivního stavu. Čím nižší je hodnota kritické pasivační proudové hustoty, tím lépe přechází materiál do oblasti pasivity. Pasivační potenciál se pohybuje mezi 0,58 V (čisté železo) až do - 0,25 V (čistý chrom). [18, 21]

„Je prokázáno, že na povrchu zapasivovaného kovu existuje velmi tenká vrstva hydratovaných oxidů, která má amorfní až krystalický charakter, je obvykle elektronově vodivá (velmi málo u hliníku, titanu a tantalu) a její složení je dáno podkladovým materiálem. Vrstva se postupně obohacuje o některé korozně odolnější složky, jako je např. chrom a křemík u korozivzdorných ocelí. Předpokládá se, že ochranný účinek je dán funkcí vrstvy jako bipolární membrány, která brání průniku aniontů z elektrolytu (vnější část) a kationtů kovu do elektrolytu (vnitřní část). Průnik OH- iontů, nutných pro tvorbu vrstvy u kovu (na vnitřní straně vrstvy) je zajištěn rozštěpením molekuly vody elektrickým polem uvnitř vrstvy. Vytvoření bipolární membrány přispívají i složky prostředí adsorpcí na povrchu vrstvy. Pasivní vrstva je povlak kovu, který se v agresivních prostředích stále samovolně obnovuje. Rychlost obnovování je velká, např. u korozivzdorné oceli ve zředěné sírové, kde může být technicky přijatelná korozní rychlost až $0,1 \text{ mm a}^{-1}$, dojde v ustáleném stavu při obvyklé tloušťce vrstvy do 10 nm k její úplné obnově za přibližně jednu hodinu.“ [21]

V transpasivní oblasti (C) dochází k oxidaci stabilního oxidu na sloučeniny s vyšším mocenstvím, které mohou být rozpustné. Tato oblast se dá ještě rozdělit na další 3 podoblasti, a to na korozi v transpasivním stavu, oblast sekundární pasivity a oblast vylučování kyslíku. Sekundární pasivita není nijak dokonalá, neboť je zde relativně vysoká proudová hustota. [18]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6. Experimentální program a cíl diplomové práce

V rámci této práce byly zkoumány vzorky (9-12)%Cr-Mo oceli s označením CB2 o chemickém složení uvedeném v tabulce 6. Z této oceli byla nejprve odlita zkušební tavba ve tvaru desky. Po příznivých výsledcích mechanických zkoušek byl odlit 4t vysokotlaký ventil. Z ventilu byly odebrány vzorky z míst o různých tloušťkách stěny. Předmětem této práce jsou místa označená A a B (obr. 8).

Tabulka 6 Chemické složení oceli CB2 [% hmotnostní]

	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr
Zkušební tavba	0.12	0.29	0.86	0.013	0.008	0.004	9.14
A	0.11	0.28	0.85	0.013	0.007	0.004	9.14
B	0.11	0.29	0.87	0.013	0.007	0.005	9.13

	Mo	Ni	V	Co	Nb	B [ppm]	N
Zkušební tavba	1.47	0.22	0.19	0.95	0.062	121	0.020
A	1.44	0.22	0.19	0.96	0.062	112	0.021
B	1.46	0.22	0.19	0.99	0.061	117	0.021

Tepelné zpracování oceli CB2 bylo prováděno v následujícím režimu:

- žihání při 1100°C 9 hodin a následné ochlazení stlačeným vzduchem,
- žihání při 740°C 10hodin,
- žihání při 730°C 24hodin.

Ze všech vzorků byly pro diplomovou práci použity vzorky před zkouškami tečení a ty vzorky po zkouškách tečení, u nichž byly v minulosti zjištěny výrazné rozdíly v polarizačních křivkách. Seznam vzorků je uveden v tabulce 7.

Tabulka 7 Výsledky zkoušek tečení

Zkušební tyč	Teplota [°C]	Napětí [MPa]	Doba do lomu [h]
A1	20	-	-
A12	650	85	17924
A14	650	60	81824
B13	20	-	-
B22	650	85	13962
B24	650	60	67857

Pro elektrochemické poteciodynamické měření byla k dispozici část zkušební tělesa ze zkoušek tečení. Tato část zkušební tyče byla odebrána cca 5 mm pod rovinou lomu.

Cílem diplomové práce bylo obnovení aparatury pro elektrochemická měření vyvinuté ve VZÚ Plzeň, osvojení metodiky měření polarizačních křivek oceli, zjištění korelací mezi změnou mikrostruktury a tvarem polarizační křivky vybrané oceli a ověření možnosti použít polarizační křivku pro posouzení stupně degradace. Diplomová práce doplňuje zkoušky tečení a studium mikrostrukturních procesů při creepu prováděné ve VZÚ Plzeň.

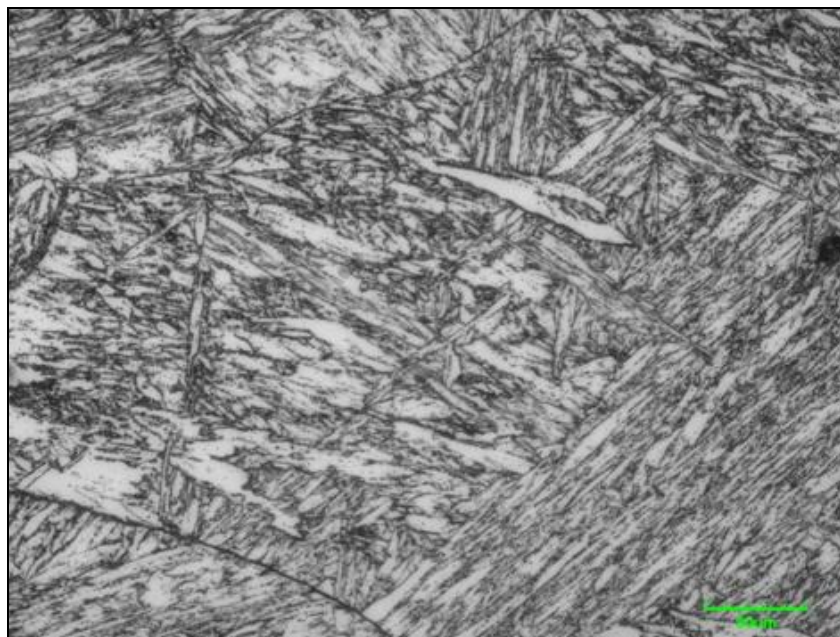
7. Mikrostruktura oceli CB2 před elektrochemickými zkouškami

V této kapitole jsou vedeny snímky z konfokálního a světelného mikroskopu, které byly pořízeny v rámci diplomové práce. Konfokální mikroskop umožňuje větší zvětšení než klasický metalografický mikroskop. Mikrostruktura před creepem, tedy vzorek označený A1, se nachází na obrázcích 25 a 26. Při malém zvětšení byla v popuštěné martenzitické struktuře patrná dendritická segregace a hrubé primární nitridy bóru vyskytující se zejména v mezidendritických prostorech obohacených příměsovými prvky (obr. 25).



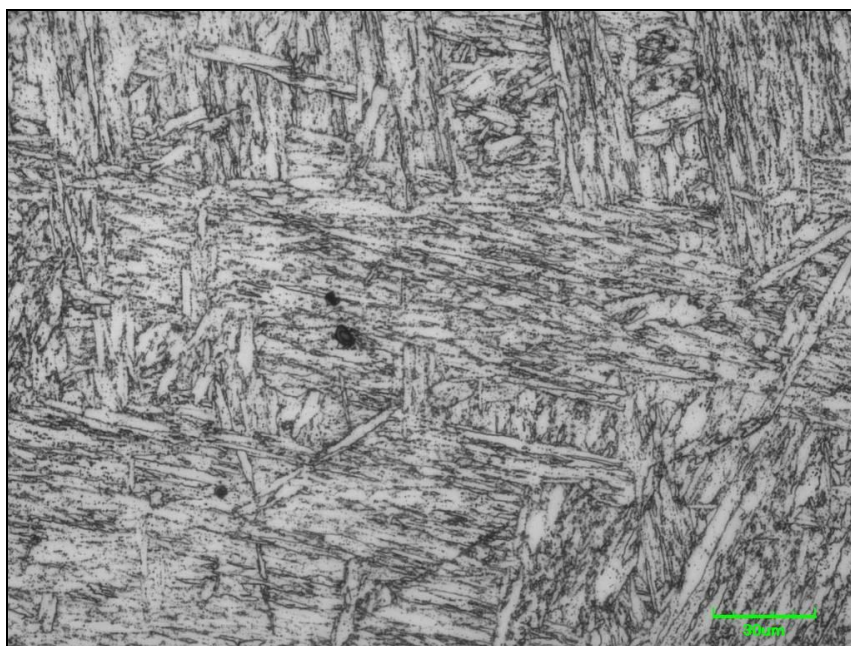
Obr. 25 Mikrostruktura ze světelného mikroskopu vzorku A1, zvětšeno 100x

Při větším zvětšení byly pozorovatelné hranice původních austenitických zrn, jednotlivé jehlice popuštěného martenzitu a částice sekundárních fází (obr. 26). Jak je uvedeno v teoretické části, hlavní sekundární fází je karbid $M_{23}C_6$ na bázi chromu. Jemné částice nitridu vanadu a niobu nejsou světelnou mikroskopií pozorovatelné. Pomocí elektronové mikroskopie byla u vzorku A1 prokázána přítomnost malého množství Lavesovy fáze. U vzorku B13 nebyly částice Lavesovy fáze identifikovány [25].

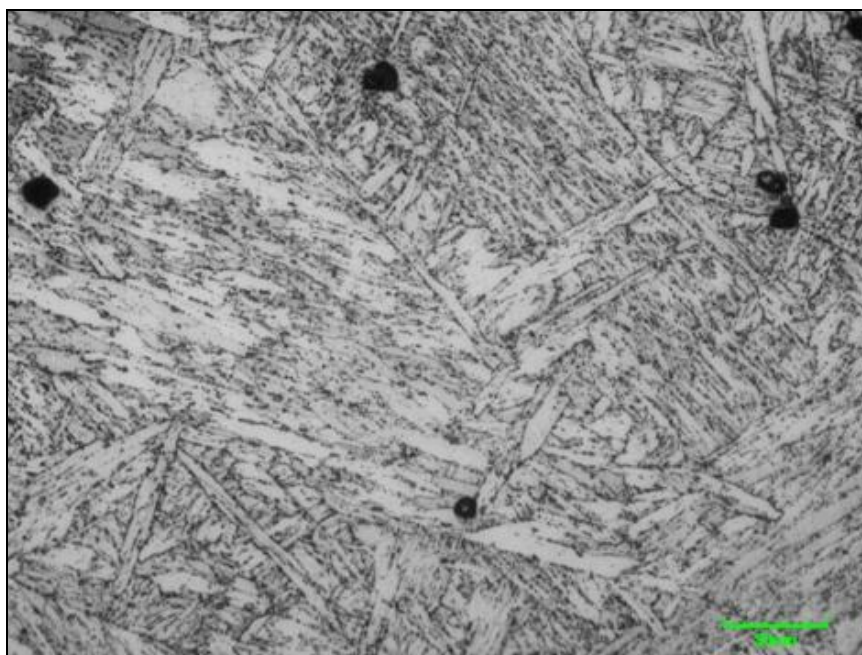


Obr. 26 Mikrostruktura z konfokálního mikroskopu, zvětšení 1200x

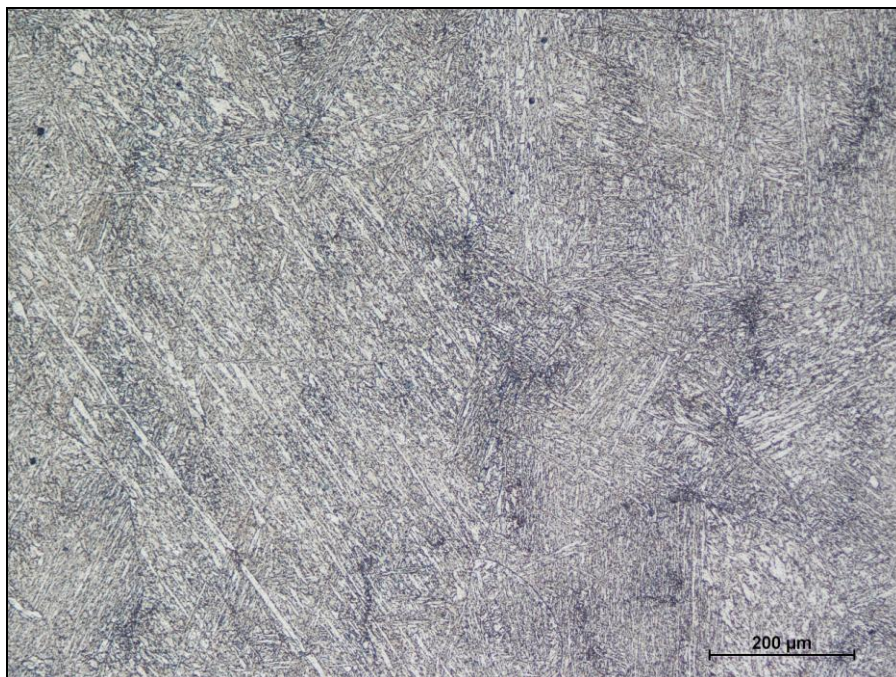
Během creepového namáhání vyprecipitovaly v martenzitické struktuře další částice. Jedná se o Lavesovu fázi, sekundární nitridy niobu a vanadu a také další částice karbidů chromu. Na následujících obrázcích jsou uvedeny snímky světelné a konfokální mikroskopie. Na těchto snímcích je patrné stále větší popuštění martenzitické struktury s růstem doby do lomu. Při velkém zvětšení bylo možné rozlišit částice sekundárních fází u vzorků A12 a A14. Objevuje se zde větší množství menších částic (částice nepravidelných tvarů patřící Lavesově fázi a rovnoosé nebo protáhlé karbidy $M_{23}C_6$) a větší šedivé sulfidy a černé nitridy či oxidy. Také jsou patrné hranice původního austenitického zrna a jednotlivé jehlice popuštěného martenzitu. Na fotografiích jsou zdokumentovány pouze vzorky z místa A, protože vzorky z místa B vypadají velmi podobně. Sulfidické a oxidické vměstky jsou patrné na obrázcích 29 a 30 a částice Lavesovy fáze a karbidy na obrázcích 27, 28, 31 a 32.



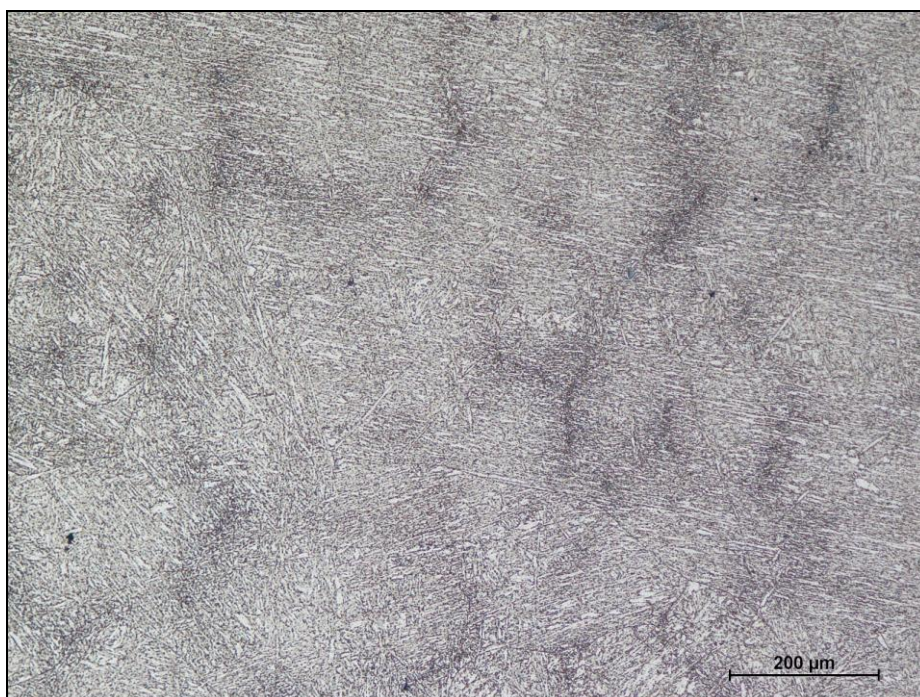
Obr. 27 Konfokální mikroskopie vzorku A12, zvětšení 1200x



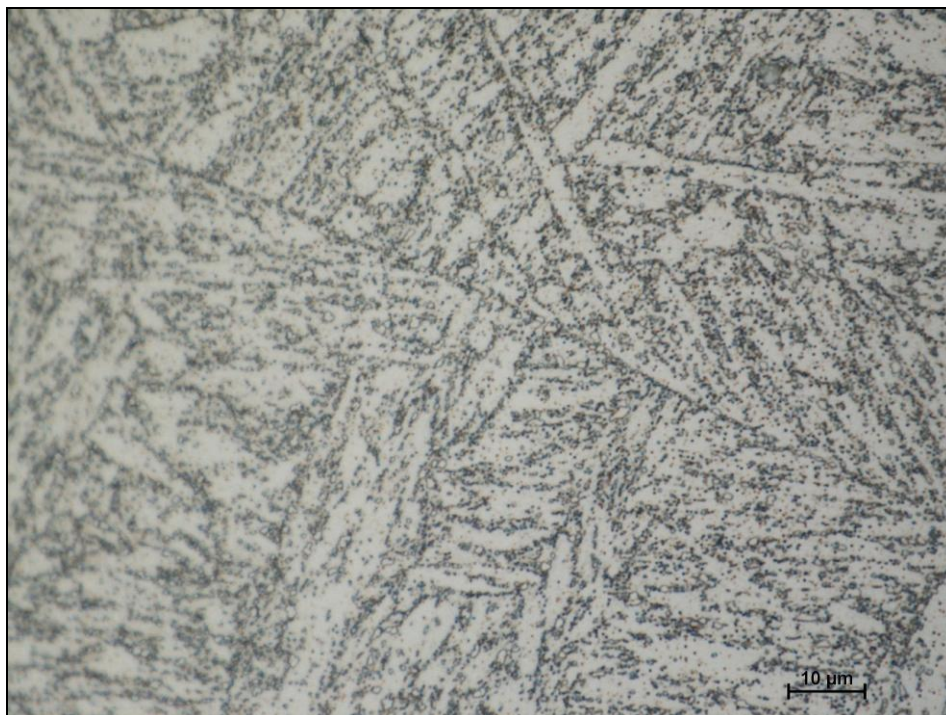
Obr. 28 Konfokální mikroskopie vzorku A14, zvětšení 1200x



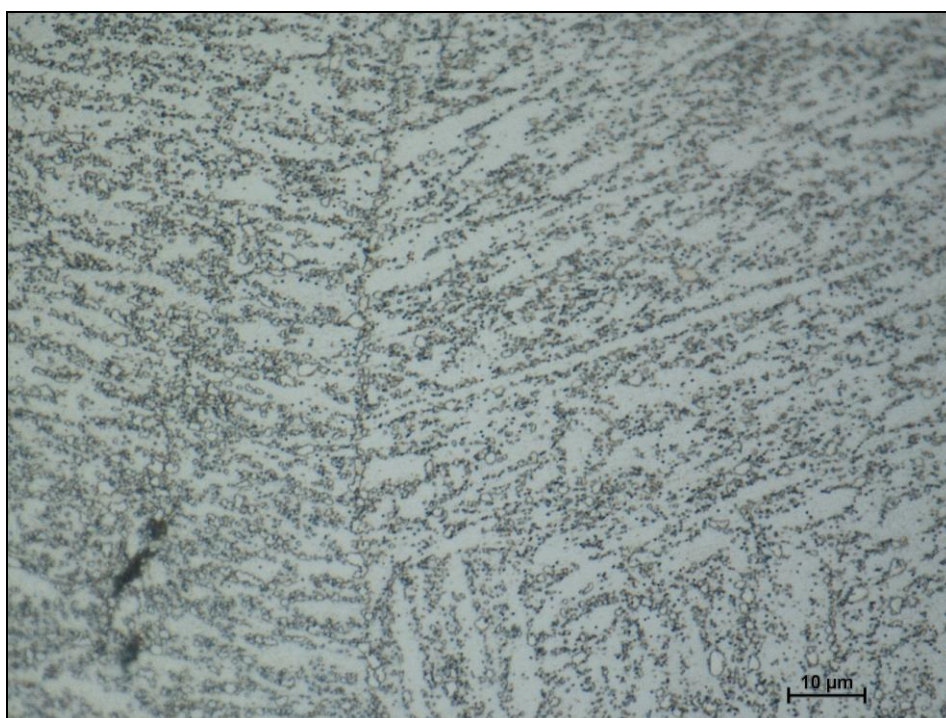
Obr. 29 Světelná mikroskopie vzorku A12, zvětšení 100x



Obr. 30 Světelná mikroskopie vzorku A14, zvětšení 100x



Obr. 31 Světelná mikroskopie vzorku A12, zvětšení 1000x

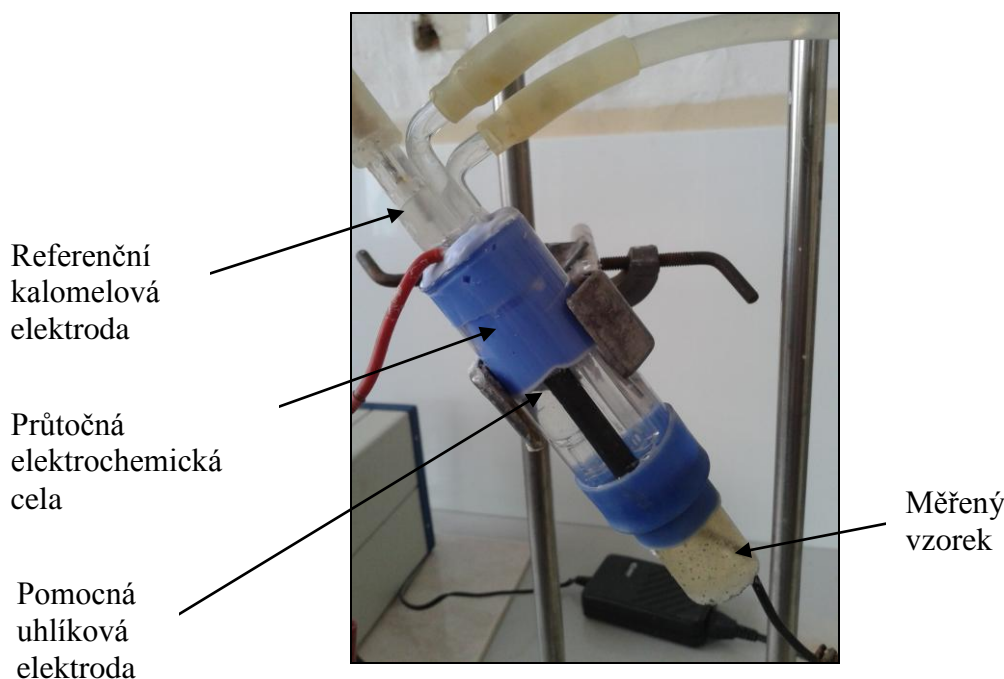


Obr. 32 Světelná mikroskopie vzorku A14, zvětšení 1000x

8. Zařízení pro elektrochemická měření

Elektrochemické měření bylo prováděno na zařízení vyvinutém ve VZÚ Plzeň s.r.o., které nebylo v době zahájení diplomové práce funkční. Zařízení muselo být znovu sestaveno a musela být osvojena technika měření.

Měření elektrochemických polarizačních křivek se provádí v tzv. tříelektrodovém zapojení. Jedná se o referenční elektrodu, pomocnou elektrodu a měřenou elektrodu (vzorek). Z možných referenčních elektrod, které jsou uvedené v tabulce 4, byla vybrána nasycená kalomelová elektroda firmy Gamry.



Obr. 33 Elektrochemická cela vyvinutá ve VZÚ Plzeň

Jako pomocná elektroda byla zvolena uhlíková elektroda, která byla napevno připojena k elektrochemické cele. Jednotlivé elektrody včetně elektrochemické průtočné cely jsou zobrazeny na obrázku 33. Příprava měřeného vzorku bude popsána v následující kapitole.

K zaznamenání jednotlivých měřených parametrů (elektrochemický potenciál a proudová hustota) v průběhu měření polarizační křivky slouží potenciostat Reference 600TM americké firmy Gamry. Jedná se o velmi lehké zařízení (váží 3kg) a je tedy možno s ním pracovat i přímo v provozu. Toto zařízení je zobrazeno na obrázku 20 a jeho parametry jsou uvedeny v tabulce 5. Potenciostat se snadno pomocí USB připojí k PC, kde je zaznamenávána polarizační křivka. Potenciostat je podrobně popsán v literární rešerši v kapitole 5.2.

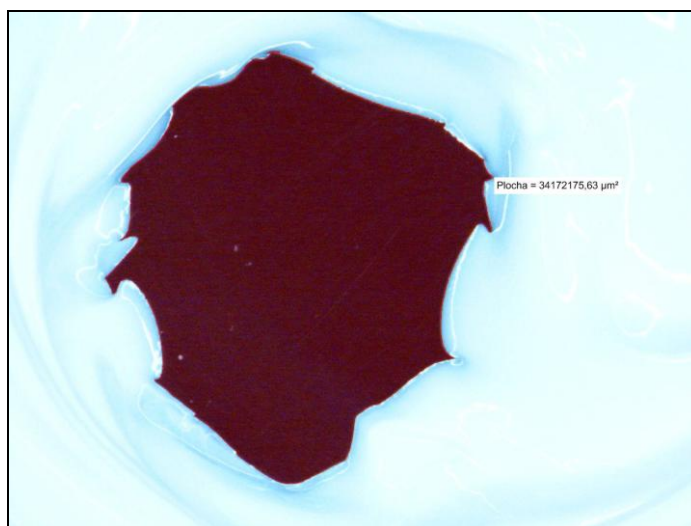
Mezi další zařízení, potřebná při měření, patří elektrochemická cela. V cele o objemu 250 ml jsou pevně umístěny vtok a výtok elektrolytu, pomocná uhlíková elektroda, těsnění pro umístění měřeného vzorku a trubička pro umístění referenční kalomelové elektrody.

Dále je zapotřebí termostát pro ohřev elektrolytu a membránové čerpadlo pro proudění elektrolytu přes elektrochemickou průtočnou celu. Tato zařízení slouží k udržení konstantních podmínek měření, která jsou velmi důležitá pro reprodukovatelnost měření.

9. Měření elektrochemických poteciodynamických křivek

9.1. Elektrochemické měření

Nejprve je nutno připravit vzorek pro měření polarizační křivky. Nejprve se uřízne vzorek, aby se vešel do formy pro ruční zalévání do dentakrylu. Vzorek může mít maximální průměr či délku nejdelší úhlopříčky 19 mm. K měřenému vzorku se připojí kontakt pomocí elektrojiskrové svářečky či pájky. Pomocí tohoto kontaktu se při zkoušce připojí vzorek k potenciostatu. Následně je vzorek zalit do zalévací hmoty. Zalévá se vždy do stejné formy určitého průměru, aby mohlo dojít k vložení vzorku do elektrochemické průtočné cely a nevznikaly netěsnosti mezi vzorkem a stěnou elektrochemické průtočné cely. Následuje metalografický výbrus, tedy vybroušení a vyleštění zkoumané plochy na metalografické leštičce. Nakonec se na vyleštěnou plochu nanese inertní silikonová maska k vymezení měřené plochy. Tato maska by měla mít velikost cca 40 mm². K přesnému změření vymezené plochy se používá obrazová analýza. Ukázka tohoto měření je na obrázku 34. Nakonec se vzorek upevní do těsnění, které je součástí elektrochemické průtočné cely. Měřená plocha se vymezí inertním silikonem, aby nedocházelo ke styku elektrolytu se zalévací hmotou a nezkreslovaly se tím získané výsledky.



Obr. 34 Měření plochy pomocí obrazové analýzy

Pokud se jedná o měření v provozu, pouze se na měřený kus nanese inertní silikonová maska a poté se pomocí dalšího silikonu připevní elektrochemická průtočná cela.

Je nutné, aby byly v průběhu celé zkoušky konstantní podmínky, tedy i průtok celou a teplota elektrolytu. Konstantní průtok je zajištěn pomocí membránového čerpadla. Pomocí silikonových trubiček je vytvořen obvod s elektrolytem, který vede přes membránové čerpadlo a vtok do průtočné cely a poté přes výtok zpět do nádoby s elektrolytem. Konstantní teplota je udržována pomocí termostatu, ve kterém je umístěna nádoba s elektrolytem. Poté je nutné připojit k průtočné cele referenční kalomelovou elektrodu do již vytvořeného místa v průtočné cele (skleněná trubička). Pomocná elektroda se nijak k průtočné cele nepřipojuje, jelikož je již součástí samotné elektrochemické průtočné cely. Poté je nutno všechny tři elektrody připojit k potenciostatu a tento potenciostat připojit k PC. Pomocí PC se spouští měření polarizační křivky, a také se kontroluje a vyhodnocuje

polarizační křivka. Měření se provádí v tříelektrodevém zapojení s referenční kalomelovou elektrodou, pomocnou elektrodou a pracovní elektrodou tvořenou vzorkem.

Měření má 2 fáze, kdy v první fázi dochází k rozpouštění materiálu při konstantním potenciálu a v druhé k rozpouštění při měnícím se elektrochemickém potenciálu. První fáze je do měření zapojena kvůli dodržení stále stejně upraveného povrchu proto, aby nedocházelo ke změnám v průběhu měření polarizační křivky např. z důvodu uchycení nečistot na povrchu. V druhé fázi již dochází k zvyšování potenciálu podle nastaveného programu a tedy k měření samotné polarizační křivky.

Elektrolyt je temperován na stálou teplotu a pomocí membránového čerpadla je nastaven konstantní průtok skrz elektrochemickou průtočnou celu. Jako elektrolyt se používají např. různě koncentrované kyseliny (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), v této práci byla použita 10% HNO_3 . Teplota termostatu byla nastavena na $40^\circ C$ v průběhu celého měření.

Elektrochemická potenciodynamická zkouška má velmi dobrou reprodukovatelnost, jak je uvedeno v následující kapitole. Aby byla zkouška reprodukovatelná, musí být při měření zachovány konstantní podmínky. Na výsledky měření má vliv mnoho faktorů. Mezi tyto faktory patří čistota elektrolytu, konstantní teplota, konstantní průtok a také množství bublinek v elektrolytu či vznik sraženiny ve skleněné trubičce u referenční kalomelové elektrody. Pokud se uchytí sraženina či bublina na vykorové diafragmě referenční elektrody dochází k přerušení vodivého kontaktu mezi měřeným vzorkem a referenční kalomelovou elektrodou a tedy k přerušení měření. Vliv těchto podmínek byl také sledován a je popsán v kapitole 9.3.

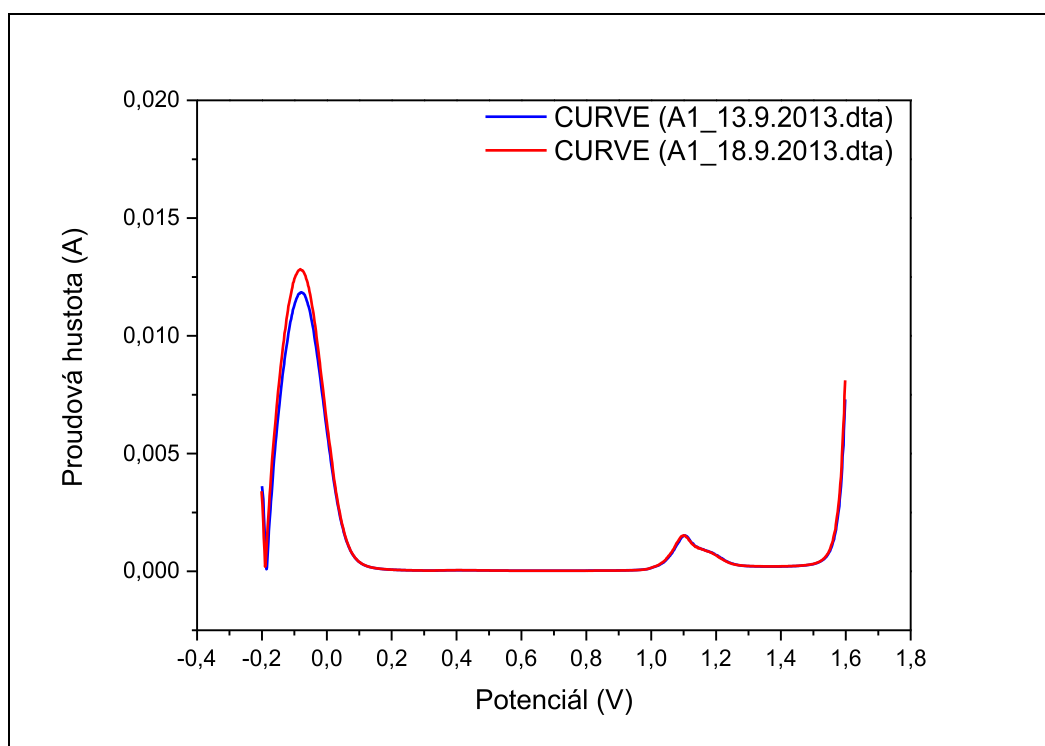
Výsledkem elektrochemického potenciodynamického měření je polarizační křivka - závislost proudové hustoty na elektrochemickém potenciálu, vztaženému k referenční kalomelové elektrodě. Tuto křivku lze rozdělit do 3 oblastí: pásma aktivity, pásma pasivity a pásma transpasivity (obr. 24).

