

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská
metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Porovnání standardního a kryogenního tepelného zpracování nástrojové
oceli

Autor: **Adam STEHLÍK**

Vedoucí práce: **Doc. Ing. Ludmila KUČEROVÁ, Ph.D.**

Akademický rok 2019/2020

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Adam STEHLÍK**
Osobní číslo: **S19N0037K**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**
Téma práce: **Porovnání standardního a kryogenního tepleného zpracování nástrojové oceli**
Zadávající katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše
 - a) Nástrojové oceli (přehled, vlastnosti, použití)
 - b) Maraging oceli (přehled, vlastnosti, použití)
 - c) Tepelné zpracování nástrojových ocelí
 - d) Kryogenní zpracování
2. Experimentální program
 - a) Charakterizace výchozího stavu
 - b) Tepelné zpracování
 - c) Mechanické zkoušky
 - d) Mikrostrukturní rozbor
3. Diskuse výsledků
4. Závěr

Rozsah diplomové práce: **50-60 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

JURČI P.: *Nástrojové oceli ledeburitického typu*, ČVUT, 2009, ISBN 978-80-01-04439-1.

CARSON Charles: *Heat Treating of Maraging Steels*, BOOK CHAPTER, ASM HANDBOOK, Heat Treating of Irons and Steels, s. 468 – 480, 2014.

JAGADISH C.A. and N. PRIYANKA, „*Effect of Cryogenic Treatment on the Mechanical Properties of 18Ni-300 Grade Maraging Steel Built Using the Direct Metal Laser Sintering (DMLS) Technology*“, Key Engineering Materials, Vol. 719, pp. 114-121, 2017

KUMAR T. Vignesh, Rama THIRUMURUGAN, B. VISWANATH *Influence of cryogenic treatment on the metallurgy of ferrous alloys: A review* Pages 1789-1805 | Received 30 Jun 2016, Accepted 18 Mar 2017, Accepted author version posted online: 12 Apr 2017, Published online: 16 May 2017

Vedoucí diplomové práce: **Doc. Ing. Ludmila Kučerová, Ph.D.**
Regionální technologický institut

Konzultant diplomové práce: **Ing. Jiří Hájek, Ph.D.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání diplomové práce: **5. října 2019**
Termín odevzdání diplomové práce: **24. května 2020**



Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan



Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž, IWE
vedoucí katedry

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 vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne:

.....
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Stehlík	Jméno Adam		
STUDIJNÍ OBOR	Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie			
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Doc. Ing. Kučerová, Ph.D.	Jméno Ludmila		
PRACOVIŠTĚ	ZČU - FST - KMM			
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte	
NÁZEV PRÁCE	Porovnání standartního a kryogenního tepelného zpracování nástrojové oceli			

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2020
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	61	TEXTOVÁ ČÁST	54	GRAFICKÁ ČÁST	7
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Diplomová práce se zabývá vlivem kryogenního zpracování na nástrojové oceli. Teoretická část se zabývá rozdělením konvenčních nástrojových ocelí a maraging ocelí, jejich tepelným a kryogenním zpracováním. V experimentální části je sledován vliv kryogenního zpracování na mechanické a tribologické vlastnosti maraging oceli třídy 18 Ni 300. Je zde také proveden mikrostrukturní rozbor s využitím světelné a řádkovací elektronové mikroskopie a fázové analýzy pomocí difrakce zpětně odražených elektronů a rentgenové difrakce.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	Tepelné zpracování, hluboké kryogenní zpracování, maraging oceli, precipitační vytvrzování, mechanické vlastnosti, tribologické vlastnosti, EBSD, RTG difrakce

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Stehlík	Name Adam	
FIELD OF STUDY	Materials Engineering and Engineering Metallurgy		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Kučerová, Ph.D.	Name Ludmila	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Comparision of standard and cryogenic heat treatment of tool steel		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2020
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	61	TEXT PART	54	GRAPHICAL PART	7
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The aim of this thesis is the influence of cryogenic treatment on tool steels. The theoretical part engage with the division of conventional tool steels and maraging steels, their thermal and cryogenic processing. In the experimental part, the influence of cryogenic processing on the mechanical and tribological properties of maraging steel grade 18 Ni 300 is studied. There is also a microstructural analysis using light and scanning electron microscopy and phase analysis using backscattered electron diffraction and X-ray diffraction.
KEY WORDS	Steel heat treatment, deep cryogenic treatment, maraging steels, age hardening, mechanical properties, tribological properties, EBSD, X-ray diffraction

Poděkování

Tím to chci poděkovat vedoucí své práce doc. Ing. Ludmile Kučerové, Ph.D. a konzultantovi Ing. Jiřímu Hájkovi, Ph.D. za věcné připomínky, vstřícný přístup a trpělivost. Dále bych chtěl poděkovat pracovníkům Regionálního technologického institutu, a to laboratoři experimentálního tváření, metalografické laboratoři a mechanické zkušebně za provedená měření a odborné konzultace. Dále bych chtěl také poděkovat panu Kamilu Zikmundovi a společnosti European Cryogenic Institute s.r.o. za provedení kryogenního zpracování. V poslední řadě bych chtěl poděkovat své rodině a blízkým přátelům za trpělivost a podporu.

Obsah

1	Úvod	9
2	Rozdělení konvenčních nástrojových ocelí	10
2.1	Skupiny nástrojových ocelí dle AISI	10
2.1.1	Oceli pro práci za tepla (Hot Work Tool Steels)	10
2.1.2	Oceli pro práci za studena (Cold work tool steels)	10
2.1.3	Oceli odolné proti rázům (Shock-resisting tool steels)	10
2.1.4	Nízkolegované speciální oceli (Special – purpose tool steels).....	10
2.1.5	Nástrojové oceli pro formy (Mold steels)	11
2.1.6	Oceli vytvrditelné ve vodě (Water-hardening tool steels).....	11
2.1.7	Rychlořezné oceli (Molybdenum high-speed tool steels)	11
3	Tepelné zpracování nástrojových ocelí	12
3.1	Vytvrzování	12
3.1.1	Austenitizace	12
3.1.2	Kalení	13
3.1.3	Popouštění	13
4	Maraging oceli.....	15
4.1	25 Ni a 20 Ni oceli.....	15
4.2	18 Ni-Co-Mo oceli.....	15
4.3	Bez kobaltové Maraging oceli	16
4.4	Aplikace.....	17
5	Tepelné zpracování maraging ocelí.....	18
5.1	Rozpouštěcí žhání.....	18
5.2	Stárnutí (Precipitační vytvrzení).....	18
5.2.1	Intermetalické fáze v Maraging ocelích	20
6	Kryogenní zpracování	21
6.1	Proces kryogenního zpracování	21
6.2	Systemy kryogenního zpracování.....	22
6.3	Vliv kryogenního zpracování na materiál	22
6.3.1	Vliv na transformaci zbytkového austenitu.....	23
6.3.2	Vliv na precipitaci karbidů	24
6.3.3	Vliv volby kryogenní teploty	24
6.3.4	Vliv doby výdrže při kryogenních teplotách.....	25
6.3.5	Vliv rychlosti ochlazování	25

6.4	Kryogenní zpracování maraging ocelí.....	25
7	Úvod do experimentální části.....	27
7.1	Polotovary pro zkušební vzorky	27
7.2	Tepelné zpracování.....	28
7.2.1	Kryogenní zpracování	29
8	Mechanické testování materiálu.....	31
8.1	Zkouška tahem.....	31
8.2	Měření tvrdosti	33
8.3	Zkouška rázem v ohybu.....	34
9	Tribologická analýza	37
10	Mikrostrukturní rozbory	39
10.1	Světelná mikroskopie.....	39
10.2	Řádkovací elektronová mikroskopie a EDS analýza	40
10.3	EBSD analýza a RTG difrakce	45
11	Diskuse výsledků.....	48
12	Závěr.....	51
13	Bibliografie.....	52
	Přílohy	54

Seznam použitých zkratek a jednotek

obr. – obrázek

tab. – tabulka

apod. – a podobně

resp. – respektive

tj. – to je

např. – na příklad

tzv. – tak zvaný

BCC – basic cube centered

GP - Guiner-Preston

CT – cryogenic treatment

ZA – zbytkový austenit

DMLS – Direct Metal Laser Sintering

DCT – Deep Cryogenic Treatment

SCT – Shallow Cryogenic Treatment

Jednotky

MPa – megapascal

N – newtony

J - jouly

°C – stupně celsia

K – kelviny

μm – mikrometry

nm – nanometry

mm³ – milimetry krychlové

s – sekundy

min. – minuty

hod. – hodiny

HRC – jednotka tvrdosti dle Rockwella

HV30 – jednotka tvrdosti dle Vickerse

1 Úvod

V dnešní době jsou kladeny vysoké nároky na výrobní nástroje. Nástroje musejí být schopny pracovat za ztížených podmínek, za vyšší provozní teploty, v korozním prostředí, za vysoké řezné rychlosti apod. Dále je kladen velký důraz dlouhou životnost nástroje. V první řadě je důležitá volba vhodného materiálu. Pro tyto účely byla vyvinuta široká škála technických slitin s odpovídajícími vlastnostmi. Mezi nejvýznamnější patří uhlíkové nástrojové oceli, jejichž chemické složení je upraveno podle účelu jejich použití. Požadovaných vlastností oceli ovšem nabývají až po vhodném tepelném zpracování. Účinek konvenčního tepelného zpracování je již dnes zcela známý a mechanismy, které vedou k dosažení lepších vlastností, jsou dnes již zcela objasněny. Jednou z kategorií tepelného zpracování je také kryogenní zpracování. Jedná se o metodu tepelného zpracování, kdy je ocel vystavena po určitou dobu záporným teplotám. Vliv kryogenního zpracování na vlastnosti nástrojových ocelí byl od 70. let minulého století podroben rozsáhlému výzkumu a byl prokázán jeho kladný vliv na uhlíkové nástrojové oceli. Byly popsány mechanismy, díky kterým dochází ke zlepšení vlastností nástrojových ocelí. Po prokázání této skutečnosti započal výzkum i na jiných technických slitinách, jako jsou slitiny hliníku, slituté karbidy apod. Zde ovšem nejsou vlivy ještě zcela objasněny. Jednou z dalších technických slitin, kde není vliv kryogenního zpracování objasněn nebo nejsou prokázány jeho kladné či záporné účinky jsou maraging oceli. Vlivem kryogenního zpracování na tento typ technické slitiny, která má velmi širokou škálu použití právě v oblasti výrobních nástrojů, se zabývá tato práce.

První teoretická část obsahuje stručný přehled konvenčních nástrojových ocelí a jejich standardního tepelného zpracování. Je zde také výčet některých tříd maraging ocelí, jejich aplikace a způsob standardního tepelného zpracování. Druhá polovina teoretické části se pak zabývá technologií kryogenního zpracování. Jsou zde popsány jednotlivé metody kryogenního zpracování a stručná historie vývoje zařízení pro provádění této technologie. Dále jsou zde popsány základní hypotézy, které popisují vliv kryogenního zpracování na uhlíkové nástrojové oceli. Jsou zde popsány mechanismy, ke kterým dochází vlivem kryogenního zpracování jako např. transformace zbytkového austenitu, precipitace jemných karbidů nebo vliv jednotlivých parametrů kryogenního zpracování. V posledním bodě teoretické části je popsán vliv kryogenního zpracování na maraging oceli. Jelikož v této oblasti není výzkum tak daleko jako je tomu v případě konvenčních nástrojových ocelí, jedná se pouze o stručný popis vlivů z dostupné literatury.

Druhá experimentální část se pak zabývá vlivem hlubokého kryogenního zpracování na maraging oceli třídy 18 Ni 300. Ocel je podrobena několika režimům tepelného zpracování, které se skládají z několika stupňů. Přičemž na každý režim s kryogenním zpracováním připadá režim se standardním tepelným zpracováním za účelem porovnání. Je zde sledován vliv na mechanické vlastnosti oceli. Na vzorcích podrobených jednotlivým režimům je provedena statická zkouška tahem, zkouška rázem v ohybu a měření tvrdosti. Dále je zde sledován vliv na odolnost materiálu proti otěru pomocí tribologického měření metodou „Ball on Disk“. V posledním bodě je proveden rozbor mikrostruktury. Zde je sledován vliv kryogenního zpracování na mikrostrukturu. Materiál je pozorován pomocí světelného a řádkovacího elektronového mikroskopu. Jsou zde také provedeny fázové analýzy v rámci difrakce zpětně odražených elektronů a rentgenové difrakce. Nakonec jsou výstupy ze všech měření porovnány a je konstatován vliv kryogenního zpracování na tento typ slitiny.

2 Rozdělení konvenčních nástrojových ocelí

Nástrojové oceli se nejčastěji rozdělují do jednotlivých skupin podle jejich specifických funkcí, jako je tváření za tepla, za studena, vysoko rychlostní obrábění a tlakové lití v různých provozních podmínkách. Každá skupina těchto ocelí se dělí do několika dalších tříd, které se od sebe mírně liší tak, aby vyhovovaly odlišným požadavkům na zpracování, provozním podmínkám nebo pracovním materiálům.

Pro klasifikaci nástrojových ocelí se používají různé systémy. Nejpoužívanějším je americký systém rozdělení dle AISI. Tento systém třídí nástrojové oceli do 9 hlavních skupin, které jsou založeny na významných vlastnostech, jako je legování, tepelné zpracování nebo aplikace [1].

2.1 Skupiny nástrojových ocelí dle AISI

2.1.1 Oceli pro práci za tepla (Hot Work Tool Steels)

Tyto oceli jsou značeny písmenem „H“. Oceli typu H1 až H19 jsou oceli se zvýšeným obsahem Cr, H20-H39 oceli se zvýšeným obsahem W, H40-H59 oceli se zvýšeným obsahem molybdenu. Rozdíl mezi jednotlivými třídami je v hlavním legujícím prvku, nicméně se jedná o oceli se středním obsahem uhlíku, přičemž obsah Cr se pohybuje v rozsahu 1,75 – 12,75 %. Tyto oceli si zachovávají vysokou tvrdost (~50 HRC) za zvýšených teplot i při dlouhých expozicích při 500-550°C. Jsou využívány pro výrobu nástrojů pro lití a protlačování hliníku a hořčíku nebo pro formy na vstřikování plastů [2].

2.1.2 Oceli pro práci za studena (Cold work tool steels)

Oceli pro práci za studena se dále dělí na tři podskupiny [2]:

- První skupina se značí písmenem „A“ a jedná se o středně legované oceli kalitelné na vzduchu. Tato řada ocelí disponuje vysokou vytvrditelností. Ve vytvrzeném a popuštěném stavu je vhodná pro aplikace tam, kde je vyžadována zvýšená houževnatost a poměrně dobrá otěruvzdornost.
- Druhá skupina značená písmenem „D“. Jedná se o oceli s vysokým obsahem uhlíku a Cr. Pro tyto oceli je charakteristická vysoká odolnost proti otěru a tvarová stálost, díky čemuž jsou velmi užitečné jako oceli pro práci za studena. Nachází uplatnění jako střížné nebo štípačí kotouče, nástroje pro válcování závitů apod.
- Třetí skupina značená písmenem „O“ jsou nízko legované oceli, které jsou vytvrditelné kalením do oleje.

2.1.3 Oceli odolné proti rázům (Shock-resisting tool steels)

Použití těchto ocelí je vhodné zejména tam, kde se vyskytují opakovaná rázová namáhání, jako např.: kladiva, sekáče, nýty, razníky, bity a střížné nože. V zakaleném a popuštěném stavu je u těchto ocelí hlavním zájmem vysoká houževnatost a dále pak tvrdost. Nejrozšířenějšími jsou oceli S5 a S7 [3] [1].

2.1.4 Nízko legované speciální oceli (Special – purpose tool steels)

Jedná se o nízko legované oceli s širokým rozsahem obsahu uhlíku. Oceli s nízkým obsahem uhlíku jsou používány pro konstrukční aplikace, kde jsou požadavky pro dobrou houževnatost. Naproti tomu oceli s vysokým obsahem uhlíku jsou vhodné pro krátkodobé nástroje s výrazným opotřebením a potřebnou výměnou. Složením legujících prvků jsou

podobné nástrojovým ocelím pro práci za tepla s kontrolovaným obsahem W. Zvýšení odolnosti proti otěru je u těchto ocelí docíleno přidavkem Cr [1] [3].

2.1.5 Nástrojové oceli pro formy (Mold steels)

Tyto nástrojové oceli jsou značeny písmenem „P“. Jedná se o oceli s nižším obsahem uhlíku, které se často ještě po tepelném zpracování nitridují, ve výjimečných případech cementují. Nejčastěji se používají u nízkoteplotních tlakových a lisovacích forem pro vstřikování nebo lisování plastů [3] [1].

2.1.6 Oceli vytvrditelné ve vodě (Water-hardening tool steels)

Tyto oceli jsou značeny písmenem „W“. Tato třída ocelí se skládá ze tří základních typů W1, W2 a W3. Hlavním legujícím prvkem je zde uhlík pohybující se v rozsahu od 0,6 do 1,4 %. Odolnost proti opotřebení se u těchto ocelí zvyšuje přidáním malého množství Cr, zatímco velikost zrna je hlídána přidáním malého množství V, který zároveň zvyšuje jejich houževnatost [4].

2.1.7 Rychlořezné oceli (Molybdenum high-speed tool steels)

Jedná se o oceli s kombinací více než 7% Mo, W a V a více než 0,6% C. Rychlořezné nástrojové oceli se používají pro obrábění kovů při vysokých rychlostech a k odstraňování velkého množství materiálu za krátké časové intervaly. Tyto oceli mohou být vytvrzeny až na hodnoty v rozsahu 62-67 HRC a mohou si tuto tvrdost udržet i při teplotách až 540 ° C [5].

3 Tepelné zpracování nástrojových ocelí

Vlastnosti nástrojových ocelí závisejí zejména na jejich tepelném zpracování, které odpovídá jejich aplikaci a chemickém složení. Pro dosažení požadovaných vlastností se provádí tepelné zpracování stávající se ze tří hlavních částí [1]:

- 1) Ohřátí oceli na kalící teplotu, při které dochází k austenitizaci a velmi často rovněž k rozpouštění karbidů.
- 2) Ochlazení oceli z austenitizační teploty – transformace austenitu na martenzit, vylučování sekundárních karbidů.
- 3) Popouštění pro částečnou eliminaci zbytkového austenitu a tvorbu karbidů.

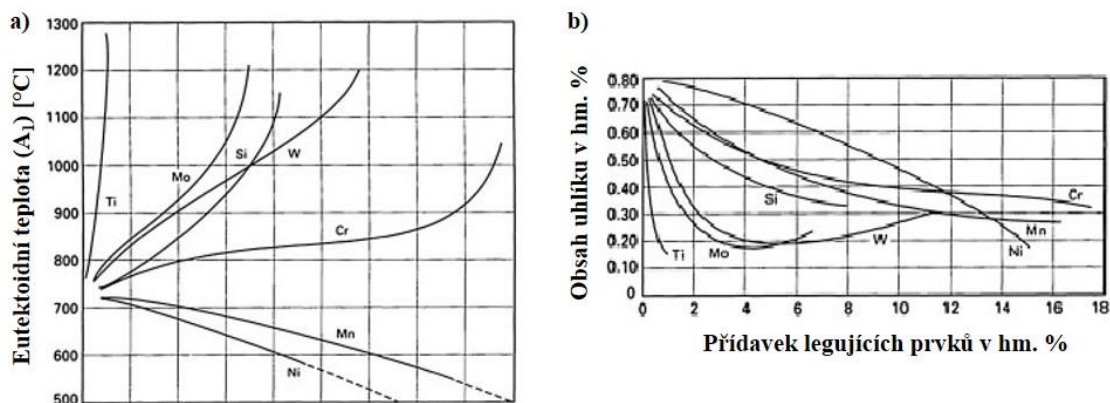
Sekvence tepelného zpracování po odlévání, slinování nebo tváření za tepla je následující: žihání na měkko, obrábění, žihání k odstranění pnutí a nakonec austenitizace, kalení a popouštění. Operace kování nebo tváření, resp. operace vedoucí k finálnímu tvaru by měly být prováděny před posledním krokem tepelného zpracování. A to především kvůli vysoké tvrdosti nástrojových ocelí, jelikož jejich obrábění po vytvrzení je velmi obtížné. Po vytvrzení lze upravovat na finální rozměr pomocí broušení nebo elektrojiskrovým obráběním [1].

3.1 Vytvrzování

3.1.1 Austenitizace

Austenitizace je nejvíce kritickým krokem při tepelném zpracování nástrojových ocelí. Při austenitizaci je důležité hlídat následující nežádoucí jevy: zhrubnutí austenitického zrna, deformace, ztráta tažnosti, nadměrné zhrubnutí karbidů a oduhličení povrchu. Vzhledem k těmto faktorům je nutné zvolit správnou austenitizační teplotu, a to zejména v případě vysoce legovaných ocelí, jako jsou rychlořezné nástrojové oceli [6].

Legující prvky v nástrojových ocelích jsou rozděleny buďto na feritotvorné prvky, stabilizující ferit a redukující tvorbu austenitu, nebo na austenitotvorné, které naopak rozšiřují oblast austenitu. Vliv legujících prvků je zobrazen na Obr. 1 [7].



Obr. 1 Vliv legujících prvků: a) na transformační teplotu A_{c1} [°C], b) na koncentraci uhlíku [%] [8]

Během ohřevu na austenitizační teplotu dochází k transformaci perlitu resp. feritu na austenit. U nízkolegovaných ocelí dochází v průběhu austenitizace k rozpouštění karbidů, struktura je tvořena čistě austenitem. Naproti tomu u vysoce legovaných ocelí je struktura v průběhu austenitizace tvořena austenitem a nerozpouštěnými karbidy. Zajímavostí je, že u rychlořezných ocelí vyrobených práškovou metalurgií se karbidy rozpouštějí snáze, než u ocelí vyrobených konvenčními metodami. Zejména jedná-li se o MC karbidy. Mikrostruktura

nízkolegovaných nástrojových ocelí po žihání je tvořena feritem a M_3C karbidy, které jsou snadno rozpustitelné. Jako vhodný kompromis pro minimální růst austenitu a rozpuštění karbidů se volí teplota kalení 50°C nad A_{c3} . Doba austenitizace se volí 30 minut na 25 mm tloušťky. [1] [7]. Teplota austenitizace je závislá na druhu oceli v Tab. 1 jsou vypsány nejčastěji používané nástrojové oceli a jejich austenitizační teplota. Údaje byly převzaty z materiálových listů od firmy Hudson Tool Steel. Materiálové listy uvádějí u některých ocelí také hodnotu předehřevu před samotnou austenitizací. Tato hodnota je uvedena taktéž v tabulce.

Tab. 1 Doporučené hodnoty předehřevu a austenitizačních teplot pro nejčastěji používané nástrojové oceli; pozn.: Rychlost ohřevu pro předehřev je pozvolná cca $222^\circ\text{C}/\text{hod.}$, poté je nutné před dalším ohřevem nechat ustálit teplotu jádra a povrchu [9].

Třída oceli	Název oceli	Předehřev [$^\circ\text{C}$]	Austenitizační teplota [$^\circ\text{C}$]
Pro práci za tepla	H13	621-677	982-1032
Pro práci za studena	A2	621-677; 704-760	941-954
	D2	621-677	1010-1024
	O1	649-704	802-816
Oceli pro formy	P20	-	843
Oceli odolné proti rázům	S7	621-677; 704-760	941
Rychlořezné oceli	M2	593; 788-843	1204-1232

3.1.2 Kalení

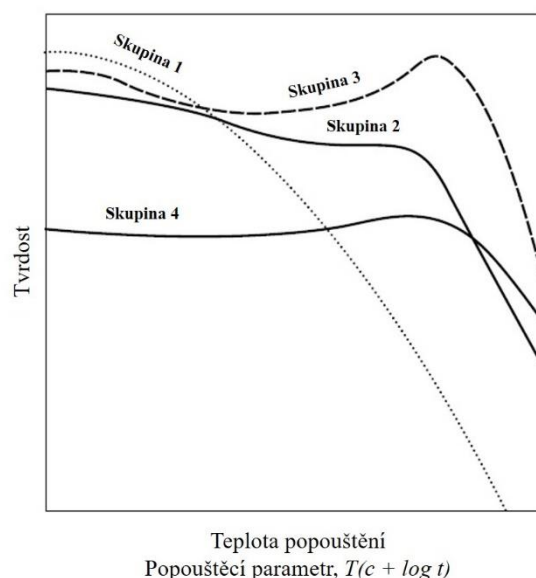
Dalším krokem po austenitizaci je kalení. Jedná se o tepelné zpracování, které slouží k transformaci austenitu na martenzit. Po zchlazení pod kritickou teplotu se stává austenit nestabilním a mění se na martenzit. Pokud je ocel zchlazena (zakalena) rychle ponořením do kalícího média, jsou atomy uhlíku zachyceny uvnitř krystalografické mřížky, což má za následek velmi tvrdou a křehkou ocel. Vzniká krystalická struktura s prostorově středěnou tetragonální krystalografickou mřížkou zvanou martenzit. Kalení se provádí z austenitizační teploty. Výslednou strukturou je martenzit s určitým podílem zbytkového austenitu (ZA). Potlačení transformace austenitu na ferit a karbidy je docíleno vysokými rychlostmi ochlazování nebo legujícími prvky, které zpomalují tuto transformaci. Kalení je prováděno do kalícího média, jako např. voda, olej, solná lázeň nebo výrazným přetlakem inertního plynu, kalícím médiem může být rovněž vzduch v závislosti na tloušťce a složení oceli [6].

3.1.3 Popouštění

Popouštění je posledním krokem tepelného zpracování nástrojových ocelí. Základní struktura je ohřívána na teploty pod transformační teplotou A_{c1} . Popouštění nástrojových ocelí je velmi komplexní jev vycházející z mikrostruktury skládající se z martenzitu, karbidů a zbytkového austenitu. V průběhu popouštění nástrojových ocelí dochází k třem nebo pěti transformačním stádiím, a to v závislosti na legujících prvcích [6] [1].

- 1) V prvním stádiu při teplotě mezi 50 a 200°C dochází k precipitaci ϵ karbidů, což oddaluje změkčovací proces zakalené struktury. Dochází k objemové kontrakci.
- 2) V druhém stádiu dochází při teplotách $200 - 350^\circ\text{C}$ k rozpuštění ϵ karbidů a tvorbě cementitu, což má za následek snížení tvrdosti.

- 3) Rozsah teplot třetího stádia je závislý na chemickém složení oceli, přičemž dochází ke snížení stability ZA. Nestabilita austenitu je způsobena precipitací karbidů, které snižují obsah legujících prvků v austenitu a zvyšují teplotu M_s . U vysoce legovaných ocelí dochází ke ztrátě stability austenitu při teplotách 150-450°C. Transformace ZA na struktury bainitického typu nastává při následném chlazení, které vede ke zvětšení objemu.
- 4) Čtvrté stádium je charakteristické pro vysoce legované oceli s karbidotvornými prvky. Dochází zde k výměně uhlíku mezi cementitem a jinými karbidy. Tento jev je spojen s velkou objemovou expanzí.
- 5) Páté stádium je také typické pro vysoce legované nástrojové oceli. Toto stádium začíná při 600°C a trvá až do teploty A_{c1} a dochází při něm ke srůstání karbidů, což má za výsledek žíhanou strukturu.



Obr. 2 Čtyři hlavní třídy vytvrzení v závislosti na popouštěcí teplotě [6].

Nástrojové oceli lze rozdělit do čtyř skupin podle změny tvrdosti v závislosti na teplotě popouštění. Tyto závislosti jsou zobrazeny na Obr. 2. Skupina 1 je reprezentována zejména nízkolegovanými oceli, u kterých tvrdost klesá se zvyšující se teplotou a to vlivem hrubnutí cementitu a jiných karbidů s nízkým obsahem legujících prvků. Středně legované a vysoce legované oceli pro tváření za studena jsou charakteristické pro skupinu 2. Zvýšené množství legujících prvků zpomaluje precipitaci karbidů, což má za následek mírnější pokles tvrdosti. Skupina 3 je představitelem vysoce legovaných rychlořezných ocelí, u nichž dochází k sekundárnímu vytvrzení při vysokých popouštěcích teplotách. Konečná tvrdost by mohla dosáhnout vyšších hodnot, než před procesem popouštění. Vhodnými karbidotvornými prvky pro sekundární vytvrzování jsou Cr, W, V nebo Mo. Tyto prvky musejí být rozpuštěny během austenitizace, aby byly následně přítomny v přesyceném martenzitu. Představitelem 4. skupiny jsou středně a vysoce legované nástrojové oceli pro práci za tepla. Stejně jako v případě ocelí z 3 skupiny dochází u těchto ocelí k sekundárnímu vytvrzování, avšak výsledná tvrdost dosahuje nižších hodnot, což je způsobeno nižším obsahem uhlíku [6].

4 Maraging oceli

Maraging oceli jsou vysokopevné oceli s velmi nízkým obsahem uhlíku (0,03%). Termín „Maraging“ je kombinací anglického Martensite-martenzit a aging-stárnutí. Ke zpevňujícímu efektu dochází precipitací substitučních legujících prvků za vzniku intermetalických fází v Fe-Ni martenzitu při procesu stárnutí. Princip je obdobný jako u ocelí s vyšším obsahem uhlíku, kde je však zpevňujícího efektu dosaženo pomocí tuhých roztoků uhlíku nebo karbidů [10] [11].

První maraging oceli vyvinuté v 50. letech minulého století obsahovaly 20-25% Ni v kombinaci s malými přísadkami Al (0,6%), Ti(1,4%) a Nb. Po tepelném zpracování a vytvrzení tyto oceli dosahovaly vysoké tvrdosti (≈ 65 HRC) a pevnosti. Avšak při maximálních hodnotách pevnosti se vykazovaly nízkou houževnatostí. To vedlo k vývoji nové generace maraging ocelí typu 18Ni-Co-Mo, kde byly jako další legující prvky přidány kobalt a molybden. V těchto slitinách je vytvrzení zajišťováno primárně kombinací Co a Mo. Kobalt snižuje rozpustnost molybdenu, a tak zvyšuje množství precipitátů bohatých na Mo, které vznikají během stárnutí. Díky vysoké poptávce a zvyšující se ceně Co vznikla později v 70. letech minulého století snaha a vývoj tříd maraging ocelí bez přidaného kobaltu s přijatelnými mechanickými vlastnostmi. To vedlo k vývoji několika tříd těchto ocelí s různými precipitačními prvky jako např. Al, Ti a Cu dále také slitiny s nízkým obsahem Ni. Výsledkem těchto pokusů jsou např. oceli typu PH13-8Mo. Počátkem 80. let 20. století byla snaha o částečné nahrazení niklu levnějším manganem. Výsledné ternární slitiny Fe-Ni-Mn dosahovaly tvrdostí srovnatelných s oceli 18Ni, avšak u těchto ocelí bylo pozorováno značné zkrěhnutí hranic zrn během stárnutí procesu. Tato skutečnost vedla k selhání těchto slitin v průmyslové aplikaci. S nástupem transmisní elektronové mikroskopie se staly tyto slitiny předmětem mnoha dalších výzkumů [10] [12] [13].

4.1 25 Ni a 20 Ni oceli

Prvními vyvinutými maraging oceli byly oceli třídy 25Ni a 20Ni. Jedná se o Fe-Ni slitiny s obsahem 20-25% niklu s legujícími prvky (Ti, Al). Zpevnění těchto ocelí je odvozeno od precipitace fází obsahujících Ti jako $Ni_3(Ti, Al)$ a Fe_2Ti . Přídavek hliníku umocňuje vytvrzující efekt Ti precipitátů. Obsah uhlíku se pohybuje v rozsahu 0 - 0,03 %, při větším množství tvoří Ti karbidy, což má za následek snížení pevnosti a houževnatosti. U oceli 25 Ni se obsah niklu pohybuje v rozmezí 24,5 – 26,5 %. Vyšší obsah niklu může vést ke vzniku zbytkového austenitu a tím pádem ke snížení pevnosti. Dalšími možnými přidanými legujícími prvky mohou být columbium (0,3-0,5%), bor (0,003 %) nebo zirkon (0,2 %). Přidáním těchto prvků se zlepšuje vrubová houževnatost [14].

4.2 18 Ni-Co-Mo oceli

Přidáním Co a Mo jako dalších legujících prvků do maraging ocelí počátkem 60. let 20. století, vedlo k vytvoření nových tříd ocelí. Tyto třídy obecně obsahují 18% niklu a obvykle se označují jako 18 Nixxxx, kde xxxx odpovídá jmenovité hodnotě meze kluzu v MPa dosažené po konečném tepelném zpracování. Přehled jednotlivých tříd ocelí a jejich chemické složení obsahuje Tab. 2. Mezi vynikající vlastnosti těchto ocelí patří extrémně vysoká pevnost spojená s vysokou lomovou houževnatostí, vynikající tvarovatelnost za tepla i za studena a snadná proveditelnost tepelného zpracování pro dosažení vysoké pevnosti [15].

Tab. 2 Chemické složení Fe-Ni-Mo maraging ocelí v hm. % [16]

Třída	C	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Mn	Si
18Ni1400	0,03	18,00	8,50	3,30	0,20	0,10	0,10	0,10
18Ni1700	0,03	18,00	8,00	4,80	0,40	0,10	0,10	0,10
18Ni2000	0,03	18,50	9,00	4,80	0,70	0,10	0,10	0,10
18Ni2400	0,03	18,00	12,00	4,20	1,50	0,10	0,10	0,10

Stejně jako u slitin 25 Ni a 20 Ni i zde je dosaženo vysoké pevnosti díky precipitátům v podobě intermetalických fází. Jedním velmi důležitým jevem pro zpevňování 18Ni maraging ocelí je synergický efekt mezi Co a Mo. Kobalt sám sice precipitáty nevytváří, ale přispívá k jejich tvorbě. Kobalt snižuje rozpustnost molybdenu v martenzitické matici, což vede k vzniku molybdenových precipitátů nejčastěji Ni₃Mo. Přidáním Co vzniká také mnohem jemnější rozložení těchto precipitátů a také se zvyšuje jejich počet – slitina se stává mnohem disperznější. Dále, také zjemňuje zrna austenitu. [10] [16].

4.3 Bezkobaltové Maraging oceli

Jak zde již bylo zmíněno v letech 1978-1980 započal výzkum maraging ocelí bez obsahu Co. Kobalt je drahým legujícím prvkem. Obsah kobaltu ve standartních maraging ocelích se pohybuje v rozmezí 8-12%, což výrazně přispívá k navýšení ceny. Proto vznikla iniciativa pro vývoj ocelí bez Co z 18% Ni maraging oceli se srovnatelnou kombinací lomové houževnatosti a pevnosti. Maraging oceli s kobaltem mají také velké množství molybdenu, který zde tvoří hlavní vytvrzující fázi. U maraging ocelí bez kobaltu je Mo přítomen v menším množství. Naproti tomu je zde vyšší obsah Ti, který vytváří hlavní zpevňující fázi [12] [17].

Bezkobaltové maraging oceli jsou v současné době dostupné v několika pevnostních třídách (tj. 1400-2000 MPa), chemické složení jednotlivých tříd viz Tab. 3. Značení těchto ocelí je obdobné jako u standartních maraging ocelí s Co. Tyto oceli také disponují stejně dobrými vlastnostmi, jako jsou vynikající mechanické vlastnosti, vysoký stupeň zpracovatelnosti a snadné tepelné zpracování [15].

Tab. 3 Chemické složení Bez-kobaltových maraging ocelí v hm. % [15]

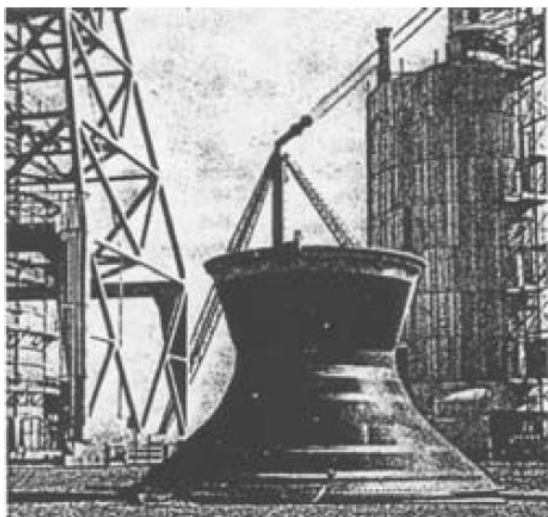
Třída	C	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Mn	Si
Co-free 18Ni1400	0,03	18,50	-	3,00	0,70	0,10	0,10	0,10
Co-free 18Ni1700	0,03	18,50	-	3,00	1,40	0,10	0,10	0,10
Co-free 18Ni2000	0,03	18,50	-	4,00	1,85	0,10	0,10	0,10

4.4 Aplikace

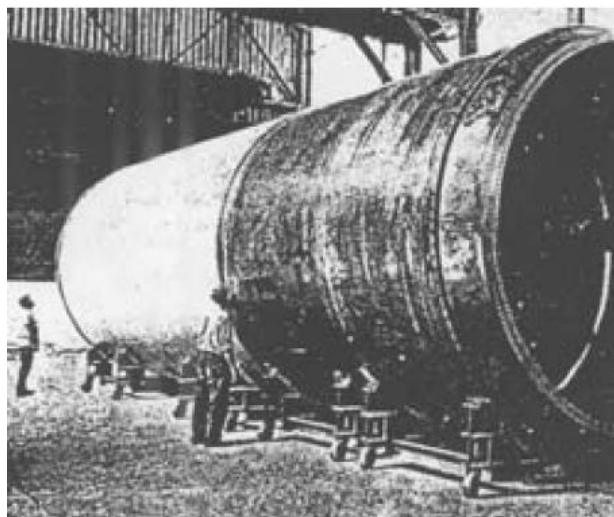
Díky svým atraktivním vlastnostem nacházejí maraging oceli své využití v mnoha oblastech jako např.: výroba dílů pro letecký a vesmírný průmysl, dále pak automobilový nebo zbrojní průmysl a v neposlední řadě jako oceli vhodné pro výrobu nástrojů. Vysoká pevnost, dobrá tažnost, rozměrová stabilita, dobrá obrobiteľnosť a snadná proveditelnost tepelného zpracování, kdy díky nízkému obsahu uhlíku nehrozí oduhlíčení, jsou vlastnosti, díky kterým nachází maraging oceli široké využití pro výrobní nástroje. Hlavní uplatnění nacházejí maraging oceli při tlakovém lití hliníku jako jádra nebo formy. Maraging oceli vykazují výbornou odolnost proti tzv. „Heat Checkingu“ (tvorba jemných trhlin) a erozi formy při styku s roztaveným hliníkem. Další možnosti využití maraging ocelí jsou obsaženy v Tab. 4 [18].

Tab. 4 Využití maraging oceli s 18 % Ni [19]

Výrobní nástroje	<ul style="list-style-type: none">-Formy pro odlévání Zn a Al-Zápustky pro kování za tepla i za studena-Vytlačovací lisy, raznice a kontejnery pro flexibilní hnací hřídele-Kovací kladivo pístních tyčí
Letecký a vesmírný průmysl	<ul style="list-style-type: none">-Zajišťovací háčky pro Lunar excursion module (LEM)-Výkyvné prstenové čepy; pružné hnací hřídele vrtulníku; hřídel tryskového motoru; podvozek-Velká šasi raketových motorů (Obr. 3, Obr. 4)
Zbrojní průmysl	<ul style="list-style-type: none">-Pružiny pro zpětný ráz děla-Lehké přenosné vojenské mosty
Závodní automobily	<ul style="list-style-type: none">-Spojovací tyče-Hnací hřídele-Konce převodovky a nápravy



Obr. 3 Plášť trysky motoru průměr 6,6 m [20]



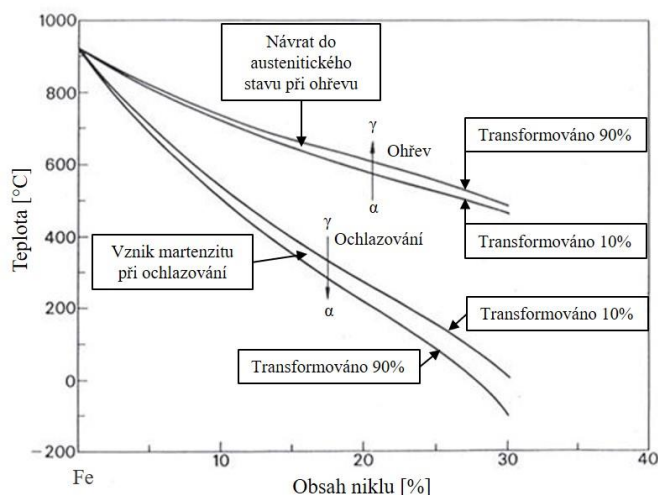
Obr. 4 Plášť raketového motoru z maraging oceli s 18 % Ni průměr 4 m [20]

5 Tepelné zpracování maraging ocelí

Jak zde již bylo několikrát zmíněno, maraging oceli nabývají kýžených finálních vlastností, až po tepelném zpracování. Tyto slitiny jsou podrobovány několika krokům tepelného zpracování. U standardního postupu je prvním krokem rozpouštěcí žíhání a druhým je stárnutí (precipitační vytvrzení).