9.2. Reprodukovatelnost výsledků

Měření polarizačních křivek má velmi dobrou reprodukovatelnost, jak je dokázáno na obrázcích 34 - 40, kdy na každém obrázku jsou změřeny 2 polarizační křivky v různých dnech vždy na stejném vzorku, přičemž jedna je vyobrazena modře a druhá červeně. Tedy při zachování konstantních podmínek měření jsou výsledky této zkoušky velmi spolehlivé.

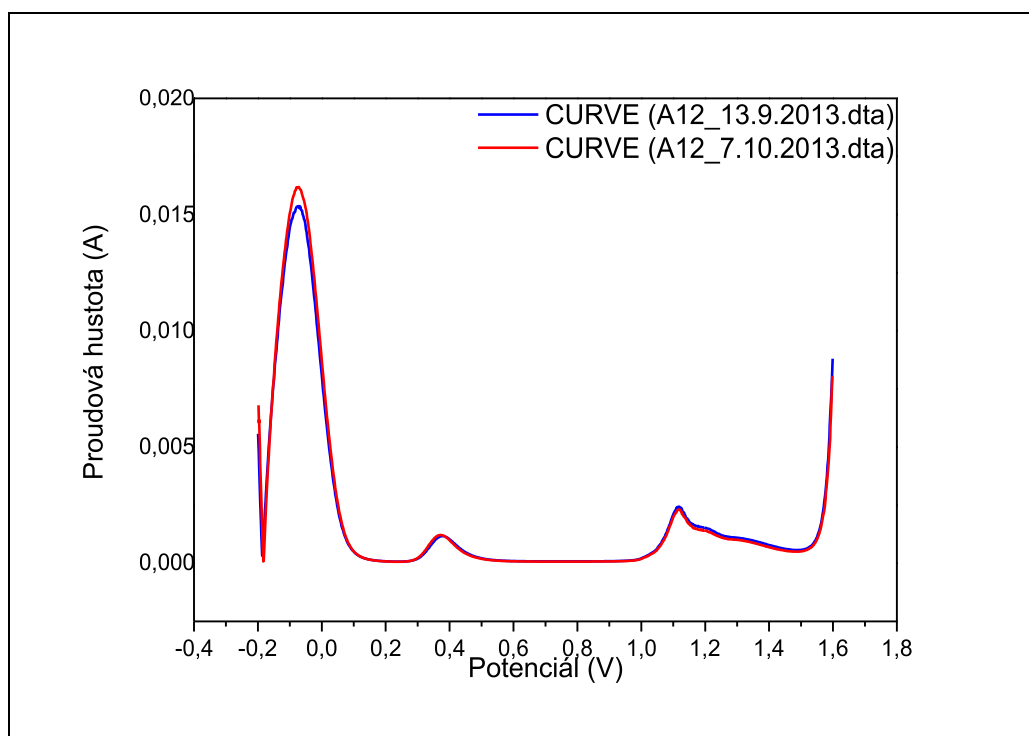
Pro lepší čitelnost os byly polarizační křivky převedeny do programu OriginPro.

U vzorku A1 byla provedena měření ve dnech 13. a 18. 9. 2013. Pokaždé byl vyměněn elektrolyt a i ostatní podmínky měření byly stejné.



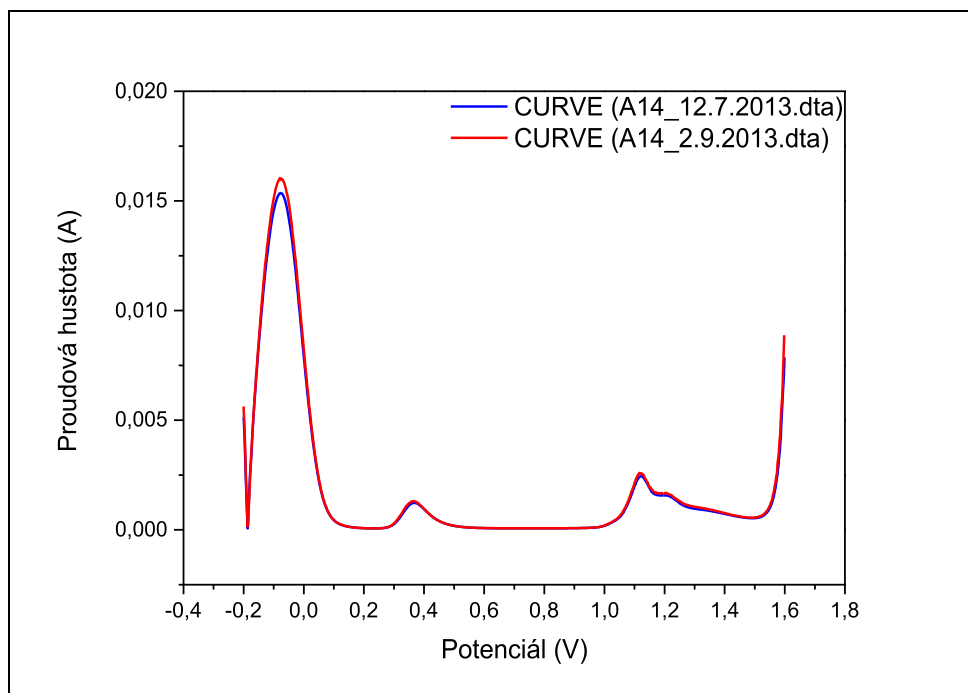
Obr. 35 reprodukovatelnost měření u vzorku A1

U vzorku A12 byla měření provedena 13. 9. a 7. 10. 2013 při výměně elektrolytu a zachování konstantních podmínek měření.



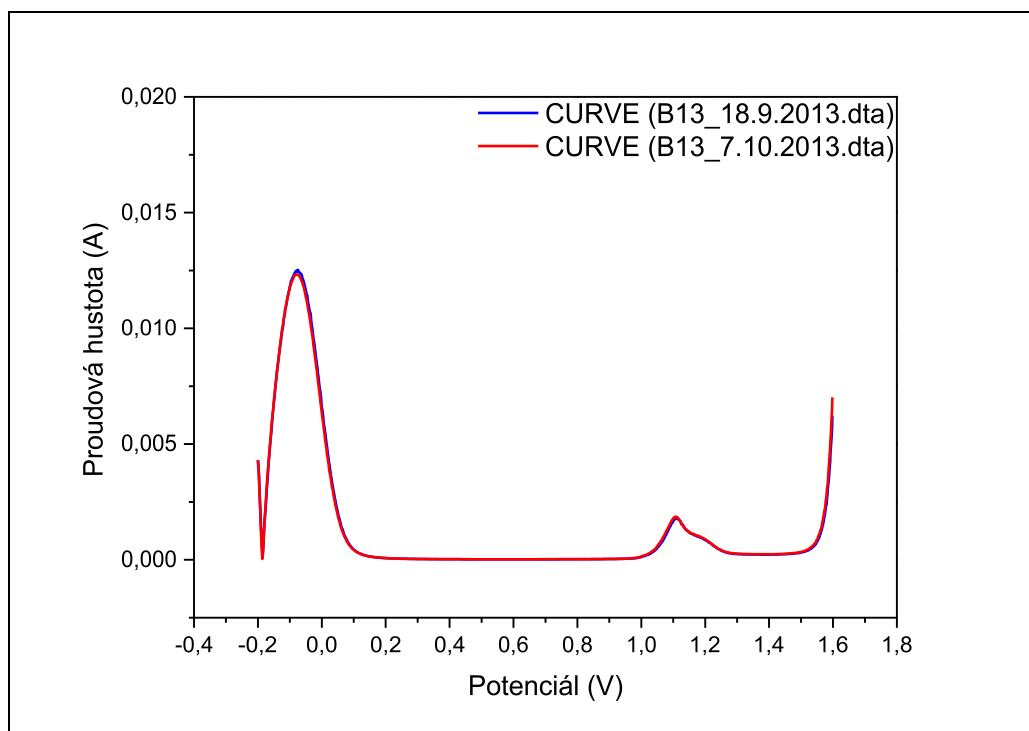
Obr. 36 Reprodukovatelnost měření u vzorku A12

Vzorek A14 byl proměřen 12. 7. a 2. 9. 2013, opět byly dodrženy všechny podmínky měření konstantní.



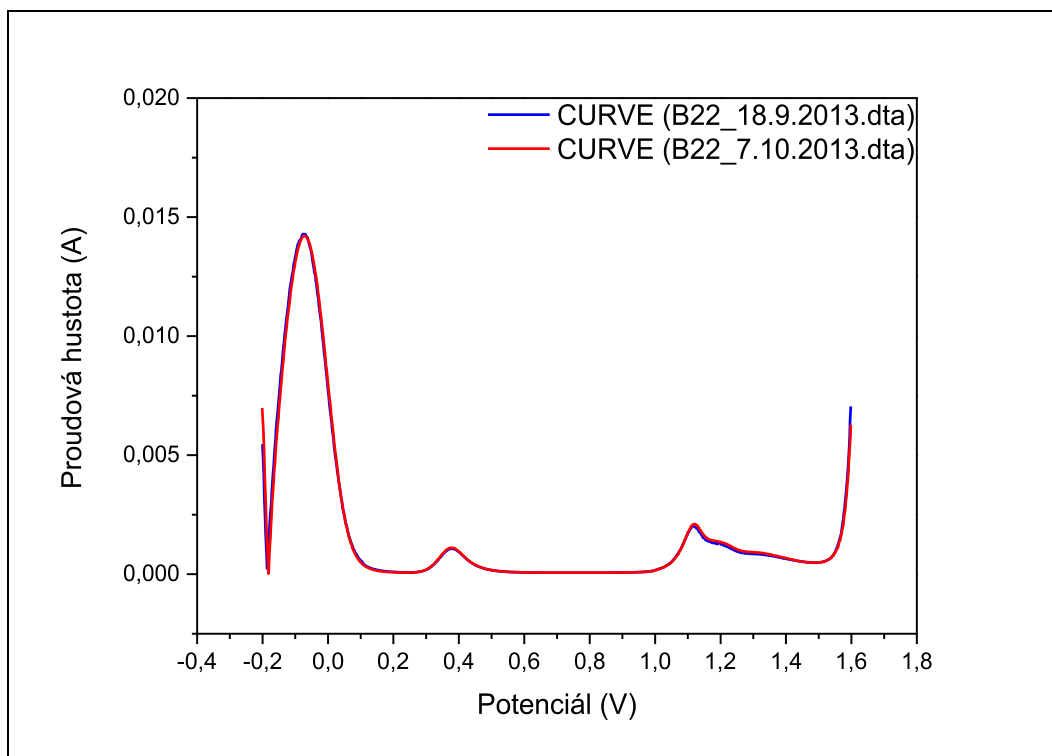
Obr. 37 Reprodukovatelnost měření u vzorku A14

U vzorku B13 byla provedena měření ve dnech 18. 9. a 7. 10. 2013 při dodržení konstantních podmínek měření.



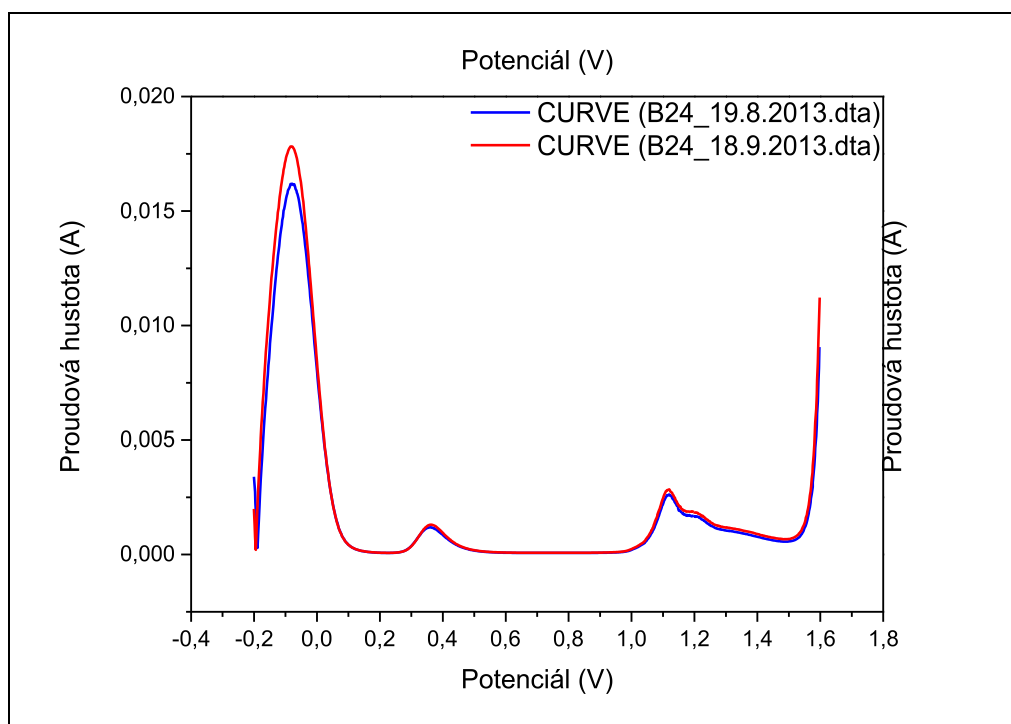
Obr. 38 Reprodukovatelnost měření u vzorku B13

Pro vzorek B22 byly naměřeny polarizační křivky ve dnech 18. 9. a 7. 10. 2013, opět zde byly dodrženy konstantní podmínky měření.



Obr. 39 Reprodukovatelnost u vzorku B22

Vzorek B24 byl naměřen při konstantních podmínkách měření ve dnech 19. 8. a 18. 9. 2013.



Obr. 40 Reprodukovatelnost měření u vzorku B24

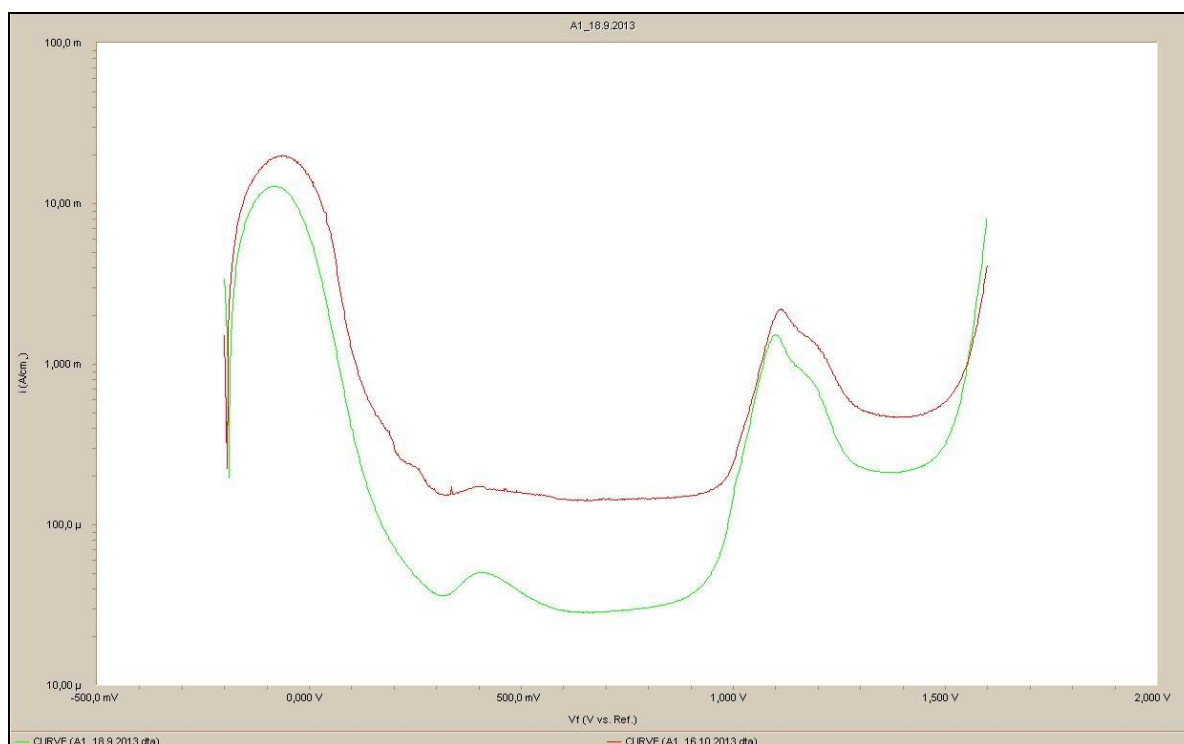
9.3. Nedodržené konstantní podmínky

Elektrochemická metoda měření je velmi spolehlivá metoda při dodržení konstantních podmínek měření. Mezi hlavní podmínky, které musí být dodrženy, patří teplota a průtok elektrolytu. Tyto podmínky byly ošetřeny přístrojově. Teplota je udržována pomocí termostatu na 40°C. Průtok je stabilně nastaven pomocí membránového čerpadla.

Důležitější je však dodržet podmínky, které mohou být proměnlivé. Jedná se o čistotu elektrolytu i roztoku KCl u referenční kalomelové elektrody, správnosti vymezení měřené plochy a množství bublinek v elektrolytu. Všechny tyto nedodržené podmínky jsou diskutovány v následujících podkapitolách. Ve všech následujících polarizačních křivkách v této kapitole je zeleně vyobrazena správná polarizační křivka a červeně křivka s nedodrženími podmínkami měření.

9.3.1. Bublina u vycorové diafragmy

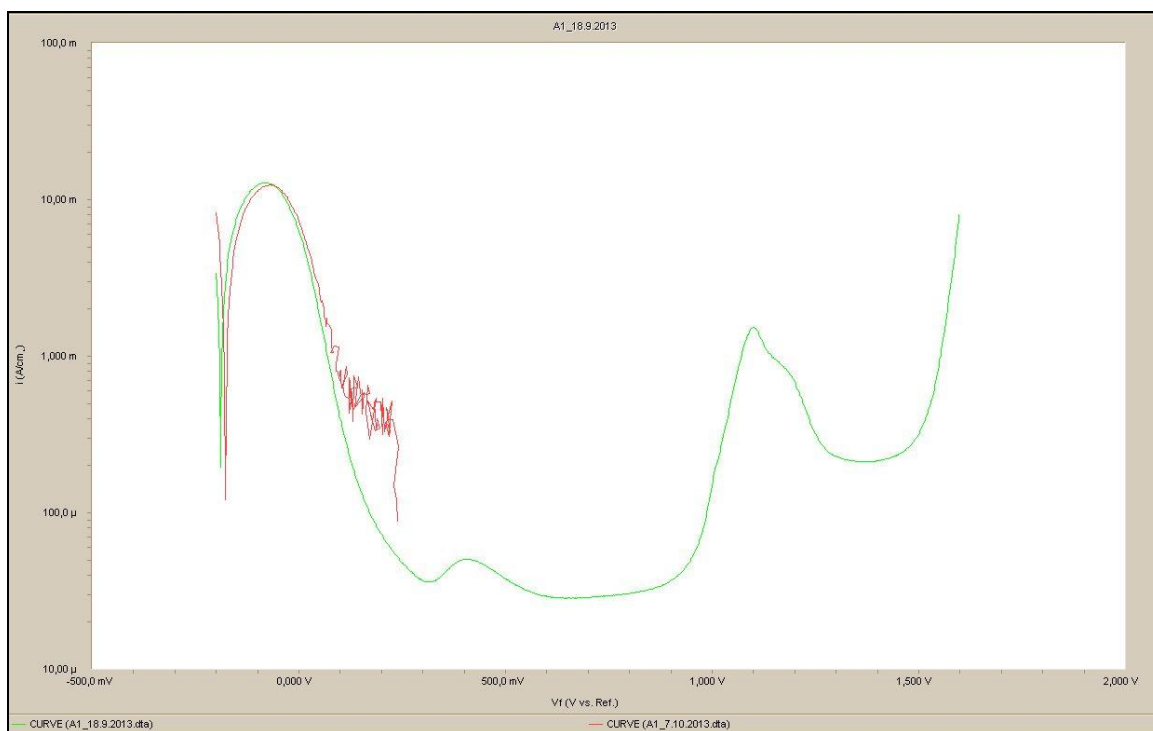
Bublinky v elektrolytu vznikají na začátku elektrochemické zkoušky. V silikonovém potrubí je před počátkem zkoušky vzduch, a když dojde ke spuštění membránového čerpadla a nasátí elektrolytu do potrubí, vzniknou v elektrolytu bublinky vzduchu. Tyto bublinky se tvoří i při vzniku netěsnosti mezi průtočnou celou a měřeným vzorkem. Nadměrný počet bublinek v elektrolytu je nežádoucí, neboť bublinka se může usadit u vycorové diafragmy, která odděluje elektrolyt od referenční kalomelové elektrody, a tím dochází k deformaci polarizační křivky. Posun křivky vlivem přítomnosti bubliny na vycorové diafragmě je zobrazen na obrázku 41.



Obr. 41 Vadná křivka vlivem bublinky usazené u vycorové diafragmy

9.3.2. Usazená sraženina KCl na vycorové diafragmě

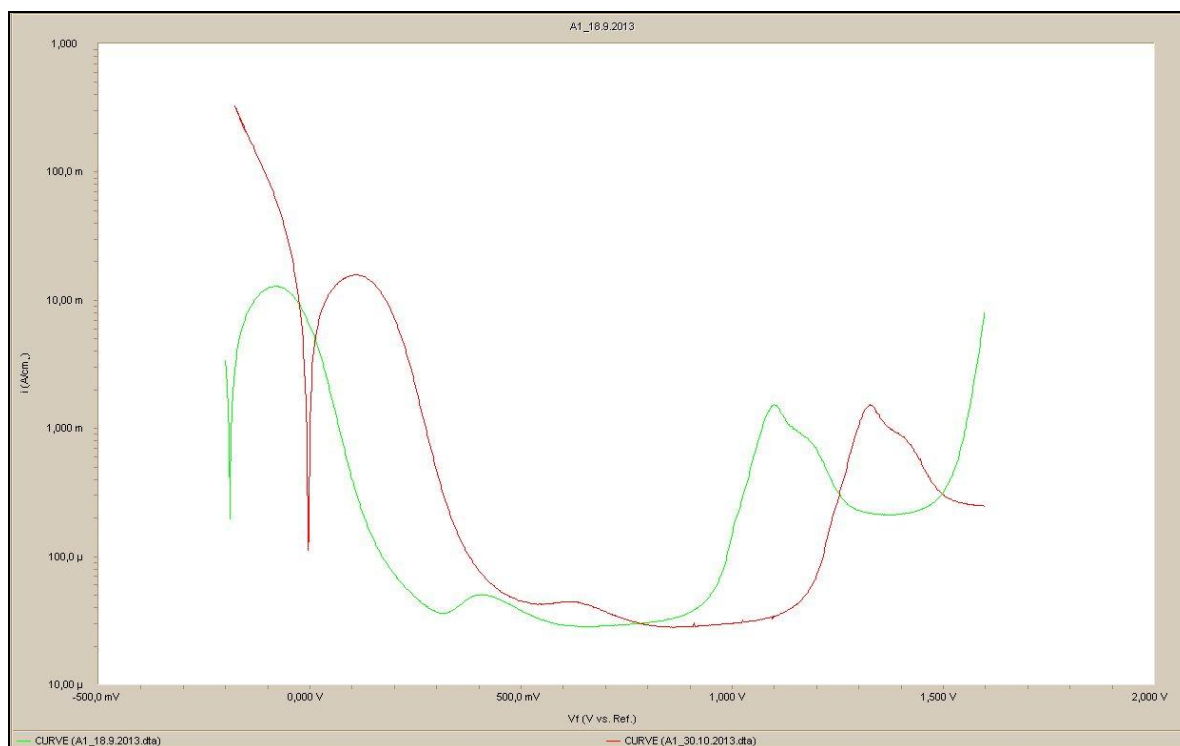
Trubička, do které se vkládá referenční kalomelová elektroda, je naplněna nasyceným roztokem KCl. Pokud se některý z krystalků KCl dostane až k vycorové diafragmě dojde k přerušení potenciodynamického měření z důvodu neprůchodnosti elektrického proudu mezi vzorkem a referenční elektrodou. Tedy dojde k zastavení měření polarizační křivky. Tato vada v měření polarizační křivky je vidět na obrázku 42.



Obr. 42 Přerušení měření vlivem usazené sraženiny KCl na vycorové diafragmě

9.3.3. Vadná referenční elektroda

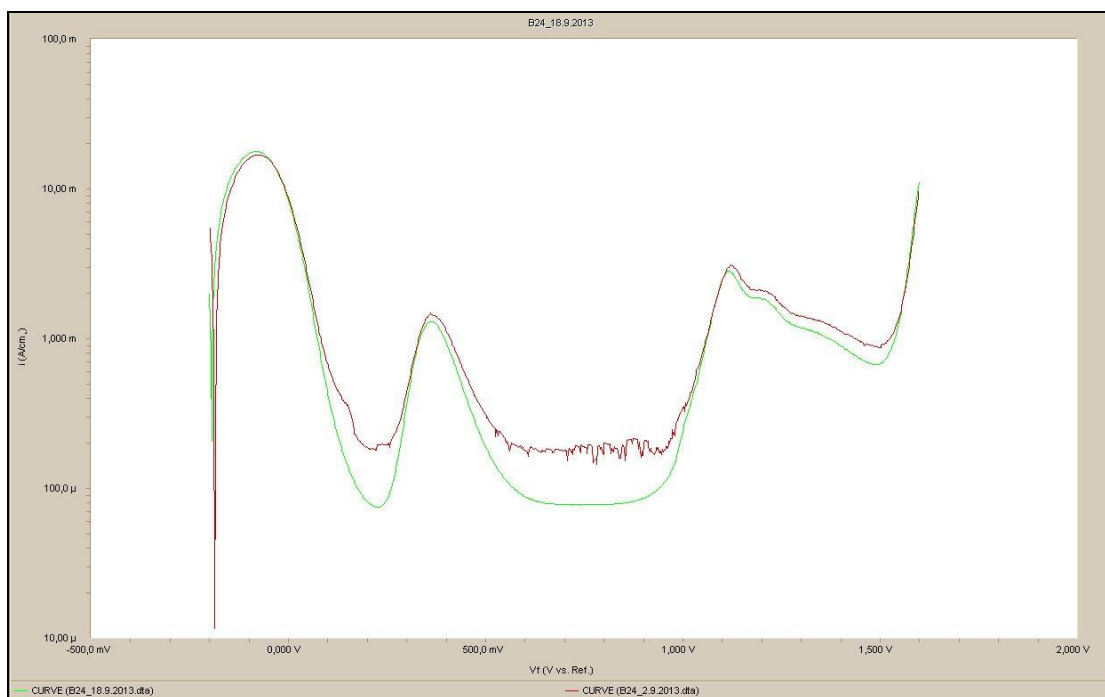
Když dojde k změně v referenční kalomelové elektrodě, je na polarizační křivce zaznamenán posuv po ose elektrochemického potenciálu. Tento vertikální posuv je naznačen na obrázku 43. Ke změnám v referenční elektrodě může dojít při porušení této elektrody např. nalomením skleněného obalu elektrody, neboť k ní může poté vzduch, a proto má jiný elektrochemický potenciál než v původním stavu. Ztrácí tím své referenční vlastnosti, jelikož nyní se elektrochemický potenciál také mění.



Obr. 43 Posun křivky vlivem vadné referenční kalomelové elektrody

9.3.4. Chyba izolace

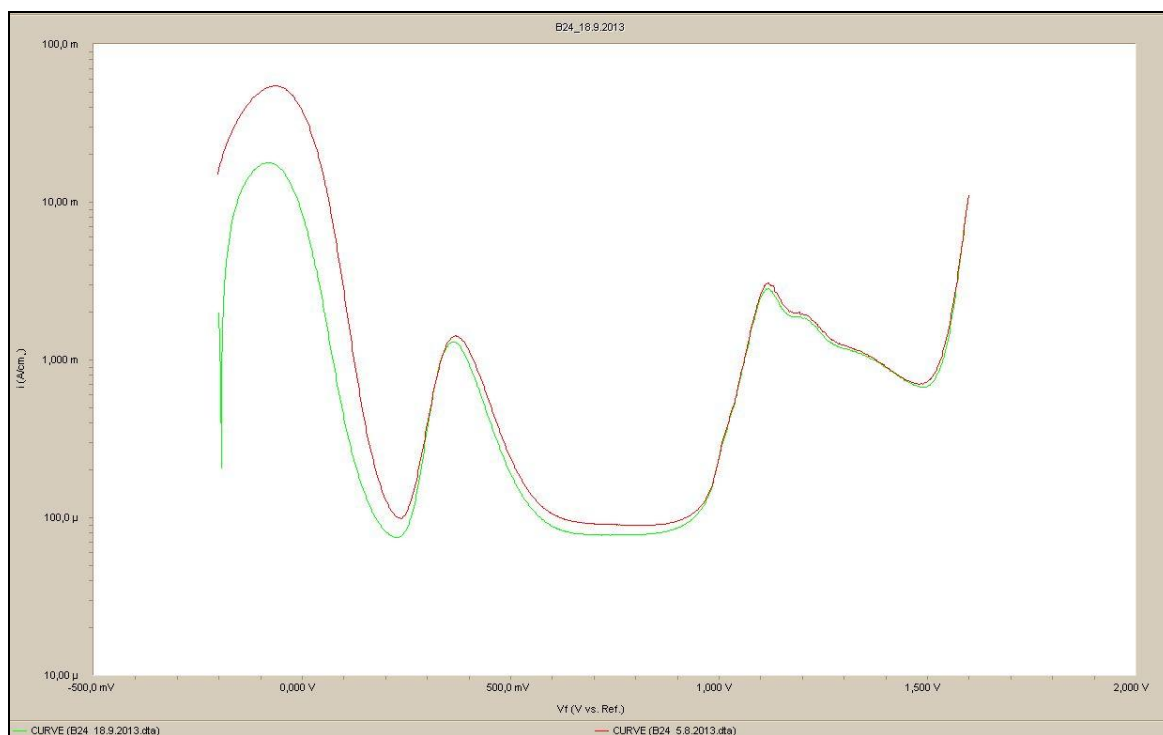
Aby byla vymezena měřená plocha a mohla být následně určena počáteční proudová hustota, nanáší se na povrch vzorku neutrální silikon. Tento silikon je inertní vůči elektrolytům, a tedy nedochází k odleptávání této masky v průběhu zkoušky. Touto maskou musí být vymezena pouze plocha vzorku, pokud se vymezí i část zalévací hmoty, dochází v průběhu měření k degradaci křivky. Tato degradace křivky vlivem chybné izolace inertním silikonem od zalévací hmoty je znázorněna na obrázku 44.



Obr. 44 Deformace křivky vlivem vadné izolace

9.3.5. Špatný elektrolyt

Po každém měření je nutné vyměnit elektrolyt, neboť v průběhu měření potenciodynamické zkoušky dochází k rozpouštění měřeného vzorku a tím k odleptání částic, které byly součástí měřeného materiálu. Tyto částice při následném měření zvyšují proud prošlý vzorkem a polarizační křivka se posouvá k vyšším proudovým hustotám. Tento posun je vidět na obrázku 45.