5.1 Rozpouštěcí žíhání

Prvním krokem tepelného zpracování maraging ocelí je rozpouštěcí žíhání. Jedná se o zahřátí oceli do jednofázové oblasti, kde dochází k rozpuštění a disperzi legujících prvků v matici. Ocel se zahřeje do oblasti austenitu (~850°C) a tento proces se nazývá austenitizace. Pro obecné komerční využití se uvádí teplota 815-825°C po dobu 1 hodiny na každých 20 mm výrobku. Potom je ocel pomalu ochlazována za vzniku martenzitické struktury. Transformace probíhá u většiny druhů maraging ocelí v rozmezí 200 až 300°C. Teplota martenzitické transformace (M_s) závisí na obsahu Ni. Čím vyšší je obsah Ni, tím nižší je teplota M_s . Zvýšení obsahu Ni snižuje rychlost chlazení potřebnou k tvorbě martenzitu. Při asi 10 % Ni je plně martenzitické struktury dosaženo během velmi nízkých rychlostí ochlazování. Martenzitická reakce je reverzibilní, avšak díky velké tepelné hysterezi je reverze transformace martenzitu na austenit značně zpožděna viz Obr. 5. Tato skutečnost umožňuje zahřátí martenzitu na teploty 600-650°C, kde dochází k tvorbě intermetalických fází [21] [22] [23].



Obr. 5 Metastabilní fázový diagram Fe-Ni

U hypoeutektických ocelí při pomalém chladnutí vzniká struktura tvořená feritem a perlitem. Ke vzniku martenzitické struktury dochází rychlým ochlazením při kalení do vody nebo oleje. U uhlíkových ocelí je jejich pevnost a houževnatost odvozena z primárně utvořeného martenzitu. Jedná se o extrémně tvrdou fázi resp. přesycený tuhý roztok uhlíku v tetragonálním feritu s prostorově středěnou mřížkou. Po následném popuštění se snižuje přesycenost a vzniká směs jemného feritu a karbidů, která poskytuje mikrostrukturu houževnatost. Naproti tomu martenzit vznikající u slitin s obsahem niklu 10-25 % je velmi měkký. Jedná se BCC martenzit, jehož pevnost je zvyšována precipitací intermetalických fází v průběhu procesu stárnutí. [23].

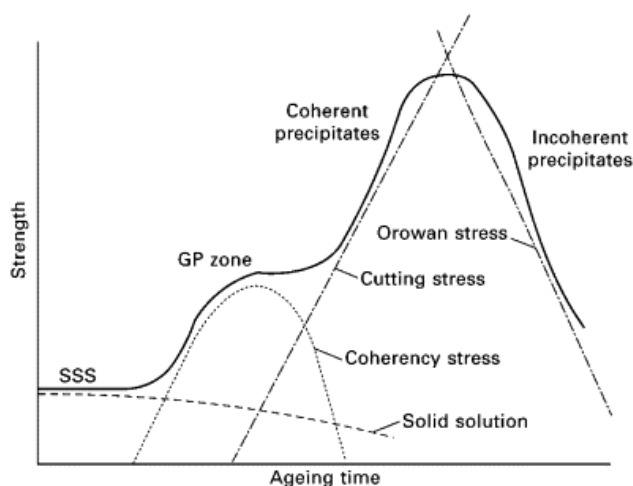
5.2 Stárnutí (Precipitační vytvrzení)

Precipitační vytvrzení je možné pouze tehdy, je-li jeden nebo více legujících prvků plně rozpustný při zvýšené teplotě v matici dané slitiny. Rozpustnost legujících prvků klesá se

snižující se teplotou, to má za následek, že matrice nepřijímá přebytek atomů legujících prvků. Tyto atomy se shlukují na malé částice, které indukují vysoké napětí v mřížce. Princip precipitačního vytvrzení je řízen interakcí pohybujících se dislokací a precipitovaných částic. Pohybu dislokací ve slitině může zabraňovat [22] [24]:

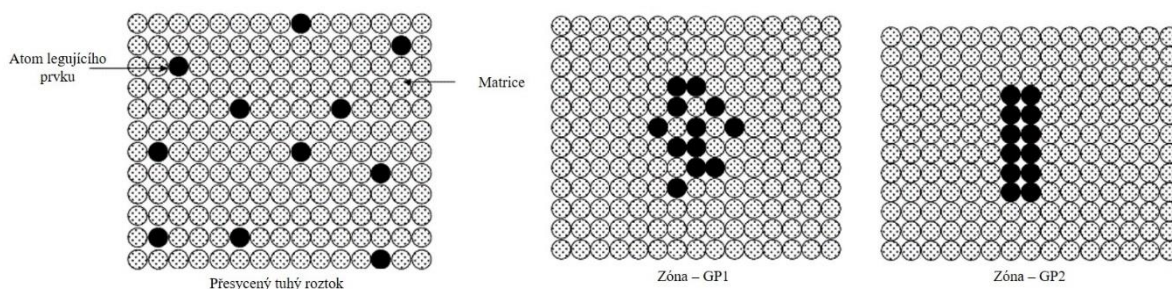
- Napětí kolem GP zón
- GP zóny nebo samotné precipitáty, nebo obojí

Během precipitačního vytvrzování probíhá ve slitině spousta fyzikálních transformací na atomové a mikrostrukturální úrovni. Vlivem těchto jevů vznikají v materiálu různé mechanismy zpevnění, které se mění s průběhem času (viz Obr. 6) resp. se zvyšující se dobou stárnutí [22] [24].



Obr. 6 Jednotlivé stupně v průběhu precipitačního vytvrzování [22]

Prvním stádiem vytvrzení je tvorba Guiner-Prestonových zón (dále GP), která je znázorněna na Obr. 7. Po tepelném zpracování jsou legující prvky rozpuštěny a dispergovány jako přesycený tuhý roztok v matrici. Během stárnutí atomy legujících prvků difundují skrze mříž matrice a tvoří shluky. Hnací silou tohoto procesu je zvýšená koncentrace legujících prvků. Seskupování jednotlivých atomů je podporována vakancemi v krystalografické mříži. Difúzní proces je urychlen při zvýšené teplotě. Tento proces se nazývá umělé stárnutí. U některých kovových slitin dochází k pomalému stárnutí při pokojové teplotě, což se nazývá přirozené stárnutí [22].

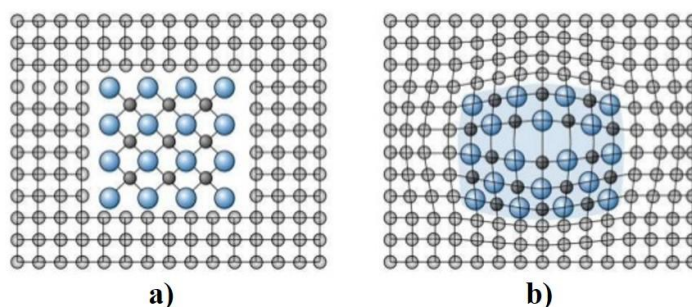


Obr. 7 Schématické znázornění tvorby GP zón [22]

Dalším stádiem je tvorba koherentních částic. GP zóny se transformují v matrici na koherentní částice. Částice vzniká, když koncentrace legujících prvků seskupených v malé oblasti poskytne složení jiné fáze. Tvoří se částice s odlišným složením, než je matrice, avšak vznikající částice jsou koherentní s mříží matrice. To znamená, že mřížkové roviny precipitovaných částic jsou spojitě s rovinami v matrici a neexistuje žádné výrazné rozhraní mezi částicí a matricí (Obr. 8b). Náhlá změna složení nastává na rozhraní precipitát-matrice,

ale nedochází ke změně struktury krystalu. Pokud dislokace překoná napětí vzniklé deformací matrice vlivem částice, může se pohybovat částicí, protože skluzové roviny jsou koherentní s maticí. Částice však odolávají skluzu a zvyšují tak pevnost [22].

Posledním stádiem je tvorba nekoherentních částic. Vznikají z koherentních částic, které mění svojí krystalovou strukturu tak, že mřížové roviny již nejsou spojitě s rovinami matrice (Obr. 8a). Jedná se o odlišné fáze, které jsou odděleny od okolní matrice jasně definovaným rozhraním. Nekoherentní částice brání pohybu dislokace, vzhledem ke změně krystalové struktury nemůže dojít ke skluzu na rozhraní částice-matrice. Ke zpevnění vlivem nekoherentních částic dochází tzv. Orwanovým vytvrzovacím mechanismem, kdy se dislokace musejí ohýbat a smýkat kolem částic [22].



Obr. 8 a) schématické znázornění nekoherentního precipitátu b) schématické znázornění koherentního precipitátu [25]

5.2.1 Intermetalické fáze v Maraging ocelích

Běžným rozsahem teplot pro stárnutí u martenzitických ocelí je 450-550°C při době stárnutí 4-12 hodin s následným chladnutím na vzduchu. V závislosti na chemickém složení a teplotě stárnutí se v oceli vytvářejí různé precipitáty v podobě intermetalických fází.

Typickou intermetalickou fází pro oceli 18Ni1700 je ortodombická Ni_3Mo . U těchto ocelí bylo dále zjištěno, že během stárnutí na teplotě 482°C po dobu 3 hodin dochází k tvorbě částic $\eta-Ni_3Ti$, kdy je Mo nahrazován Ti. Dále byly také pozorovány fáze Fe_2Mo , přičemž fáze Fe-Mo významně přispívají k dosažení maximální síly [26].

U ocelí 18Ni1900 a 18Ni2000 byly sledovány Ni_3Mo a také Ni_3Ti , u kterých byla část Ni nahrazena Fe a malým množstvím Co a také Mo. Při stárnutí na teplotě 510°C po dobu dvou hodin a také při 128 hodinách byly pozorovány Fe_7Mo_6 fáze [15].

U třídy ocelí 18Ni2400 byly sledovány komplexní $Ni_3(Ti, Mo)$ fáze a Fe_2Mo fáze při stárnutí na teplotě 510°C po dobu 3 hodin [27].

Bez kobaltové maraging oceli 18Ni1700 jsou vytvrzovány primárně za pomoci Ni_3Ti fází. Precipitáty v těchto ocelích jsou přesněji označeny jako $(Ni, Fe)_3(Ti, Mo)$ s výrazně vyšším podílem Ti k Mo. U těchto ocelí nebyly pozorovány fáze na bázi Fe-Mo [15].

Precipitáty typu Ni_3Ti , Fe_2Mo , $FeMo$ a Fe_xTi byly pozorovány Co-free ocelí tříd 18Ni1900 a 18Ni2000 při stárnutí na teplotě 510°C po dobu 4 hodin. Fáze typu Fe_7Mo_6 s částečnou substitucí Fe niklem byly pozorovány v oceli po 24 a 360 hodinách stárnutí na teplotě 510°C [15] [28].

6 Kryogenní zpracování

S příchodem globalizace nastává stav, kdy je nutné, aby průmysl pracoval na různých možnostech snižování výrobních nákladů a zvyšování hodnoty, a to s návazností na prodlouženou životnost výrobku při uvádění do provozu. Vývoj nových materiálů s lepšími vlastnostmi nebo zpracování stávajících materiálů vede ke zvýšení životnosti výrobků a tím ke snížení nákladů na produkt [29].

Tepelné zpracování je jednou z technik zpracování materiálu, která se využívá ke zlepšení odolnosti mechanických součástí proti opotřebením. Mechanizmy zlepšení materiálu v důsledku tzv. konvekčního tepelného zpracování (KTZ) jsou dnes zcela pochopeny a zavedeny. Tepelné zpracování pracující se zápornými teplotami (subzero) je další technikou zpracování materiálu pro zlepšení vlastností, jako je tvrdost, odolnost proti opotřebením, rozměrová stabilita, houževnatost a pevnost v tahu. Dříve byla tato technika považována pouze za doplňkovou techniku KTZ pro stanovení všech jejích nežádoucích účinků. Na druhou stranu rozsáhlý výzkum žádoucích účinků zpracování při záporných teplotách vedl k uvážení této techniky jako účinné možnosti pro zlepšení vlastností materiálů. Na základě dosažitelnosti nízkých teplot je tato technika klasifikována do tří základních skupin [29] [30]:

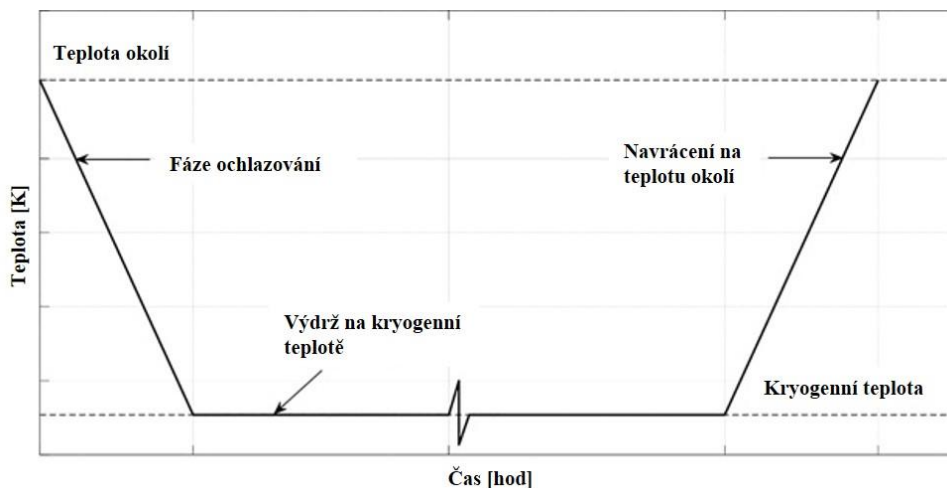
- **Zpracování za studena (Cold Treatment);** v rozsahu -50 až -80°C
- **Mělké kryogenní zpracování (Shallow cryogenic treatment);** -80 až -160°C
- **Hluboké kryogenní zpracování (Deep cryogenic treatment);** -160 až -196°C

Vzhledem k zaměření výzkumu na zpracování pod -80°C byl zavedený pojem kryogenní zpracování (Cryogenic treatment; CT).

6.1 Proces kryogenního zpracování

Pro ochlazení na nízké teploty se využívá plynného chladicího media. Vhodná media jsou např.: dusík, helium, kyslík, vodík nebo neon, jelikož bod varu těchto plynů se nachází pod -180°C. Nejpoužívanějším plynem při kryogenním zpracování je dusík, jehož bod tání je -210°C a bod varu -195°C. Jedná se o netoxický bezbarvý plyn bez zápachu, který tvoří téměř 80% objemu atmosféry. Cyklus kryogenního zpracování je zařazen do procesu po KTZ a je zde brán jako doplňkové zpracování. Běžný cyklus kryogenního zpracování znázorněný na Obr. 9, spočívá v pomalém ochlazení z okolní teploty na teplotu kapalného dusíku (-196°C), udržení na této teplotě po danou dobu a následné pomalé ohřátí zpět na teplotu okolí. Po CT může a nemusí být zařazeno popouštění. Literatura zaznamenává rozpory týkající se těchto aspektů, jako je popouštění před nebo po CT, stárnutí před CT, cyklus vícenásobného kryogenního zpracování. Rozpory jsou sledovány také u parametrů kryogenního zpracování. Mezi hlavní parametry patří [31]:

- Teplota výdrže (Soaking temperature)
- Doba výdrže na teplotě (soaking time)
- Rychlost ochlazení



Obr. 9 Běžný cyklus kryogenního zpracování [29]

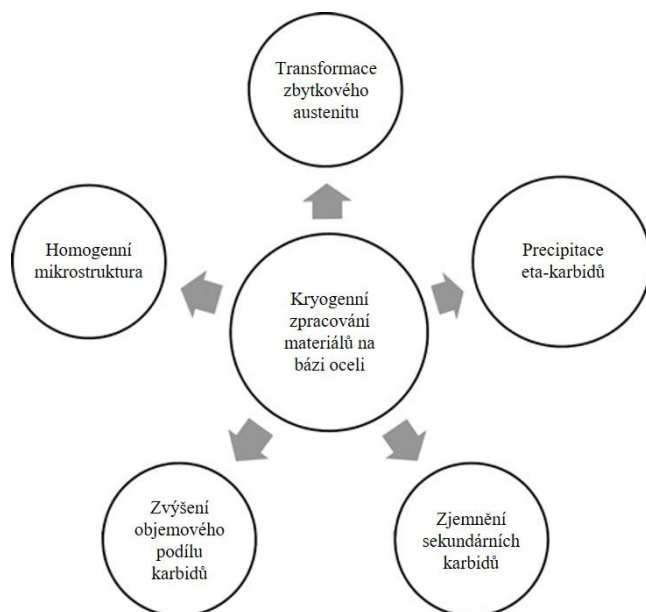
6.2 Systémy kryogenního zpracování

Kryogenní systémy jsou zařízení, která řídí teplotu uvnitř komory v rozsahu pro kryogenní zpracování. Nízkých teplot je dosaženo za pomoci plynů, jako je dusík či helium. Do konce 60. let 20. století bylo kryogenní zpracování prováděno přímým zchlazením do dusíku. Tento postup měl však za následek vznik vysokých pnutí a praskání zpracovávaných součástí. Teprve až později v 60. letech byl Edem Bushem (Cryo-Tech, Detroit, MI) vyvinut vhodný systém pro CT. Tento systém byl zdokonalen Peterem Paulinem (300 Below Inc., Decatur, IL). Výsledkem byl systém s teplotní zpětnou vazbou regulace rychlosti ochlazování a zahřívání, což umožnilo provádět efektivní CT bez popraskání materiálu. To vedlo k vývoji dalších systémů pro CT společnostmi zejména v USA, Kanadě, Číně, Indii nebo v Japonsku. Mezi tři nejpodstatnější kryogenní systémy patří [32]:

- **Systém výměníku tepla:** Tekutý dusík proudí uvnitř uzavřeného okruhu skrze tepelný výměník. Výstupem je plyn ochlazován pomocí výměníku. Tento plyn je rozptýlen uvnitř komory pomocí ventilátoru, tudíž nedochází ke kontaktu dusíku se vzorkem.
- **Systém přímé mlhoviny:** Tekutý dusík je přeměněn na mlhu přímo v komoře, nebo v prostoru okolo komory. Následně je pak v podobě mlhy rovnoměrně distribuován mezi vzorky. Dochází tedy ke kontaktu mezi dusíkem a zpracovávaným materiálem.
- **Systém postupného ponoření:** Vzorky jsou ponořeny na určitou dobu do kapalného dusíku. Následně potom jsou vytaženy a ohřívány na pokojovou teplotu pomocí proudu vzduchu s řízenou teplotou.

6.3 Vliv kryogenního zpracování na materiál

Mechanismus zlepšování vlastností, ke kterému dochází v důsledku kryogenního zpracování, není ještě zcela pochopen. To zamezuje jeho širokému přijetí mezi metalurgy. Na základě mnoha studií a metalurgických pozorování bylo stanoveno několik základních teorií. Tyto hypotézy jsou znázorněny na Obr. 10 a jejich aplikace se soustředí zejména na materiály na bázi oceli. Aplikace těchto teorií na jiné typy materiálů jako jsou např.: slinuté karbidy nebo neželezné materiály nemusejí být pravdivé [29].

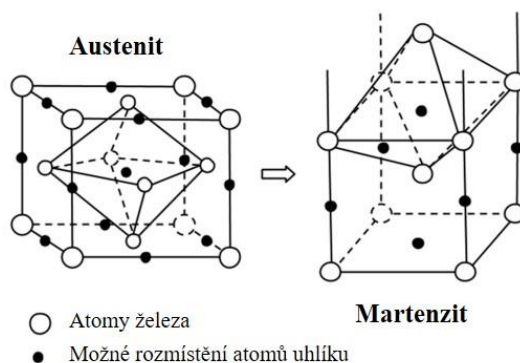


Obr. 10 základní teorie vlivu CT na materiál [29]

6.3.1 Vliv na transformaci zbytkového austenitu

Některé materiály, zejména legované oceli, mají teplotu M_s nižší, než je okolní teplota. Snížením teploty pod M_s dochází k transformaci zbytkového austenitu na martenzit. Mnoho studií naznačuje, že se jedná o isothermickou transformaci, ke které dochází pozvolna při ochlazování pod teplotu M_s . Výzkumy prováděné na oceli D2 dospěly k závěru, že k nejintenzivnější transformaci dochází při teplotě -150°C a to v důsledku rovnováhy se zvyšující se hnačí silou a snižující se tepelnou aktivací s návazností na snižování teploty. Dále bylo vyzorováno, že zchlazením na -170°C je isothermická transformace potlačena. Bylo také zjištěno, že doba výdrže na teplotě má větší vliv na transformaci, než snížení teploty. Účinná transformační martenzitická teplota se může lišit v závislosti na předešlém tepelném zpracování a na materiálu [33].

Vzhledem k nehybnosti atomů uhlíku při kryogenních teplotách a zamezené možnosti stárnutí je nově utvořený martenzit měkký a tvárný. V důsledku zvýšení objemu při transformaci martenzitu vzniká plastická deformace. Vlivem plastické deformace se zvyšuje hustota dislokací. Díky rozdílné tepelné roztažnosti austenitu a martenzitu dochází k napětí, které vede ke kluzu dislokací. Tyto dislokace pak unášejí atomy uhlíku. V důsledku odstranění uhlíku a legujících složek, buď segregací, nebo prostřednictvím pohybujících se dislokací, se snižuje tetragonalita martenzitu vytvořeného při nízkých teplotách. Tvrdost a křehkost martenzit získává pouze během zahřívání. Princip přeměny zbytkového austenitu na martenzit je znázorněn na Obr. 11 [34] [35].



Obr. 11 Transformace zbytkového austenitu na martenzit při nízkých teplotách [36]

S ohledem na účinnost přeměny zbytkového austenitu na martenzit některé studie uvádějí úplnou transformaci blížící se 0% zbytkového austenitu. Jiné studie uvádějí výskyt zbytkového austenitu i po DCT. Dále je také uváděno, že pro transformaci zbytkového austenitu je vhodnější SCT [33].

6.3.2 Vliv na precipitaci karbidů

CT má značný vliv na čerstvě utvořený martenzit, což má za následek precipitaci jemných karbidických částic při popouštění. Rozdělení karbidů je prováděno na základě jejich sférického průměru na primární ($> 5\mu\text{m}$) a sekundární karbidy ($< 5\mu\text{m}$). Primární karbidy se nerozpouštějí v průběhu austenitizace a mohou precipitovat během tuhnutí a nejsou ovlivněny kryogenním zpracováním (CT). Zatím co k precipitaci sekundárních karbidů (SC) dochází průběhu popouštění a vlivem CT, dochází k precipitaci jemnějších karbidů s homogenním rozdělením a zvýšenou objemovou frakcí [33].

Mechanismus precipitace jemných karbidů je následovný. Při ochlazení materiálu pod teplotu M_s , kdy nastává přeměna zbytkového austenitu (ZA) na martenzit, dochází k objemové kontrakci. Při kryogenní teplotě se snižuje tetragonalita, což má za následek vznik vnitřního mikropnutí. V důsledku těchto vnitřních pnutí vznikají krystalografické defekty, což způsobuje větší hustotu dislokací. Materiál je držen na nízké teplotě dostatečně dlouhou dobu, díky čemuž je martenzit více přesycený a stává se termodynamicky nestabilním, dochází tak k rozptýlu atomů uhlíku a legujících prvků blíže k defektům. K samotné precipitaci nedochází při CT, avšak dlouhé držení na kryogenních teplotách způsobuje lokalizovanou difuzi atomů. Rozptýlené atomy uhlíku a legujících prvků tvoří shluky, jež jsou zárodkem pro následnou precipitaci karbidů v průběhu popouštění. Vlivem precipitace uhlíku a legujících prvků z matrice dochází ke snížení vnitřního pnutí. Ačkoliv je mechanismus (rozpadu martenzitu a precipitace karbidů) srovnatelný s mechanismem, ke kterému dochází při popouštění, po CT jsou výsledné karbidy jemnější a více rozptýlené, než je tomu v případě běžného popouštění [33].

Při vymrazování (SCT – mělkém kryogenním zpracování) není smrštění mřížky dostatečné pro ovlivnění precipitace karbidů, tudíž se nemění jejich objemová frakce. Vymrazování je vhodné pro přeměnu zbytkového austenitu, avšak pro precipitaci SC je nutné použít DCT (hluboké kryogenní zpracování). Zároveň snížení teploty pod -196°C nezaručuje zvýšení podílů karbidů. Stratton a kolektiv ve své studii prováděné na oceli 20MnCr5 uvádí, že po snížení teploty na -296°C se procento karbidů dále nezvyšuje. Při takto nízkých teplotách nedochází k vzniku shluků atomů, které tvoří nukleační místa pro precipitaci karbidů. Difuze atomů prvků je při -296°C příliš pomalá a ani doba výdrže 168 hodin nebyla dostatečná pro ovlivnění precipitace karbidů [29] [37].

6.3.3 Vliv volby kryogenní teploty

Jedním z nejdůležitějších parametrů kryogenního zpracování je teplota výdrže (soaking temperature). Vliv teploty na zlepšování vlastností materiálu jako je tvrdost, houževnatost, pevnost v tahu, odolnost proti opotřebení apod., byl potvrzen mnoha studiemi. Taktéž byly prováděny rozsáhlé výzkumy na různých materiálech za cílem dosažení optimální teploty kryogenního zpracování.

Studie prováděná Moorem na oceli T1 pracovala s teplotami od -50 do -196°C . Optimální teplotou byla shledána teplota -100°C . Jiná studie prováděná na oceli T8 pracovala s rozsahem -75°C až -196°C a bylo navrženo, že optimálních výsledků lze dosáhnout při -196°C [38]. Yun a kol. ve své studii na materiálech T1 a M2 pracoval také s teplotou -196°C [39], zatím co Mohan a kol. pracoval s různými teplotami pro stejné materiály a dospěli k závěru že teplota -

180°C vede k maximálnímu zlepšení odolnosti proti opotřebení [40]. Obecně je mnoha výzkumníky doporučovaná teplota pro materiál M2 -196°C, avšak některé studie doporučují teploty v rozsahu -70°C až -189°C. Tyto studie uvádí, že pro dosažení maximální tvrdosti je optimální -80°C a pro nejvyšší procento SC -196°C [29]. Yan a kol. uvádí, že nejdelší životnosti dosahuje nástroj po DCT na teplotách v rozmezí -160 ÷ -196°C. S ohledem na vysokou nákladovost doporučují teplotu -160°C [41]. Pro nástrojové oceli pro práci za tepla a za studena byl porovnáván vliv SCT a DCT a uvádí se, že k maximálnímu zlepšení dochází při DCT (-196°C). Moore a kol. uvádí, že tvrdost u oceli D2 dosažená po CT, je spíše závislá více na teplotě, než-li na čase, či rychlosti ochlazování. Jiná studie se zase zabývala variací teplot u této oceli a doporučuje interval -80°C až -110°C pro úplnou transformaci ZA a dosažení max. tvrdosti, zatímco maximální odolnosti proti opotřebení bylo dosaženo při teplotě -196°C [29].

6.3.4 Vliv doby výdrže při kryogenních teplotách

Některé studie uvádí, že precipitace SC je izotermický proces, proto je hlavní vliv přisuzován výdrži na kryogenní teplotě spíše, než teplotě samotné. Mohanlal a kol. ve své studii uvádí, že vzorky z oceli D3 a M2 zpracovávané při -180 °C po dobu 24 hodin, dosahují vyšší odolnosti proti opotřebení, než vzorky zpracovávané při -180°C po dobu 6 hodin. Závěrem stanovili, že majoritní vliv na precipitaci karbidů má právě doba výdrže [40]. Das a kol. ve své studii prováděné na oceli D2 dospěli k názoru, že existuje optimální doba výdrže pro ocel D2 a tj. 36 hod. Množství precipitovaných karbidů narůstá pouze do 36 hod. Po 36 hodinách dojde ke stabilizaci nukleace SC a shluky uhlíku začnou zvětšovat svou velikost. Hnací síla potřebná pro pohyb precipitačních prvků se po 36 hodinách zvyšuje a opětovné rozpuštění a nukleace způsobí zvětšování shluků uhlíku. Výsledkem je menší množství hrubších karbidů. Tento jev není žádoucím. Větší karbidy ochuzují své okolí o uhlík, čímž zabraňují tvorbě dalších karbidů, což vede k nižšímu uspořádání a tudíž ke snížení tvrdosti a odolnosti proti opotřebení [42].

6.3.5 Vliv rychlosti ochlazování

V dřívějších výzkumných pracích bylo využíváno zchlazení přímým ponořením do tekutého dusíku. S vývojem lepších systémů pro chlazení bylo preferováno řízené chlazení tam, kde může být dosaženo kryogenní teploty v požadovaném čase. Problematika rychlosti ochlazování pro nástrojové oceli pro práci za studena, za tepla, rychlořezné oceli, nerezové a jiné legované oceli byla velmi podrobně popsána napříč lety. Údaje v dostupné literatuře pracují s variacemi rychlostí ochlazování při CT různými výzkumníky. Koncem 70. let minulého století Barron a kol. zkoumali rychlosti chlazení v rozmezí 5,8 až 218 K/min. Maximální životnost materiálu byla pozorována při 5,8 K/min. Později byla navržena rychlost 3 K/min. jako rychlost ochlazování pro různé rychlořezné oceli [29].

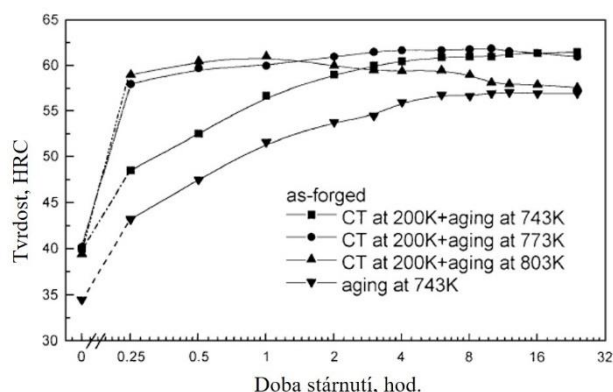
6.4 Kryogenní zpracování maraging ocelí

Mezi oceli, které byly shledány vhodnými pro kryogenní zpracování, jsou: rychlořezná ocel, ložisková a zápustková ocel, ocel válcovaná za tepla a za studena, cementovaná ocel, martenzitická nerezová ocel a maraging oceli. U prvních výše jmenovaných ocelí bylo provedeno nespočet studií. Byly stanoveny některé teorie vlivu CT na tyto oceli, a to v závislosti na parametrech CT, druhu oceli nebo předešlého a následného tepelného zpracování. Výzkum vlivu CT na maraging oceli je prozatím nečinný. Je tedy důležité provést další studie, aby byl objasněn mechanismus související s mikrostrukturálními změnami [33].

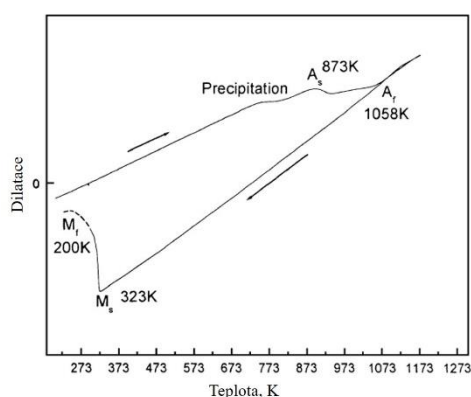
Drennen a kol. ve své studii na první generaci maraging ocelí prováděné v roce 1962 uvádí, že pro dosažení plných mechanických vlastností u oceli Ni 25 musí být provedeny dva resp. tři kroky tepelného zpracování. V prvním kroku je ocel ohřívána na teploty 600-700°C, kde dojde

k precipitaci Ti-fází (Fe_2Ti), čímž se zvýší teplota M_s . K transformaci martenzitu dojde při ochlazení na pokojovou teplotu. Druhým krokem je vymražení na -70°C . Vymražení slouží pro dosažení čistě martenzitické struktury a zajištění rozpadu zbytkového austenitu. Tento krok je důležitý pro dosažení maximálního zpevnění. Třetím krokem je stárnutí. Při teplotách $430\text{--}480^\circ\text{C}$ dochází k precipitaci Ni-Ti-Al fází (pravděpodobně $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$) v martenzitické struktuře, což vede k významnému zpevnění. V případě oceli 20 Ni je aplikován stejný postup s rozdílnými teplotami. V prvním kroku se pro dosažení vyšší pevnosti a lepší tažnosti provádí rozpouštěcí žhání při 815°C po dobu 15 minut. Proces stárnutí je prováděn v rozsahu teplot $430\text{--}510^\circ\text{C}$. Krok s vymražením zůstává stejný [14].

He a kol. ve své práci pozorovali vliv CT na maraging ocel třídy 18Ni(2800 MPa) ve válcovaném stavu. Studie prokázala, že při standartním chlazení na vzduchu, nebo do vody na pokojovou teplotu, nedojde k úplné transformaci austenitu na martenzit. Pomocí dilatometrické zkoušky byla stanovena teplota M_f na -73°C (viz Obr. 13). Ve struktuře vzorku bez CT bylo pozorováno asi 30% ZA. Zatímco po CT na teplotě -73°C se jednalo pouze o čistě martenzitickou strukturu. Lze tedy konstatovat, že CT má zde vliv na úplnou transformaci ZA na martenzit. Dále bylo také prokázáno, že vzorky podrobené CT vykazovaly mnohem vyšší tvrdost, než vzorky bez CT (viz Obr. 12). V této studii byl pomocí TEM sledován vzorek podrobený stárnutí při 500°C a rozpouštěcímu žhání při 860°C s následným CT při -73°C , kde byla ve světlém poli pozorována struktura tvořená laťkovým martenzitem s vysokou hustotou dislokací. V tmavém poli bylo pozorováno velké množství rovnoměrně rozložených fází $\text{Ni}_3(\text{Mo}, \text{Ti})$ ve formě jehlic o rozměrech v řádu nanometrů. Zde je možné zauvažovat nad možností vlivu CT na uspořádání a potažmo velikost intermetalických fází v maraging ocelích [43].



Obr. 12 Závislost tvrdosti na době stárnutí u maraging oceli s 18 % Ni po kryogenním zpracování [43]



Obr. 13 Dilatometrická křivka – teploty transformace – maraging ocel 18 % Ni [43]

Jagadish a Prianka ve své studii zkoumali vliv CT na mechanické vlastnosti Maraging oceli třídy 18Ni2800 vyrobené pomocí aditivní technologie DMLS (Direct Metal Laser Sintering). Studie neuvádí konkrétní hodnoty parametrů CT. Ve výsledku byl pozorován jen nepatrný nárůst tvrdosti u vzorků s CT před stárnutím, než u vzorků bez CT. Dále byl pozorován marginální nárůst meze pevnosti a meze kluzu. Zanedbatelný vliv CT byl pozorovaný také na rázovou sílu. Při měření mikro tvrdosti vykazoval vzorek s CT relativně rovnoměrnější tvrdost, než vzorky pouze stárnuté bez CT [44].

7 Úvod do experimentální části

Cílem experimentální části je sledovat vliv kryogenního zpracování na vlastnosti nástrojových ocelí, konkrétně maraging ocelí. Pro tento účel byly vybrány maraging oceli třídy 18Ni 300 (ekvivalent DIN X3NiCoMo), a to ocel s obchodním názvem VACO 180 a ocel MS1. Tabulky Tab. 5 a Tab. 6 uvádějí chemické složení těchto ocelí převzaté z příslušných materiálových listů. V podstatě se jedná o oceli se stejným chemickým složením, ale s odlišným způsobem výroby. Zatímco ocel VACO 180 je vyráběná konvenčními metodami, ocel MS1 je prášková ocel zpracovaná aditivní technologií (3D tiskem). Obě navržené oceli jsou podrobeny několika stupňovému tepelnému zpracování. Kryogenní zpracování je zařazeno mezi jednotlivé stupně procesu standardního tepelného zpracování jako doplňkové zpracování v několika variantách. Pro možnosti porovnání vlivu kryogenního zpracování na zkoumaný materiál je provedeno taktéž tepelné zpracování bez stupně s kryogenním zpracováním. Materiály jsou dále podrobeny mechanickým zkouškám, jako je měření tvrdosti, statická zkouška tahem a zkouška rázem v ohybu, tribometrickým měřením, metalografickým analýzám a pozorováním pomocí řádkovací elektronové mikroskopie (SEM) a světelné mikroskopie (SM).

Tab. 5 Střední hodnoty chemického složení oceli VACO 180 v hmotnostních procentech [45]

C	Co	Mo	Ni	Ti	Ostatní
<0,03%	9,00%	5,00%	18,50%	0,75%	Al, B, Zr

Tab. 6 Střední hodnoty chemického složení oceli MS1 v hmotnostních procentech [46]

C	Co	Mo	Ni	Ti	Al
<0,03%	9,00%	4,85%	18,00%	0,70%	0,10%

7.1 Polotovary pro zkušební vzorky

V tomto experimentu bylo jako polotovary pro zkušební vzorky z oceli VACO 180 využito válcovaných tyčí o průměru 20 mm a 14,5 mm dodaných ve vyžíhaném stavu.

Polotovary pro zkušební vzorky z oceli MS1 byly vyrobeny pomocí technologie 3D tisku DMLS (Direct Metal Laser Sintering) do přibližného tvaru zkušební tělesa s přídatky na obrábění (Obr. 14). Polotovary byly vytisknuty pomocí 3D tiskárny EOS M290 (Obr. 15) od firmy EOS GmbH. Tisk byl prováděn ve směru osy Z. Prášek pro tisk byl dodán taktéž od firmy EOS, jedná se o EOS MaragingSteel MS1. Výrobce zaručuje chemické složení korespondující s konvenčně vyrobenými maraging oceli třídy 18Ni 300 a snadné vytvrzení pro dosažení vysokých hodnot tvrdosti a pevnosti.