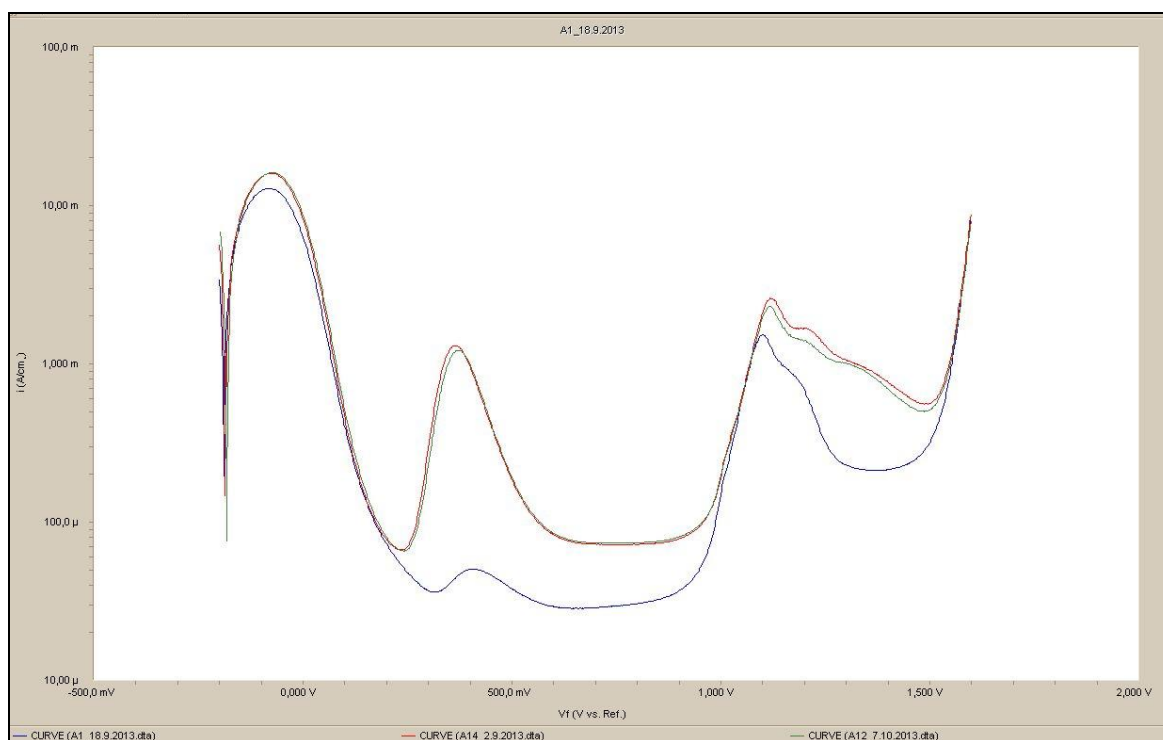
Obr. 45 Posun křivky vlivem špatného elektrolytu

9.4. Polarizační křivky pro vzorky z místa A

Na obrázku 46 je znázorněn soubor polarizačních křivek vzorků z místa A, kdy modře je zobrazena křivka pro vzorek A1, zeleně pro vzorek A12 a červeně pro vzorek A14. Všechny polarizační křivky jsou v příloze Polarizační křivky. Již na první pohled je viditelný nárůst proudové hustoty jak v pasivní, tak v transpasivní oblasti.

V hlavní oblasti pasivity se objevuje více méně symetrický pík rostoucí s dobou do lomu, jak prokázala i dřívější měření [13]. Předpokladem je, že tento pík vzniká při rozpouštění Lavesovy fáze, což se bude dále dokazovat pomocí řádkovací elektronové mikroskopie. Přitom velikost píku odpovídá zřejmě množství rozpouštěných částic, čili množství částic Lavesovy fáze vyprecipitovaných při creepovém namáhání [13].

Lokální maximum v transpasivní oblasti vypadá jako složené z několika píků: 1. oblast je nejspíše od rozpouštění karbidů chromu a další píky od rozpouštění nitridů vanadu či niobu. Tento předpoklad bude ověřován pomocí transmisní elektronové mikroskopie na uhlíkových extrakčních replikách, jelikož jemné částice nitridů nejsou v ŘEM vidět. V dalších kapitolách bude tedy vytvářena korelace tvaru křivky v pasivní a transpasivní oblasti se změnami mikrostruktury vzniklými v průběhu creepové expozice, tedy s precipitujícími částicemi.

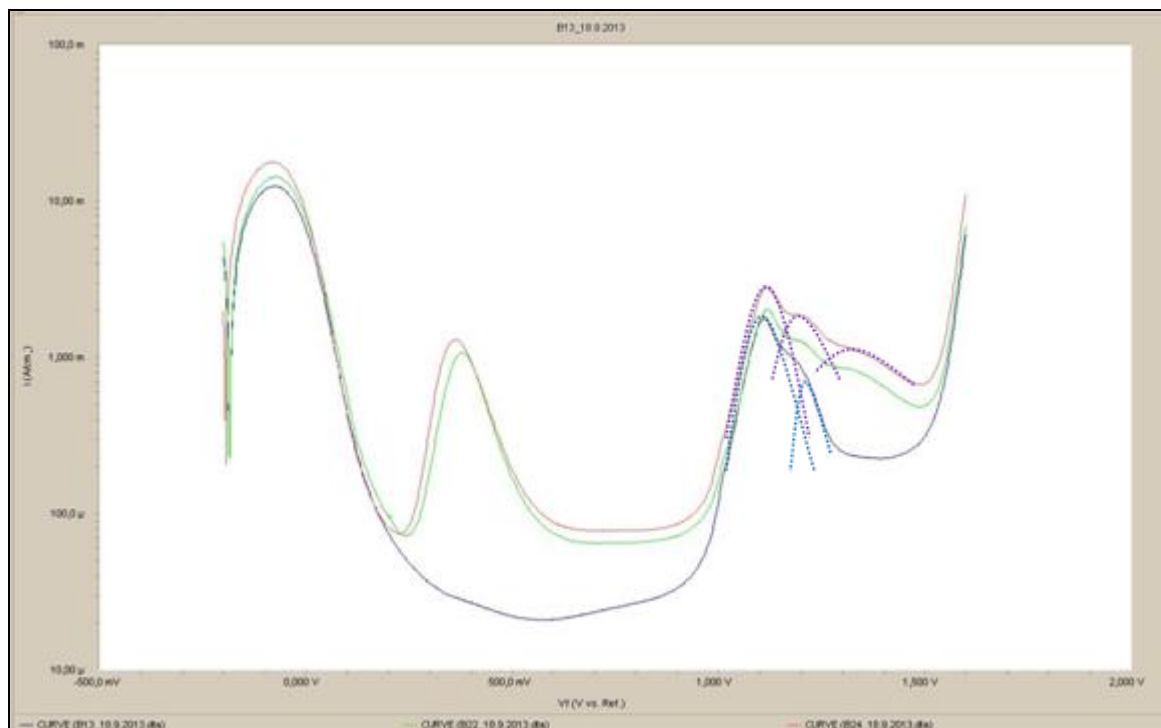


Obr. 46 Soubor polarizačních křivek z místa A

9.5. Polarizační křivky pro vzorky z místa B

Na obrázku 47 jsou zaznamenány naměřené polarizační křivky vzorků z místa B, kdy modrá je pro vzorek B13, zelená pro vzorek B22 a červená pro vzorek B24. Jednotlivé křivky jsou uvedeny i samostatně v příloze Polarizační křivky. Opět stejně jako v místě A je již na první pohled patrný nárůst proudové hustoty v pasivní i transpasivní oblasti. Jelikož polarizační křivka závisí na chemickém složení a strukturním uspořádání a

mikrostruktura i chemické složení je na obou místech stejné, platí tedy i pro vzorky z místa B stejné předpoklady jako pro vzorky odebrané z místa A. V pásmu pasivity se nejspíše rozpouští Lavesova fáze a v pásmu transpasivity karbidy chromu a nitridy niobu či vanadu. Ověření těchto předpokladů by probíhalo stejně a to pomocí řádkovací a transmisní elektronové mikroskopie. Jelikož tyto metody jsou experimentálně velmi náročné a vzorky jsou ze stejného odlitku se stejným chemickým složením i strukturou, bude rozpouštění různých fází ověřováno pouze na vzorcích z místa A.



Obr. 47 Soubor polarizačních křivek z místa B

V obrázku 47 jsou znázorněny přerušovanými čarami hypotetické křivky pocházející od rozpouštění různých fází v oblasti transpasivity.

9.6. Číselné vyhodnocení charakteristických bodů polarizačních křivek

Tabulka 8 Číselné výsledky polarizačních křivek

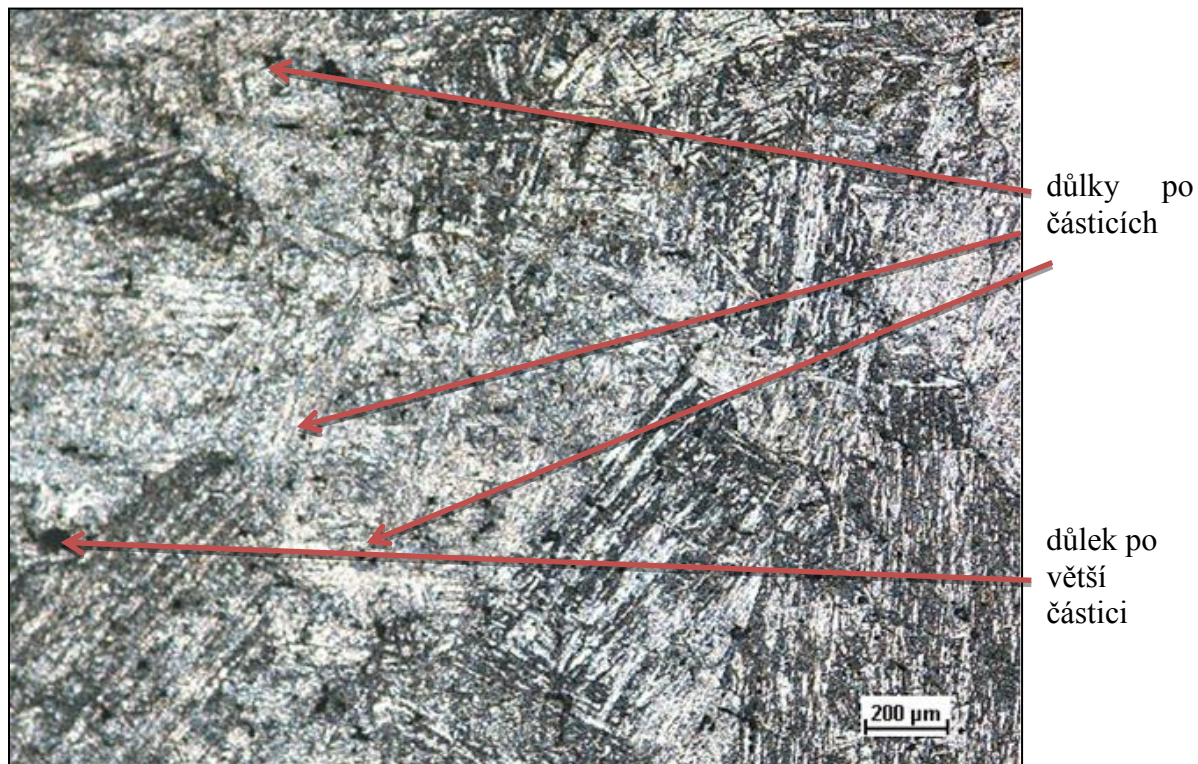
	A1	A12	A14	B13	B22	B24
Pásmo aktivity	-200 do 300mV/V _{Ref}	-200 do 250mV/V _{Ref}	-200 do 250mV/V _{Ref}	-200 do 250mV/V _{Ref}	-200 do 250mV/V _{Ref}	-200-250mV/V _{Ref}
Pásmo pasivity	300mV/V _{Ref} do 1V/V _{Ref}	250mV/V _{Ref} do 1V/V _{Ref}	250mV/V _{Ref} do 1V/V _{Ref}	250mV/V _{Ref} do 1V/V _{Ref}	250mV/V _{Ref} do 1V/V _{Ref}	250mV/V _{Ref} do 1V/V _{Ref}
Max. proudová hustota v pásmu pasivity	29μA	435μA	505μA	8μA	435μA	520μA

Potenciál maxima proudové hustoty v pásmu pasivity	$370\text{mV}/V_{\text{Ref}}$	$370\text{mV}/V_{\text{Ref}}$	$370\text{mV}/V_{\text{Ref}}$	$370\text{mV}/V_{\text{Ref}}$	$370\text{mV}/V_{\text{Ref}}$	$370\text{mV}/V_{\text{Ref}}$
Max. proudová hustota v pásmu aktivity	5mA	6mA	6mA	4,5mA	5,5mA	6,5mA

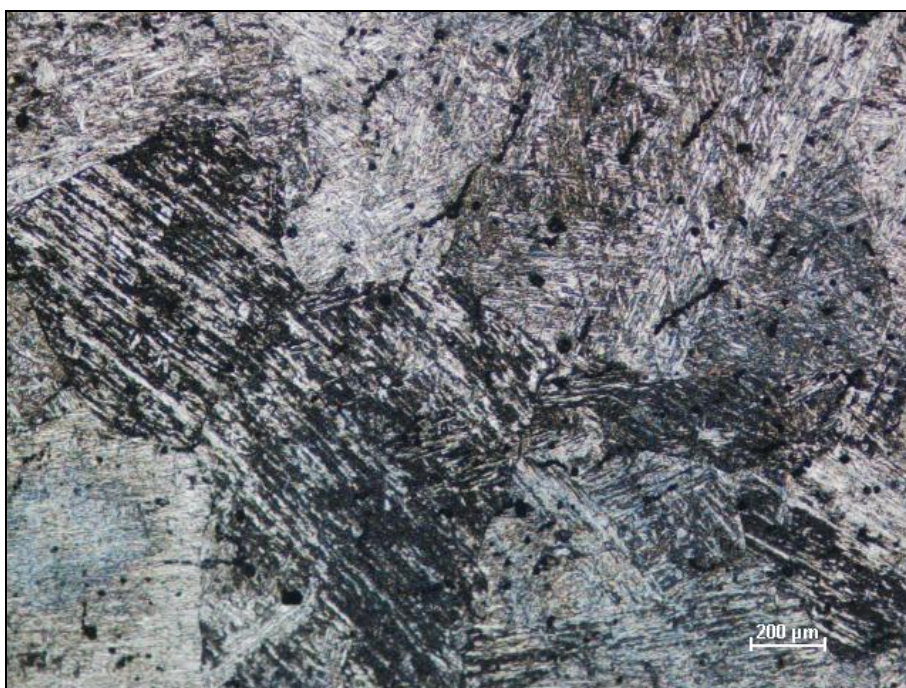
V tabulce číslo 8 jsou vyčísleny charakteristické body z naměřených polarizačních křivek všech 6 měřených vzorků označených A1, A12, A14, B13, B22, B24. Všechny polarizační křivky jsou vloženy do přílohy Polarizační křivky této diplomové práce. Jsou zde vyčísleny intervaly pásma aktivity a pásma pasivity a také maximální proudové hustoty v těchto pásmech.

10. Světelná mikroskopie po naměření polarizačních křivek

Po naměření polarizačních křivek byla na jednotlivých vzorcích provedena světelná mikroskopie (obr. 48 - 53). Jak je na první pohled jasné, v průběhu měření polarizační křivky dochází k rozpouštění matrice i částic. Na snímcích je patrná velmi přeleptaná matrice a důlky po odleptaných relativně velkých částicích, karbidech Cr_{23}C_6 , Lavesovo fázi či primárních nitridech. Podle velikosti, pravidelnosti a uspořádání těchto důlku po hranicích martenzitických latek či hranicích průvodních austenitických zrn se jedná u vzorku A1 nejspíše o důlky po částicích Cr_{23}C_6 , přičemž u větších důlku se může jednat o primární nitridy boru. Po creepových zkouškách je patrný větší počet odleptaných částic, který roste s dobou do lomu. Důlky po částicích tvoří segmenty řetízků po hranicích zrn. Tedy na fotografiích vzorků po elektrochemickém měření je patrný nárůst počtu odleptaných částic a větší uspořádání částic po hranicích martenzitických latek.



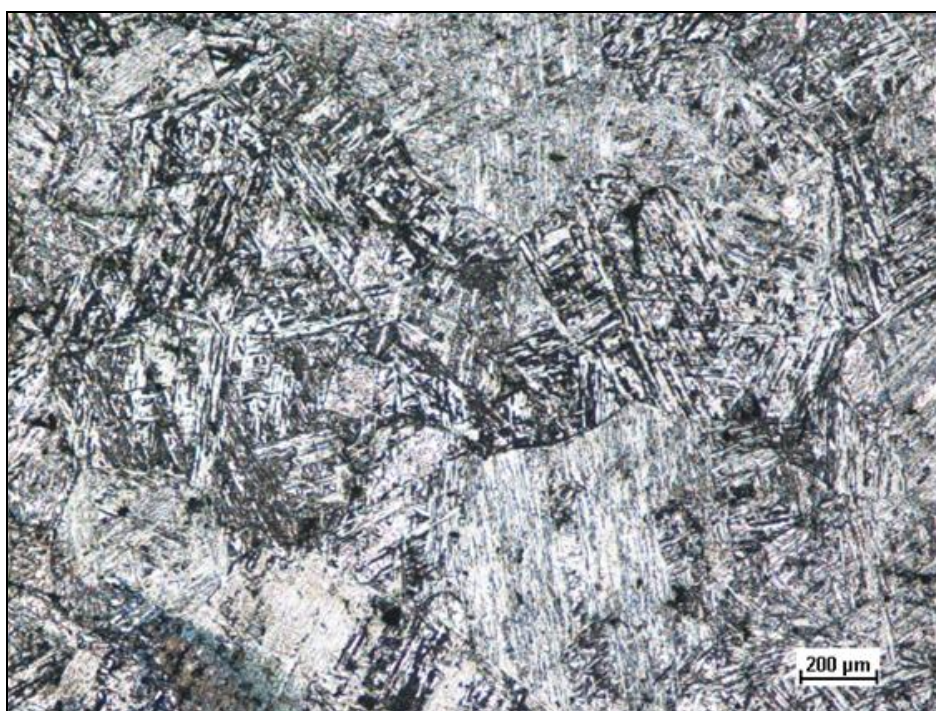
Obr. 48 Fotografie ze světelné mikroskopie u vzorku A1, zvětšeno 50x



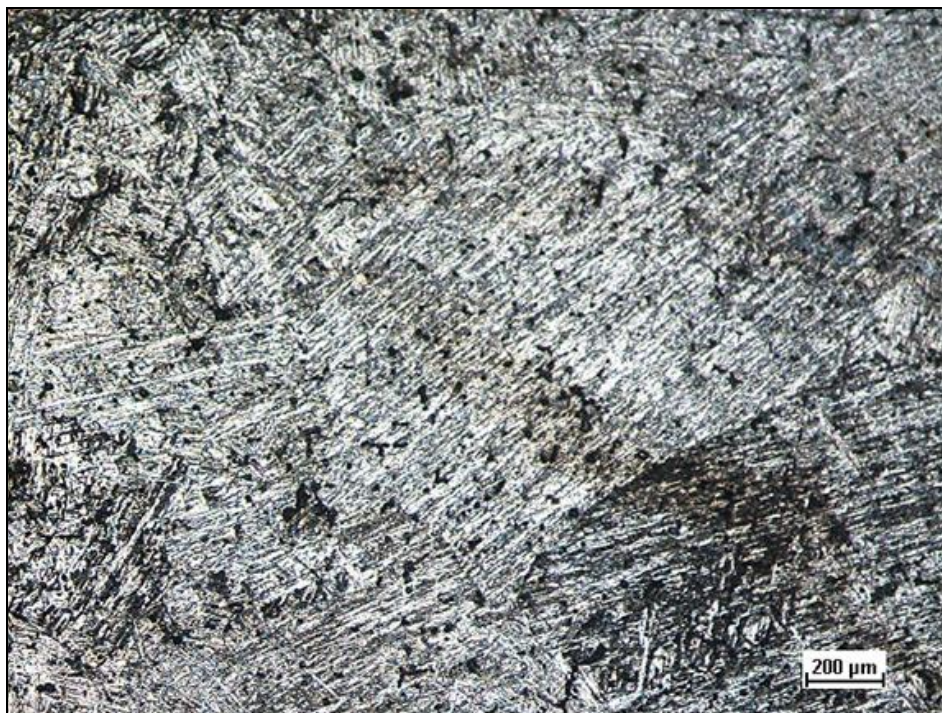
Obr. 49 Fotografie ze světelné mikroskopie u vzorku A12, zvětšeno 50x



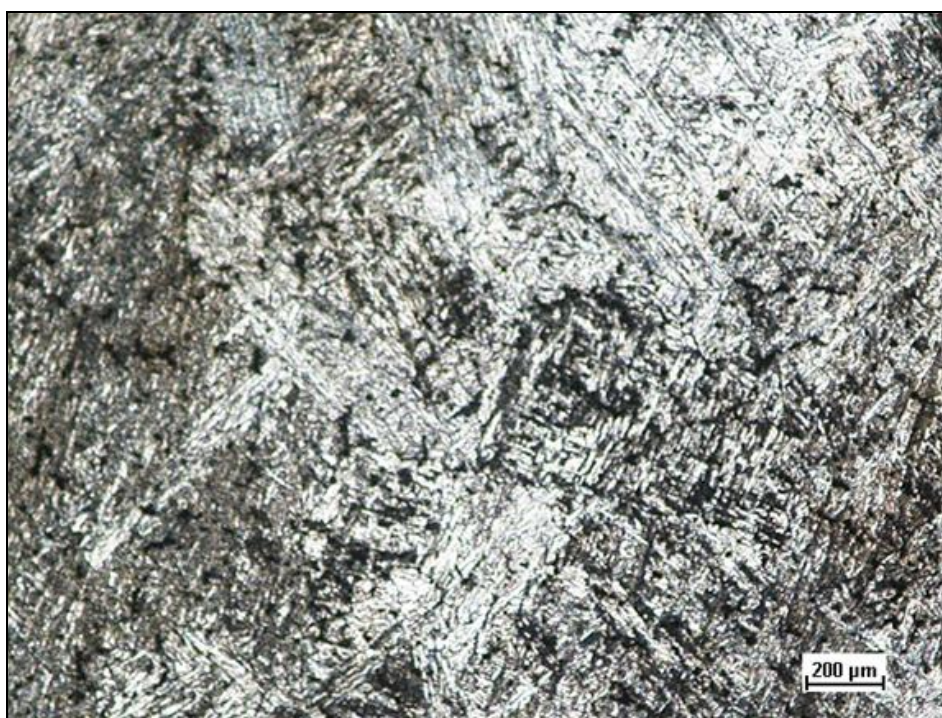
Obr. 50 Fotografie ze světelné mikroskopie u vzorku A14, zvětšeno 50x



Obr. 51 Fotografie ze světelné mikroskopie u vzorku B13, zvětšeno 50x



Obr. 52 Fotografie ze světelné mikroskopie u vzorku B22, zvětšeno 50x

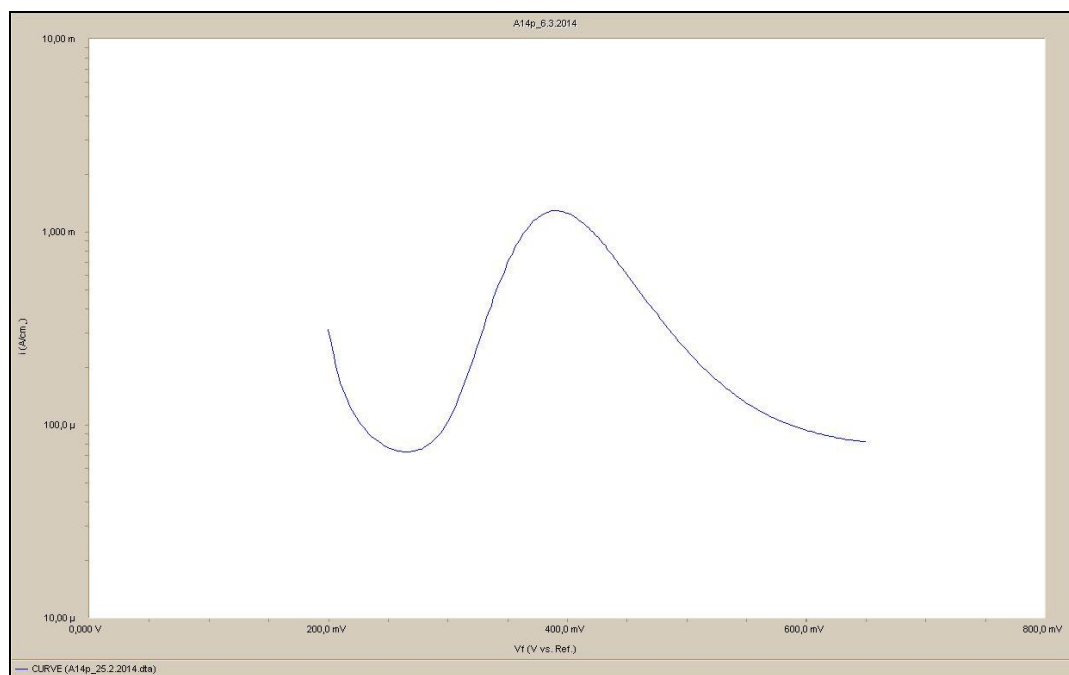


Obr. 53 Fotografie ze světelné mikroskopie u vzorku B24, zvětšeno 50x

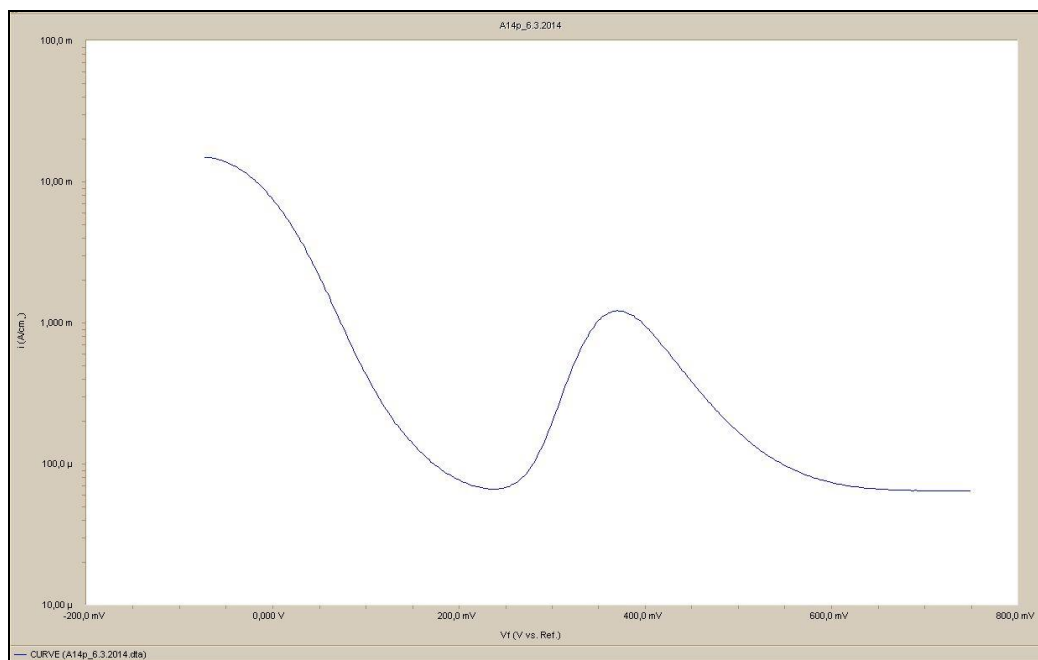
11. Elektrochemické měření v oblasti pasivity a transpasivity

11.1. Oblast pasivity

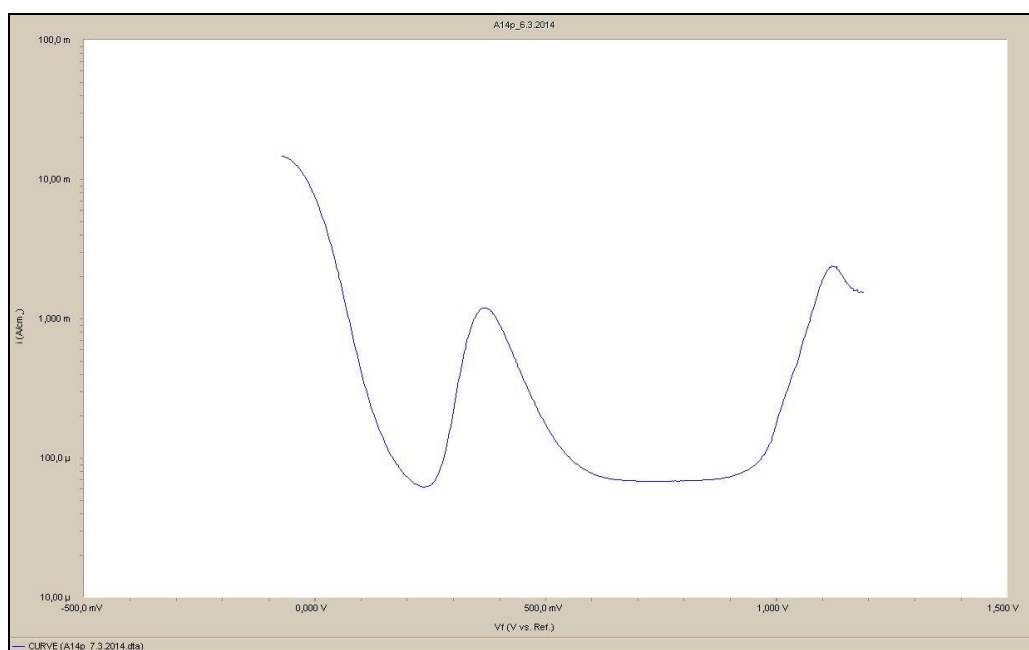
V oblasti pasivity byl zkoumán nárůst proudové hustoty s dobou do lomu. Předpokládalo se, že nárůst souvisí s Lavesovou fází, jejíž objemový podíl také roste s časem creepové expozice. V průběhu měření polarizační křivky by tedy docházelo k rozpouštění částic Lavesovy fáze. Byly naměřeny 3 polarizační křivky v různých intervalech uvedené na obrázcích 54 - 56. Vždy po provedení elektrochemické potenciodynamické zkoušky byla provedena řádkovací elektronová mikroskopie, aby bylo možno dokázat, které částice se v této oblasti elektrochemického potenciálu rozpouští. Byl tímto ověřován předpoklad rozpouštění Lavesovy fáze v oblasti pasivity. Řádkovací elektronová mikroskopie bude popsána v kapitole 11. Polarizační křivky byly naměřeny při stejných podmínkách jako u celkových křivek. Tyto křivky byly zkoumány u vzorku A14, který měl nejdelší dobu do lomu (cca. 82 000 hodin), v němž bylo nejvíce vyprecipitovaných částic. Interval elektrochemických potenciálů byl postupně zvětšován, aby byla prověřena celá pasivní oblast. Nejprve byl proměřen pouze vlastní pík v hlavní oblasti pasivity a poté byl interval zvětšován až do oblasti transpasivity.



Obr. 54 Polarizační křivka v pásnu pasivity v intervalu 200 až 650 mV



Obr. 55 Polarizační křivka v pásnu pasivity v intervalu -70 až +750 mV

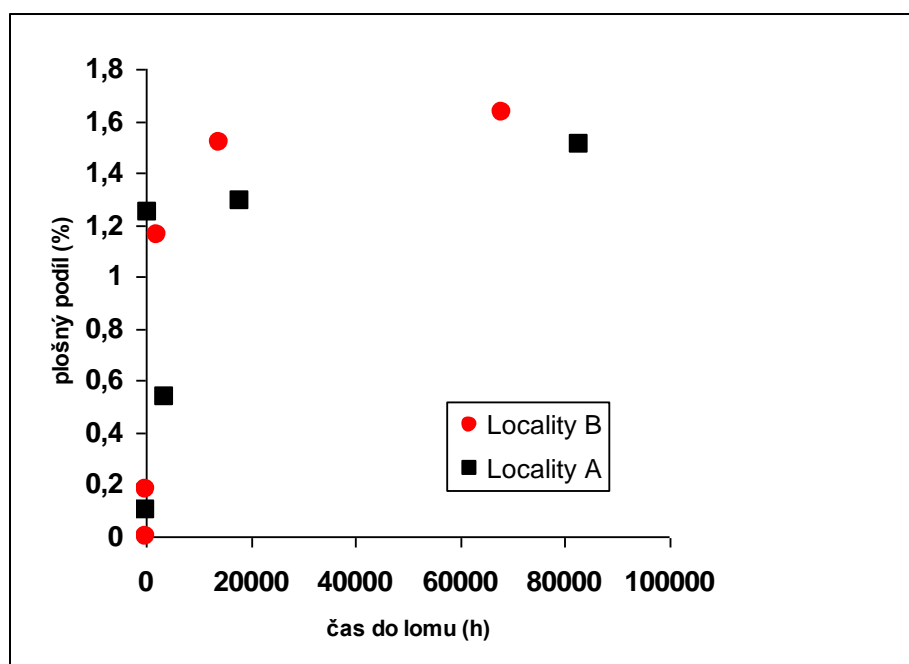


Obr. 56 Polarizační křivka v pásnu pasivity v intervalu -70 až +1190 mV

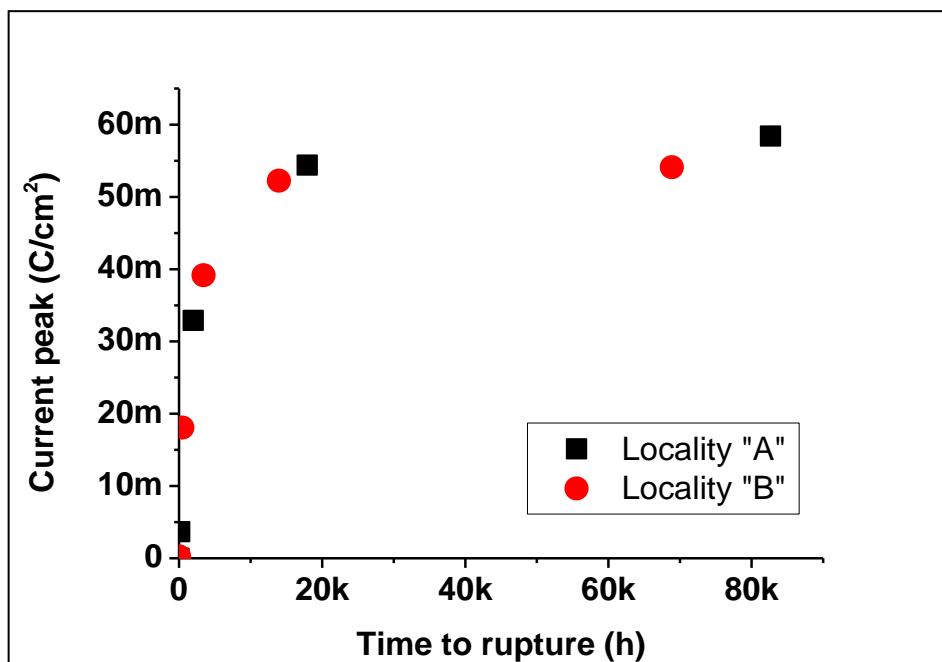
11.2. Kvantitativní hodnocení polarizační křivky v oblasti pasivity

Kvantitativně lze vyjádřit plochu pod píkem v pasivní oblasti. Plocha pod tímto píkem vyjadřuje prošlý náboj. Z následujících obrázků vyplývá nárůst prošlého náboje u vzorků se zvyšujícím časem do lomu. Od celkové plochy píků polarizačních křivek naměřených v diplomové práci je odečteno pozadí tvořené pasivační proudovou hustotou. Výsledky jsou graficky znázorněny na obrázcích 59 a 60. Obě křivky reprezentující místa A a B vykazují stejný trend a jsou v souladu s dříve získanými výsledky [13, 25]. Nárůst

proudové hustoty koreluje s množstvím vyprecipitovaných částic Lavesovy fáze při dlouhodobém creepovém namáhání, které se rozpustily při měření polarizační křivky, jak je zřejmé z grafů na obrázku 57 a 58. Kvantitativní hodnocení částic a měření píku v hlavním pásmu pasivity polarizačních křivek bylo provedeno v rámci řešení výzkumného projektu ve VZÚ Plzeň a zde jsou uvedeny výsledky z důvodů porovnání s novým měřením provedeným v diplomové práci. Plošný podíl částic Lavesovy fáze byl počítán pomocí obrazové analýzy ze snímků řádkovací elektronové mikroskopie v odražených elektronech [13, 25]. Plocha píku byla na rozdíl od zde uvedených nových výsledků počítána včetně pozadí pod polarizační křivkou.