Obr. 14 Platforma s vytisknutými polotovary z oceli MS1



Obr. 15 Zařízení EOS M 290 [46]

7.2 Tepelné zpracování

Pro účely tepelného zpracování byly zhotoveny čtyři sady polotovarů z obou materiálů. Navrženo bylo pět různých variant tepelného zpracování skládající se z několika kroků. Tyto varianty byly stejné pro oba materiály. Přesný postup a popis režimů je uveden v následujících bodech:

Režim s jedním stupněm vytvrzení se standartním tepelným zpracováním – S1

- Rozpouštěcí žíhání na teplotě 940°C po dobu 2 hodin, chladnutí v peci
- Precipitační vytvrzení na teplotě 490°C po dobu 6 hodin, chladnutí v peci

Režim s jedním stupněm vytvrzení s kryogenním zpracováním – R1

- Rozpouštěcí žíhání na teplotě 940°C po dobu 2 hodin, chladnutí v peci
- Hluboké kryogenní zpracování
- Precipitační vytvrzení na teplotě 490°C po dobu 6 hodin, chladnutí v peci

Režim s experimentálním kryogenním zpracováním – R1-Ex.KZ

- Rozpouštěcí žíhání na teplotě 940°C po dobu 2 hodin, chladnutí v peci
- Experimentální kryogenní zpracování
- Precipitační vytvrzení na teplotě 490°C po dobu 6 hodin, chladnutí v peci

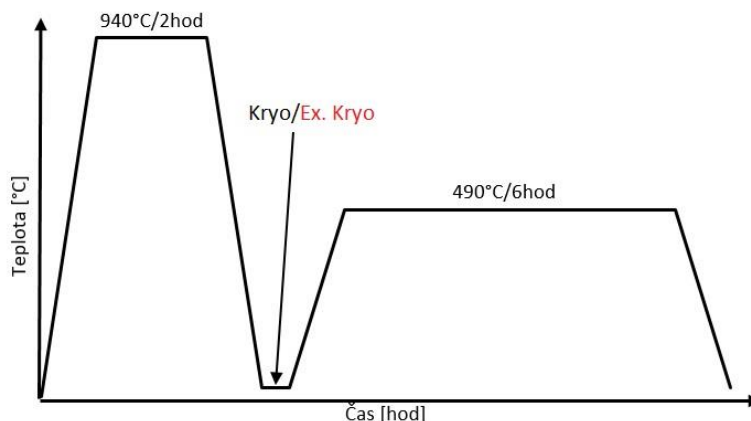
Režim se dvěma stupni vytvrzení se standartním tepelným zpracováním – S2

- Rozpouštěcí žíhání na teplotě 940°C po dobu 2 hodin, chladnutí v peci
- Precipitační vytvrzení na teplotě 490°C po dobu 6 hodin, chladnutí v peci
- Precipitační vytvrzení na teplotě 450°C po dobu 6 hodin, chladnutí v peci

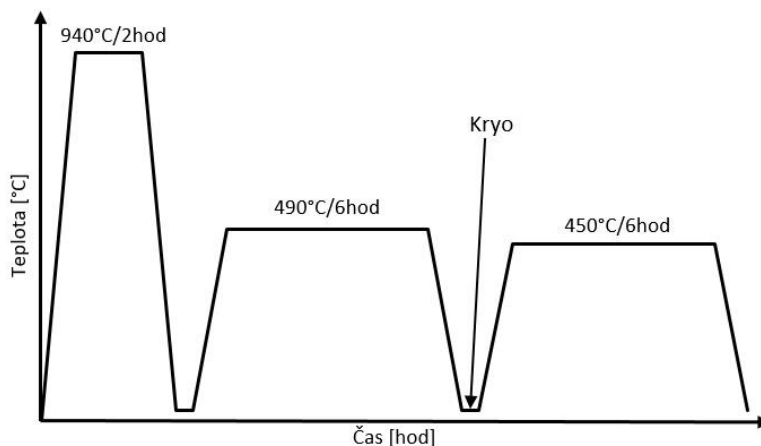
Režim se dvěma stupni vytvrzení s kryogenním zpracováním – R2

- Rozpouštěcí žíhání na teplotě 940°C po dobu 2 hodin, chladnutí v peci
- Precipitační vytvrzení na teplotě 490°C po dobu 6 hodin, chladnutí v peci
- Hluboké kryogenní zpracování
- Precipitační vytvrzení na teplotě 450°C po dobu 6 hodin, chladnutí v peci

První krok je identický u všech variant tepelného zpracování a jedná se o rozpouštěcí žíhání. Teplota a doba výdrže byla převzata z materiálového listu oceli MS1. Materiálový list oceli VACO 180 uvádí žíhací teplotu 820°C. Tato teplota byla dříve také navrhována výrobcem pro ocel MS1, který nyní doporučuje 940°C s 2 hodinovou výdrží na teplotě. Varianty **R1** a **R1-Ex.KZ** se liší pouze použitou technologií kryogenního zpracování (dále uvedeno v kap. 7.2.1). Schéma režimů **S1**, **R1** a **R1-Ex.KZ** je vyobrazeno na Obr. 16. V případě **R1** a **R1-Ex.KZ** je kryogenní zpracování zařazené po rozpouštěcím žíhání, a to v ekvivalentu s uhlíkovými nástrojovými ocelemi, kde je kryogenní zpracování řazeno po kalení před popouštění. Poté následuje jeden stupeň vytvrzení. Režimy **S2** a **R2** (Obr. 17) mají dva kroky precipitačního vytvrzení, přičemž u režimu **R2** bylo kryogenní zpracování zařazené po prvním kroku vytvrzení. Tímto bude pozorován vliv umístění kryogenního zpracování v celém procesu. Parametry precipitačního vytvrzení u režimů s jedním stupněm vytvrzení a prvního kroku **R2** jsou doporučovány výrobcem oceli MS1. Žíhání a vytvrzení bylo prováděno ve vysokoteplotní peci s plynotěsnou retortou s argonem jako ochrannou atmosférou.



Obr. 16 Schématické znázornění režimů S1, R1 a R1-Ex.KZ s jedním stupněm vytvrzení



Obr. 17 Schématické znázornění režimů S2, R2 se dvěma stupni vytvrzení

7.2.1 Kryogenní zpracování

Pro účely kryogenního zpracování byly zhotoveny tři sady polotovaru pro zkušební vzorky. Kryogenní zpracování (dále pouze KZ) na dvou sadách (**R1**, **R2**) zajišťovala firma ECI s.r.o. (European Cryogenic Institute). Jednalo se o hluboké KZ s postupným ochlazením na teplotu -186°C , výdrž po dobu 24 hodin a s postupným ohřevem zpět na okolní teplotu. KZ bylo prováděno suchou metodou. Polotovary byly postupně ochlazovány v mrazícím boxu pomocí výparů tekutého dusíku na kryogenní teplotu (-186°C), na této teplotě byly v boxu drženy a následně kontrolovaně vráceny zpět na okolní teplotu.

Zbývající sada polotovarů pro **R1-Ex.KZ** byla podrobena experimentálnímu KZ. Materiál byl nejprve ochlazen na teplotu -80°C , kde byl držen po dobu 2 hodin. K ochlazení bylo využito temperovací komory na zkušební vzorky od firmy Zwick (Obr. 18). Komora umožňuje ohřev i ochlazování zkušebních vzorků. Vzorky je možné ochladit suchou metodou pomocí výparů tekutého dusíku až na teplotu -80°C . V dalším kroku byly polotovary ponořeny přímo do tekutého dusíku (-196°C), kde byly drženy po dobu 32 hodin. Materiál společně s tekutým dusíkem byl uložen v termo-izolační nádobě (Obr. 19). Po 14 hodinách byl doplněn odvařený dusík. Nádoba s materiálem a dusíkem uvnitř nebyla z bezpečnostních důvodů plně uzavřena a byla vložena do vypnuté, výše zmíněné teplotní komory. Po uplynutí časového intervalu výdrže, byly vzorky opět vloženy do teplotní komory vychlazené na -80°C na 2 hodiny. Poté byla nádoba i s materiálem plně otevřena ponechána v místnosti při pokojové teplotě, aby bylo docíleno pomalého návratu zpět na okolní teplotu. Použití temperovací komory zde bylo z důvodu snížení teplotního gradientu za účelem částečné eliminace vysokého pnutí při namáčení v tekutém dusíku. Materiál po vytažení z temperovací komory je zobrazen na Obr. 20 na Obr. 21 je dále materiál po vytažení z tekutého dusíku.



Obr. 18 Materiál uložený v temperovací koře



Obr. 19 Polotovary ponořené v tekutém dusíku



Obr. 20 Polotovary po vytažení z temperovací komory



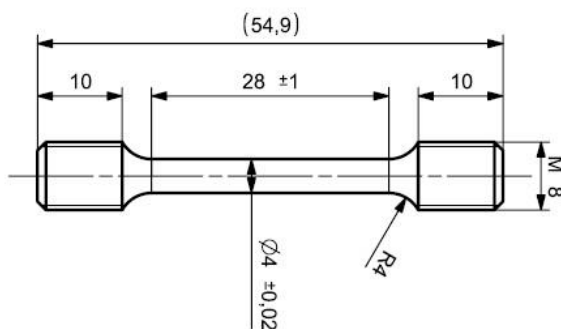
Obr. 21 Polotovary po vytažení z tekutého dusíku

8 Mechanické testování materiálu

Po tepelném a kryogenním zpracování byly polotovary obrobena do finálního tvaru zkušebních vzorků. Zbylý materiál po obrábění byl využit na tribologické testy a měření tvrdosti. Seznam všech zkoušených vzorků obsahuje příloha č.1.

8.1 Zkouška tahem

Na zkušebních vzorcích byla provedena statická zkouška tahem při pokojové teplotě dle příslušné normy ČSN EN ISO 6892-1. Pro tento účel bylo využito elektromechanického zařízení Zwick/Roell Z250 se silovou kapacitou do 250 kN. Testovaný vzorek byl zatěžován deformační rychlostí 0.00025 1/s po dobu platnosti Hookova zákona, resp. po dosažení meze kluzu byla rychlost změněna na 0,0006 1/s a to, až do přetržení zkoušeného vzorku. Pro každý režim zpracování byly zhotoveny čtyři zkušební vzorky o průměru 4 mm (Obr. 22). Sledovány byly materiálové vlastnosti: mez kluzu ($R_{p0,2}$), mez pevnosti (R_m) a tažnost ($A_{5,65}$). Ze získaných hodnot byl stanoven ar. průměr a směrodatná odchylka. Tyto hodnoty jsou obsaženy v Tab. 7. Tahové diagramy ze všech provedených zkoušek obsahuje příloha č.2. Výsledky tahových zkoušek pro S1 byly převzaty z dřívějších měření prováděných na materiálech MS1 a VACO se stejným tepelným zpracováním.

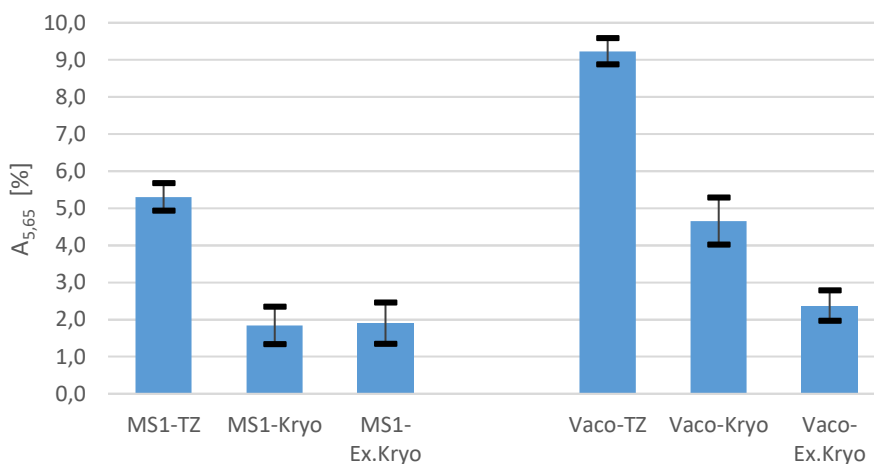


Obr. 22 Tvar a rozměry zkušebního vzorku pro tahovou zkoušku

Tab. 7 Výsledné průměrné hodnoty po tahové zkoušce

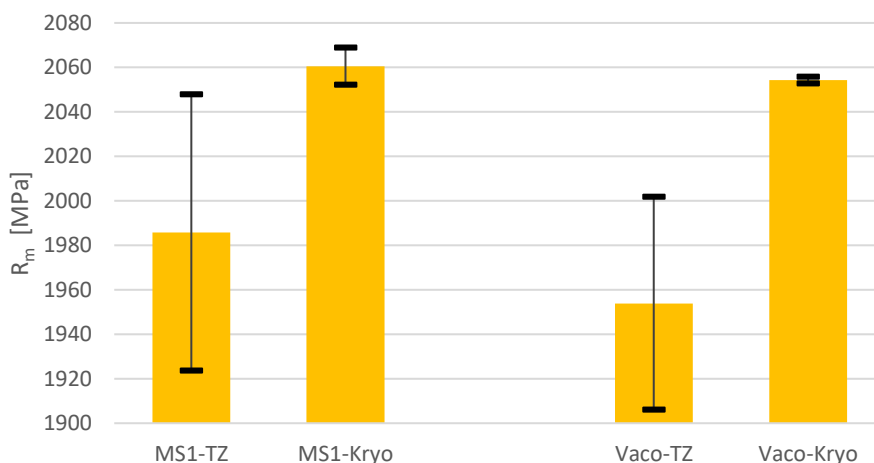
Režim - materiál	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	$A_{5,65}$ [%]
S1 – MS1	1978±16	2065±21	5,3±0,4
R1– MS1	1959±4	2032±2	1,8±0,5
R1-Ex.KZ – MS1	1952±3	2024±3	1,9±0,6
S1 – VACO	1945±11	2023±11	9,2±0,4
R1 – VACO	1930±6	2013±1	4,7±0,6
R1-Ex.KZ - VACO	1927±5	2007±3	2,4±0,4
S2 – MS1	1927±36	1986±62	0,6±0,3
R2– MS1	1981±9	2060±8	2,6±1,2
S2 – VACO	1854±56	1954±48	4,1±1,4
R2 – VACO	1968±4	2054±2	4,2±0,3

V případě režimů s jedním krokem vytvrzování se mez pevnosti a mez kluzu v podstatě nemění, a to ani v závislosti na materiálu nebo druhu zpracování. Jsou zde pouze nepatrné rozdíly v pevnostech v řádu jednotek či desítek MPa. Naproti tomu lze u vzorků s KZ sledovat pokles tažnosti. Tento pokles je zřejmý u obou materiálů. Jak je patrné z Obr. 23 nejvyšších hodnot tažnosti dosahují materiály se standardním tepelným zpracováním, přičemž vyšší tažnost vykazuje materiál VACO. V případě KZ dosahuje VACO obdobných hodnot tažnosti jako MS1 bez kryogenního zpracování. Dále je u materiálu VACO s Ex.KZ patrný větší rozptyl hodnot tažnosti.

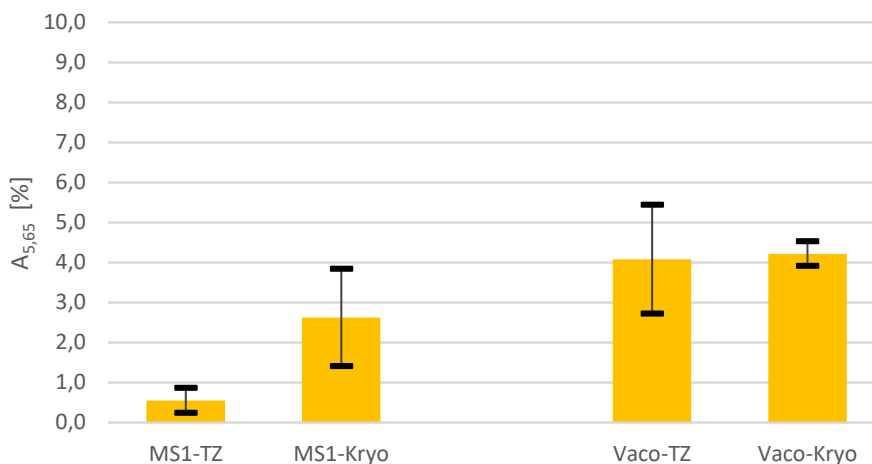


Obr. 23 Porovnání tažnosti Vaco-MS1 pro režimy s jedním stupněm vytvrzení s KZ, Ex.Kz a bez KZ

Režim se dvěma stupni vytvrzování vykazuje rozeznatelnější změnu meze pevnosti a meze kluzu, než je tomu v případě režimů s jedním stupněm vytvrzení. Jak je patrné z Obr. 24 lepší pevnosti dosahují vzorky s KZ. Dále je také viditelné snížení rozptylu hodnot meze pevnosti u materiálů s KZ. Na rozdíl od režimů s jedním stupněm vytvrzení dosahují materiály podstatně nižší tažnosti (Obr. 25) ve stavu bez KZ. V případě oceli MS1 bez KZ je tažnost nižší, než 1 %. Lepší tažnosti dosahují vzorky z materiálu VACO, a to v obou variantách zpracování jak s KZ, tak bez KZ.



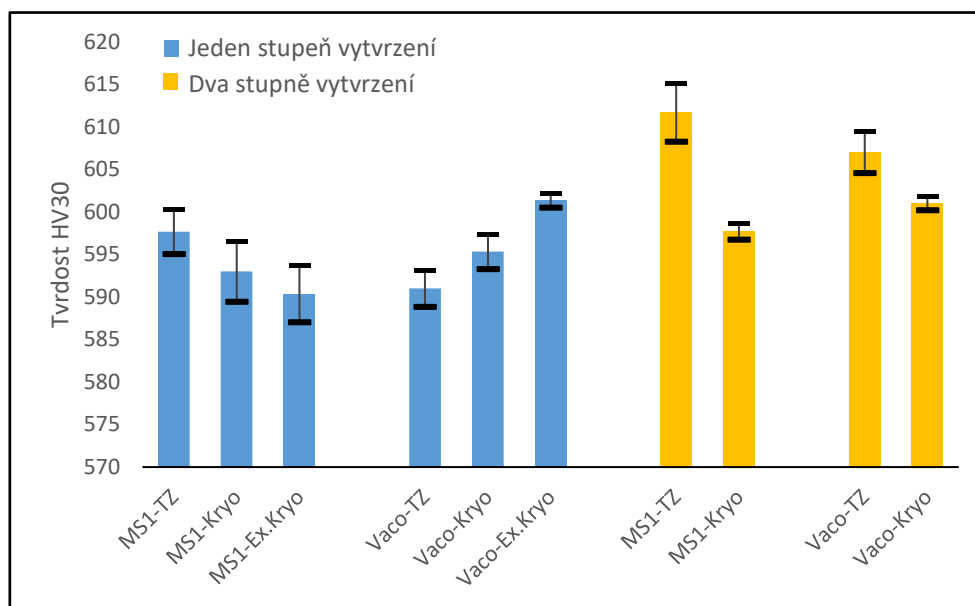
Obr. 24 Porovnání meze pevnosti VACO-MS1 pro režim se dvěma stupni vytvrzení s KZ a bez KZ



Obr. 25 Porovnání tažnosti VACO-MS1 pro režim se dvěma stupni vytvrzení s KZ a bez KZ

8.2 Měření tvrdosti

Byla zvolena metoda měření tvrdosti dle Vickerse, konkrétně byla měřena tvrdost HV30. Zkouška byla prováděna dle normy ČSN EN ISO 6507-1. Měření bylo prováděno pomocí zařízení od firmy Zwick/Roell. Jedná se o univerzální tvrdoměr třídy ZHU/zwickiLine, který umožňuje měření tvrdosti několika různými metodami (Brinell, Vickers, Rockwell). Měření bylo prováděno na materiálu zbylém po obrobení polotovaru v příčném řezu. Vždy byly provedeny tři vtisky, ze kterých byl následně spočten aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Tyto výsledky obsahuje příloha č.3. Výsledné hodnoty byly vyneseny do grafu, který je zobrazen na Obr. 26.

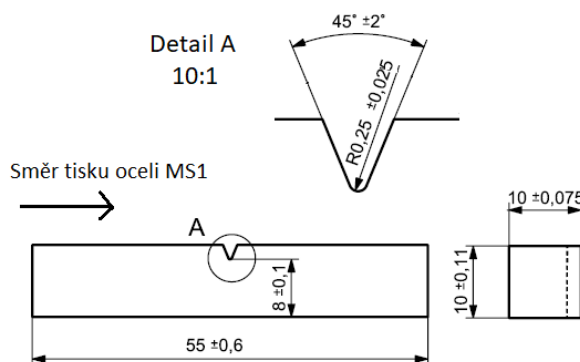


Obr. 26 Porovnání tvrdosti HV30; VACO-MS1

Rozdíly v tvrdosti mezi jednotlivými režimy tepelného zpracování a materiály jsou pouze nepatrné. Jedná se o rozdíly v jednotkách tvrdosti HV30. Nelze tedy konstatovat podstatné zlepšení nebo zhoršení tvrdosti materiálu při použití kryogenního zpracování. Hodnoty tvrdosti se pohybovaly v rozsahu 598 – 612 HV30. Mírně vyšších hodnot tvrdosti dosahovaly vzorky s dvojným stupněm vytvrzení bez KZ a to u obou materiálů.

8.3 Zkouška rázem v ohybu

Další sledovanou vlastností materiálu byla vrubová houževnatost. Pro tyto účely byla provedena instrumentovaná zkouška rázem v ohybu dle norem ČSN EN ISO 14556 a ČSN EN ISO 148-1. Zkouška byla provedena pomocí Charpyho kladiva od firmy Zwick/Roel. Pro každé tepelné zpracování byly zhotoveny 3 zkušební vzorky. Tvar a rozměry zkušební tyče viz Obr. 27, je zde také naznačen směr tisku oceli MS1 vůči vrubu. Získanými výstupními hodnotami zkoušky byly závislost nárazové síly na čase a nárazová práce W . Z naměřených hodnot nárazové práce byla pro každé tepelné zpracování spočtena průměrná hodnota a směrodatná odchylka. Dalším předmětem sledování byla také morfologie lomových ploch.