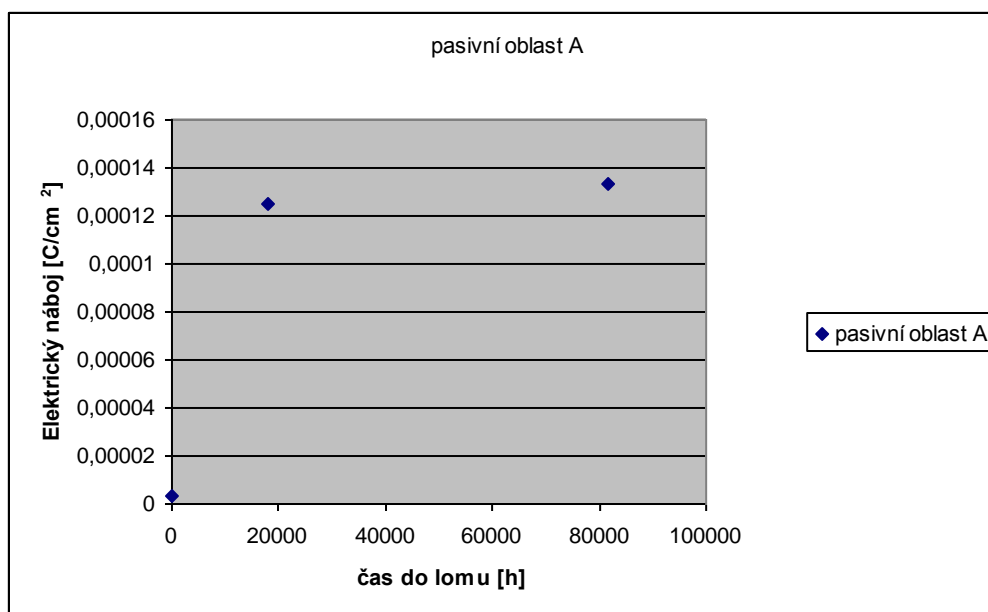


Obr. 57 Graf plošného podílu Lavesovy fáze v závislosti na čase do lomu [25].

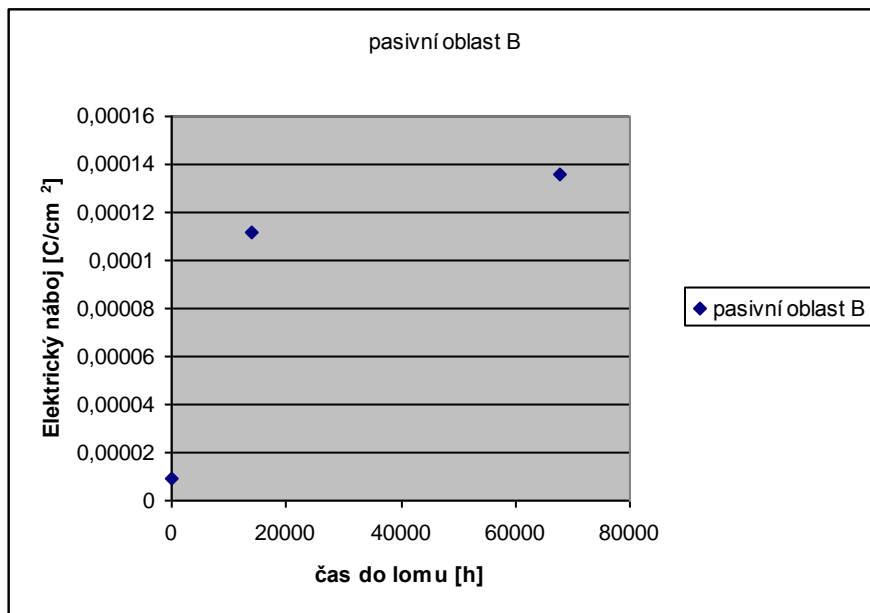


Obr. 58 Plocha píku v hlavním pásmu pasivity v závislosti na čase do lomu [25]

V rámci této diplomové práce byly nově určovány plochy pod píkem v pasivní oblasti u polarizačních křivek naměřených v rámci této diplomové práce.



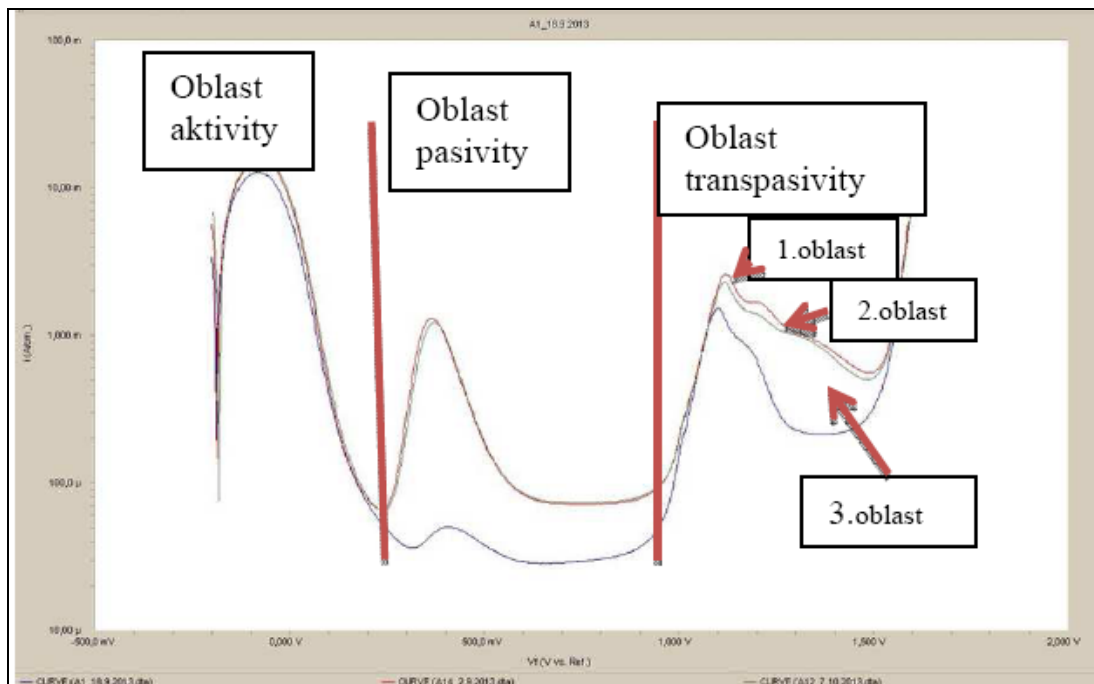
Obr. 59 Kvantitativní analýza u vzorků z místa A



Obr. 60 Kvantitativní analýza pro vzorky z místa B

11.3. Oblast transpasivity

V transpasivní oblasti byly provedeny 3 měření zasahující do 3 oblastí. Tyto oblasti jsou znázorněny na obrázku 61.



Obr. 61 Polarizační křivka s vyznačenými jednotlivými oblastmi v pásmu transpasivity

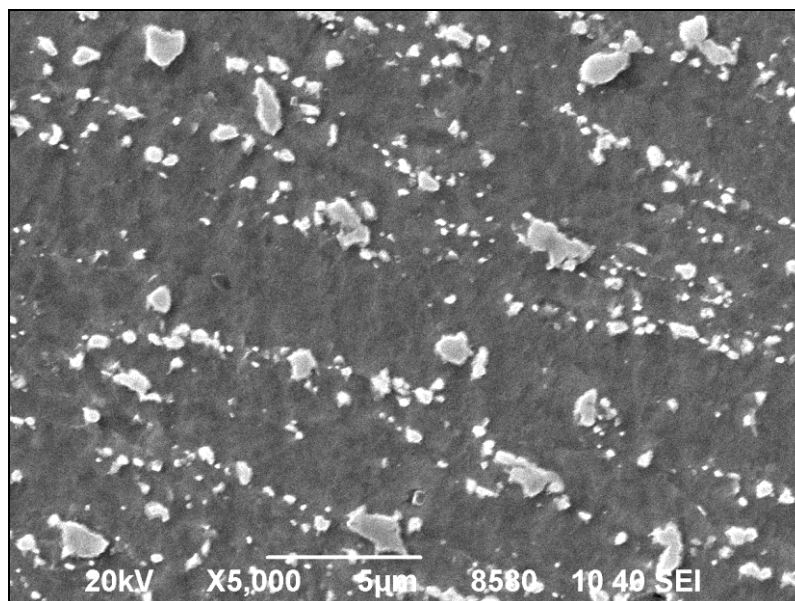
Nejprve byla prověřována první oblast, kde se předpokládalo rozpouštění částic karbidů chromu, jejichž počet narůstá se zvyšujícím časem do lomu při creepové zkoušce. Byla zvolena transmisní elektronová mikroskopie extrakčních uhlíkových replik, neboť se jedná o relativně malé částice. Při měření polarizační křivky byla zahrnuta i oblast pasivity, aby došlo k rozpouštění i velkých částic Lavesovy fáze. V extrakčních uhlíkových replikách byly nalezeny primární i sekundární částice nitridů niobu a vanadu, jen výjimečně výrazně naleptané částice karbidů chromu. Proto bylo provedeno další měření, které zasahovalo do 2. oblasti v pásmu transpasivity. U nitridů niobu a vanadu je tato metoda transmisní elektronové mikroskopie již nutná, jelikož zde se jedná o velmi malé částice. Transmisní elektronová mikroskopie bude popisována v kapitole 12.

12. Řádkovací elektronová mikroskopie

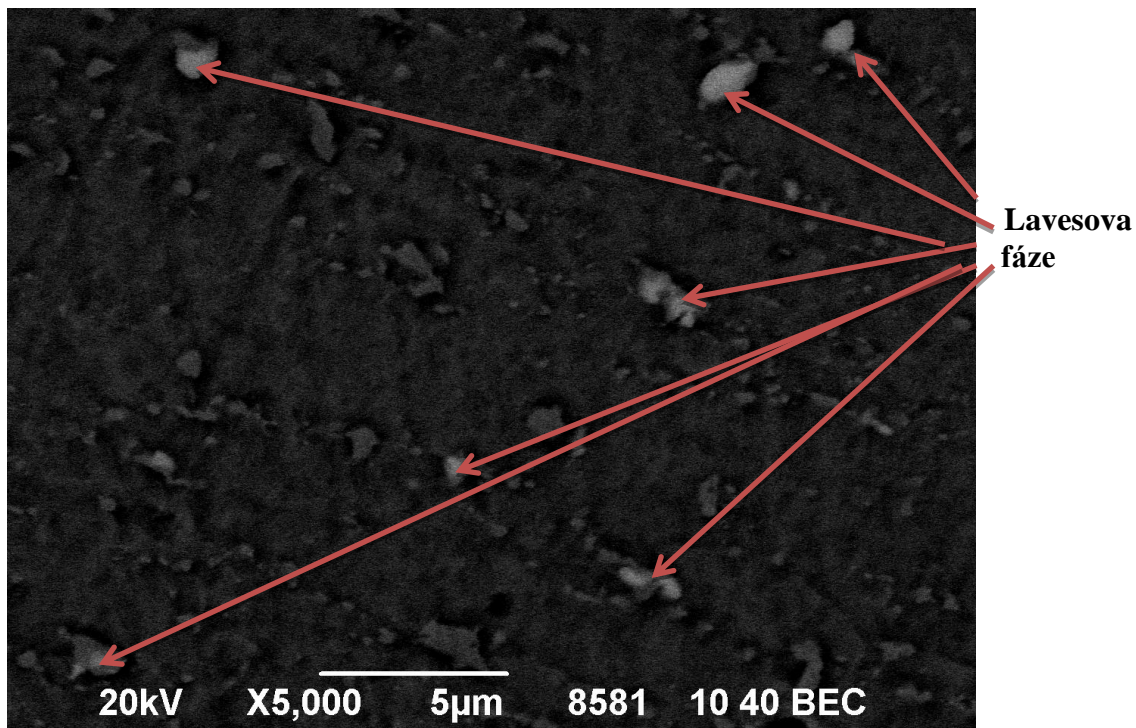
Pomocí řádkovací elektronové mikroskopie se ověřoval předpoklad, že v pásmu pasivity dochází v průběhu měření k rozpouštění Lavesovy fáze. Porovnávaly se snímky z vzorku A14 (nejdelší čas creepové expozice) a to klasicky leptaného pomocí činidla Villela Bain a poté po elektrochemické potenciodynamické zkoušce v různých intervalech elektrochemického potenciálu.

12.1. Vzorek A14 leptaný klasicky

Vzorek byl podroben klasické metalografické přípravě, chemicky leptán 10s v leptacím činidle Villela Bain a poté byl focen ve dvou režimech, v sekundárních a odražených elektronech. V sekundárních elektronech se zobrazuje mnoho částic. K identifikaci částic byl používán režim odražených elektronů a EDX mikroanalýza. V režimu COMPO odražených elektronů tzv. svítí Lavesova fáze díky relativně vysokému průměrnému atomovému číslu v porovnání s matricí. Naopak částice karbidů chromu mají podobný kontrast jako matrice, a proto v režimu odražených elektronů nejsou tolik vidět. Tento fakt dokazují obrázky 62 a 63.

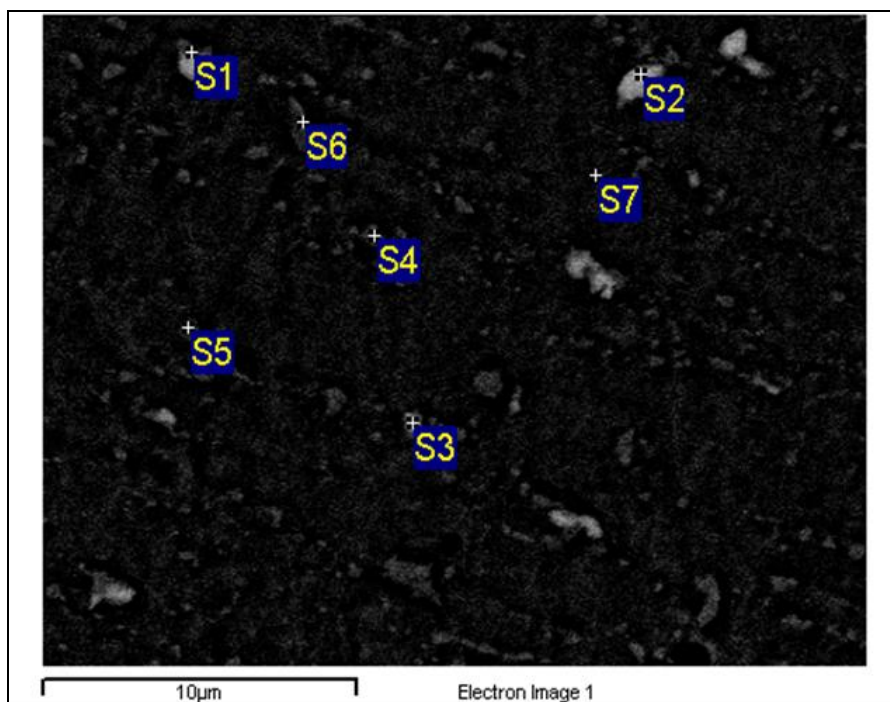


Obr. 62 Vzorek A14 leptaný klasicky, sekundární elektrony, zvětšení 5000x



Obr. 63 Vzorek A14 leptaný klasicky, odražené elektrony, zvětšení 5000x

Ověření částic bylo prováděno pomocí EDX mikroanalýzy. Na obrázku 64 jsou označena místa, ze kterých byla prováděna mikroanalýza, a v tabulce 9 jsou shrnuty výsledky analýzy chemického složení. Z kvantitativního hodnocení byl vyloučen uhlík, který je při EDX mikroanalýze nadhodnocen a výrazně zkresluje výsledky.



Obr. 64 Místa pro EDX mikroanalýzu

Tabulka 9 Chemické složení míst označených na obrázku 64

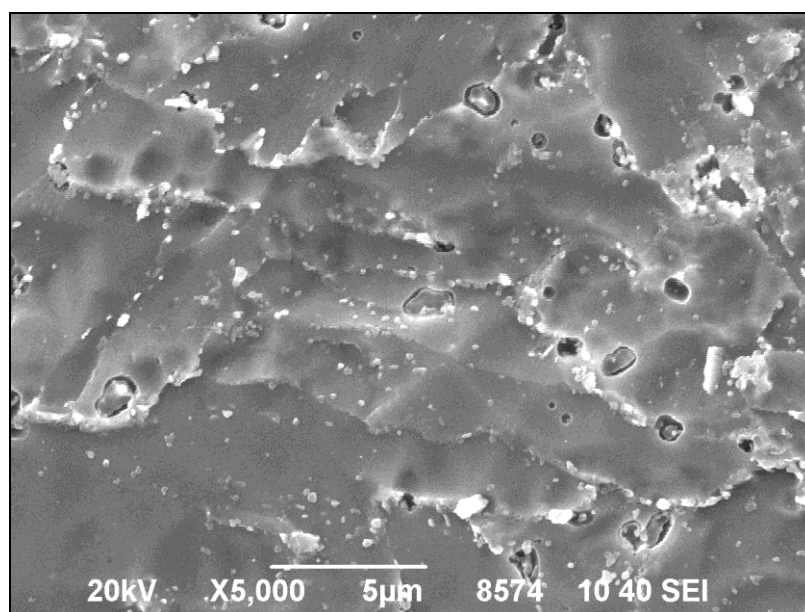
Spectrum	Al	Si	V	Cr	Mn	Fe	Mo	Total
S1				19.42		70.94	9.64	100.00
S2		2.72		7.93		53.54	35.81	100.00
S3	1.48	2.75		8.60		57.98	29.18	100.00
S4	1.28		1.40	14.82		82.50		100.00
S5				16.57		83.43		100.00
S6			1.90	11.11		86.99		100.00
S7				10.10	1.58	88.32		100.00

Všechny výsledky jsou v hmotnostních procentech

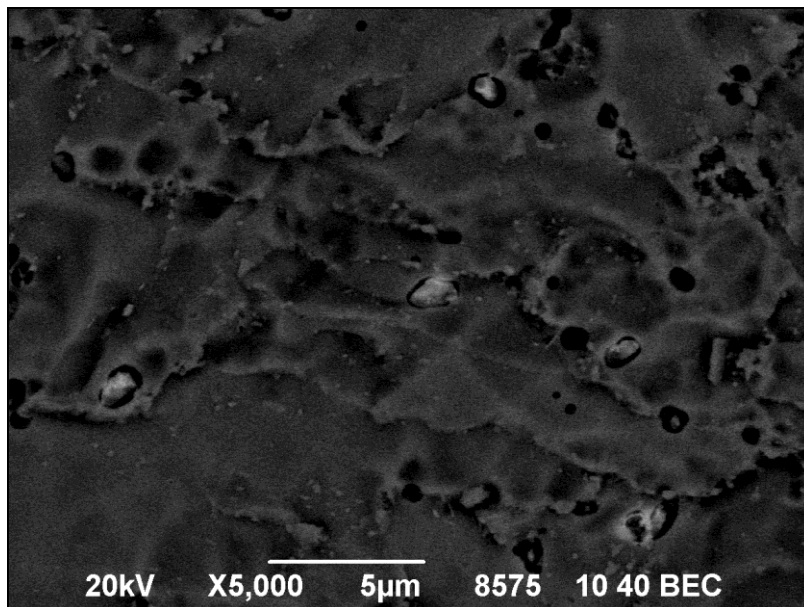
V částicích Lavesovy fáze je rozpuštěno i menší množství chromu. EDX mikroanalýzou bylo potvrzeno, že částice s vysokou intenzitou obrazu (obr. 61) jsou částice Lavesovy fáze a ostatní částice přísluší karbidům chromu.

11.2. Vzorek A14 po elektrochemické potenciodynamické zkoušce v intervalu 200 až 650 mV

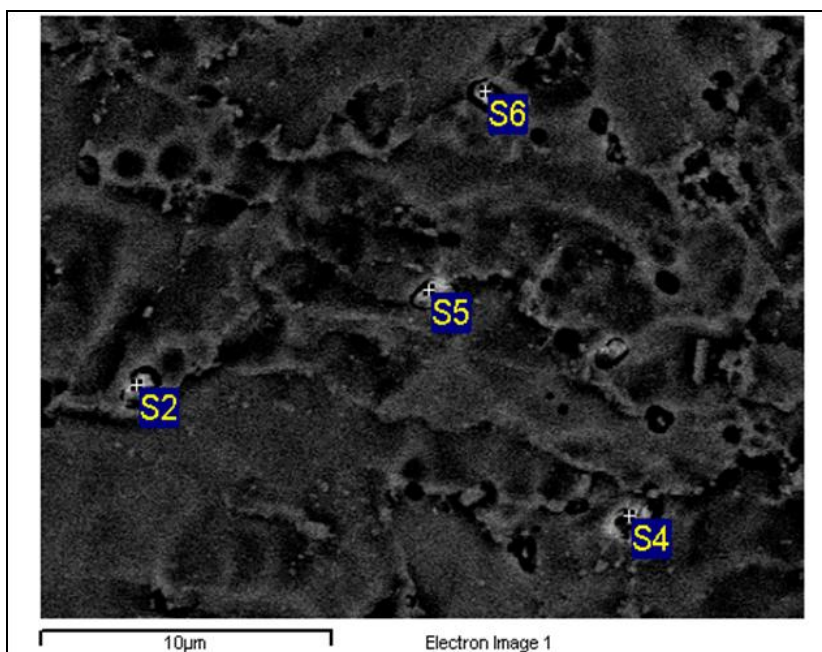
Na vzorku byla naměřena polarizační křivka v intervalu 200 až 650 mV, ve kterém se nachází pík v pasivní oblasti. Následně byly vyfoceny snímky opět v signálu sekundárních elektronů a v COMPO režimu odražených elektronů citlivém na chemické složení. Zobrazení v sekundárních elektronech ukazuje velké množství částic, přičemž v odražených elektronech jsou viditelné již jen některé. Fotografie z obou režimů jsou na obrázcích 65 a 66. Výsledky kvantitativní EDX mikroanalýzy z částic na obrázku 67 jsou uvedeny v tabulce 10.



Obr. 65 Vzorek A14 rozpuštěný v intervalu 200 až 650 mV, sekundární elektrony, zvětšení 5000x



Obr. 66 Vzorek A14 rozpouštěný v intervalu 200 až 650 mV, odražené elektrony, zvětšení 5000x



Obr. 67 Místa pro EDX mikroanalýzu

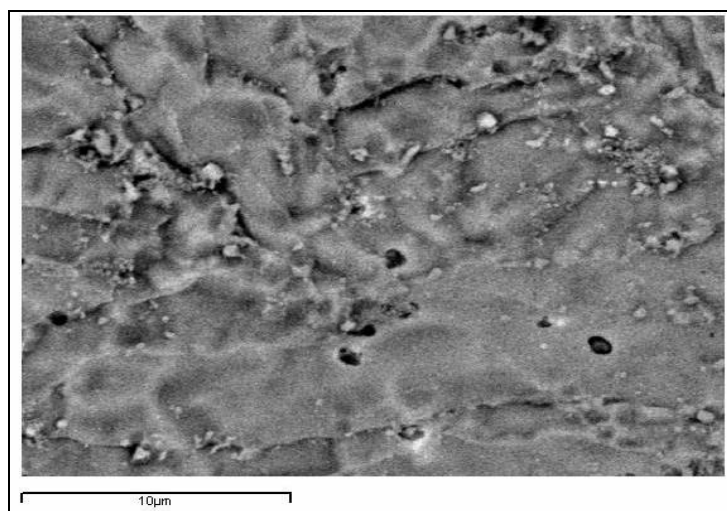
Tabulka 10 Výsledky EDX mikroanalýzy pro obrázek 67

Spektrum	Si	Cr	Fe	Mo	Total
S2	2.29	9.10	56.74	31.87	100.00
S5	2.76	8.70	57.35	31.19	100.00
S6	0.89	12.04	82.23	4.84	100.00
S4	1.24	11.45	67.75	19.55	100.00

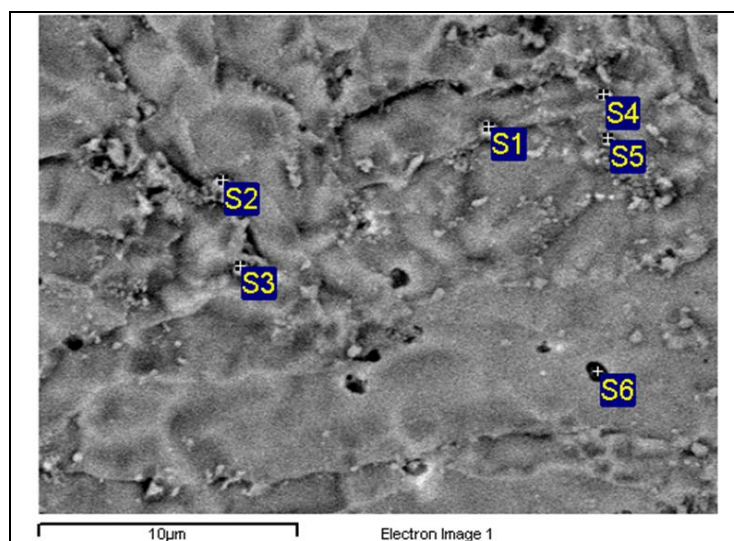
Z EDX mikroanalýzy vyplývá, že 3 svítící částice, které jsou již částečně naleptány po obvodu, jsou stále ještě částice Lavesovy fáze. Jedná se pouze o malý počet těchto částic, které byly pravděpodobně uloženy hlouběji pod povrchem vzorku. Z toho lze usuzovat, že v pasivní oblasti dochází přednostně k rozpouštění Lavesovy fáze. Toto bude ještě potvrzeno v další kapitole.

12.2. Vzorek A14 po elektrochemické potenciodynamické zkoušce v intervalu -70 až +750 mV

Snímky tohoto vzorku po měření polarizační křivky v intervalu -70 až +750 mV byly pořízeny opět v sekundárních i odražených elektronech. Uvedeny jsou pouze snímky v odražených elektronech. Zde již nebyly nalezeny částice Lavesovy fáze, což dokazují obrázek 68 a EDX mikroanalýza v tabulce 11 provedená z částic označených na obrázku 69.



Obr. 68 Vzorek A14 rozpouštěný v intervalu -70 až +750 mV, odražené elektrony, zvětšení 5000x



Obr. 69 Označení částic z obrázku 68 pro EDX mikroanalýza

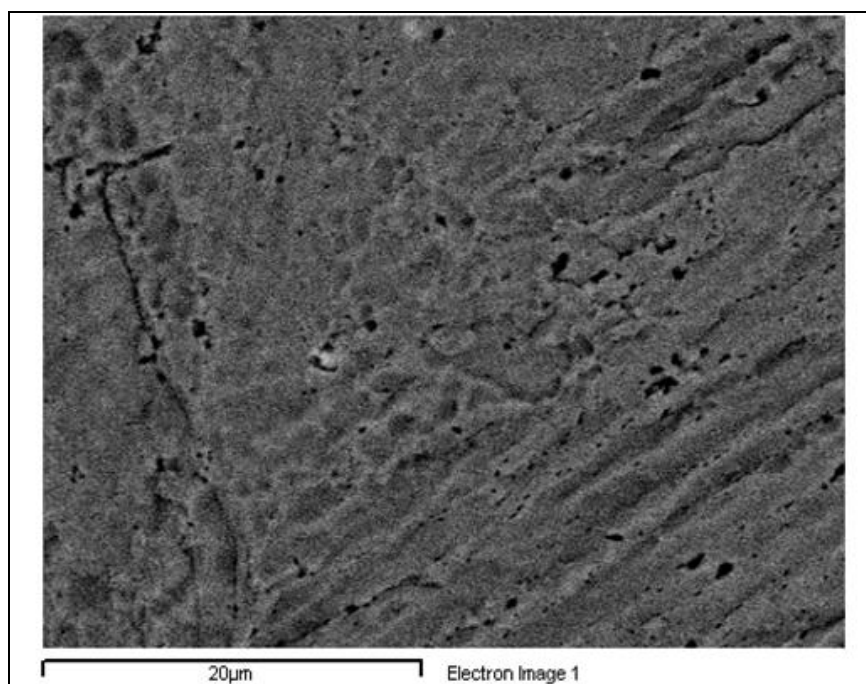
Tabulka 11 EDX mikroanalýza pro obrázek 69

Spektrum	O	Al	Si	Cl	K	V	Cr	Mn	Fe	Mo	Total
S1							11.43		88.57		100.00
S2							10.83		88.33	0.84	100.00
S3	0.98	1.30					13.37		81.24	3.11	100.00
S4	1.96	0.98	0.62	2.43	2.01	0.50	13.70		75.94	1.88	100.00
S5							9.43	1.88	88.69		100.00
S6							9.64		90.36		100.00

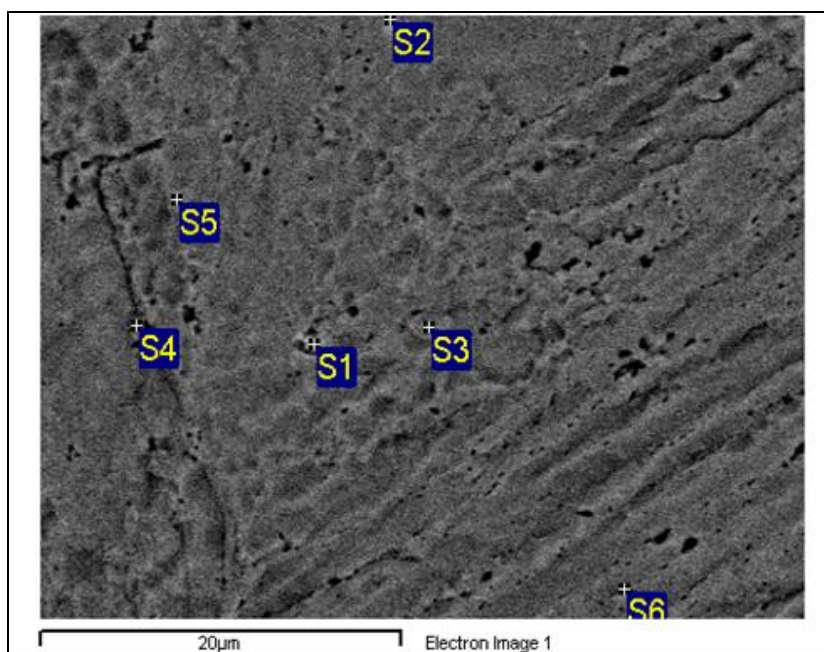
Všechny výsledky jsou v hmotnostních procentech

12.3. Vzorek A14 po elektrochemické potenciodynamické zkoušce v intervalu -70 až +1190 mV

Toto měření bylo provedeno až do oblasti transpasivity, aby byla ověřena platnost rozpouštění Lavesovy fáze v pasivní oblasti, a tedy růst tohoto píku u vzorků s různou dobou creepového namáhání. Bylo provedeno měření v intervalu -70 až +1190 mV a následně pořízená fotografie 70 v režimu odražených elektronů. Opět byly částice prověřovány pomocí EDX mikroanalýzy. Výsledky EDX mikroanalýzy se nachází v tabulce 12 a místa dokumentuje obrázek 71.



Obr. 70 Vzorek A14 rozpouštěný v intervalu -70 až +1190 mV, odražené elektrony, zvětšení 5000x



Obr. 71 Místa pro EDX mikroanalýzu

Tabulka 12 EDX mikroanalýza pro obrázek 71

Spektrum	Si	Cr	Fe	Mo	Total
S1	2.73	7.50	58.45	31.32	100.00
S2		12.12	71.60	16.28	100.00
S3		9.90	90.10		100.00
S4		11.80	88.20		100.00
S5		8.54	91.46		100.00
S6		9.58	90.42		100.00

Všechny výsledky v hmotnostních procentech

Tato analýza zjistila 2 velmi malé částičky Lavesovy fáze, již silně naleptané. Přesto lze nárůst proudové hustoty v této oblasti přisoudit rozpouštění Lavesovy fáze, neboť na vzorcích bylo nalezeno jen velmi malé množství těchto částic a již byly téměř rozpuštěné.

13. Transmisní elektronová mikroskopie

Uhlíkové repliky byly snímány ze vzorků leptaných elektrochemicky (po potenciodynamickém měření) a ze vzorku elektrolyticky vyleštěného a chemicky leptaného 70s v činidle Villela Bain a následně 40s leptaném ve speciálním leptadle na repliky (100 ml Etanolu, 6 ml kyseliny octové, 10 ml kyseliny solné, 1 g kyseliny pikrové). Chemicky byl leptán vzorek A14, aby mohlo dojít k určení částic a následnému porovnání se vzorky elektrochemicky rozpouštěnými do pásma transpasivity. Pro identifikaci jednotlivých částic byla použita elektronová difrakce a EDX mikroanalýza. Pro určení fáze z elektronového difraktogramu je nutné provést indexaci elektronového difraktogramu. Nejprve jsou určeny mezivzrostné vzdálenosti. Změří se poloměry stop a pomocí difrakční

konstanty se dopočtou mezirovinné vzdálenosti difraktujících osnov krystalografický rovin vzorku a pomocí pravidel geometrického sčítání vektorů se určí Millerovy indexy. [23] Pokud je vše správně určeno lze identifikovat fázi podle difrakčních údajů [24]. Difrakční konstanta se určí z elektronového difraktogramu hliníku, který slouží jako standart. Tento difraktogram je kruhový a jsou známé mezirovinné vzdálenosti u hliníku. Dá se tedy dopočítat difrakční konstanta (konst) podle rovnice 8:

$$2R \cdot d = 2 \cdot \text{konst} \quad (8)$$

13.1. Příprava uhlíkových extrakčních replik

Nejprve bylo nutné odstranit z elektrochemicky leptaných vzorků zbytky silikonové masky, aby nemohlo dojít k narušení vakua při nanášení uhlíkové vrstvičky.

Před vlastním nanášením uhlíkové vrstvičky je nutné připravit vzorky a uhlíky. Uhlíky musí být čisté a pod určitým předpětím, aby došlo k elektrickému výboji a tím naprašování uhlíku na vzorky. Aby došlo k nanášení uhlíku pouze na místa leptaná, vymezí se plocha pomocí alobalu.

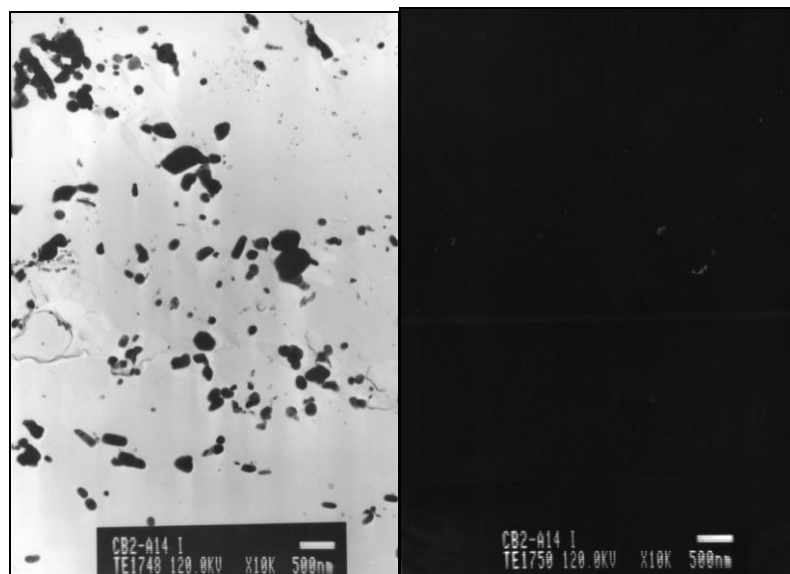
Samotné nanášení uhlíkové vrstvičky na vzorek se provádí ve vakuu ($9 \cdot 10^{-6}$ bar). Bylo uskutečněno 7 nebo 8 výbojů trvajících 3 sekundy. Výboje se provádí při napětí 80V.

Po nanášení uhlíkové vrstvičky je nutné sejmut uhlíkovou extrakční repliku ze vzorku. Nejprve je nutné vrstvičku nařezat na čtverečky o rozměrech cca 1x1mm. Následně se vzorek podleptá 15-70s ve Villele Bain. Délka leptání se volí podle předchozích zkušeností. Poté se vzorek elektrolyticky odleptá ve speciálním elektrolytu při napětí 30V až dochází k odchlípnutí růžků replik. Následně se repliky spláchnou do misky s etanolem. Poté je nutno repliky vyprat v několika lázních s různým poměrem etanolu a vody (od čistého etanolu až po čistou destilovanou vodu) a nanést na měděné síťky. Nesmí dojít k potrhání replik. Po uschnutí replik je možno je vložit do transmisního elektronového mikroskopu.

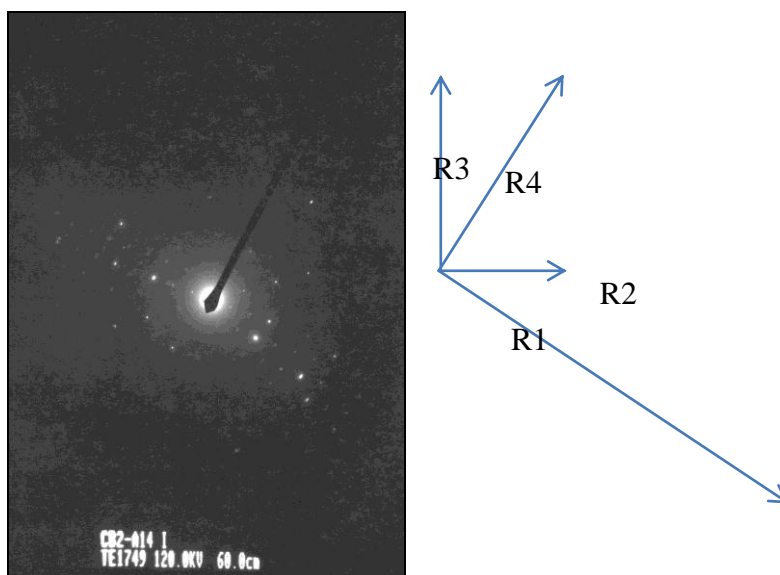
13.2. Vzorek A14 chemicky leptaný

Pro určení částic, které se v oceli nacházejí, byla sejmuta uhlíková extrakční replika ze vzorku A14 (nejdelší čas creepové expozice) chemicky leptaného. V uhlíkové extrakční replice bylo nalezeno velké množství částic a otisků. Pro identifikaci částic se používala elektronová difrakce a EDX mikroanalýza.

Snímek z uhlíkové extrakční repliky se nachází na obrázku 72, kde vlevo je světlé a vpravo tmavé pole. Ve světlém poli se nachází velké množství částic. Nejprve byla snaha identifikovat velké částice. Tmavé pole odpovídá jedné stopě z elektronového difraktogramu na obrázku 73. Částice svítící v tmavém poli je po indexaci elektronového difraktogramu určena jako $M_{23}C_6$. Svítí pouze okraje této částice, protože uprostřed je tloušťka částice příliš velká a elektronový svazek je v objemu částice rozptýlen.



Obr. 72 Snímky z uhlíkové extrakční repliky pro vzorek A14, zvětšení 10 000x



Obr. 73 Elektronový difraktogram částice v tmavém poli na obrázku 72

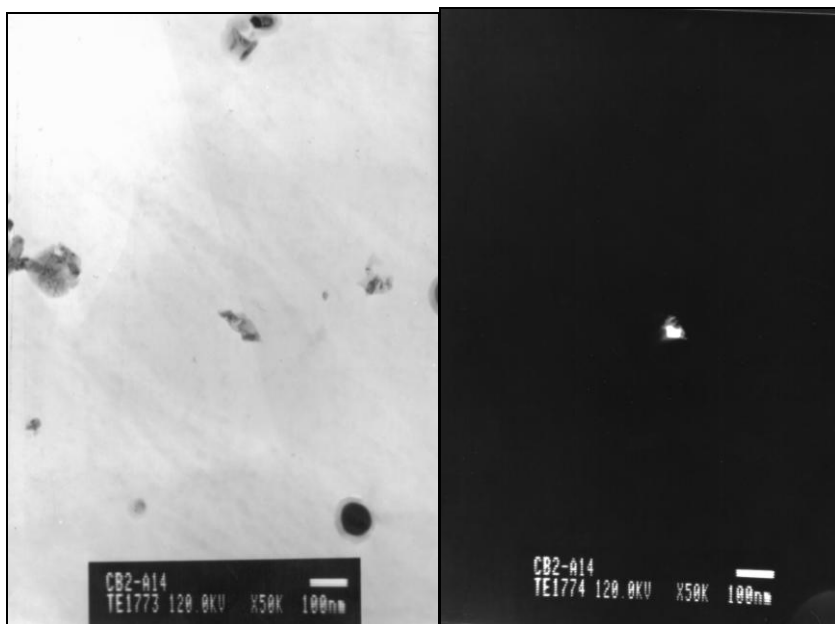
Tabulka 13 Indexace difraktogramu na obrázku 73 a identifikace částice difraktující na obrázku 72

	Difrakční konstanta	Naměřená vzdálenost [mm]	Mezirovinná vzdálenost [nm]	Milerovy indexy směru h k l	Odpovídající fáze
D1	38,523176	18	0,214	1 1 1	$M_{23}C_6$
D2	38,523176	6,5	0,5927	1 1 -1	$M_{23}C_6$
D3	38,523176	10,5	0,3669	0 2 -2	$M_{23}C_6$
D4	38,523176	21,2	0,55	-1 1 -1	$M_{23}C_6$

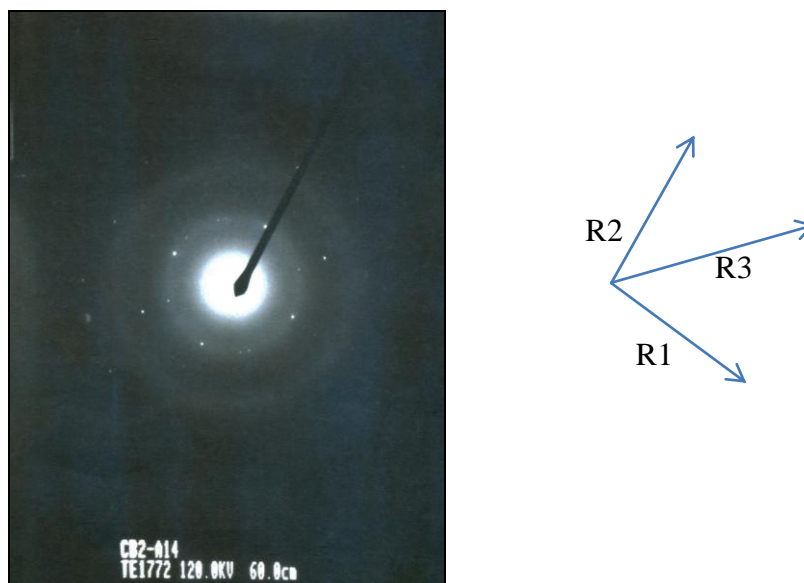
Na snímku se jedná o částici $M_{23}C_6$ s osou zóny [011].

R v náčrtu difraktogramů určuje vzdálenost stopy primárního paprsku a hodnocené stopy.

Na obrázku 74 se nachází světlé a tmavé pole uhlíkové extrakční repliky. Tyto snímky byly pořízeny při zvětšení 50 000x a uprostřed snímku se nachází zajímavá částice, která se bude dále identifikovat pomocí indexace elektronového difraktogramu a pomocí EDX mikroanalýzy. Podle nepravidelného tvaru a složení částice z více menších částic se může jednat o Z-fázi. Tato fáze je velmi zajímavá, protože se velmi podílí na degradaci materiálu.



Obr. 74 Snímky z uhlíkové extrakční repliky pro vzorek A14, zvětšení 50 000x



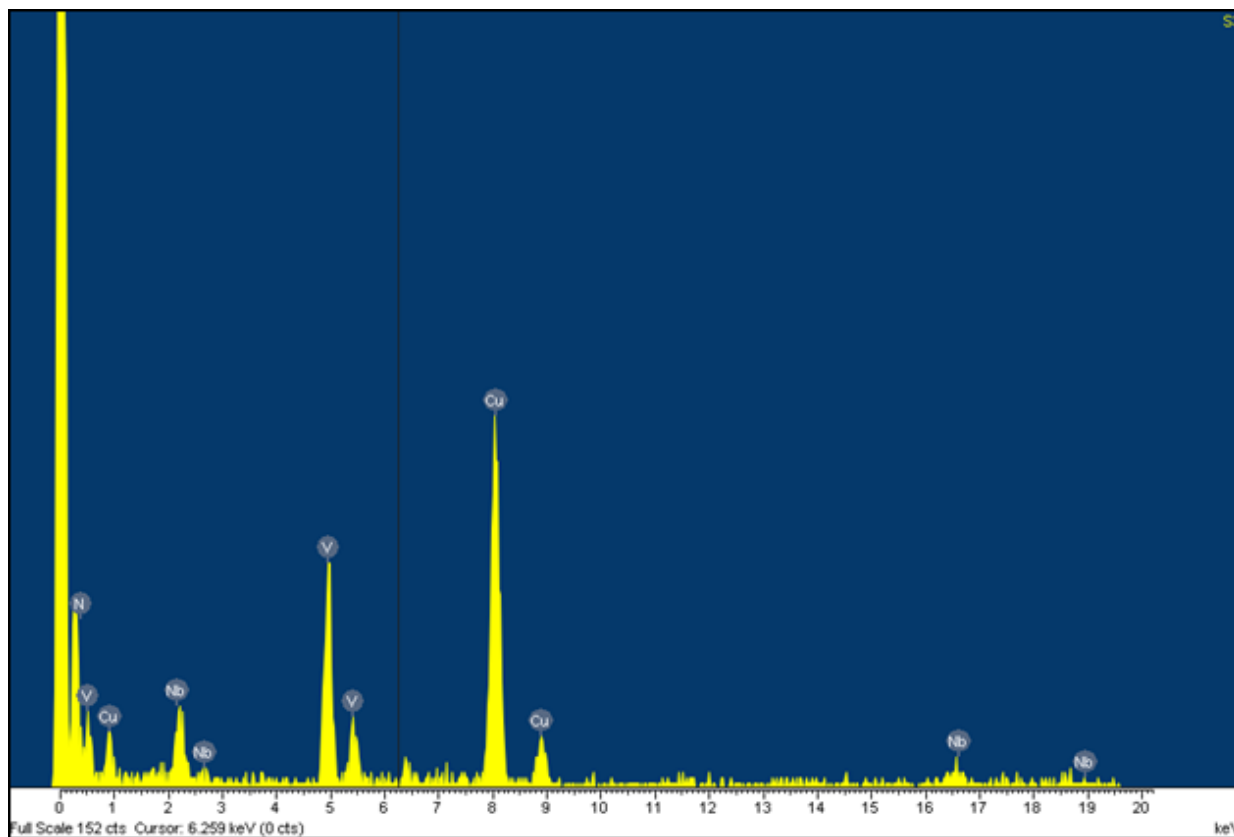
Obr. 75 Elektronový difraktogram částice v tmavém poli na obrázku 74

Na elektronovém difraktogramu na obrázku 75 se nacházejí stopy od několika částic, přičemž k částici zobrazené na obrázku 74 patří silné stopy na elektronovém difraktogramu. Možné indexy difrakčních stop jsou uvedeny v tabulce 14.

Tabulka 14 Indexace difraktogramu na obrázku 75 a identifikace částice difraktující na obrázku 74

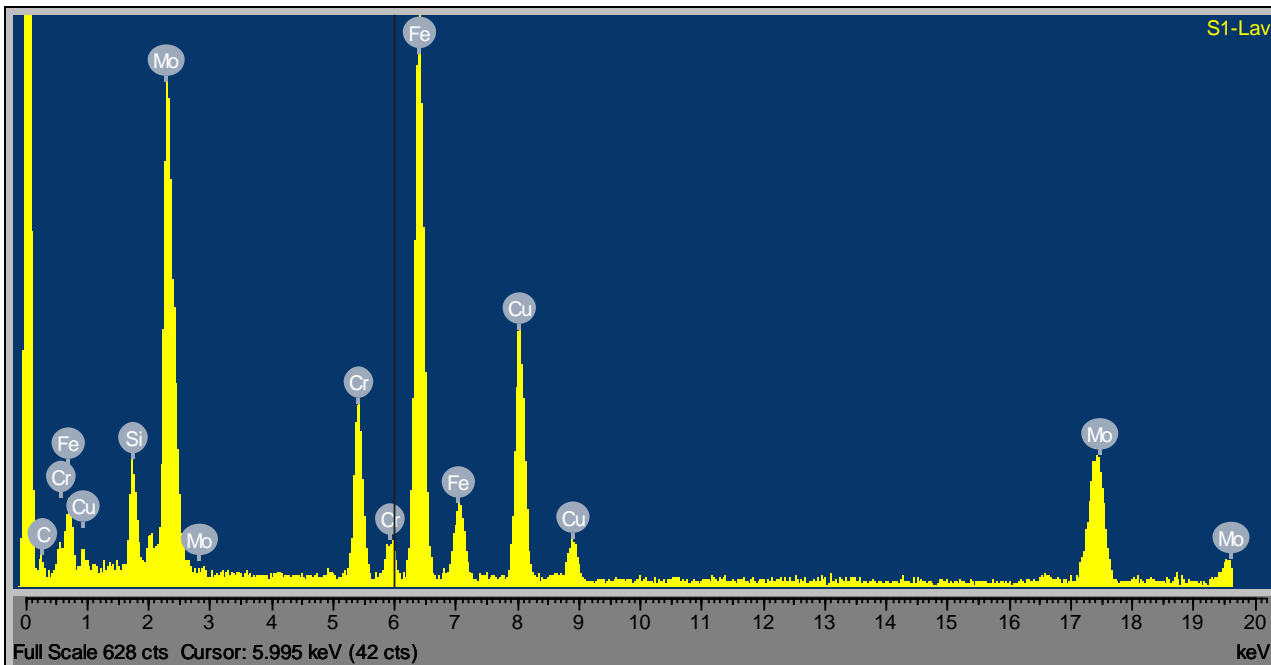
	Difrakční konstanta	Naměřená vzdálenost [mm]	Mezirovinná vzdálenost [nm]	Milerovy indexy směru h k l	Odpovídající fáze
D1	38,49	18,4	0,209	0 2 0	CrVN, VN
D2	38,49	18,8	0,2049	2 0 0	CrVN, VN
D3	38,49	26,6	0,1448	2 2 0	CrVN, VN

Určení částice bylo ověřeno i pomocí EDX mikroanalýzy. EDX spektrum je zobrazeno na obrázku 76. Je zde patrné velké množství N, V, Nb, ale je zde velmi málo Cr. Pokud by se jednalo o částici Z-fáze bylo by zde zhruba 40% Cr a N, ke kvantitativnímu vyhodnocení EDX spektra by bylo nutné použít speciálního programu pro hodnocení tenkých vzorků, který není ve VZÚ Plzeň k dispozici. Lze pouze konstatovat, že je velká pravděpodobnost, že se jedná právě o částici Z-fáze

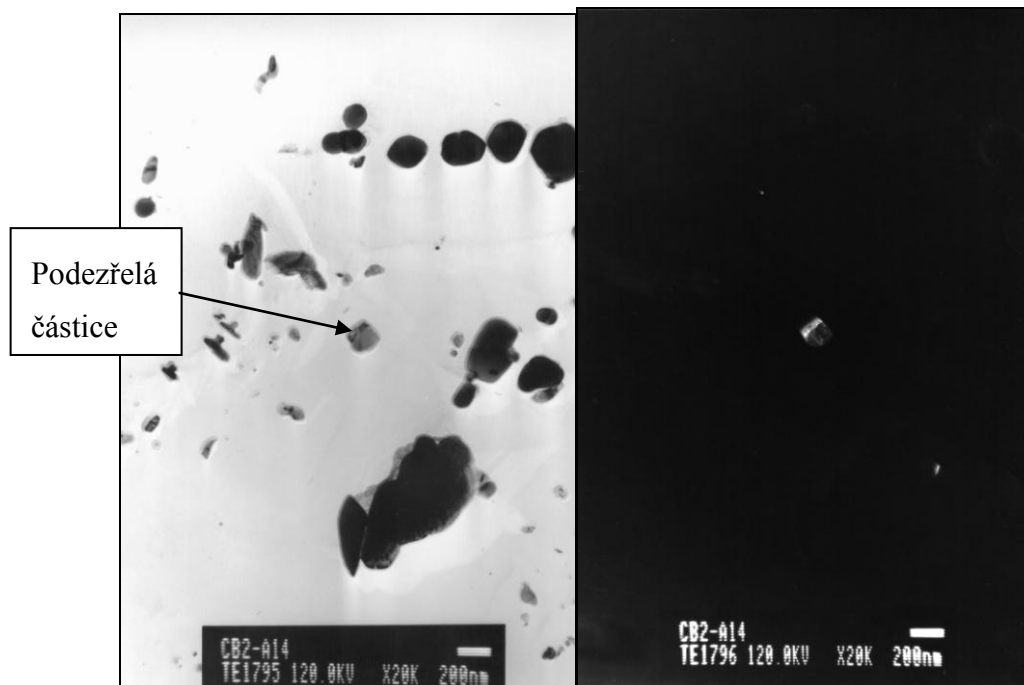


Obr. 76 EDX spektrum částice na obrázku 74

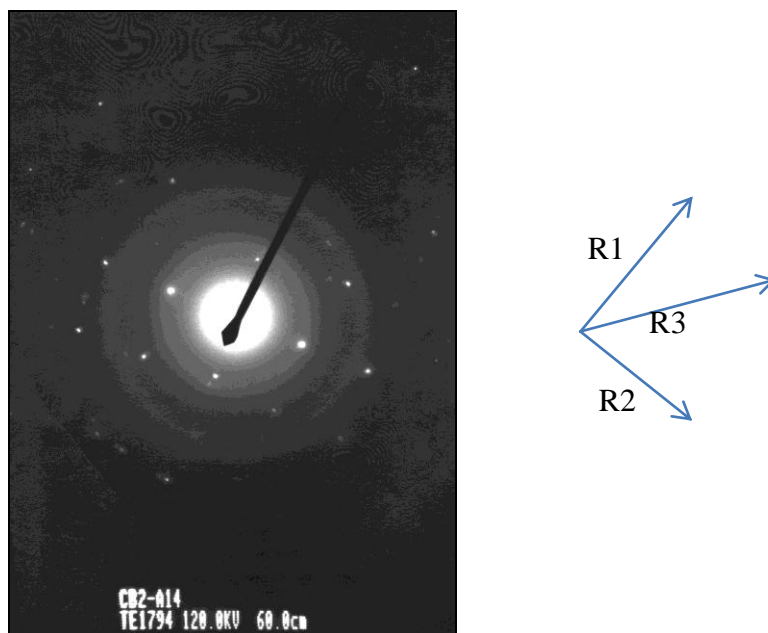
Další podezřelá částice se nachází na obrázku 78, jedná se o menší částici uprostřed. Velké částice na této fotografii jsou částice Lavesovy fáze, jak dokazuje EDX spektrum na obrázku 77.



Obr. 77 EDX spektrum velkých částic na obrázku 74



Obr. 78 Snímky z uhlíkové extrakční repliky pro vzorek A14, zvětšení 20 000x



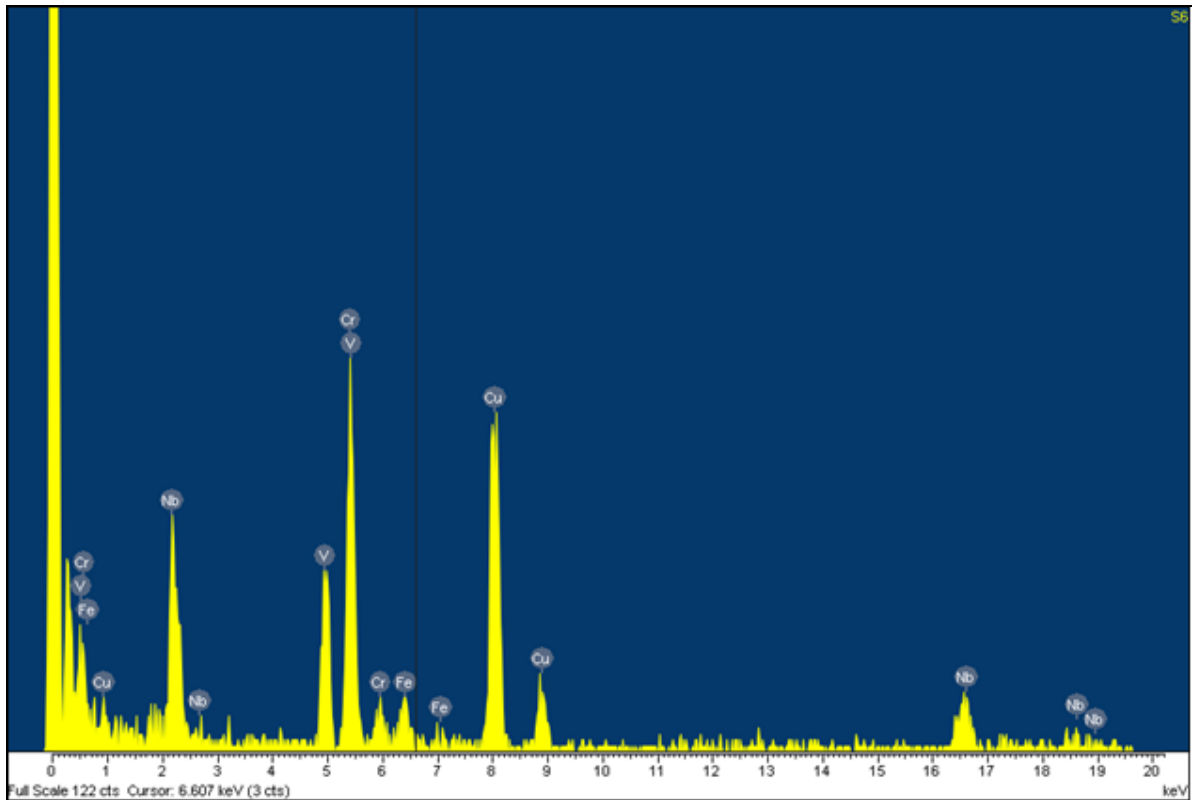
Obr. 79 Elektronový difraktogram částice v tmavém poli na obrázku 78

Na elektronovém difraktogramu se nacházejí opět stopy od více částic. Bude se hodnotit reciproká mřížka patřící k částici zobrazené na tmavém poli na obrázku 78 a jako druhá se hodnotí mřížka otočená o 2° proti směru hodinových ručiček patřící silnějším kulatým částečkám uprostřed na pravém okraji. Zajímavější z pohledu degradace je jistě částice zobrazená ve tmavém poli.

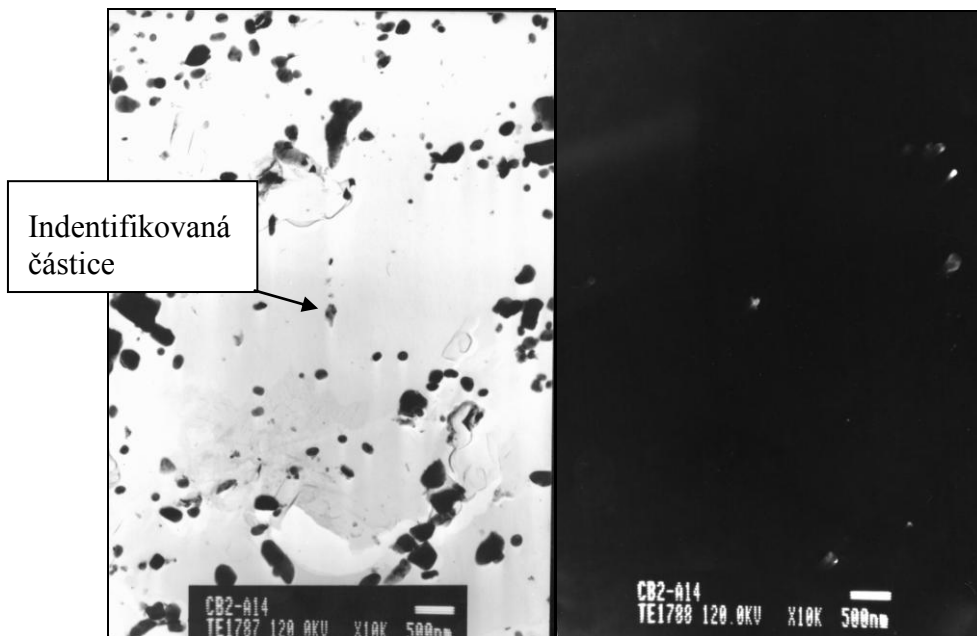
Tabulka 15 Indexace difraktogramu na obrázku 79 a identifikace částice difraktující na obrázku 78

	Difrakční konstanta	Naměřená vzdálenost [mm]	Mezirovinná vzdálenost [nm]	Milerovy indexy směru h k l	Odpovídající fáze
D1	39,97	21,4	0,18677	2 0 0	CrVN, VN
D2	39,97	20,4	0,1959	0 2 0	CrVN, VN
D3	39,97	29,0	0,1375	2 2 0	CrVN, VN
D1'	39,97	17,8	0,2246	1 1 1	NbN
D2'	39,97	18,6	0,2149	2 0 0	NbN
D3'	39,97	28,8	0,138	3 1 1	NbN

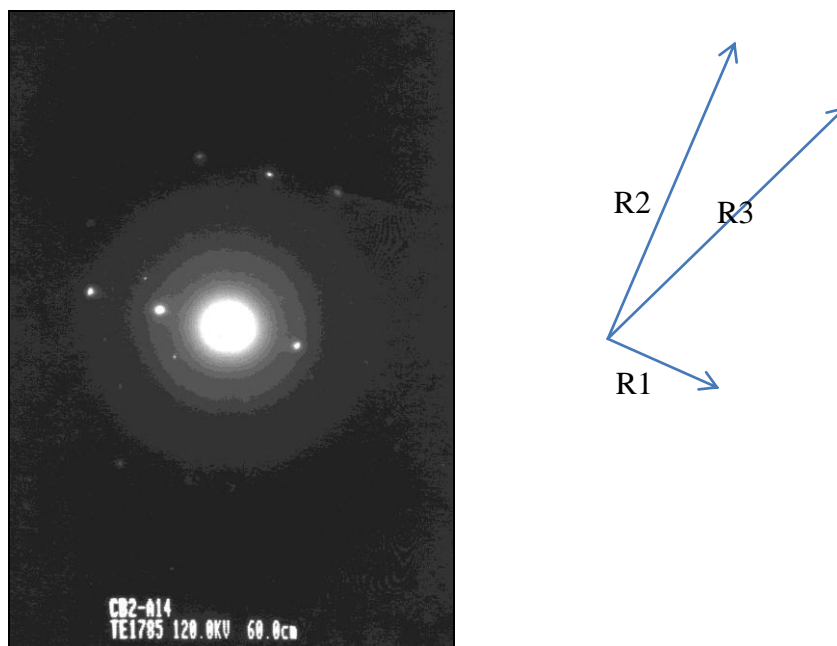
Částice zobrazená ve tmavém poli na obrázku 78 může být částice Z-fáze, tato částice má i typický tvar po Z-fázi a i chemické složení zobrazené na obrázku 80 odpovídá Z-fázi.



Obr. 80 EDX spektrum částice na obrázku 78



Obr. 81 Snímky z uhlíkové extrakční repliky pro vzorek A14, zvětšení 10 000x



Obr. 82 Elektronový difraktogram částice v tmavém poli na obrázku 81

Hodnotit se bude reciproká mřížka částice na obrázku 81, i když na elektronovém difraktogramu se nacházejí stopy od více částic.