Obr. 27 Tvar a rozměry zkušební tělesa pro rázovou zkoušku dle normy ČSN EN ISO 148-1

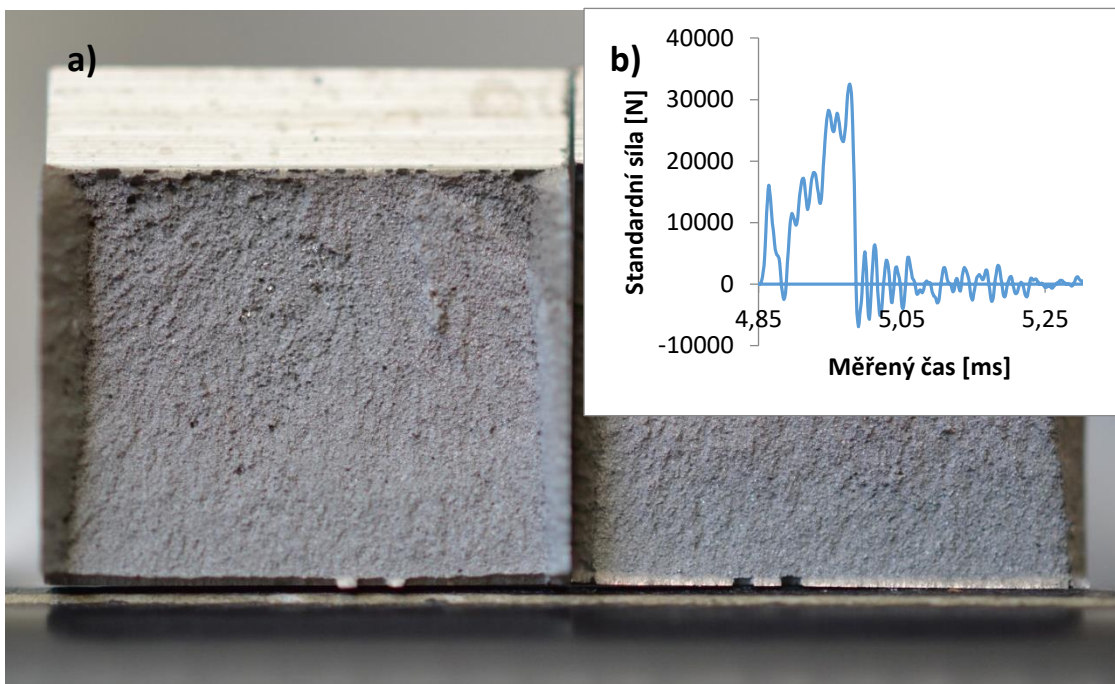
Tab. 8 Zkouška rázem v ohybu – nárazová práce

Režim - materiál	W [J]
S1 – MS1	18,4±0,5
R1– MS1	13,0±1,1
R1-Ex.KZ – MS1	13,3±0,2
S1 – VACO	25,8±1,2
R1 – VACO	17,5±0,6
R1-Ex.KZ - VACO	20,2±0,5
S2 – MS1	11,9±0,1
R2– MS1	12,2±0,8
S2 – VACO	17,5±1,3
R2 – VACO	16,5±1,2

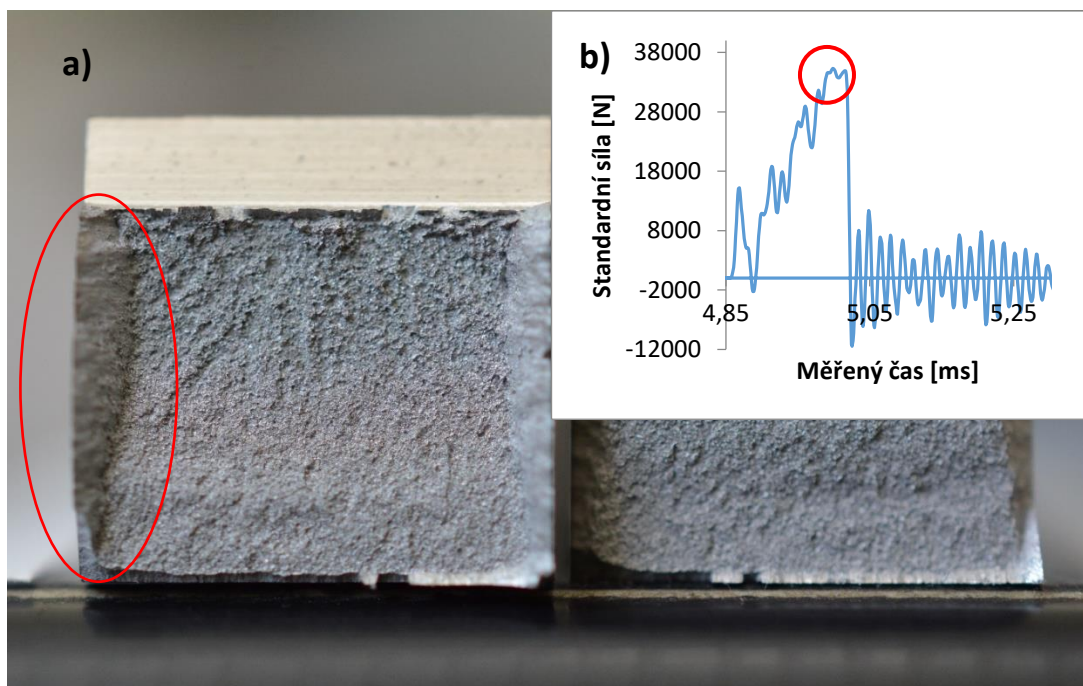
Výsledné hodnoty naměřené nárazové práce jsou uvedeny v Tab. 8. Jak si lze povšimnout v případě režimů s jedním stupněm vytvrzení (**R1**, **R1-Ex.KZ**) se hodnoty nárazové práce liší pouze nepatrně, je zde znatelný rozdíl mezi jednotlivými materiály a režimy tepelného zpracování. Vyšších hodnot nárazové práce dosahuje materiál VACO a to nejvyšších v případě standardního tepelného zpracování, dále pak Ex. KZ a nejnižších hodnot KZ. V případě materiálu MS1 nejvyšších hodnot nárazové práce nabývají opět vzorky se standardním tepelným zpracováním. Vzorky s KZ a ex. KZ dosahují nepatrně nižších hodnot, které se mezi sebou prakticky neliší.

U obou zpracování KZ a ex. KZ dochází k nestabilnímu nízkoenergetickému porušení. Po dosažení maximální síly dochází okamžitě k lomu. Tato skutečnost je zřejmá např. u vzorku

MS1-K-15 (Obr. 28b), kde síla okamžitě klesá na nulu. Veškerá naměřená energie je tak spotřebována na energii pro iniciaci trhliny. U materiálu VACO dochází ke stejnému procesu, přesto lze pozorovat mírný rozvoj plastické deformace v okolí maxima síly viz Obr. 29b. Morfologie lomových ploch má rovinný charakter. Z mechanického hlediska se ve všech případech jedná o nízkoenergetické tvárné porušování s charakterem křehkého lomu. Jediný patrný rozdíl mezi jednotlivými vzorky je rozdíl mezi materiály. Vyšší hodnoty nárazové práce u materiálu VACO jsou zřejmě způsobené většími bočními smykovými okraji na lomových plochách viz Obr. 29a.

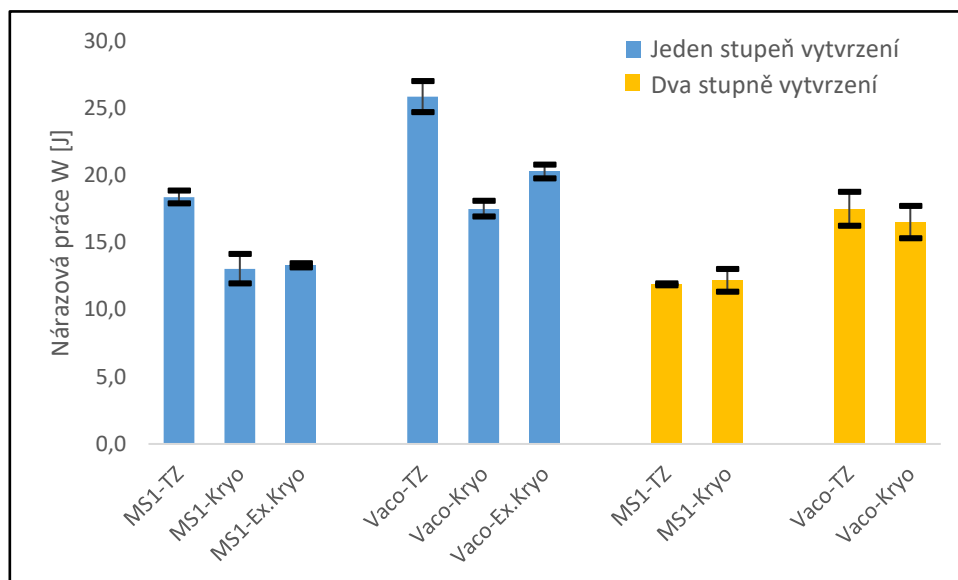


Obr. 28 a) makro-snímek lomové plochy vzorku č. 15 z oceli MS1 s KZ b) průběh nárazové síly v závislosti na čase



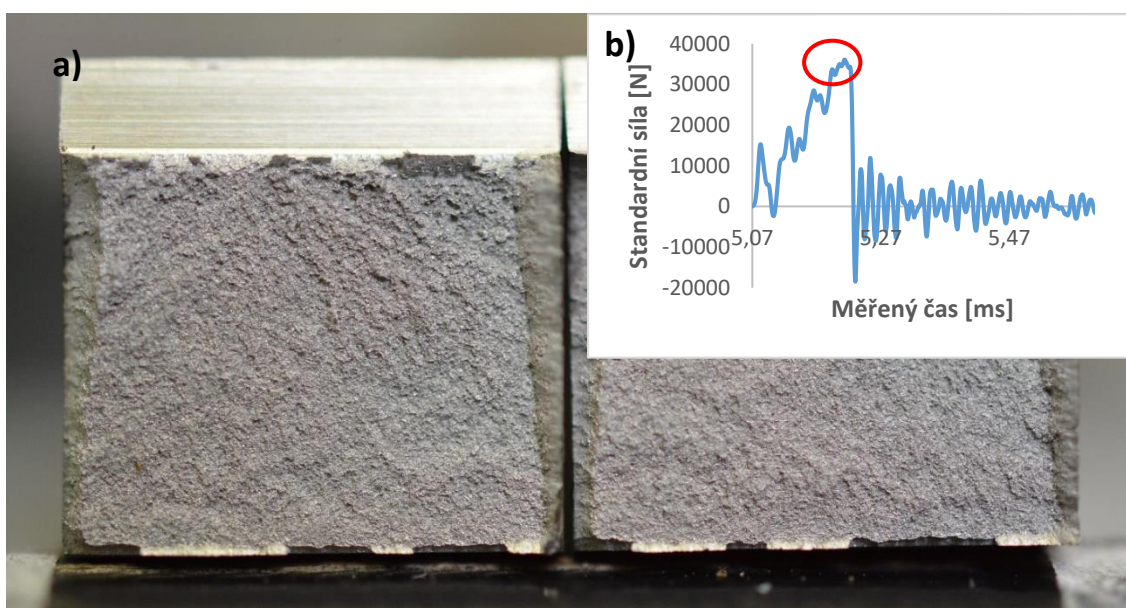
Obr. 29 a) makro-snímek lomové plochy vzorku č. 14 z oceli Vaco 180T s KZ b) průběh nárazové síly v závislosti na čase

Pro snazší porovnání hodnot nárazové práce mezi jednotlivými režimy byl sestrojen graf viz Obr. 30. U režimů s dvojným stupněm vytvrzování (**S2**, **R2**) na rozdíl od režimů s jedním stupněm vytvrzování (**R1**, **R1-Ex.KZ**), vykazují vzorky bez KZ přibližně stejné hodnoty nárazové práce, jako vzorky s KZ. Materiál VACO dosahuje mírně vyšších hodnot nárazové práce, než materiál MS1. Hodnoty vstřebené energie potřebné pro iniciaci/počátek lomu v případě materiálu MS1 (s KZ i bez KZ) pro režim se dvěma stupni vytvrzení jsou přibližně stejné jako hodnoty u režimů s jedním stupněm vytvrzení pro MS1 s KZ. Totéž platí pro materiál VACO.



Obr. 30 Hodnoty nárazové práce W [J] pro oba režimy

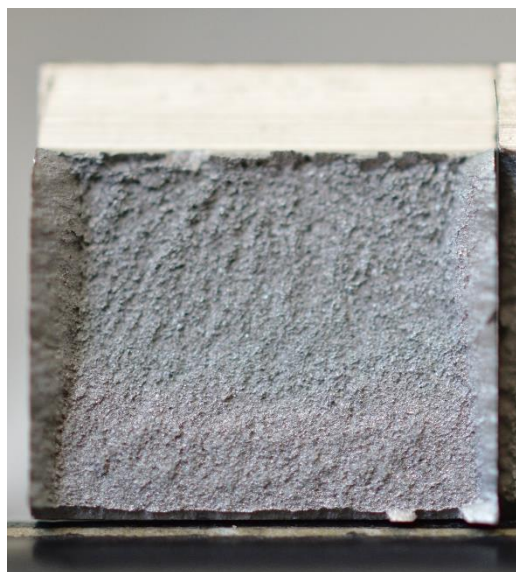
Stejně jako v případě režimů **R1** a **R1-Ex.KZ** tak i u **R2** a **S2** dochází k nestabilnímu nízkoenergetickému porušení. Veškerá energie je spotřebovaná pro iniciaci trhliny po dosažení maxima síly dojde k okamžitému poklesu síly na nulu. U některých vzorků z materiálu VACO je opět patrný mírný rozvoj plastické deformace v okolí maximální síly (viz. Obr. 31b). Při pozorování morfologie lomové plochy je u některých vzorků z materiálu VACO opět patrný rozdíl v postranních smykových okrajích viz Obr. 32 a Obr. 33.



Obr. 31 a) makro-snímek lomové plochy vzorku č. R -11 z oceli VACO bez KZ b) průběh nárazové síly v závislosti na čase



Obr. 32 Lomová plocha vzorku MS1-K-21



Obr. 33 Lomová plocha vzorku VACO-K-19

9 Tribologická analýza

Tribologická měření byla prováděna metodou „Ball-on-Disc“. Principem zkoušky je vtlačování nehybného tělíška ve tvaru kuličky (Ball) do testovaného materiálu (Disk). Disk je pevně uchycen ve sklíčidle, které se otáčí danou rychlostí. Pro měření je důležité správně zvolit počáteční parametry tj.: materiál a průměr zkušebního tělíška, zatěžující síla, rychlost otáčení sklíčidla, poloměr otáčení a počet cyklů (délka dráhy).

Měření bylo prováděno pomocí tribometru Anton Paar TRB³. Pro každé tepelné zpracování byly připraveny tři vzorky ve tvaru puku. Před samotným měřením byl povrch vzorku zbroušen pomocí brusného papíru frakce 1200. Tab. 9 obsahuje parametry zvolené pro tribologickou zkoušku.

Tab. 9 Parametry tribologické zkoušky

Materiál tělíška	Průměr tělíška [mm]	Zátěžná síla [N]	Poloměr dráhy [mm]	Počet cyklů	Rychlost [ot./min.]
Al ₂ O ₃	6	10	3	10 000	300

Sledovanou vlastností materiálu byla odolnost proti otěru, kterou charakterizuje koeficient úbytku materiálu (K_c). Stanovení koeficientu K_c se provádí pomocí následující rovnice:

$$K_c = \frac{2\pi R \cdot A}{F \cdot S} \left[\frac{mm^3}{N \cdot m} \right]$$

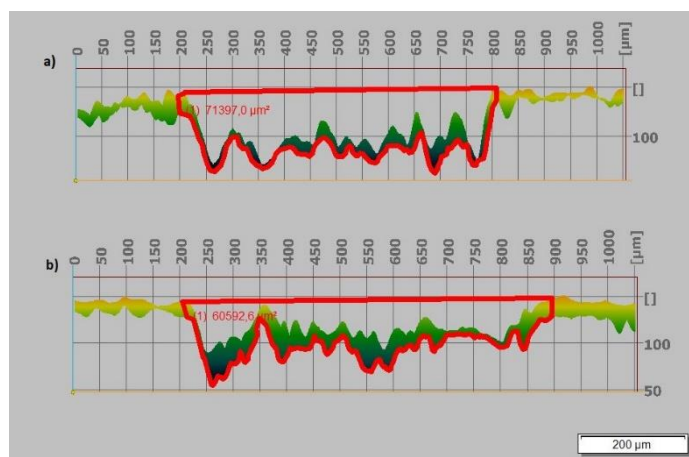
V rovnici čitatel $2\pi R \cdot A$ představuje úbytek objemu materiálu, kde R [mm] je poloměr dráhy tělíška a A [μm^2] je plocha stopy, kdy se jedná o násobek šířky a hloubky drážky vzniklé po zkoušce. Ve jmenovateli je obsažena zatěžná síla F [N] a skutečná délka dráhy tělíška S [m] [47]. Koeficient K_c tedy představuje úbytek objemu materiálu při daném zatížení po určité vzdálenosti, resp. době zatěžování. Čím nižší je hodnota K_c , tudíž menší úbytek materiálu, tím lepší je odolnost materiálu proti otěru.

Plocha A byla měřena pomocí optického světelného mikroskopu Olympus, který umožňuje měření v ose z viz Obr. 34. Plocha drážky byla měřena na každém vzorku na 4 různých místech. Z naměřených hodnot byl spočten ar. průměr. Výsledná hodnota byla dosazena do softwaru,

který je součástí tribometru TRB³. Pomocí tohoto softwaru byly vyhodnoceny hodnoty K_c pro jednotlivé vzorky. Tyto hodnoty obsahuje příloha č.3. Tab. 10 pak obsahuje jejich ar. průměr a sm. odchylku.

Tab. 10 Hodnoty koeficientu úbytku materiálu K_c

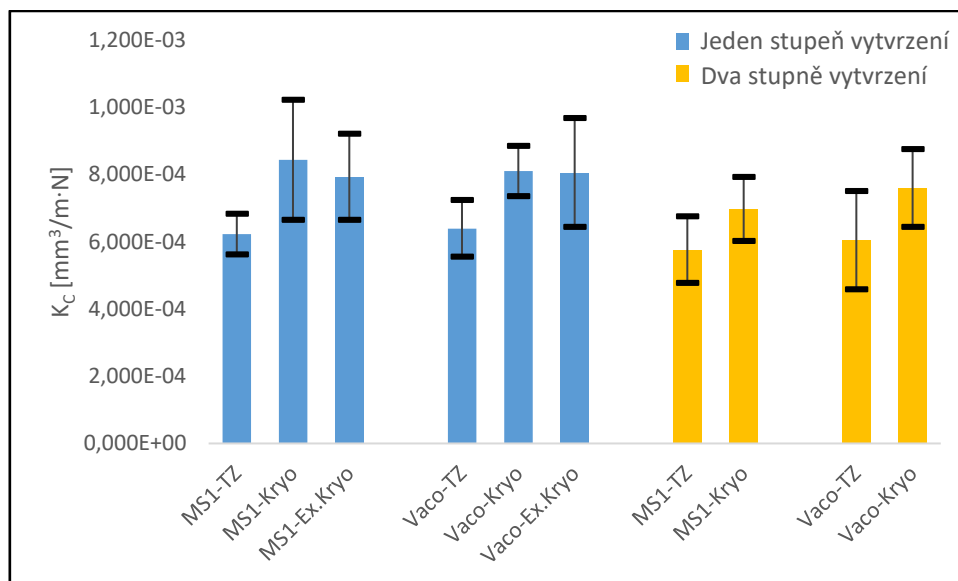
Režim - materiál	K_c [$\text{mm}^3/\text{mN} \times 10^{-4}$]
S1 – MS1	6,229±0,607
R1– MS1	8,434±1,785
R1-Ex.KZ – MS1	7,934±1,283
S1 – VACO	6,396±0,840
R1 – VACO	8,104±0,749
R1-Ex.KZ - VACO	8,062±1,618
S2 – MS1	5,765±0,990
R2– MS1	6,976±0,954
S2 – VACO	6,046±1,459
R2 – VACO	7,598±1,155



Obr. 34 Profil měřené drážky a) MS1 - Režim 1 - TZ b) VACO -Režim 1 – TZ

Při porovnání úbytku materiálu v závislosti na režimu tepelného zpracování viz Obr. 35 je patrné, že méně ubraného materiálu a tedy lepší otěruvzdornosti dosahují vzorky, které nebyly podrobeny KZ. U režimů s jedním stupněm vytvrzení dosahují oceli MS1 a VACO ekvivalentních hodnot úbytku materiálu v závislosti na provedeném zpracování. U vzorků s KZ je úbytek materiálu znatelně vyšší. Také je možné pozorovat velký rozptyl hodnot K_c u režimů s KZ (**R1** a **R1-Ex.KZ**) na oceli MS1. Materiál VACO vykazuje obdobné chování jako ocel MS1, zde je ovšem větší rozptyl hodnot patrný pouze u **R1-Ex. KZ**.

Režim se dvěma stupni vytvrzování dosahuje nepatrně nižších hodnot K_c , než režimy s jedním stupněm. U obou ocelí dochází k přibližně stejnému úbytku materiálu, a to jak u standardního tepelného zpracování tak i u KZ. U režimu se dvěma stupni vytvrzení je také patrný větší rozptyl hodnot u všech zpracování na obou materiálech.



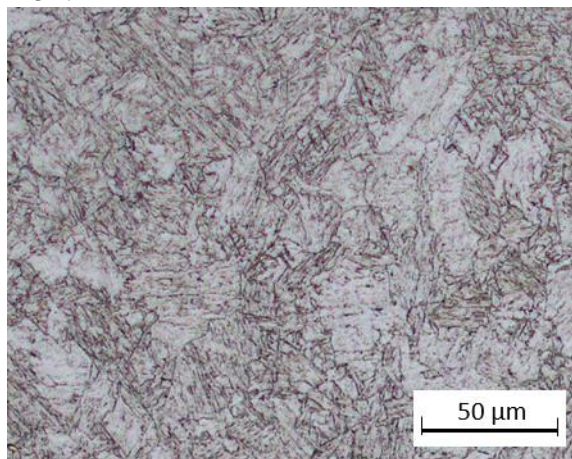
Obr. 35 Porovnání úbytku materiálu (K_c) pro jednotlivé režimy zpracování

10 Mikrostrukturní rozbor

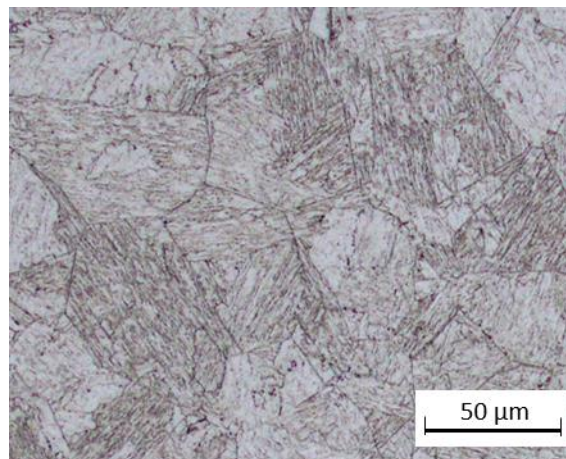
Na přípravu vzorků pro mikrostrukturní analýzy bylo využito přetržených zkušebních tyčí po tahové zkoušce. Z každé sady byl vybrán vždy jeden vzorek od obou materiálů. Na vzorcích byl provedený příčný metalografický výbrus, který byl následně leštěn a podle použité metalografické analýzy dále leptán.

10.1 Světelná mikroskopie

Vzorky pro pozorování na světelném mikroskopu byly zbruseny pomocí brusných kotoučů o min. frakci 1200, následně leštěny s použitím emulze s částicemi o frakci 1 μm a leptány v 15% Nitalu. Pro pozorování výbrusu bylo využito světelného mikroskopu Olympus BX51.



Obr. 36 Ocel MS1 – režim R1-Ex.KZ – zvětšení 200x



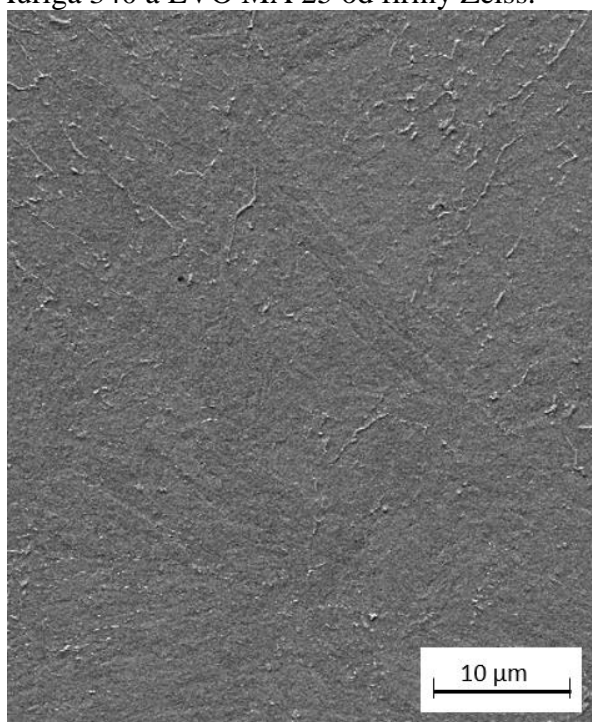
Obr. 37 Ocel VACO – režim R1-Ex.KZ – zvětšení 200x

Při pozorování mikrostruktury jsou zřejmé rozdíly mezi oběma materiály. Materiál VACO má mnohem hrubší strukturu, než 3D-tisknutá ocel MS1. Nejsou ovšem patrné rozdíly mezi jednotlivými režimy zpracování oceli. Příklad mikrostruktury pozorovatelné na světelném mikroskopu je viditelný na Obr. 36 a Obr. 37.

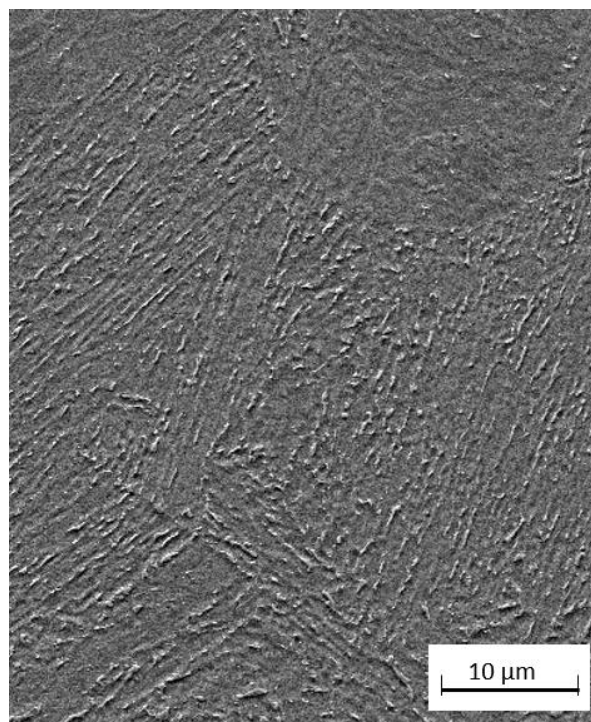
Ocel VACO disponuje velmi výraznými hranicemi původních austenitických zrn, ze kterých je patrný růst latěk martenzitu. Je možné také sledovat různý směr růstu jednotlivých kolonií latěk martenzitu uvnitř původního austenitického zrna. Mikrostruktura materiálu VACO je tvořena zejména laťkovým martenzitem. U oceli MS1 jsou původní hranice austenitických zrn méně patrné. Můžeme zde taktéž pozorovat mikrostrukturu tvořenou zejména laťkovým martenzitem s různou orientací latěk martenzitu.

10.2 Řádkovací elektronová mikroskopie a EDS analýza

Pro pozorování na řádkovacím elektronovém mikroskopu byly použity stejné výbrusy, jako pro předchozí světelnou mikroskopii. Pro pozorování bylo využito mikroskopů Crossbeam Auriga 340 a EVO MA 25 od firmy Zeiss.



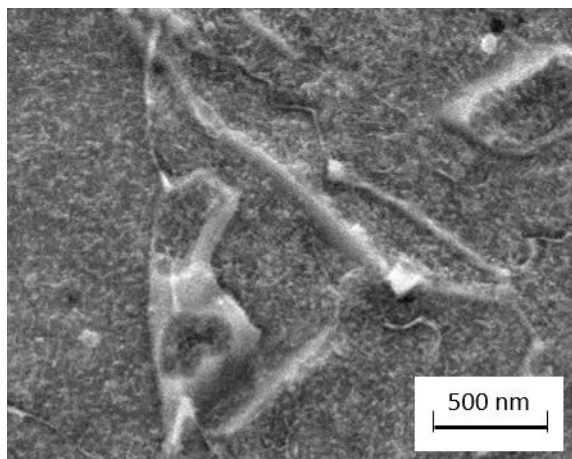
Obr. 38 Ocel MS1 režim R1 standardní tepelné zpracování – zvětšení 1000x



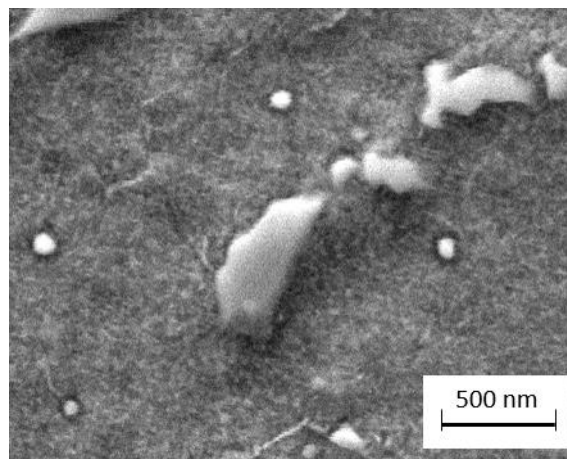
Obr. 39 Ocel VACO režim R1 standardní tepelné zpracování – zvětšení 1000x

U materiálu MS1 se standardním tepelným zpracováním (viz Obr. 38) lze pozorovat převážně martenzitickou strukturu s občasným výskytem zbytkového austenitu resp. reverzního austenitu. Jedná se o austenit, který vzniká zpětně v průběhu precipitačního vytvrzování, který vzniká primárně na hranicích původních austenitických zrna ve formě tenkého filmu, nebo drobných ostrůvků v jejich trojných bodech. Při větším zvětšení (viz Obr. 40) jsou patrné náhodně rozptýlené vytvrzující intermetalické fáze. Na hranicích martenzitických latěk byly rovněž pozorovány velmi jemné protažené útvary reverzního austenitu.

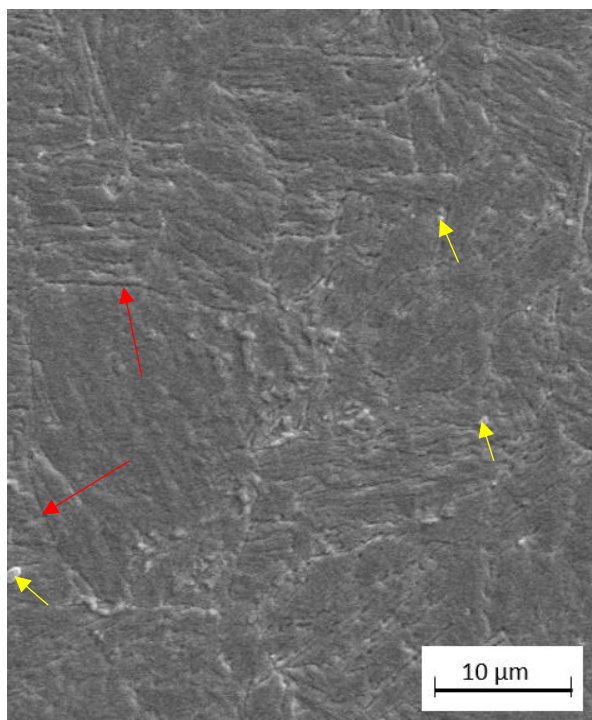
Mikrostruktura oceli VACO (viz Obr. 39) je tvořena laťkovým martenzitem a reverzním austenitem, přičemž větší podíl činí fáze martenzitu. Austenit se v základní martenzitické matici vyskytuje v liniích podél jednotlivých latěk martenzitu, čímž je možné pozorovat jejich orientaci ve struktuře. Útvary reverzního austenitu jsou v tomto případě četnější a hrubší, než u tištěné oceli MS1. Dále je také možné zaznamenat původní hranice austenitických zrn. Při větším zvětšení (viz Obr. 41) jsou vedle austenitu také patrné jemnější částice vytvrzující intermetalické fáze.



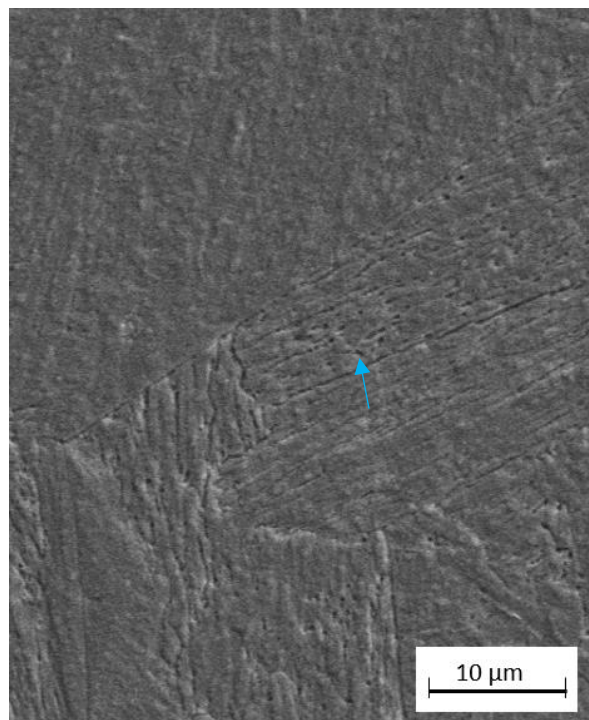
Obr. 40 Ocel MS1- standardní tepelné zpracování -
částice - zv. 20 000x



Obr. 41 Ocel VACO- standardní tepelné zpracování -
částice - zv. 20 000x



Obr. 42 Ocel MS1 režim R1 s kryogenním zpracováním
– zvětšení 3000x



Obr. 43 Ocel VACO režim R1 s kryogenním
zpracováním – zvětšení 3000x

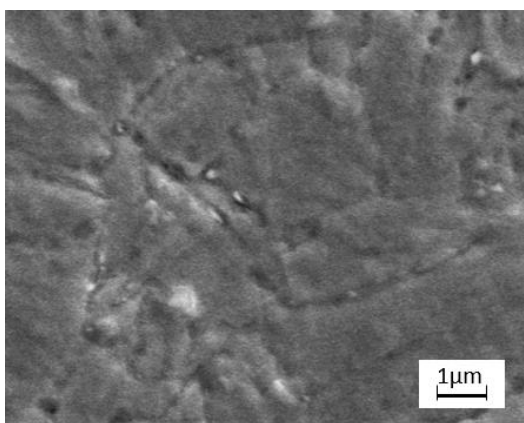
Při pozorování jednotlivých snímků vzorků s kryogenním zpracováním, lze pozorovat převážně martenzitickou strukturu, kde je patrná orientace látek martenzitu. Dále pak částice sekundárních fází odlišných od matrice oceli a také důlky po vypadlých částicích, které byly odstraněny v průběhu přípravy metalografického výbrusu.

Na Obr. 42 lze pozorovat mikrostrukturu oceli MS1 s KZ pro režim **R1**. Jedná se o martenzitickou matici. Je možné si povšimnout méně patrných hranic původního austenitického zrna označených červenými šipkami. Dále je možné pozorovat jednotlivé, různě orientované segmenty (pakety) látek martenzitu. Jsou zde také patrné částice sekundárních fází různých velikostí značené žlutými šipkami. Na Obr. 43 je vyobrazena mikrostruktura oceli VACO s kryogenním zpracováním (režim **R1**). Na rozdíl od 3D tištěné oceli MS1 jsou zde jasně viditelné původní hranice austenitického zrna, které nabývá velkých rozměrů. Uvnitř

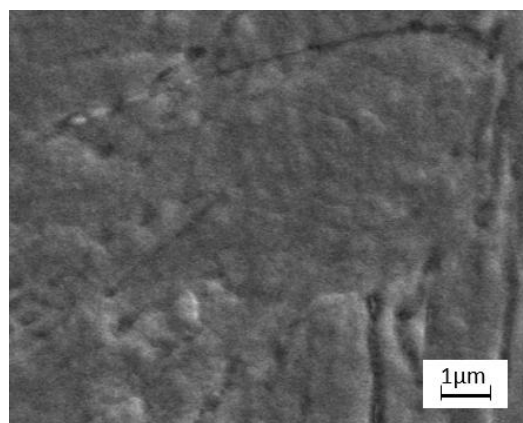
hranic jsou viditelné segmenty latěk martenzitu s různou orientací. V těchto segmentech jsou patrné důlky pravděpodobně po vypadlých částicích sekundární fáze, které jsou na obrázku značeny modrou šipkou.

Při větším zvětšení je možné na obou materiálech pozorovat jemnější částice podél hranic zrn nebo podél latěk martenzitu. Na Obr. 46 jsou tyto částice viditelné při 10 000 násobném zvětšení u materiálu MS1 a na Obr. 47 pro materiál VACO.

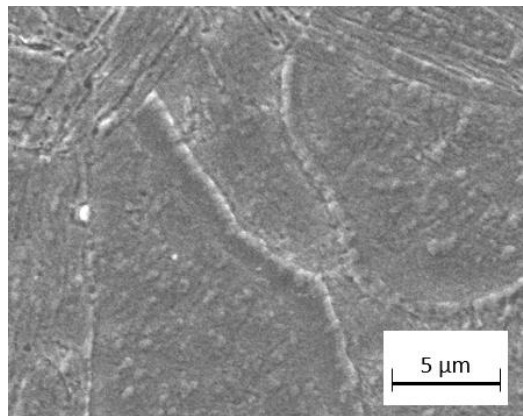
V některých místech tvořily fáze odlišné od základní martenzitické matrice souvislé linie podél hranic zrn. Toto je patrné na Obr. 44 a Obr. 45. Při porovnání se vzorky se standardním tepelným zpracováním lze konstatovat, že by se mohlo jednat o reverzní austenit.