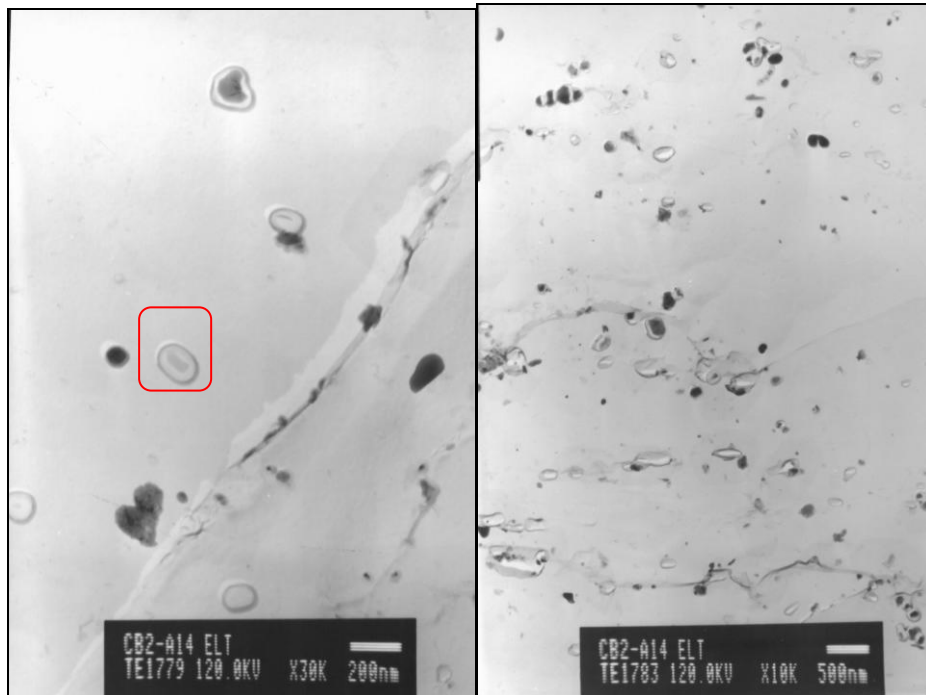
Tabulka 16 Indexace difraktogramu na obrázku 82 a identifikace částice difraktující na obrázku 81

	Difrakční konstanta	Naměřená vzdálenost [mm]	Mezirovinná vzdálenost [nm]	Milerovy indexy směru h k l	Odpovídající fáze
D1	39,97	19	0,2104	0 0 2	VN
D2	39,97	41,6	0,9608	4 2 0	VN
D3	39,97	46,2	0,8600	4 2 2	VN

Podle identifikace pomocí indexace elektronového difraktogramu a srovnáním s databází se jedná o částici VN.

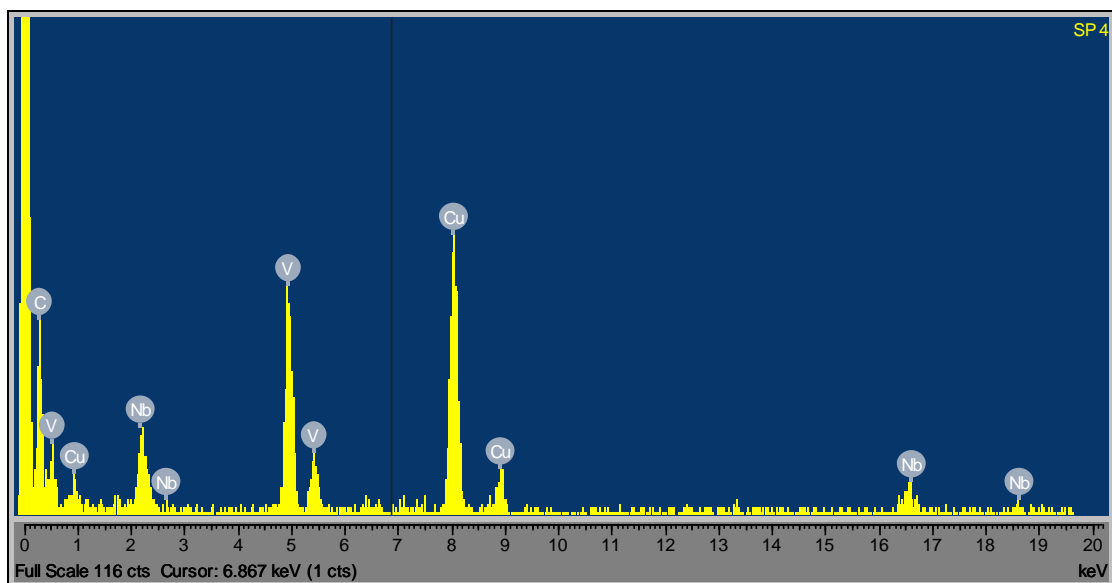
13.3. Vzorek A14 elektrochemicky leptaný do 1. oblasti pásma transpasivity

Repliky ze vzorku A14 elektrochemicky rozpouštěném v intervalu elektrochemického potenciálu -70 až +1190 mV obsahují velmi malé množství částic, jak dokumentují následující snímky. Na snímcích se nacházejí pouze částice nitridů vanadu a niobu. To je v souladu s názorem, že v 1. oblasti pásma transpasivity se rozpouštějí karbidy chromu. Přitom je potřeba upozornit, že na replikách se mohou nacházet i částice naplavené z odleptané vrstvy matrice při podleptávání repliky, které byly při elektrochemické zkoušce skryty pod povrchem vzorku. Poznají se podle absence stínu od šikmo napařené uhlíkové vrstvy při přípravě repliky.



Obr. 83 Snímky z replik vzorku A14 elektrochemicky rozpuštěného do1. oblasti pásma transapsivity, zvětšení 30 000x a 10 000x

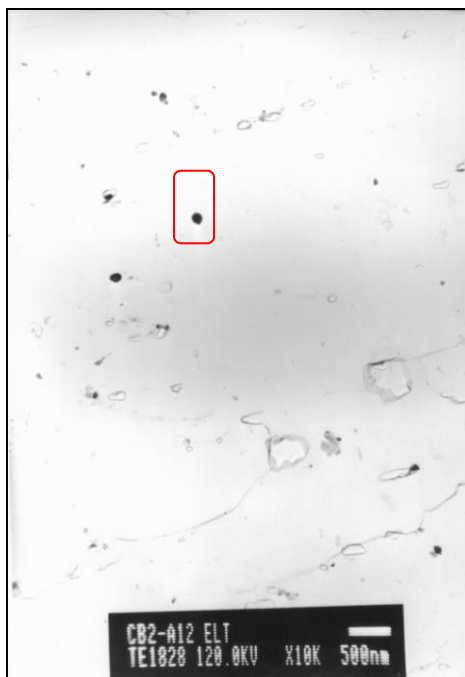
Identifikace fází byla opět prováděna pomocí EDX mikroanalýzy. Výsledek EDX mikroanalýzy se nachází na obrázku 84



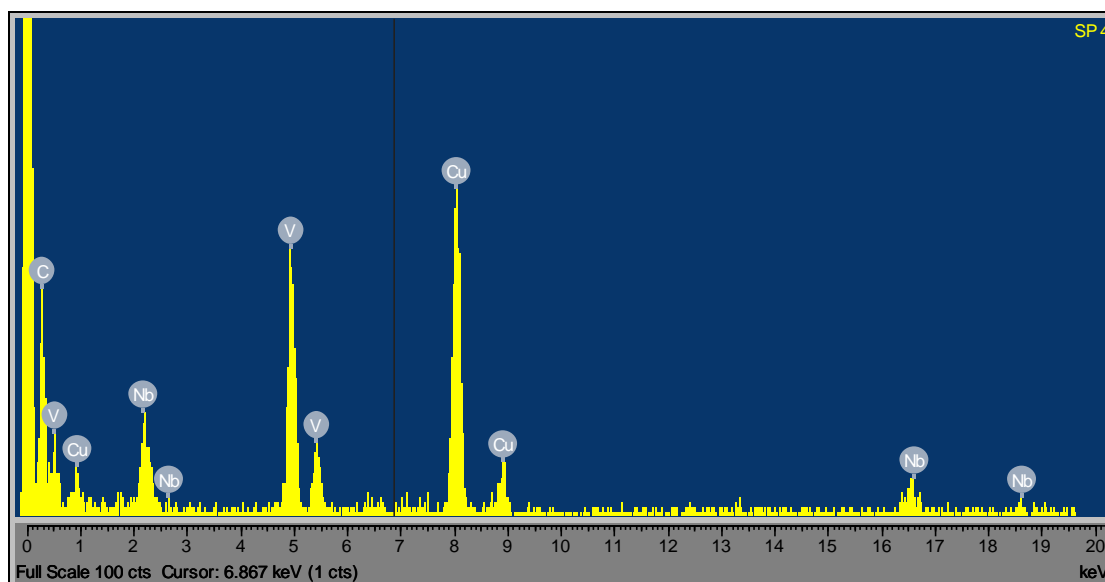
Obr. 84 Spektrum z označené částice na obrázku 83

13.4. Vzorek A12 elektrochemicky leptaný do 1. oblasti pásma transpasivity

Na vzorku A12 bylo nalezeno menší množství částic. Pomocí EDX mikroanalýzy a elektronové difrakce byly tyto částice určeny jako částice MX. Opět jsou tedy na povrchu vzorku rozpuštěny částice karbidů chromu.

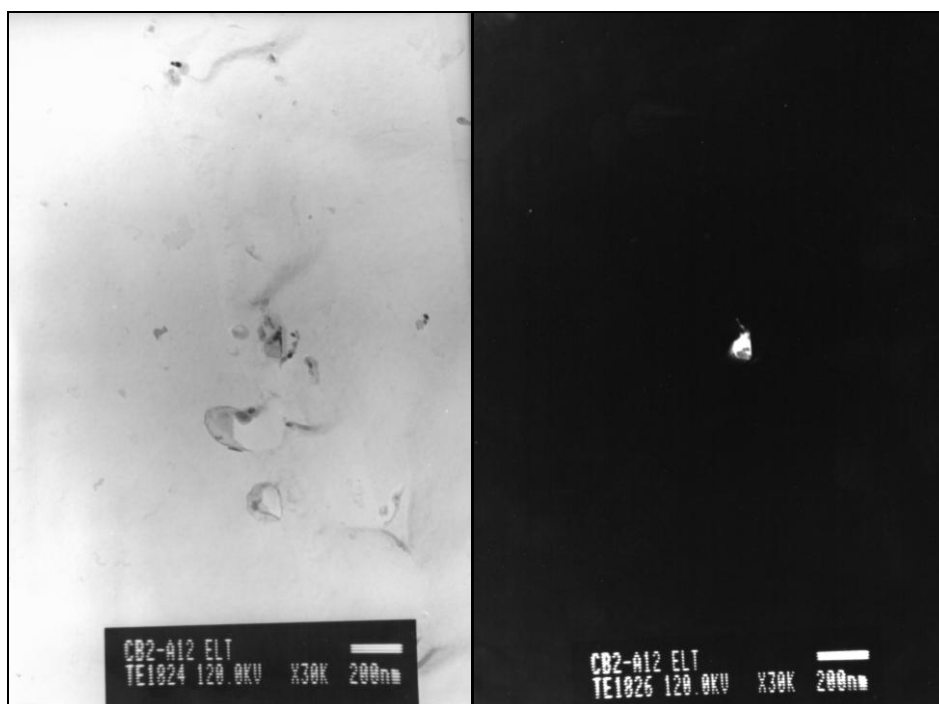


Obr. 85 Snímek repliky vzorku A12 po elektrochemickém rozpuštění do 1. oblasti pásma transpasivity, zvětšení 10 000x

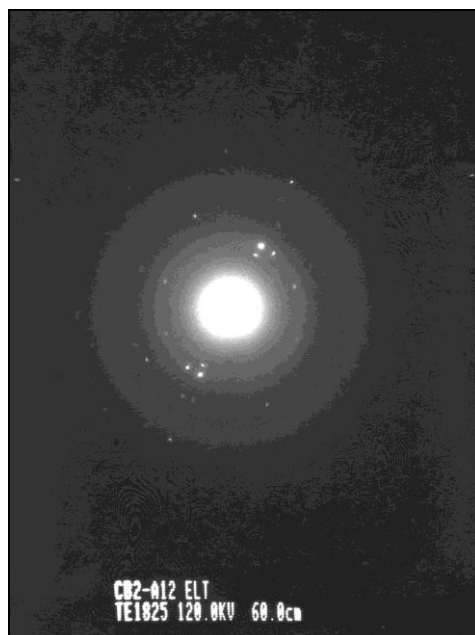


Obr. 86 Spetrum částice označené na obrázku 85

Na obrázku 87 je opět podezřelá částice, která by tvarově odpovídala Z-fázi. Podle elektronového difraktogramu i EDX mikroanalýzy se však jedná o částici nitridu vanadu, niobu.



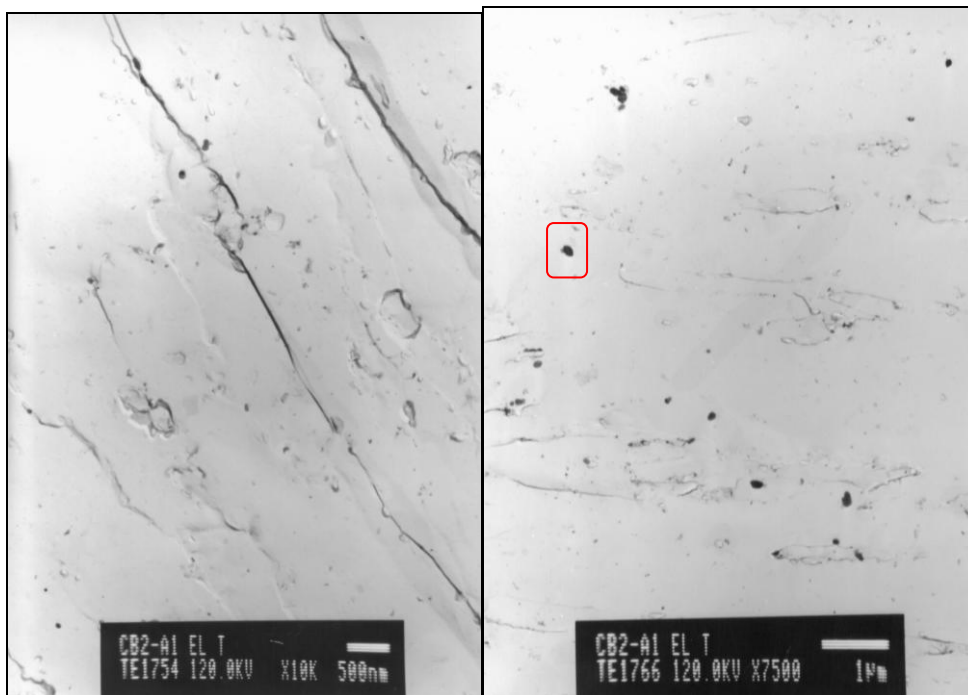
Obr. 87 Světlé a tmavé pole z transmisní elektronové mikroskopie vzorku A12 po elektrochemickém rozpouštění do 1. oblasti pásma transpasivity, zvětšení 30 000x



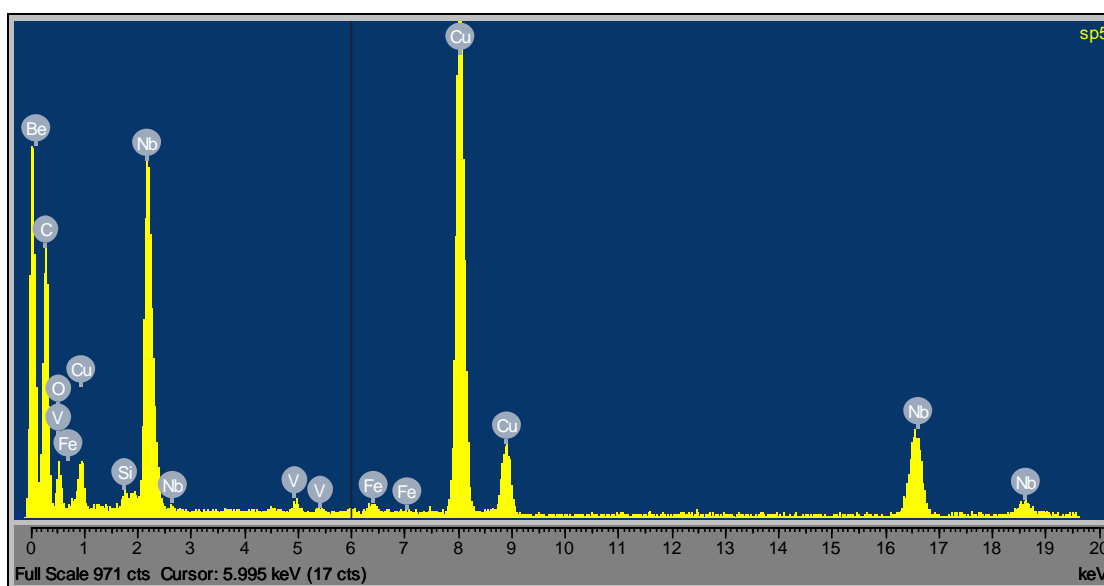
Obr. 88 Elektronový difraktogram částice na obrázku 87

13.5. Vzorek A1 elektrochemicky leptaný do 1. oblasti pásma transpasivity

Vzorky A1 obsahují velmi malý počet částic primárních nitridů niobu či vanadu. Opět se zde nenacházejí po potenciodynamické zkoušce měřené do elektrochemického potenciálu 1190 mV částice karbidů chromu. Je opět tedy potvrzen předpoklad rozpouštění karbidů chromu v 1. oblasti pásma transpasivity. Fotografie z uhlíkových extrakčních replik dokumentuje obrázek 89.



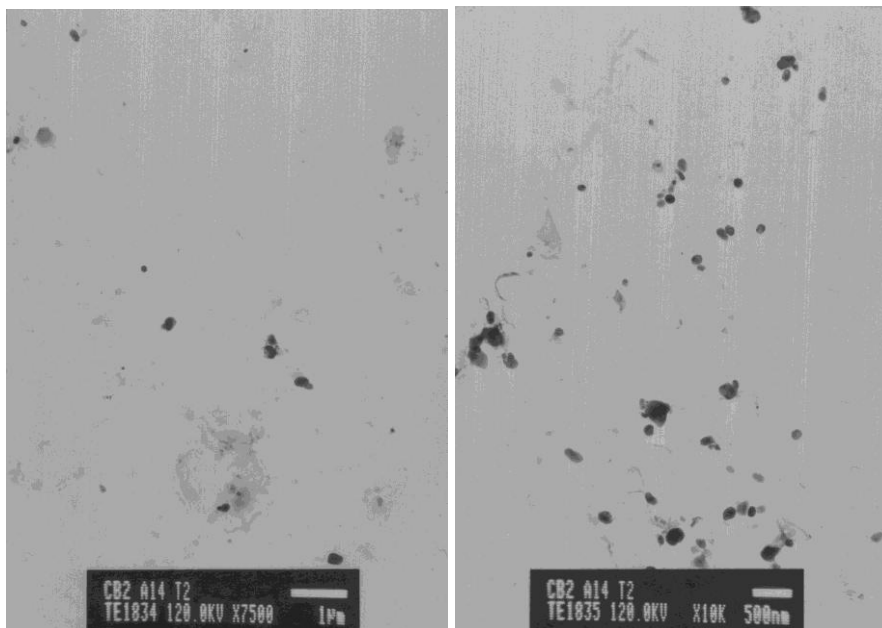
Obr. 89 Snímky z repliky vzorku A1 elektrochemicky rozpouštěným do 1. oblasti pásma transpasivity, zvětšení 10 000x a 7500x



Obr. 90 Spektrum částice označené na obrázku 89

13.6. Vzorky A1 a A14 elektrochemicky leptané do 2. a 3. oblasti pásma transpasivity

Čitelnost snímků elektrochemicky odleptaných do 2. a 3. oblasti je již horší, jelikož dochází k většímu odleptávání i matrice. Přesto se zde nalézá velmi malé množství částic MX, které zůstaly nerozpuštěny. Díky odleptávání matrice není toto měření úplně průkazné, jelikož se zde objevují i částice karbidů z odleptané matrice. Větší částice na snímku 91 jsou částice karbidů a velmi malé množství jemných částic jsou částice MX.



Obr. 91 Snímky uhlíkových replik ze vzorku A14 elektrochemicky elptané do 2. oblasti, zvětšení 7 500 x a 10 000 x

14. Diskuze výsledků

Degradace zkoumaného materiálu je spojena se snížením žárovevnosti a je způsobena změnami v mikrostruktuře. Při dlouhodobém creepu dochází k zotavení dislokační substrukтуры – klesá hustota dislokací, dislokace se uspořádávají do dislokačních stěn a tvoří se subzrna. Zotavení probíhá pomaleji, jsou-li v mikrostruktuře účinné překážky pohybu dislokací. V oceli CB2 to jsou zejména substituční atomy molybdenu a velké množství precipitátů. Stabilita precipitátů je podmínkou vysoké žárovevnosti. Precipitační reakce mohou vést ke změnám typu a hustoty sekundárních fází. Při zatěžování oceli CB2 při 650°C dochází k precipitaci Lavesovi fáze Fe_2Mo spojené s odčerpáním molybdenu z matrice a tím ke snížení substitučního zpevnění. V počátečních fázích precipitace, kdy jsou nové precipitáty malé, je snížení substitučního zpevnění kompenzováno precipitačním zpevněním způsobeným vznikem nových částic. S růstem částic tohoto precipitátu převládá pokles substitučního zpevnění a žárovevnost klesá. V daném experimentu není zřejmě tento pokles pro žárovevnost oceli CB2 rozhodující. Podle dostupné literatury se dá předpokládat, že výraznou degradaci materiálu způsobí teprve vznik Z-fáze. Tato fáze relativně rychle roste a způsobuje rozpouštění jemných nitridů. Dochází ke zmenšení precipitačního zpevnění jemných nitridů niobu či vanadu, které představuje významný příspěvek k žárovevnosti oceli.

Snížení pevnosti oceli vlivem dlouhodobé creepové expozice lze posuzovat podle tvrdosti. Tabulka 17 ukazuje změny tvrdosti zkoumaných vzorků. U vzorků z místa A tvrdost při creepu v porovnání s výchozím stavem oceli klesá, přičemž je překvapivě stejná po expozicích 85MPa/17 924h a 60MPa/82 649h. U vzorků z místa B naopak postupně klesá po creepu za podmínek 85MPa/13 962h a 60MPa/67 857h. Degradace materiálu probíhá tedy rychleji v místě B než v místě A, tzn. rychleji v tenčích stěnách odlitku než v silnějších. Tomu odpovídají i doby do lomu.

Tabulka 17 Tvrdost jednotlivých vzorků

Vzorek	Creepová expozice	Tvrdost HV10
A1	-	219
A12	85MPa/17 924h	192
A14	60MPa/82 649h	192
B13	-	200
B22	85MPa/13 962h	184
B24	60MPa/67 857h	168

Jední z cílů diplomové práce bylo ověření možnosti použití polarizačních křivek pro posouzení degradace materiálu. Tvar polarizační křivky ovlivňují změny v mikrostrukturu, ke kterým dochází během dlouhodobého creepového namáhání. V závislosti na obsahu sekundárních fází byly zjištěny změny tvaru polarizačních křivek v pásmu pasivity a transpasivity. Byl zaznamenán nárůst proudové hustoty v intervalu elektrochemického potenciálu 250 mV až 600 mV v pásmu pasivity. Naměřená maxima proudových hustot v pásmu pasivity jsou uvedeny v tabulce 8. Pásmo pasivity bylo rozděleno do 3 podpoblastí, ve kterých docházelo také k nárůstu proudové hustoty v jednotlivých oblastech.

Na základě literární rešerše byly navrženy korelace mezi tvarem polarizační křivky a mikrostrukturou. Pro jejich ověření byly u vzorků se známou mikrostrukturou naměřeny polarizační křivky pouze v určitých intervalech elektrochemického potenciálu a pomocí řádkovací a transmisní elektronové mikroskopie byly ověřeny změny v mikrostrukturu způsobené rozpouštěním vzorku v jednotlivých pásmech polarizačních křivek. Následně byly porovnávány vzorky před a po elektrochemické potenciodynamické zkoušce.

Nejprve byla provedena světelná a konfokální mikroskopie k určení základní mikrostruktury oceli CB2. Byly naměřeny polarizační křivky vzorků před zkouškami a tečení i po zkouškách tečení s různými časy do lomu, kdy nejzajímavější je čas creepové expozice 82 000 hodin vzorku A14. U tohoto vzorku lze očekávat nejvýraznější změny mikrostruktury, které byly již dříve prokázány při podrobném mikrostrukturním studiu [27]. V porovnání se stavem před zkouškami tečení reprezentovaným vzorkem A1 přibýlo částic Lavesovy fáze a tyto částice byly relativně hrubé (o rozměru 0,1 μm až několik μm). Změnila se dislokační substruktura. Byly lépe vyvinuty hranice subzrn a hustota skluzových pásem uvnitř subzrn poklesla. Zvýšil se objemový podíl karbidů chrómu a bylo identifikováno několik částic Z-fáze. Změna hustoty nebo objemového podílu jemných

karbidů vanadu a niobu nebyla měřena, ale je známo, že precipitace Z-fáze (komplexního nitridu obsahujícího Cr, Nb, V i Fe) je doprovázena rozpouštěním jemných nitridů.

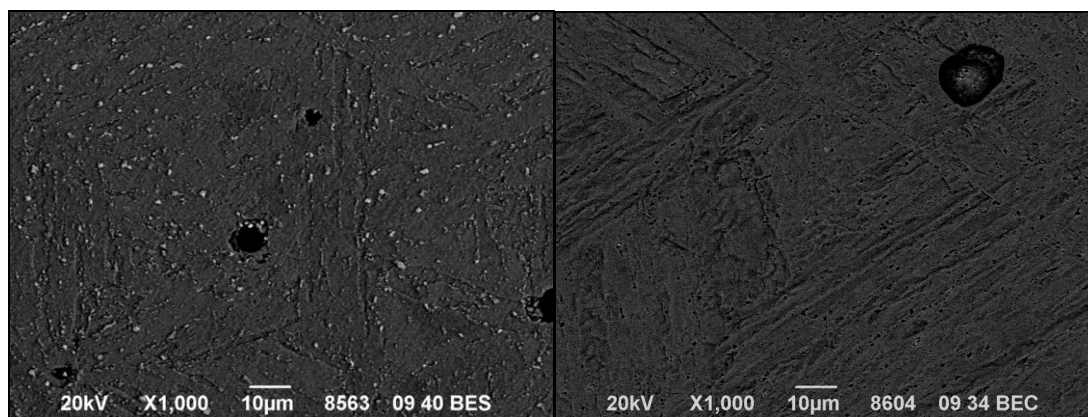
A vzhledem k tomu, že stav materiálu se v místech A a B měnil během creepového zatěžování za stejných napětových a teplotních podmínek prakticky stejně a ani polarizační křivky z různých míst (A i B) výrazně nelišily, byly k dalšímu pozorování zvoleny vzorky z místa A.

Při měření celkových polarizačních křivek byly zkoumány i podmínky měření. Tato metoda je velmi dobře reprodukovatelná a proto má spolehlivé výsledky. Je ale nutné dodržet konstantní podmínky měření. V diplomové práci jsou podrobně diskutovány vlivy podmínek měření na tvar polarizační křivky. Jedna kapitola se zabývá změnami v polarizačních křivkách díky nedodržení konstantních podmínek měření.

Byla provedena kvantitativní analýza ploch pasivních píků u polarizačních křivek. Tato měření byla prováděna již dříve, ale nyní jsou měření přesnější. Od plochy pod křivkou v oblasti píku v pásmu pasivity bylo odečteno pozadí tvořené pasivační proudovou hustotou. Trend je tedy stejný jako u předchozích měření, pouze hodnoty plochy pod křivkou a plošného podílu jsou lépe porovnatelné.

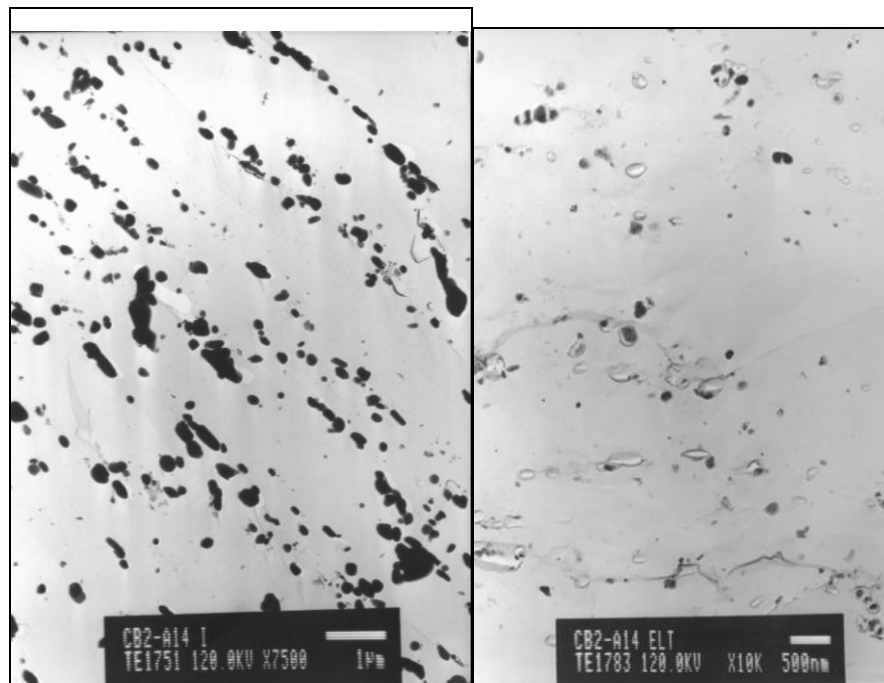
Na tvaru křivek byly pozorovány změny v pasivní a transpasivní oblasti. Vznikly určité předpoklady, které se ověřovaly pomocí řádkovací a transmisní elektronové mikroskopie.

Pro vysvětlení změn ve tvaru polarizační křivky v pasivní oblasti vlivem rozpouštění určité fáze byla použita řádkovací elektronová mikroskopie, protože vznikl předpoklad rozpouštění Lavesovy fáze. Tato fáze během creepové expozice relativně rychle roste a proto jsou částice velké. Byly proto naměřeny 3 polarizační křivky v různých intervalech v pasivní oblasti a poté porovnávány vzorky A14 (nejdelší čas do lomu) bez elektrochemického měření a po měření polarizační křivky v pásmu pasivity. Při sledování mikrostruktury v řádkovacím elektronovém mikroskopu byl použit režim odražených elektronů pro zviditelnění částic Lavesovy fáze. V sekundárních elektronech jsou vidět částice Lavesovy fáze podobně jako částice karbidů chromu, narozdíl od odražených elektronů, kde je rozdílný kontrast vzniklý na atomech molybdenu od železa, a proto částice Lavesovy fáze v režimu odražených elektronů svítí více. Identifikace částic byla dále prováděna pomocí EDX mikroanalýzy. Bylo tedy potvrzeno rozpouštění Lavesovy fáze během měření polarizační křivky v pasivní oblasti, toto dokazuje i obrázek 92, kde vlevo je fotografie vzorku před elektrochemickým rozpouštěním v pásmu pasivity a vpravo je snímek po naměření polarizační křivky v pásmu pasivity. Dále byla prováděna i kvantitativní analýza, kde plocha pod polarizační křivkou koreluje s nárůstem částic během creepové expozice.

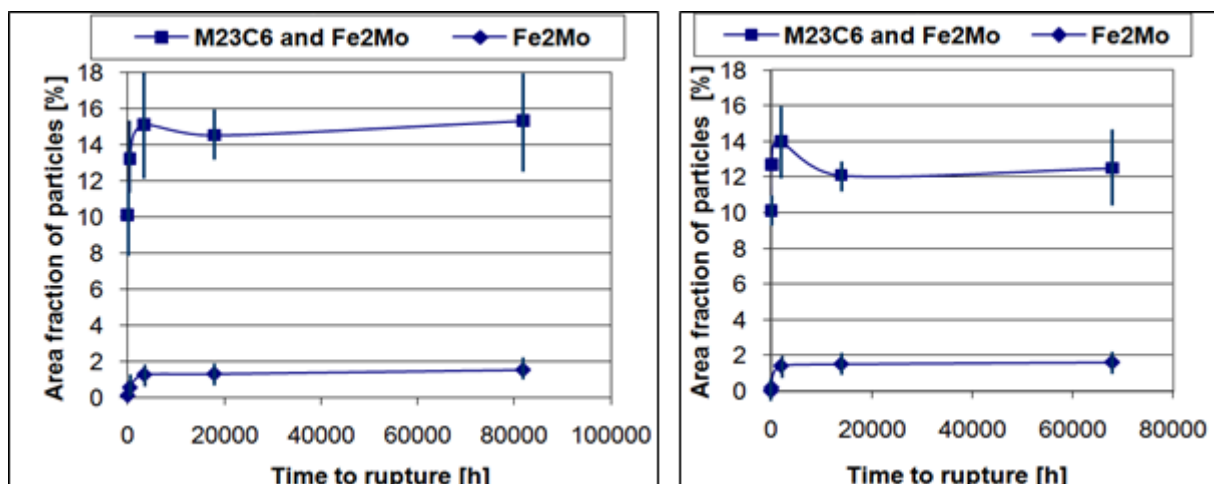


Obr. 92 Změny v mikrostruktuře u vzorku A14 před a po elektrochemickém rozpouštění v pásnu pasivity

Dále byla provedena měření v pásnu transpasivity, kdy byly naměřeny polarizační křivky do 3 oblastí. Nejprůkaznější je 1. oblast v pásnu transpasivity, kdy předpokladem bylo rozpouštění částic karbidů chromu. Tento jev byl patrný i na řádkovacím elektronovém mikroskopu u posledního měření v oblasti pasivity, přesto byla použita metoda extrakčních uhlíkových replik pro transmisní elektronovou mikroskopii, aby byly objeveny i velmi jemné částice. Byla provedena klasická příprava uhlíkových extrakčních replik. Repliky byly zkoumány v režimu světlého i tmavého pole a k tmavým polím byly pořízeny i elektronové difraktogramy, které sloužily k určení částic. K identifikaci částic sloužila mimo elektronového difraktogramu v některých případech i EDX mikroanalýza. Bylo prokázáno rozpouštění částic karbidů chromu v 1. oblasti v pásnu transpasivity, a protože se v replikách našli pouze částice nitridů niobu a vanadu a velmi malé množství možné Z-fáze vznikl předpoklad rozpouštění těchto částic v dalších oblastech transpasivního pásma. Rozpouštění karbidů chromu je potvrzeno na obrázku 93, kde vlevo je fotografie před elektrochemickou potenciodynamickou zkouškou do 1. oblasti pásma transpasivity a vpravo po této elektrochemické zkoušce.



Obr. 93 Změny v mikrostruktuře před a po elektrochemické potenciodynamické zkoušce do 1. oblasti pásma transpasivity



Obr. 94 Objemový podíl částic karbidů a Lavesovy fáze v závislosti na době do lomu: a) vzorky z místa A, b) vzorky z místa B [26]

Na polarizačních křivkách je patrný nárůst maxima v oblasti transpasivity, které je přisuzováno rozpouštění karbidů chromu. V souladu s tímto nárůstem je zvyšující se podíl karbidických částic během creepu, který byl zjištěn při kvantitativním hodnocení sekundárních fází [26] na naleptaných metalografických výbrusech pozorovaných v řádkovacím elektronovém mikroskopu (obr. 94).

V 2. a 3. oblasti transpasivity dochází pravděpodobně k rozpouštění nitridů niobu a vanadu, jelikož na replikách bylo pozorováno jen velmi málo těchto částic. Bohužel kvůli odleptávání matrice není tento fakt úplně průkazný.

Byla ověřena možnost použití měření polarizačních křivek jako nedestruktivní metody pro určení stavu degradace materiálu. Je nutné pokračovat v ověřování použití u vzorků s delším časem do lomu, aby byly prokázány změny ve tvaru polarizačních křivek s precipitací výrazného množství Z-fáze. Pro praktické použití polarizačních křivek pro hodnocení stupně degradace materiálu by bylo nutné vytvořit databázi polarizačních křivek ocelí používaných v energetice pro následné porovnání polarizačních křivek u materiálů provozovaných.

15. Ekonomické hodnocení

V této práci je ověřována možnost použití měření polarizačních křivek jako nedestruktivní metody určení stavu materiálu. Jelikož se jedná o nedestruktivní metodu, její použití v praxi by výrazně zjednodušilo a urychlilo posouzení stavu materiálu elektrárenského zařízení. Nebude nutné odebrat vzorky a převézt je do metalografické laboratoře, ale polarizační křivka bude naměřena přímo na místě elektrárny při periodických odstávkách zařízení. Tato metoda by mohla nahradit replikační metodu, která spočívá v sejmutí otisku jemně přebroušeného, elektrolyticky vyleštěného a naleptaného povrchu, na kterém lze při použití metalografického mikroskopu pozorovat rozložení hrubých sekundárních částic a kavitační porušení. Došlo by ke zlevnění těchto zkoušek, neboť se ušetří náročná manipulace se vzorky. Také dojde ke zkrácení času měření, tedy i k možnosti zkrácení odstávky elektrárny. Díky této metodě bude možné určit stav materiálu a např. prodloužit dobu užívání zařízení před vyřazením z provozu a tím ušetřit náklady na pořízení nového zařízení.

Zavedení výše popsané elektrochemické metody pro určení stupně degradace materiálu v praxi je podmíněno znalostí tvaru polarizační křivky daného materiálu před jeho nasazením v provozu, což je u již provozovaného zařízení nereálné. Naměřenou polarizační křivku by bylo možné porovnat s polarizační křivkou daného typu oceli ve výchozím stavu, tzn. před creepovou expozicí, která by byla uvedena v databázi polarizačních křivek ocelí používaných pro výrobu energetických zařízení. Zatím taková databáze neexistuje. Předložená diplomová práce může být podnětem k vybudování takové databáze.

16. Závěr

Žáropevnost materiálů používaných v energetickém průmyslu klesá kvůli degradaci materiálu vlivem dlouhodobého tepelného namáhání. Ke změnám v žárovečnosti dochází vlivem změn v mikrostruktuře a precipitací nových fází. Precipitace Lavesovy fáze způsobuje změkčování matrice oceli odčerpáváním molybdenu z tuhého roztoku. Molybden v matrici způsobuje substituční zpevnění. Při větším napětí dochází k precipitaci velkého množství menších částic Lavesovy fáze, které způsobují precipitační zpevnění při kratších dobách tepelného namáhání. Naopak při malém napětí vznikne méně zárodků Lavesovy fáze, která velmi rychle roste v průběhu tepelného namáhání a vzniká kolem těchto velkých částic napětí a mohou vzniknout i trhliny. Další fáze, která způsobuje změny v žárovečnosti je precipitace Z-fáze. Pokud vznikne v materiálu větší množství Z-fáze dochází k výraznému poklesu žárovečnosti. Tyto částice způsobují rozpouštění velkého množství malých částic nitridů vanadu a niobu, které v matrici působily

precipitačním zpevněním. Vznik Z-fáze nebyl zatím ve vzorcích zkoumané oceli CB2 ve velké míře nalezen, a proto všechny vzorky mají dostatečnou žáropevnost.

Vliv změn v mikrostruktuře byl zaznamenán i na tvaru polarizační křivky. Precipitace Lavesovy fáze byla na tvaru polarizační křivky zaznamenána v pásmu pasivity. V pásmu pasivity dochází k nárůstu proudové hustoty vlivem rozpouštění Lavesovy fáze. Rozpouštění Lavesovy fáze v intervalu elektrochemického potenciálu v pásmu pasivity bylo prokázáno pomocí řádkovací elektronové mikroskopie v režimu odražených elektronů u vzorků s nejdelším časem do lomu (82 000 hodin). Tento režim je velmi vhodný právě díky rozdílnému kontrastu na atomech molybdenu a železa. Vzorek před elektrochemickým rozpouštěním obsahoval velké množství vyprecipitované Lavesovy fáze a po elektrochemickém rozpouštění obsahoval pouze zanedbatelné množství. Bylo tedy prokázáno zaznamenání toho jevu, precipitace Lavesovy fáze během zkoušek tečení, na polarizační křivce.

Další změny ve tvaru polarizační křivky s narůstající dobou do lomu byly zaznamenány v transpasivní oblasti. Tyto změny v mikrostruktuře byly prokazovány pomocí transmisní elektronové mikroskopie, protože jsou pravděpodobně způsobeny rozpouštěním velmi jemných částic. Transpasivní oblast byla rozdělena na 3 podoblasti, kdy byl potvrzen v 1. oblasti nárůst proudové hustoty vlivem rozpouštění karbidů chromu. Poté zůstaly ve vzorcích pouze částice nitridů niobu a vanadu a ty se rozpouštějí v dalších částech polarizační křivky (při vyšším potenciálu). Protože ve vzorcích se nacházelo velmi malé množství Z-fáze nemohl být prokázán vliv precipitace této fáze na změnu tvaru polarizační křivky. To bude možné až po prozkoumání vzorků s delšími časy do lomu, které bude náplní dalších prací.

Metoda měření polarizačních křivek se ukázala jako velmi spolehlivá metoda, protože při dodržení konstantních podmínek měření má výbornou reprodukovatelnost. I vliv nekonstantních podmínek měření je podchycen v této diplomové práci. Protože se jedná o nedestruktivní a velmi spolehlivou metodu, jeví se tato metoda vhodná pro zkoumání stavu degradace materiálu. Je však ještě nutné u dané oceli ověřit změny tvaru polarizační křivky pomocí vzorků s delšími časy do lomu, neboť ve vzorcích použitých v této diplomové práci nebylo prokázáno velké množství Z-fáze, která má největší vliv na degradaci materiálu. Pro použití v průmyslu by bylo nutné vytvořit databázi polarizačních křivek výchozích vzorků, ke kterým by se provádělo následné porovnání tvaru naměřené polarizační křivky.

Seznam obrázků

Obr. 1 Vývoj (9-12)%Cr ocelí [3]	5
Obr. 2 Změny mechanických vlastností v závislosti na teplotě [14].....	7
Obr. 3 Změny tažnosti a kontrakce v závislosti na teplotě [14]	7
Obr. 4 Struktura martenzitu modifikované (9-12)%Cr oceli [1].....	8
Obr. 5 Precipitující částice $M_{23}C_6$ na rozhraní martenzitických latěk [1].....	8
Obr. 6 EDX spektrum částice M_2X [1].....	9

Obr. 7 EDX spektrum částice MX [1].....	9
Obr. 8 Schéma vysokotlakého ventilu z oceli CB2 [12]	11
Obr. 9 Směs transkrystalického a interkrystalického lomu na vzorku A14 [13].....	12
Obr. 10 Interkrystalický lom vzniklý srůstáním dutinek u vzorku A12 [13]	12
Obr. 11 Snímek ze vzorku A1 [13]	13
Obr. 12 Snímek uhlíkové extrakční repliky ze vzorku B13 [13].....	14
Obr. 13 Snímek tenké folie pro vzorek B13 [13]	14
Obr. 14 Částice precipitující Lavesovy fáze typu Fe_2W [1].....	17
Obr. 15 Mikrostrukturní změny během zkoušek tečení u 12%Cr oceli a) PLM = 21500,..	18
Obr. 16 Vliv Larson-Millerova parametru na hustotu dislokací [9].....	18
Obr. 17 Stříbrná elektroda [10].....	19
Obr. 18 Kalomelová nasycená elektroda [16]	20
Obr. 19 Skleněná elektroda [11].....	21
Obr. 20 Potenciostat Reference 600 TM [16].....	21
Obr. 21 Tafelova oblast [19].....	24
Obr. 22 Klasická elektrochemická cela [20]	25
Obr. 23 Zapojení obvodu pro elektrochemické potenciodynamické měření [20].....	25
Obr. 24 Potenciodynamická křivka [17].....	26
Obr. 25 Mikrostruktura ze světelného mikroskopu vzorku A1, zvětšeno 100x	30
Obr. 26 Mikrostruktura z konfokálního mikroskopu, zvětšení 1200x	31
Obr. 27 Konfokální mikroskopie vzorku A12, zvětšení 1200x.....	32
Obr. 28 Konfokální mikroskopie vzorku A14, zvětšení 1200x.....	32
Obr. 29 Světelná mikroskopie vzorku A12, zvětšení 100x	33
Obr. 30 Světelná mikroskopie vzorku A14, zvětšení 100x	33
Obr. 31 Světelná mikroskopie vzorku A12, zvětšení 1000x	34
Obr. 32 Světelná mikroskopie vzorku A14, zvětšení 1000x	34
Obr. 33 Elektrochemická cela vyvinutá ve VZÚ Plzeň.....	35
Obr. 34 Měření plochy pomocí obrazové analýzy	36
Obr. 35 reprodukovatelnost měření u vzorku A1	38
Obr. 36 Reprodukovatelnost měření u vzorku A12.....	38
Obr. 37 Reprodukovatelnost měření u vzorku A14.....	39
Obr. 38 Reprodukovatelnost měření u vzorku B13	39
Obr. 39 Reprodukovatelnost u vzorku B22	40

Obr. 40	Reprodukovatelnost měření u vzorku B24.....	40
Obr. 41	Vadná křivka vlivem bublinky usazené u vycorové diafragmy.....	41
Obr. 42	Přerušení měření vlivem usazené sraženiny KCl na vycorové diafragmě.....	42
Obr. 43	Posun křivky vlivem vadné referenční kalomelové elektrody.....	43
Obr. 44	Deformace křivky vlivem vadné izolace.....	44
Obr. 45	Posun křivky vlivem špatného elektrolytu.....	45
Obr. 46	Soubor polarizačních křivek z místa A.....	46
Obr. 47	Soubor polarizačních křivek z místa B.....	47
Obr. 48	Fotografie ze světelné mikroskopie u vzorku A1, zvětšeno 50x.....	49
Obr. 49	Fotografie ze světelné mikroskopie u vzorku A12, zvětšeno 50x.....	49
Obr. 50	Fotografie ze světelné mikroskopie u vzorku A14, zvětšeno 50x.....	50
Obr. 51	Fotografie ze světelné mikroskopie u vzorku B13, zvětšeno 50x.....	50
Obr. 52	Fotografie ze světelné mikroskopie u vzorku B22, zvětšeno 50x.....	51
Obr. 53	Fotografie ze světelné mikroskopie u vzorku B24, zvětšeno 50x.....	51
Obr. 54	Polarizační křivka v pásmu pasivity v intervalu 200 až 650 mV.....	52
Obr. 55	Polarizační křivka v pásmu pasivity v intervalu -70 až +750 mV.....	53
Obr. 56	Polarizační křivka v pásmu pasivity v intervalu -70 až +1190 mV.....	53
Obr. 57	Graf plošného podílu Lavesovy fáze v závislosti na čase do lomu [25].....	54
Obr. 58	Plocha píku v hlavním pásmu pasivity v závislosti na čase do lomu [25].....	55
Obr. 59	Kvantitativní analýza u vzorků z místa A.....	55
Obr. 60	Kvantitativní analýza pro vzorky z místa B.....	56
Obr. 61	Polarizační křivka s vyznačenými jednotlivými oblastmi v pásmu transpasivity..	56
Obr. 62	Vzorek A14 leptaný klasicky, sekundární elektrony, zvětšení 5000x.....	57
Obr. 63	Vzorek A14 leptaný klasicky, odražené elektrony, zvětšení 5000x.....	58
Obr. 64	Místa pro EDX mikroanalýzu.....	58
Obr. 65	Vzorek A14 rozpouštěný v intervalu 200 až 650 mV, sekundární elektrony, zvětšení 5000x.....	59
Obr. 66	Vzorek A14 rozpouštěný v intervalu 200 až 650 mV, odražené elektrony, zvětšení 5000x.....	60
Obr. 67	Místa pro EDX mikroanalýzu.....	60
Obr. 68	Vzorek A14 rozpouštěný v intervalu -70 až +750 mV, odražené elektrony, zvětšení 5000x.....	61
Obr. 69	Označení částic z obrázku 68 pro EDX mikroanalýza.....	61

Obr. 70 Vzorek A14 rozpouštěný v intervalu -70 až +1190 mV, odražené elektrony, zvětšení 5000x	62
Obr. 71 Místa pro EDX mikroanalýzu	63
Obr. 72 Snímky z uhlíkové extrakční repliky pro vzorek A14, zvětšení 10 000x	65
Obr. 73 Elektronový difraktogram částice v tmavém poli na obrázku 72.....	65
Obr. 74 Snímky z uhlíkové extrakční repliky pro vzorek A14, zvětšení 50 000x	66
Obr. 75 Elektronový difraktogram částice v tmavém poli na obrázku 74.....	66
Obr. 76 EDX spektrum částice na obrázku 74	67
Obr. 77 EDX spektrum velkých částic na obrázku 74	68
Obr. 78 Snímky z uhlíkové extrakční repliky pro vzorek A14, zvětšení 20 000x	68
Obr. 79 Elektronový difraktogram částice v tmavém poli na obrázku 78.....	69
Obr. 80 EDX spektrum částice na obrázku 78	70
Obr. 81 Snímky z uhlíkové extrakční repliky pro vzorek A14, zvětšení 10 000x	70
Obr. 82 Elektronový difraktogram částice v tmavém poli na obrázku 81.....	71
Obr. 83 Snímky z replik vzorku A14 elektrochemicky rozpouštěného do 1. oblasti pásma transpasivity, zvětšení 30 000x a 10 000x.....	72
Obr. 84 Spektrum z označené částice na obrázku 83	72
Obr. 85 Snímek repliky vzorku A12 po elektrochemickém rozpouštění do 1. oblasti pásma transpasivity, zvětšení 10 000x.....	73
Obr. 86 Spektrum částice označené na obrázku 85	73
Obr. 87 Světlé a tmavé pole z transmisní elektronové mikroskopie vzorku A12 po elektrochemickém rozpouštění do 1. oblasti pásma transpasivity, zvětšení 30 000x.....	74
Obr. 88 Elektronový difraktogram částice na obrázku 87.....	74
Obr. 89 Snímky z repliky vzorku A1 elektrochemicky rozpouštěném do 1. oblasti pásma transpasivity, zvětšení 10 000x a 7500x.....	75
Obr. 90 Spektrum částice označené na obrázku 89.....	75
Obr. 91 Snímky uhlíkových replik ze vzorku A14 elektrochemicky elptané do 2. oblasti, zvětšení.....	76
Obr. 92 Změny v mikrostruktuře u vzorku A14 před a po elektrochemickém rozpouštění v pásmu pasivity	79
Obr. 93 Změny v mikrostruktuře před a po elektrochemické potenciodynamické zkoušce do 1. oblasti pásma transpasivity.....	80
Obr. 94 Objemový podíl částic karbidů a Lavesovy fáze v závislosti na době do lomu: a) vzorky z místa A, b) vzorky z místa B [26].....	80

Seznam tabulek

Tabulka 1 Obvyklé hodnoty mechanických vlastností u (9-12)%Cr ocelí [14]	6
Tabulka 2 Chemické složení oceli CB a vybraných míst pilotního ventilu [12].....	10
Tabulka 3 Výsledky zkoušek tečení [13]	11
Tabulka 4 Referentní elektrody [10]	20
Tabulka 5 Parametry potectiostatu Reference 600 TM [16].....	22
Tabulka 6 Chemické složení oceli CB2 [% hmotnostní]	28
Tabulka 7 Výsledky zkoušek tečení	28
Tabulka 8 Číselné výsledky polarizačních křivek	47
Tabulka 9 Chemické složení míst označených na obrázku 64	59
Tabulka 10 Výsledky EDX mikroanalýzy pro obrázek 67.....	60
Tabulka 11 EDX analýza pro obrázek 69.....	62
Tabulka 12 EDX analýza pro obrázek 71.....	63
Tabulka 13 Indexace difraktogramu na obrázku 73 a identifikace částice difraktující na obrázku 72	65
Tabulka 14 Indexace difraktogramu na obrázku 75 a identifikace částice difraktující na obrázku 74	67
Tabulka 15 Indexace difraktogramu na obrázku 79 a identifikace částice difraktující na obrázku 78	69
Tabulka 16 Indexace difraktogramu na obrázku 82 a identifikace částice difraktující na obrázku 81	71
Tabulka 17 Tvrdost jednotlivých vzorků.....	77

Literatura

- [1] Vodárek, V.: Fyzikální metalurgie modifikovaných (9-12)%Cr ocelí, Technická univerzita Ostrava, 2003, ISBN 80-248-0329-1.
- [2] Staubli, M., Mayer, K.H., Kern, U., Vanstone, R.W., Hanus, R., Stief, J., Schönfeld, K.H.: „Cost 522-Power generation into 21st century, advanced steam power plant“, Proc. of the 3rd EPRI conference on advances in materials technology for fossil power plants, R. Viswanathan et al. Eds., IOM, Swansea 2001, 15.
- [3] Fujita, T.: „Advances in 9-12%Cr heat resistant steels for power plants“, Proc. of the 3rd EPRI conference on advances in material technology for fossil power plants, R. Viswanathan et al. Eds., Swansea 2001, 33.

- [4] Thorton D.V., Mayer, K.H.: „European high temperature materials development for advanced steam turbines“, Proc. Advances heat resistant steels for power generation, R.Viswanathan et al. Eds., IOM, London 1999, 349.
- [5] J.R. Davis, Davis & Associates,: Surface Engineering for corrosion and wear resistance, ASM International, 2001, ISBN 0-87170-700-4
- [6] Eggeler, G.: „The effect of long term creep on particle coarsening in tempered martensite ferritic steels“, Acta Metallurgica, 37, 1989,3225.
- [7] Eggeler, G., Nilsvang, N., Ilschner, B.: „Microstructural changes in a 12% chromium steel during creep“, Steel Research, 58, 1987,97.
- [8] Park Ik-Min., Fujita, T., Asakura, K.: „Microstructure and creep rupture properties of a low Si-12Cr-Mo-V-Nb steel“, Transactions of ISIJ, 20, 1980,99
- [9] Foldyna, V.: Microstructural stability of ferritic 9-12%Cr steels, COST 501 Report, Brussels,1996.
- [10] http://ach.upol.cz/ucebnice2/ind_eldy.htm. [online]. [23. 11. 2013].
- [11] www.sps-ul.cz/lib/exe/fetch.php/pro_studenty/elektrody.ppt. [online]. [23. 11. 2013].
- [12] Kepka Karel: Kvantitativní hodnocení částic minoritních fází oceli CB2 po zkouškách tečení, Bakalářská práce, ZČU v Plzni, Plzeň 2012
- [13] Jandová D., Strejcius J., Kasl J., Kepka K.: CORRELATION OF MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT OF CAST CB2 STEEL AFTER LONG-TERM CREEP TESTS WITH ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS, 2nd International Conference on Recent Trends in Structural Materials, Plzeň 2012
- [14] <http://www.allforpower.cz/clanek/aplikacni-omezeni-zarovevne-oceli-p92/>. [online]. [24. 11. 2013].
- [15] Hilmar K. Danielse, John Hald: Influence of Z-phase on long-term creep stability of martensitic 9-12% Cr steels, 9th Liege Conference: Materials for Advanced Power Engineering, 2010
- [16] <http://www.gamry.com/>. [online]. [24. 11. 2013].
- [17] Novák P., Pedlík M., Jandová J.: Návod k laboratorním cvičením z korozního inženýrství a chemické metalurgie. VŠCHT Praha, 1989
- [18] Číhal V.: Mezikrystalová koroze ocelí a slitin, Nakladatelství technické literatury, Praha 1984
- [19] http://www.vscht.cz/ktt/studium/predmety/lae/elektro_metody.pdf. [online]. [19. 3. 2014].
- [20] Strejcius J.: Elektrochemické charakteristiky chromových ocelí pro parní turbíny se zvýšenými parametry páry – metodika řešení, výzkumná zpráva, Škoda výzkum s.r.o., 1998
- [21] http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/. [online]. [18. 3. 2014].

[22] Koroze kovů a slitin - Elektrochemické zkušební metody – Návod pro provádění potenciostatických a potenciodynamických polarizačních měření, ČSN EN ISO 17475, 2009

[23] Andrews K. W., Dyson D. J., Keown S. R.: Interpretation of Electron Diffraction Patterns, London 1968

[24] Databáze Metals & Alloys, International Centre for Diffraction Data, USA, 1978

[25] Jandová D., Sladká J.: Korelace mikrostruktury a výsledků elektrochemických měření u dlouhodobých zkoušek tečení oceli CB2 – II. Výzkumná zpráva. Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., VYZ1532/13, Plzeň, prosinec 2013

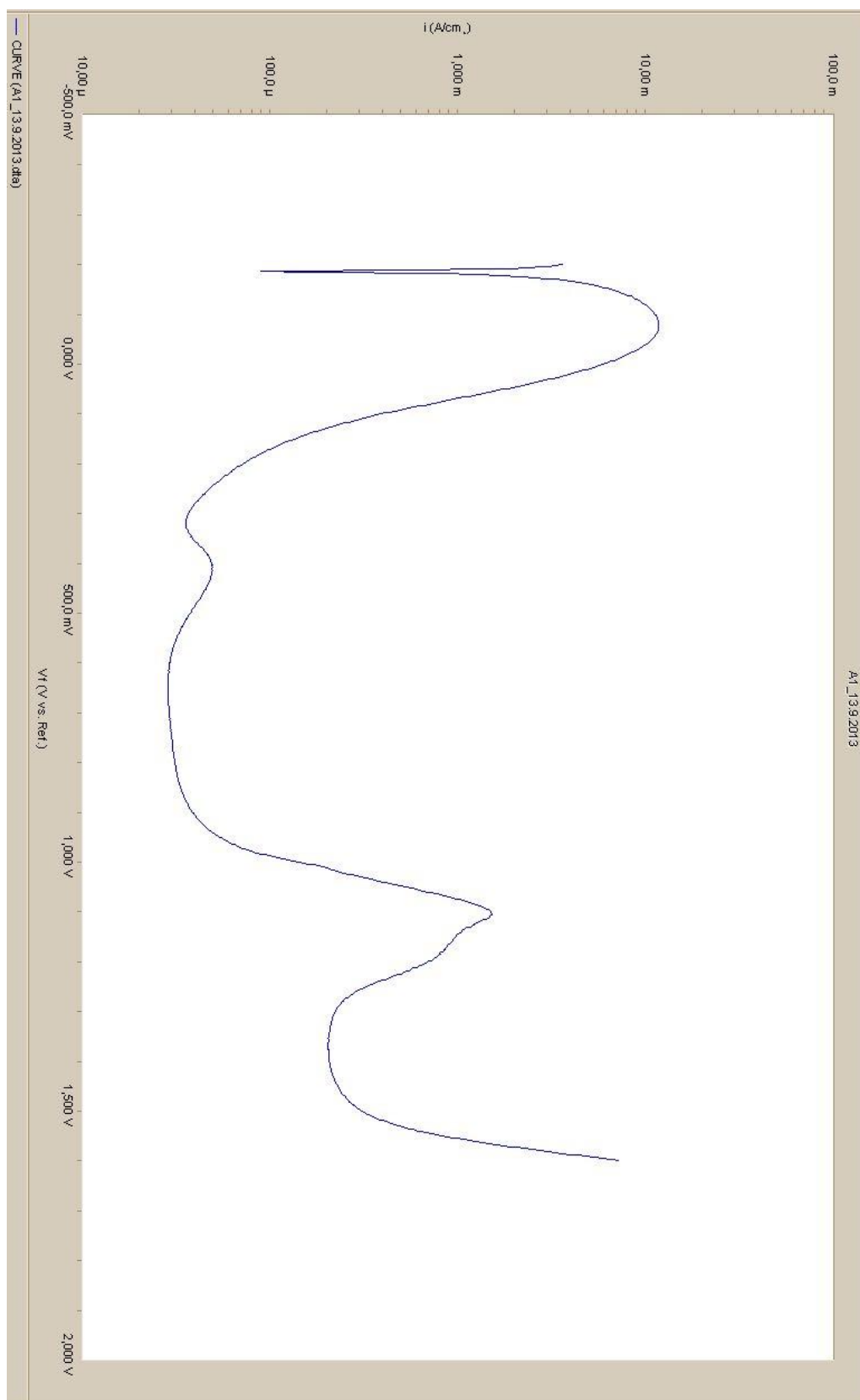
[26] Jandová D., Kasl. J., Chvostová E.: Microstructure of CB2 Steel before and after Long-term Creep Tests, Material Science Forum, Vol. Metallography XV (2014), p. 311.

[27] Jandová D., Strejcius J., Kasl J.: Korelace mikrostruktury a výsledků elektrochemických měření u dlouhodobých zkoušek tečení oceli CB2 – I. Výzkumná zpráva. Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o., VYZ1465/12, Plzeň, prosinec 2012.

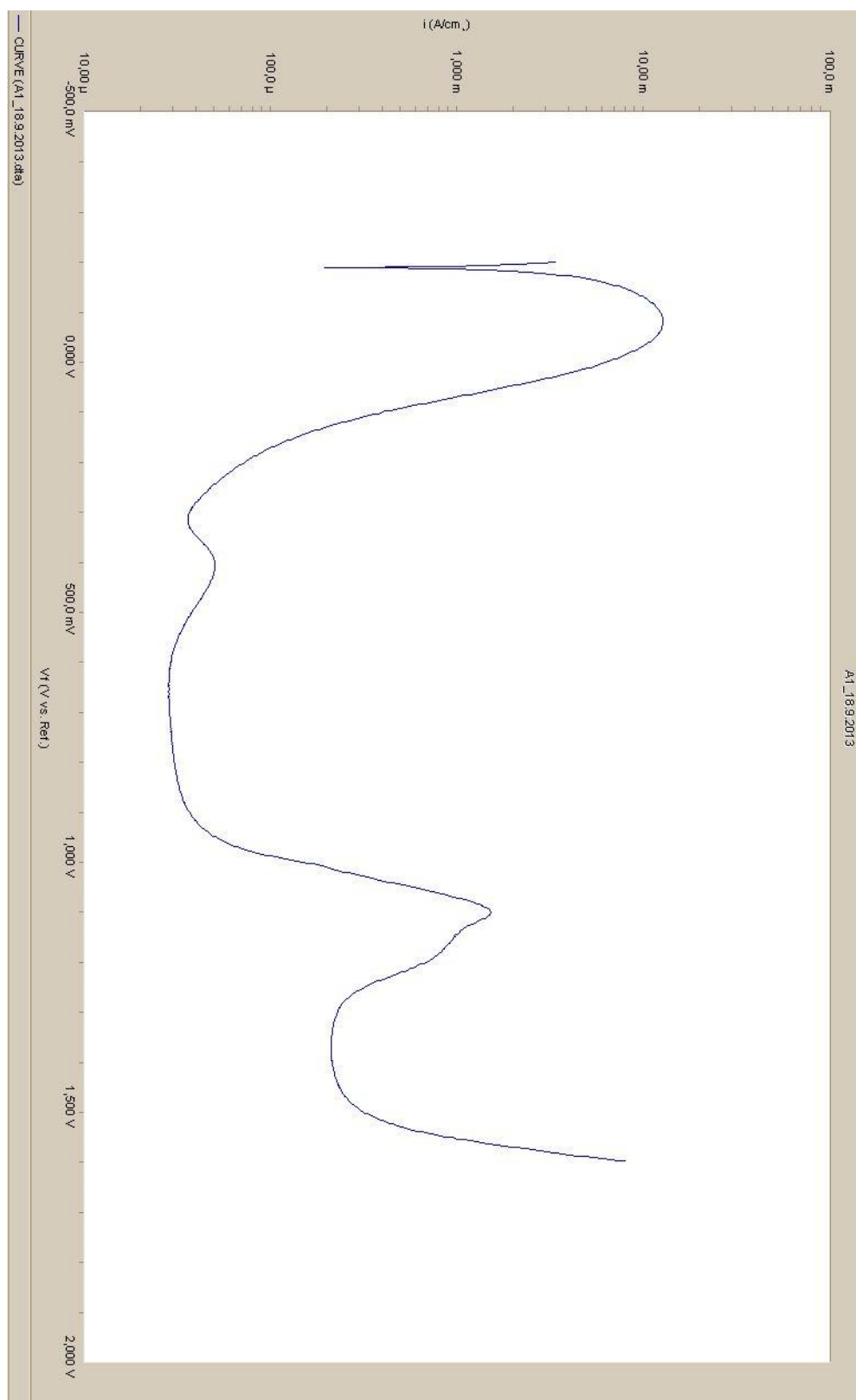
PŘÍLOHA č. 1

Polarizační křivky

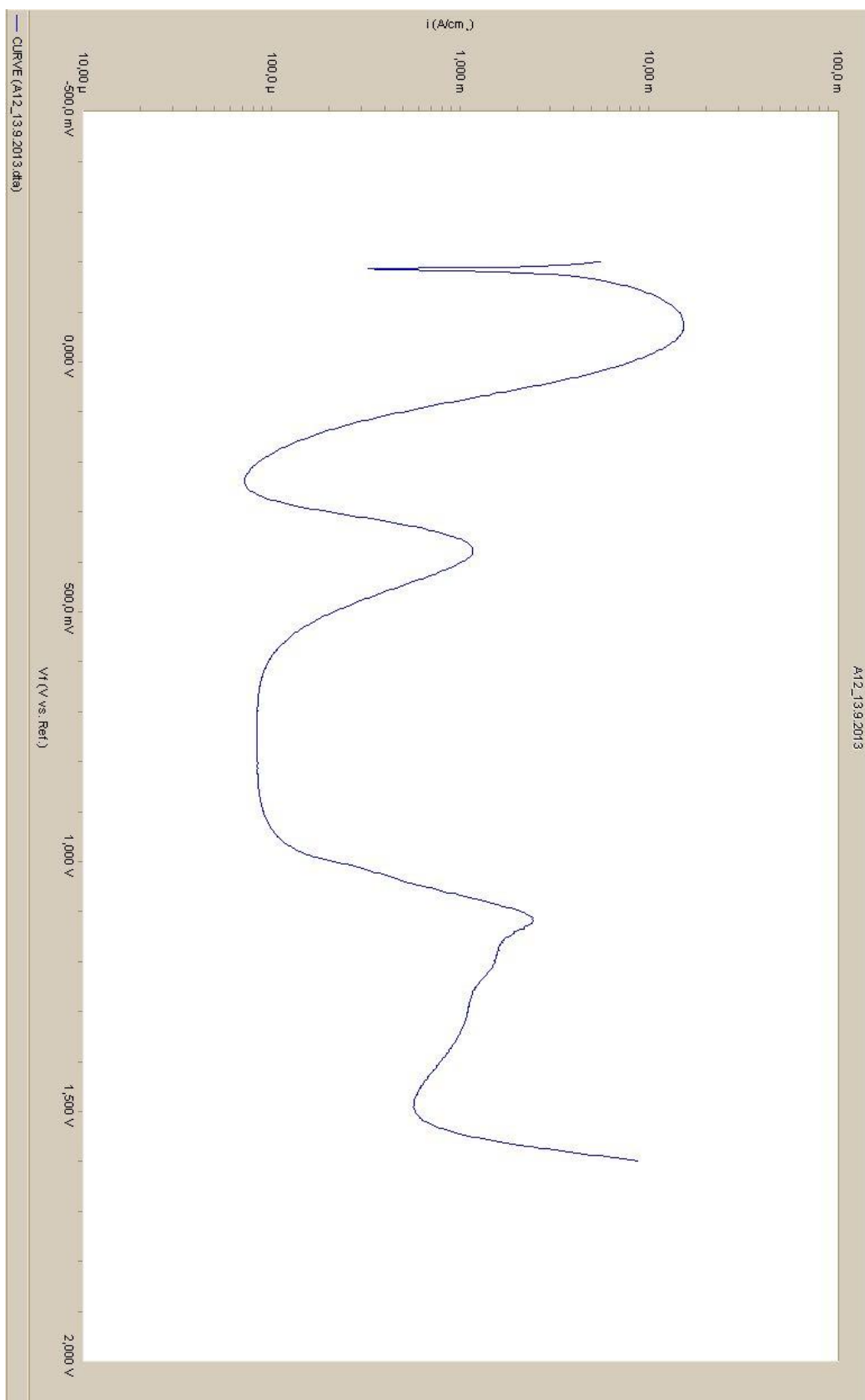
Polarizační křivka č. 1: Vzorek A1(13.9.)



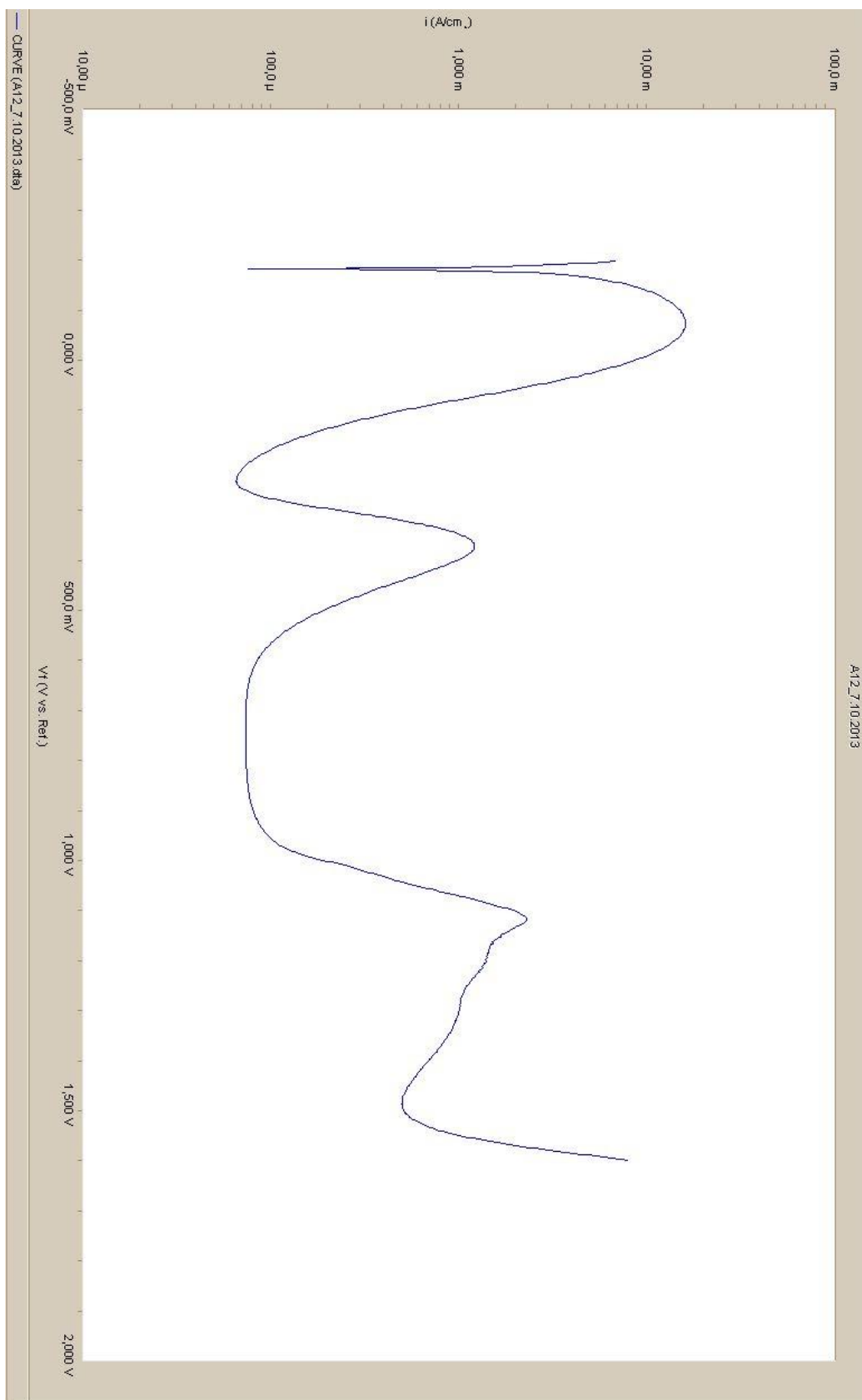
Polarizační křivka č. 2: Vzorek A1 (18.9.)



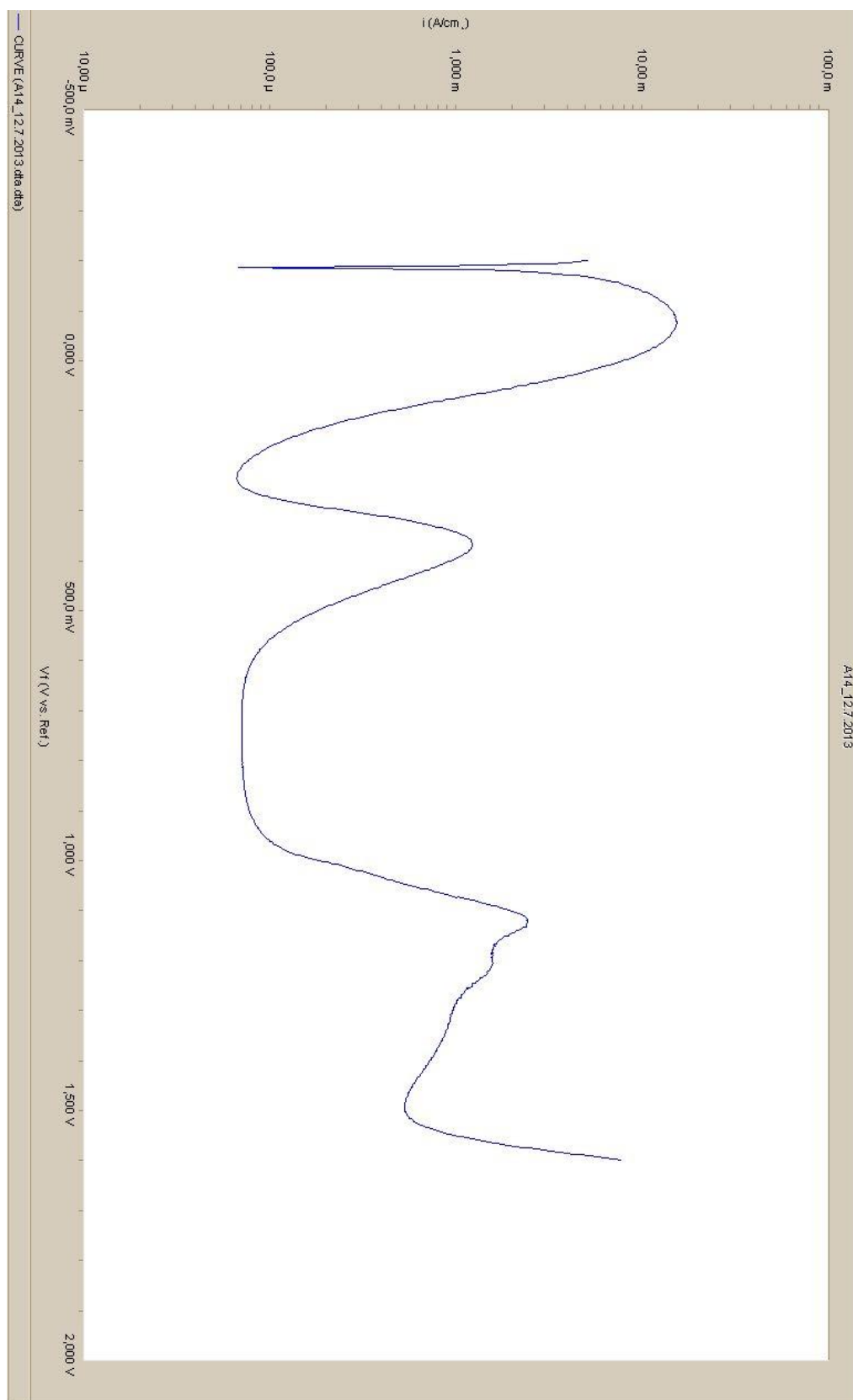
Polarizační křivka č. 3: Vzorek A12 (13.9.)



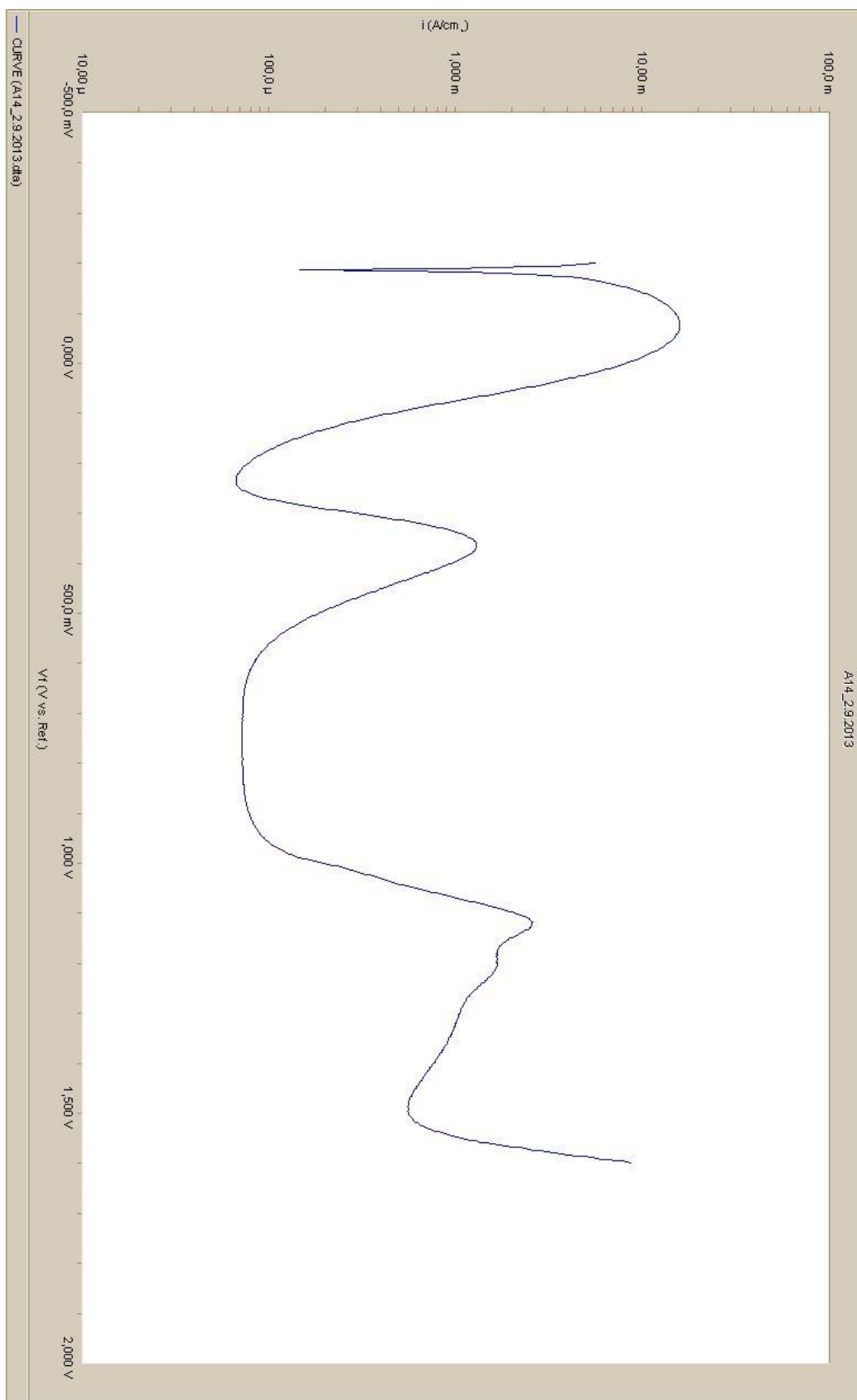
Polarizační křivka č. 4: Vzorek A12 (7.10.)



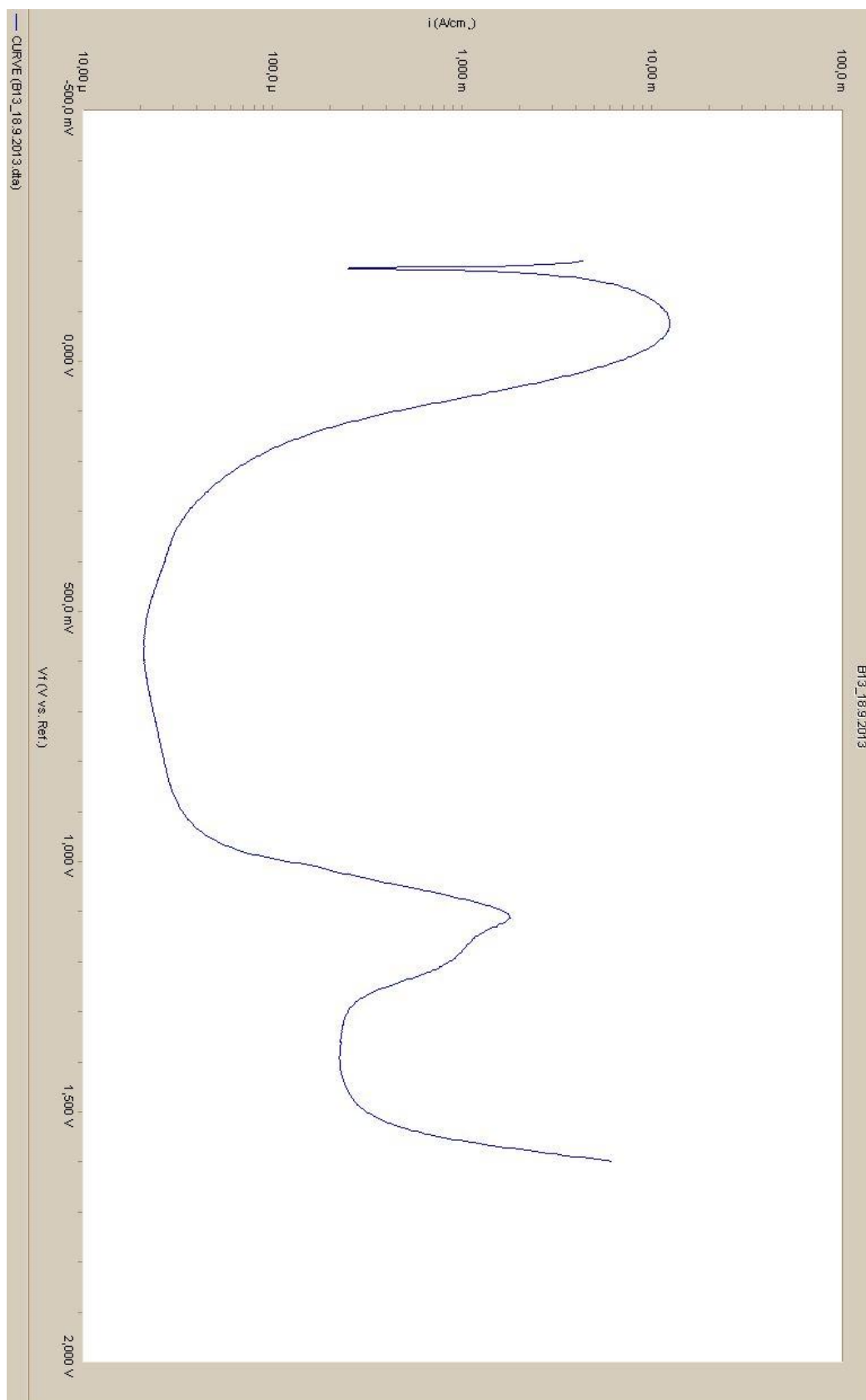
Polarizační křivka č. 5: Vzorek A14 (12.7.)



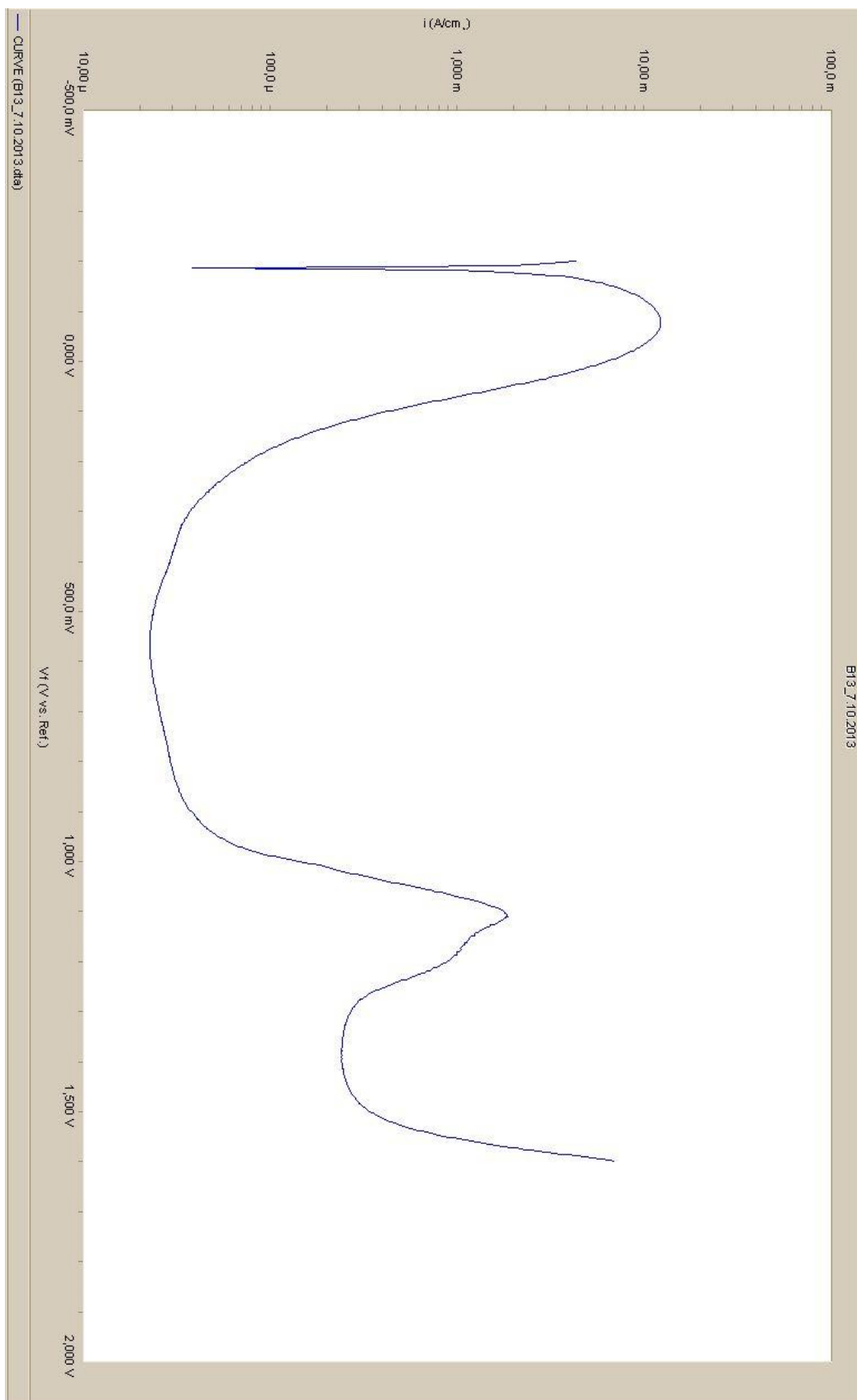
Polarizační křivka č. 6: Vzorek A14 (2.9.)



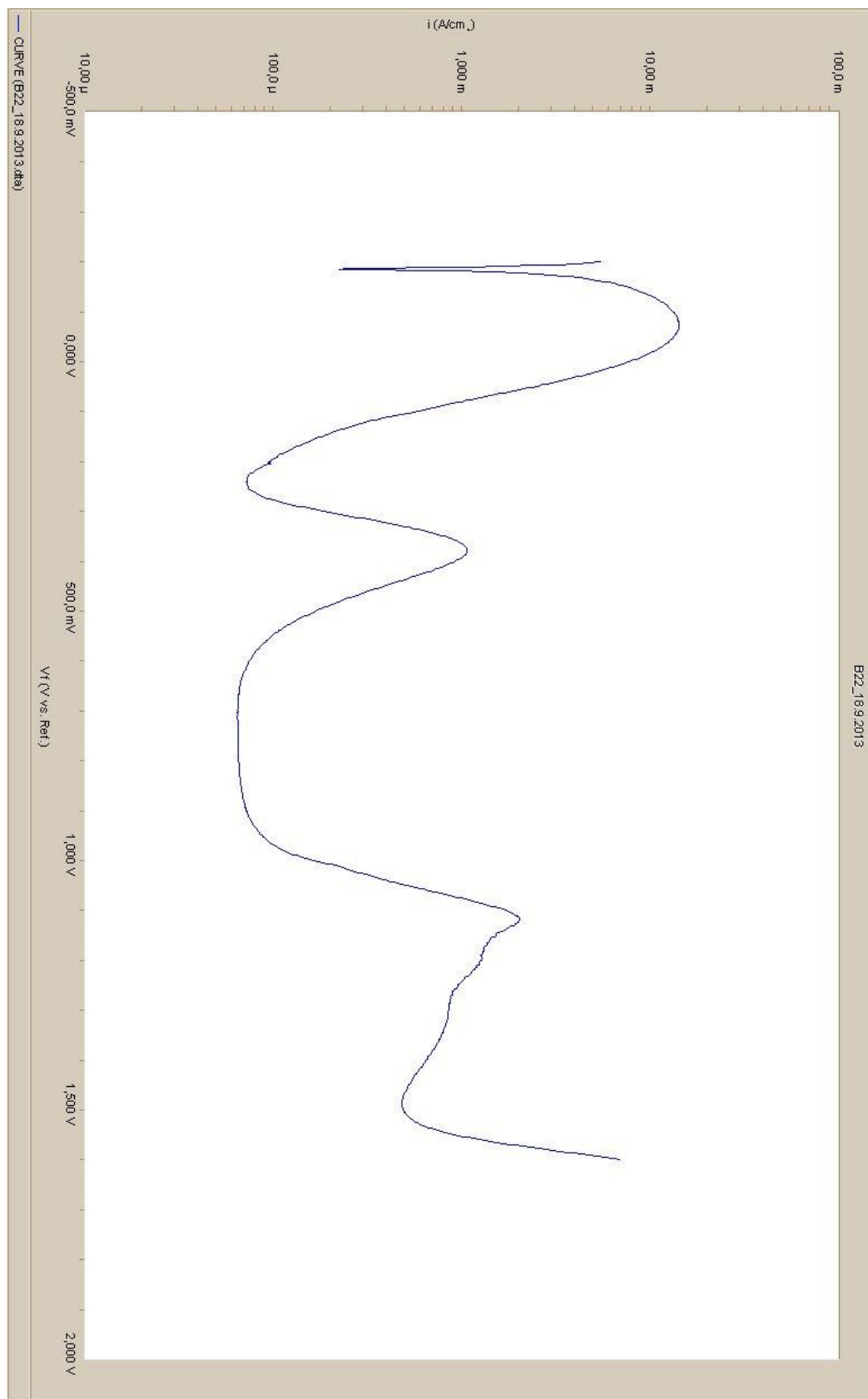
Polarizační křivka č. 7: Vzorek B13 (18.9.)



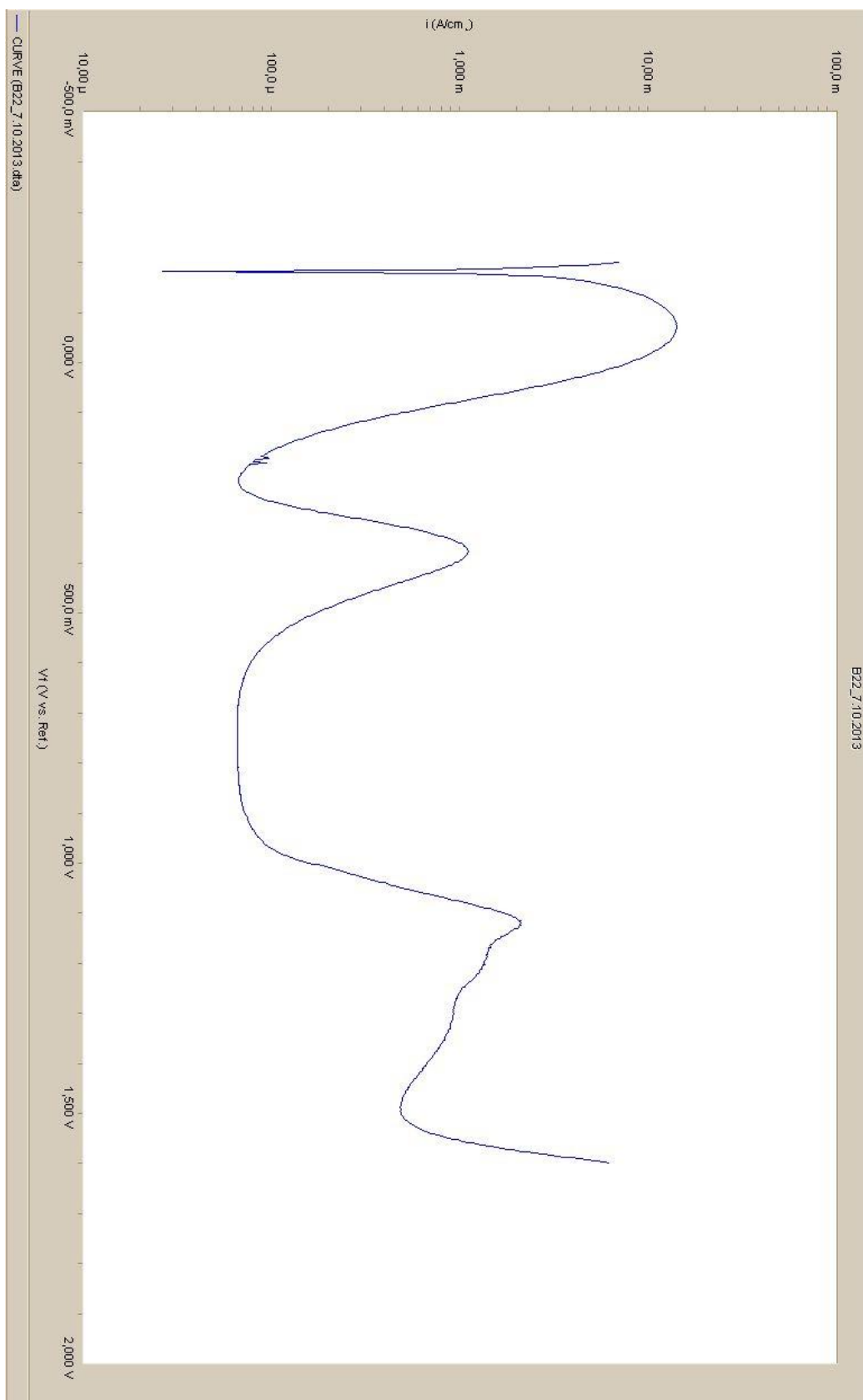
Polarizační křivka č. 8: Vzorek B13 (7.10.)



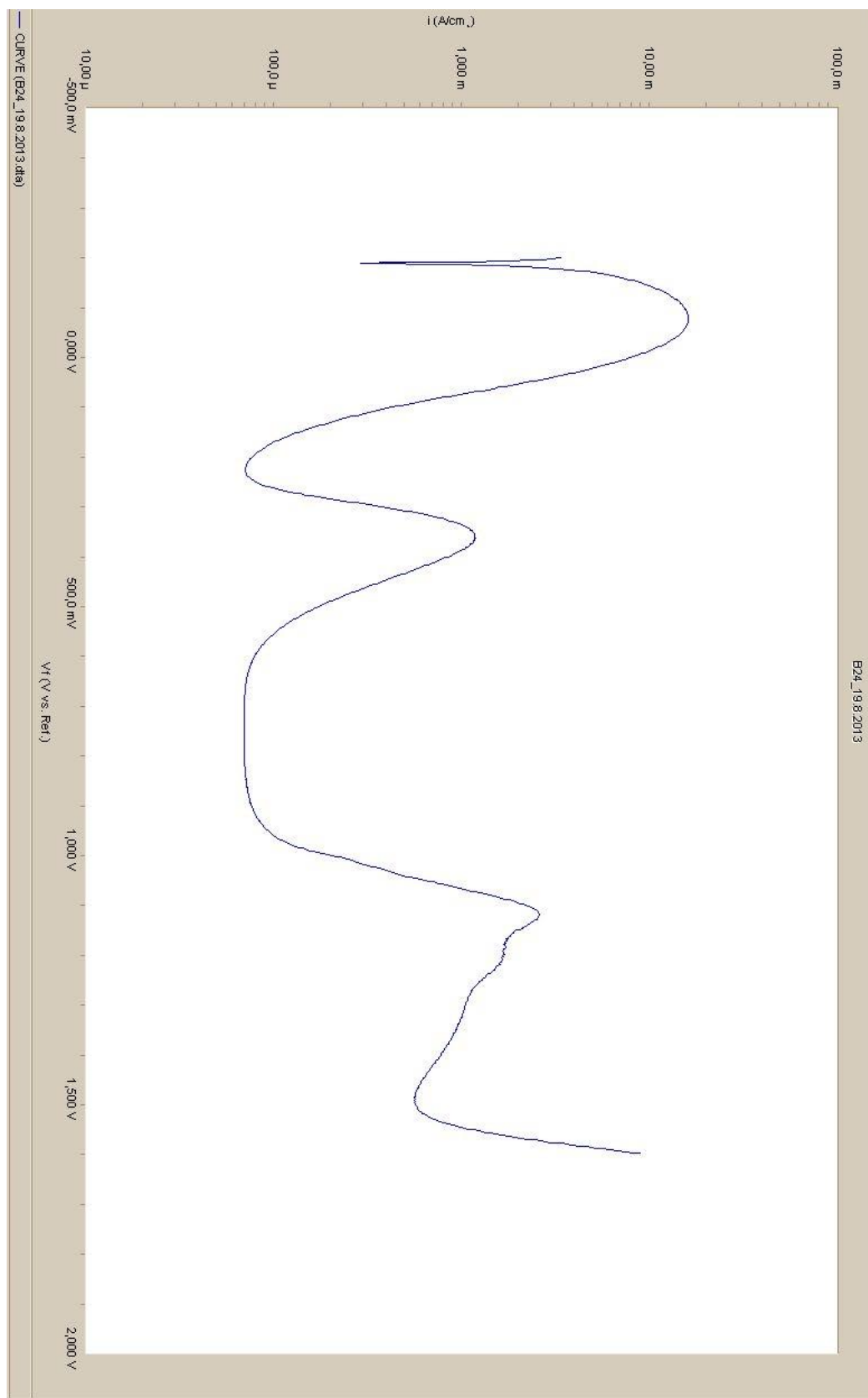
Polarizační křivka č. 9: Vzorek B22 (18.9.)



Polarizační křivka č. 10: Vzorek B22 (7.10.)



Polarizační křivka č. 11: Vzorek B24 (19.8.)



Polarizační křivka č. 12: Vzorek B24 (18.9.)