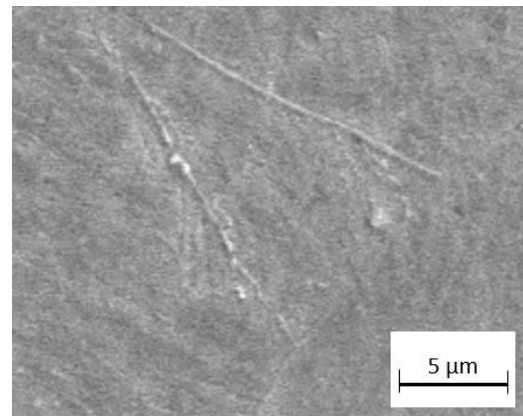
Obr. 46 MS1-R1; kryogenní zpracování; zv. 10000x – částice po hranicích zrn



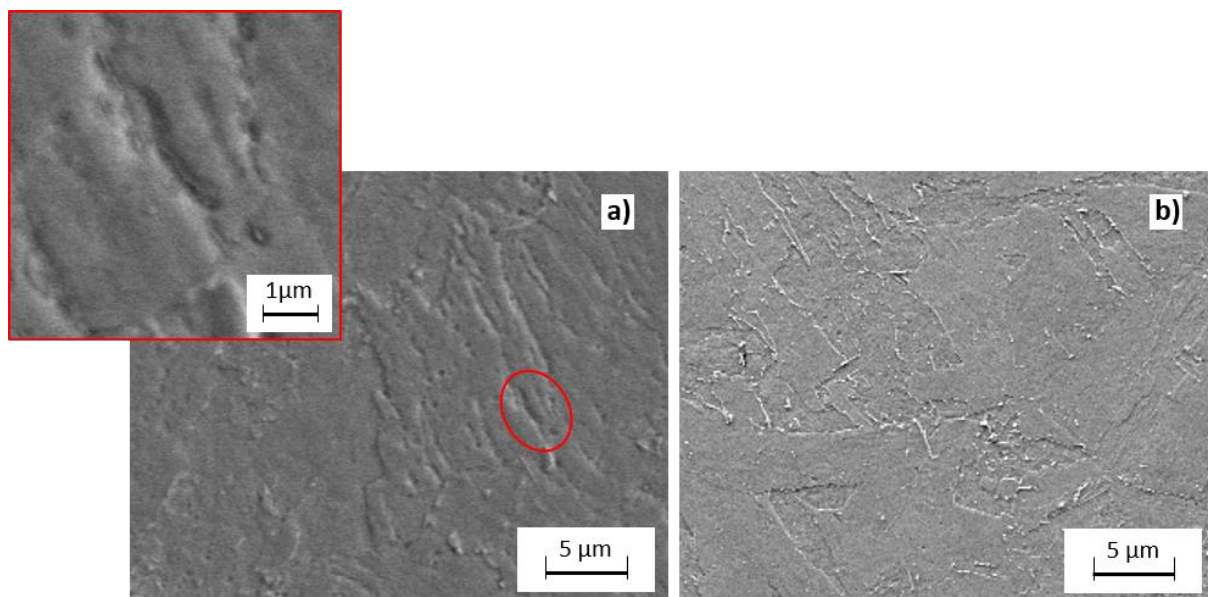
Obr. 47 VACO-R1; kryogenní zpracování; zv. 10000x – částice po hranicích zrn



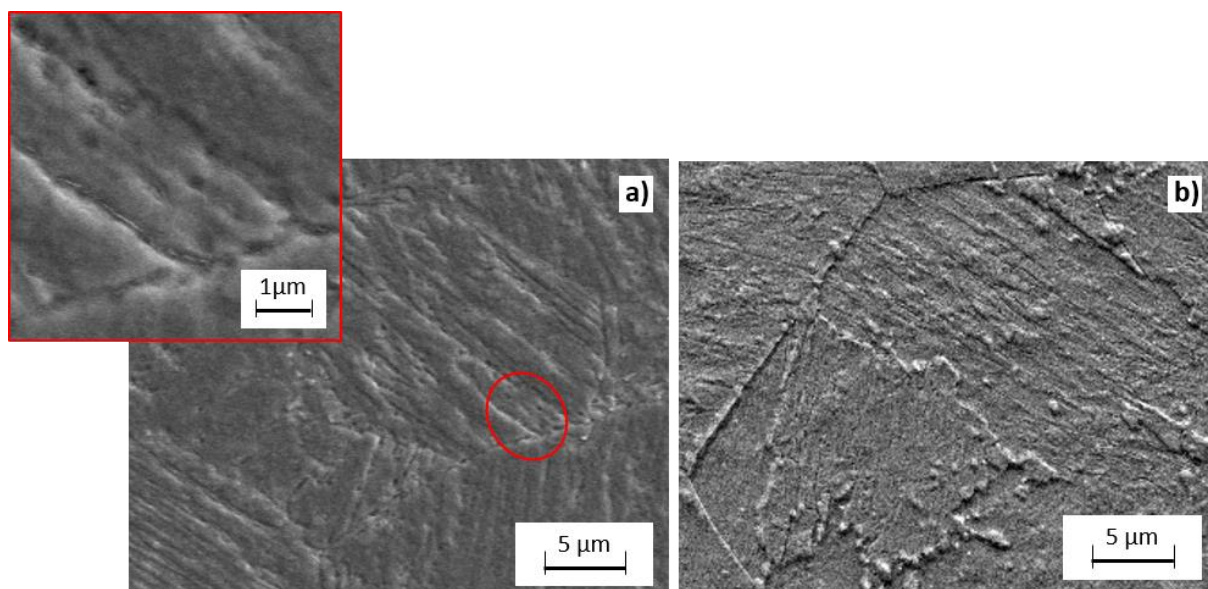
Obr. 44 VACO-R1; kryogenní zpracování zv. 3000x – linie částic



Obr. 45 VACO-R1-Ex.KZ; kryogenní zpracování zv. 3000x – linie částic



Obr. 48 MS1-R2: a) kryogenní zpracování zv. 3000x – částice podél latěk martenzitu b) standardní TZ mikrostruktura

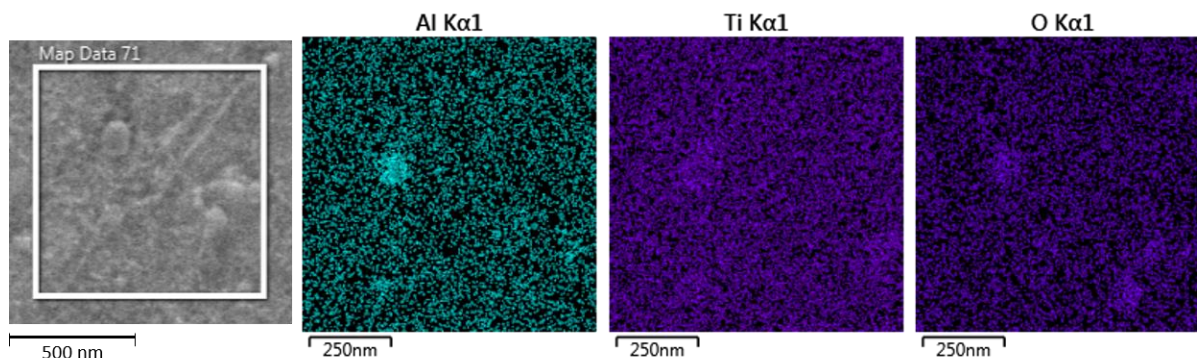


Obr. 49 VACO-R2: a) kryogenní zpracování zv. 3000x – částice podél latěk martenzitu b) standardní TZ mikrostruktura

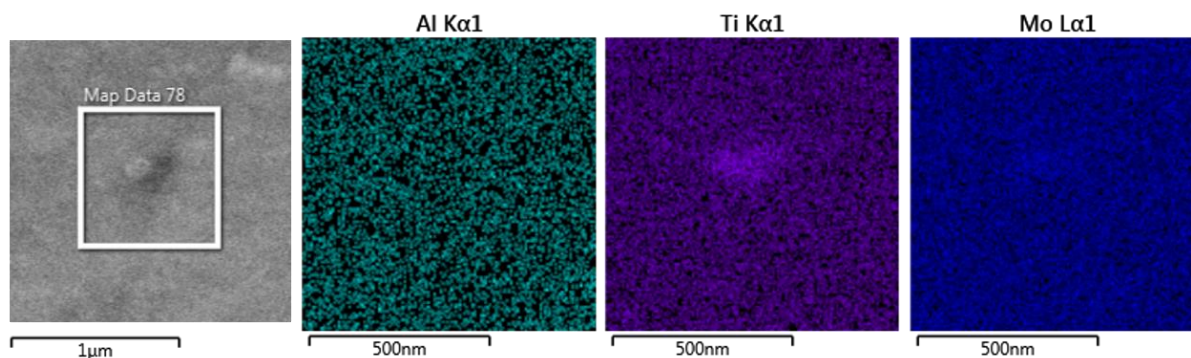
Mikrostruktura oceli MS1 s kryogenním zpracováním (režim **R2**) je vyobrazena na Obr. 48a). Jedná se o martenzitickou strukturu, kde je možné sledovat jednotlivé segmenty latěk martenzitu a jejich orientaci. Při větším zvětšení (viz detail - červená elipsa) jsou patrné částice fází odlišných od martenzitické matrice. Částice se vyskytují podél martenzitických latěk. Mohlo by se jednat o reverzní austenit nebo vytvrzující intermetalické fáze. S ohledem na velmi malou velikost těchto útvarů je jejich bližší charakterizace pomocí řádkovací elektronové mikroskopie velmi obtížná a ani mapy chemického složení získané EDS analýzou nedokáží tyto jemné částice spolehlivě identifikovat. Na Obr. 48b) je zobrazena mikrostruktura pro režim **S2** bez kryogenního zpracování. Opět je zde patrná převážně martenzitická struktura složená z jednotlivých segmentů latkového martenzitu. Jsou zde občasné patrné linie fází odlišných od základní matrice, pravděpodobně se jedná o reverzní austenit.

Na Obr. 49a) je mikrostruktura oceli VACO zpracované režimem **R2** s kryogenním zpracováním. Mikrostruktura je tvořena převážně martenzitem. Jsou zde zřejmé hranice

původního austenitického zrna, v nichž je možné pozorovat segmenty latek martenzitu. Při větším zvětšení lze pozorovat, stejně jako u oceli MS1, odlišnou fázi vyskytující se podél latek martenzitu nebo podél původní hranice austenitického zrna. Může se jednat o reverzní austenit, nebo vytvrzující intermetalické fáze. Obr. 49b zobrazuje mikrostrukturu oceli VACO podrobené tepelnému zpracování režimu S2 bez kryogenního zpracování. Opět se jedná převážně o martenzitickou strukturu s výraznými hranicemi původního austenitického zrna. Je patrný občasný výskyt částic sekundárních fází. Na Obr. 49b jsou také zřejmé různé segmenty martenzitu uvnitř hranic původního austenitického zrna.



Obr. 50 Spektrum chemického složení detekované částice oxidu hliníku u oceli MS1 s KZ



Obr. 51 Spektrum chemického složení detekované částice u oceli VACO s KZ

Za účelem zjištění chemického složení částic vyskytujících se ve struktuře byla provedena EDS analýza viditelných částic. Tuto analýzu umožňuje elektronový mikroskop Crossbeam Auriga 340. Analýza byla provedena na naleptaném výbrusu vzorku.

Byly detekovány některé větší částice. U oceli MS1 se převážně jednalo o oxidy hliníku, jež je možné klasifikovat jako tiskové (materiálové) vady. Příklad spektra chemického složení detekované částice oxidu hliníku je zobrazeno na Obr. 50. Na spektru, které zobrazuje Obr. 51 bylo detekováno větší množství titanu a molybdenu v místě částice. Jedná se o prvky, které u maraging ocelí třídy 18 Ni 300 tvoří vytvrzující intermetalické fáze. Vzhledem k tomu, že jiné prvky nebyly pomocí EDS analýzy v tomto případě detekovány, lze konstatovat, že by se mohlo jednat o vytvrzující intermetalickou fázi. Tato částice byla pozorována u režimu R1 s KZ na materiálu VACO.

Užitím EDS analýzy pro zjištění chemického složení viditelných částic, zde byla snaha detekovat výše zmíněné vytvrzující fáze. S ohledem na problematiku, které se tato práce týká, nelze touto metodou zjistit patrný vliv KZ na vytvrzující fáze. Pro zjištění orientace, velikosti, rozmístění, popř. chemického složení intermetalických fází v oceli bude nutné provést další analýzy transmisní elektronovou mikroskopií.

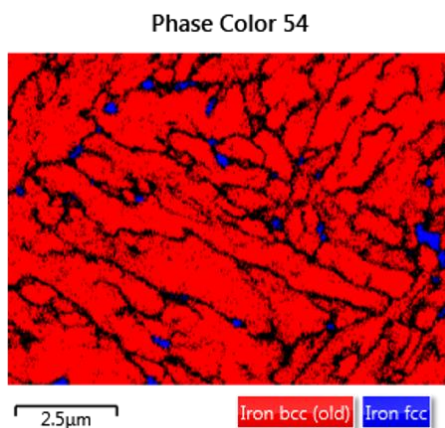
V rámci této kapitoly bylo také konstatováno, že je v mikrostrukturách viditelná také fáze zbytkového resp. reverzního austenitu. Touto problematikou se podrobněji zabývá následující kapitola.

10.3 EBSD analýza a RTG difrakce

Při pozorování snímků z elektronového mikroskopu byly rozeznatelné fáze odlišné od základní martenzitické matrice. Bylo konstatováno, že se pravděpodobně jedná o fázi austenitu. Za účelem ověření této skutečnosti byla provedena difrakce zpětně odražených elektronů EBSD (Electron Back-Scattered Diffraction) a část vzorků s kryogenním zpracováním byla také podrobena Rentgenové difrakční analýze. Obě dvě metody byly vybrány za účelem provedení fázové analýzy.

Difrakce zpětně odražených elektronů byla prováděna na elektronovém mikroskopu Crossbeam Auriga 340, který pro tento účel vybaven detektorem Nordlys NANO. Difrakce byla prováděna na zbroušeném a leštěném povrchu. Vzorek byl leštěn pomocí suspenze koloidního křemíku Eposil a leštícího plátna pro finální leštění.

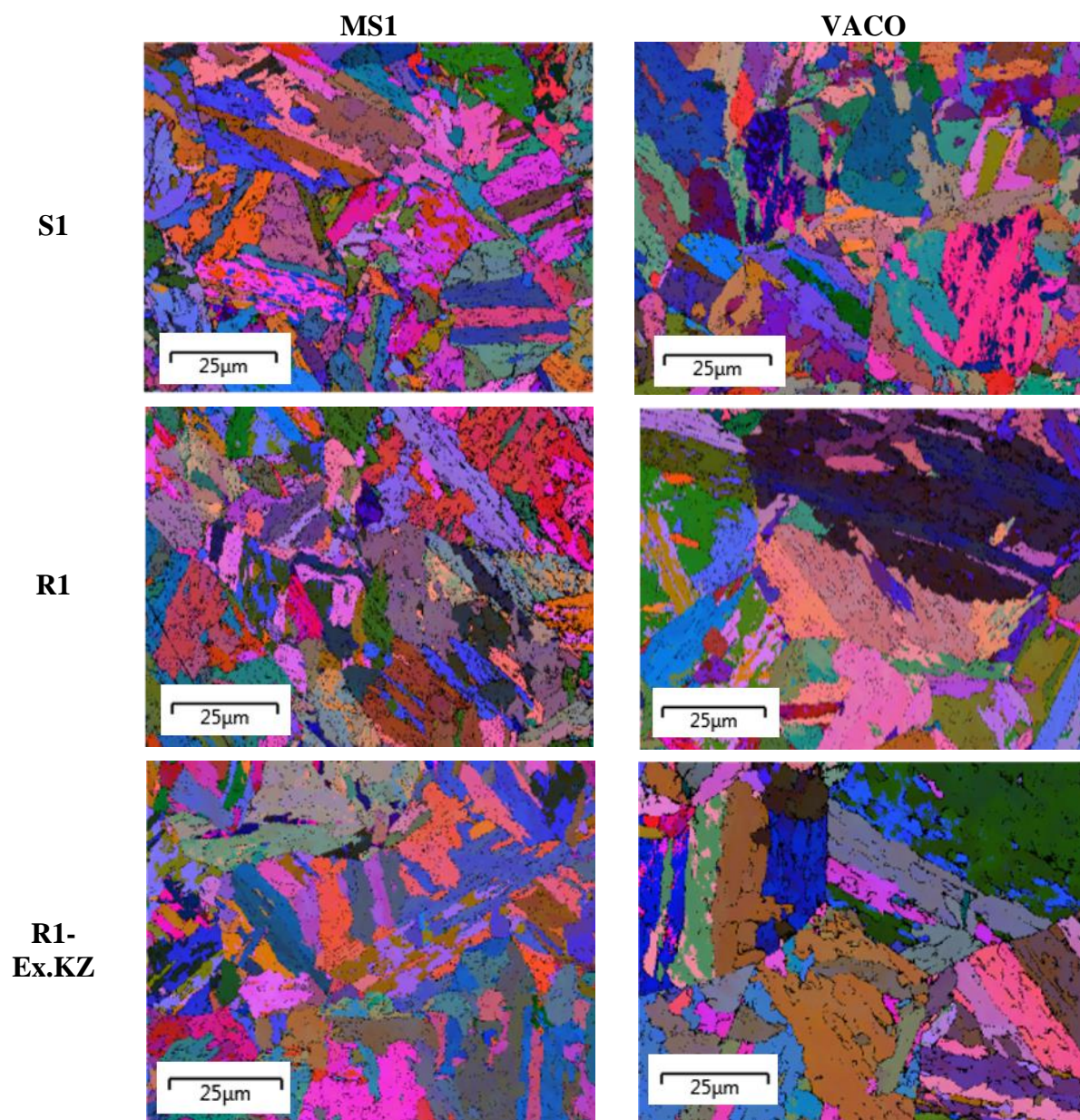
Fázová analýza byla provedena u všech režimů zpracování. Fázi austenitu se podařilo detekovat pouze u režimu R1 se standardním tepelným zpracováním u materiálu VACO a to 0.98 % (Obr. 52). Z analýzy je patrná poloha reverzního austenitu na hranicích martenzitických latěk. S ohledem na velikost austenitických ostrůvků a jejich polohu na hranicích latěk se u této metody pohybujeme na hranici rozlišitelnosti a jemnější austenitické filmy mohou být překryty neidentifikovanými body na hranicích zrn a latěk (černé body Obr. 52). To může být rovněž důvod, proč u tištěné oceli MS1 nebyl velmi jemný austenit po standardním tepelném zpracování vůbec detekován, přestože je jeho přítomnost zřejmá ze snímků řádkovací elektronové mikroskopie (Obr. 38, Obr. 40).



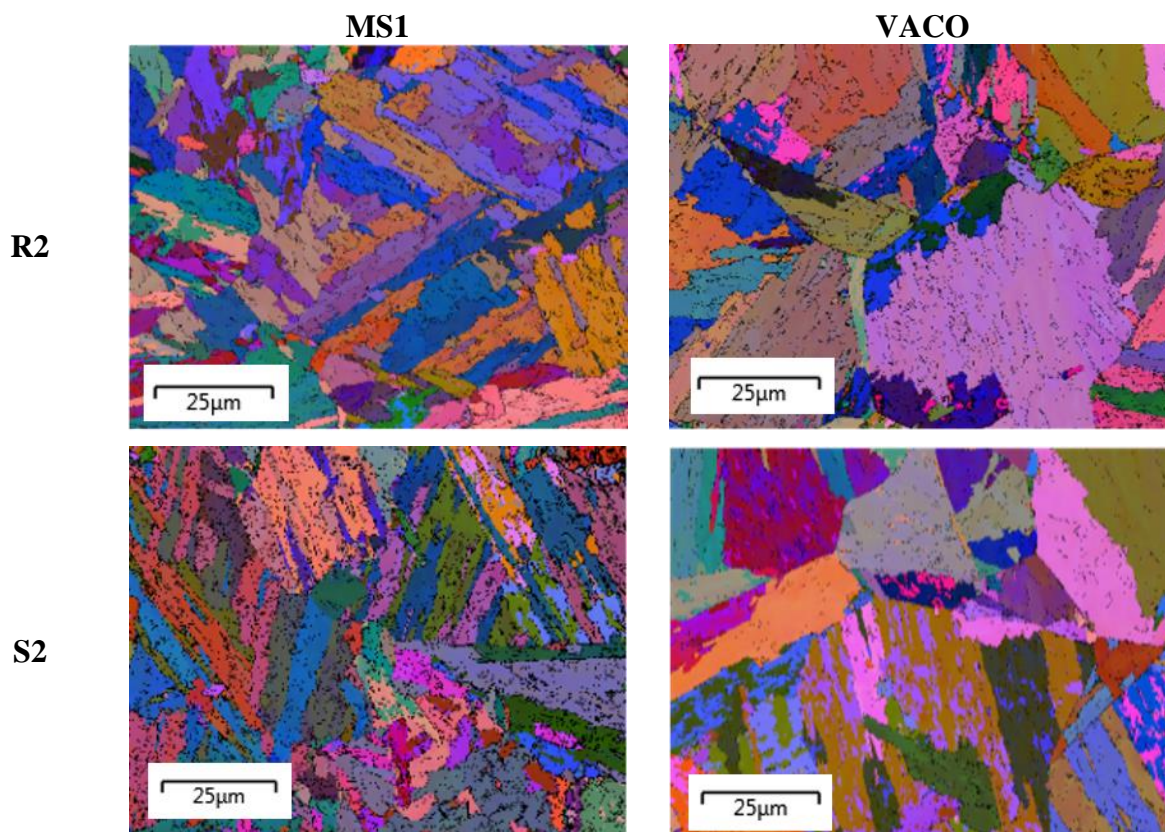
Obr. 52 Fázová analýza – ocel VACO – režim R1-TZ

Rentgenová difrakční analýza byla prováděna pouze na vzorcích s kryogenním zpracováním. Touto metodou nebyla také prokázána přítomnost fáze austenitu ve struktuře. Přesnost této metody na zjištění objemu fáze ve struktuře je cca od 4%, nelze tedy vyloučit, že se austenit v malém podílu ve struktuře vyskytuje.

Tab. 11 Eulerovo zobrazení – EBSD analýza zvětšení 1000x – režim s jedním stupněm vytvrzení



Tab. 12 Eulerovo zobrazení – EBSD analýza zvětšení 1000x – režim se dvěma stupni vytvrzení



Jedním z několika výstupů po EBSD je Eulerovo zobrazení. Toto zobrazení umožňuje sledovat orientaci krystalů ve struktuře. Tohoto zobrazení zde bylo využito také pro pozorování textury mikrostruktury jednotlivých vzorků. Pro tento účel byly zhotoveny dvě tabulky Tab. 11 pro režim s jedním stupněm vytvrzení pro oba materiály a Tab. 12 pro režim se dvěma stupni vytvrzení. Při pozorování jednotlivých snímků je možné pozorovat různou orientaci zrn martenzitu ve struktuře. U materiálu VACO je možné sledovat uvnitř hranic původního austenitického zrna různě orientovaná sub-zrna martenzitu. Majoritním pozorovatelným rozdílem při porovnání obou materiálů je velikost zrn. Ocel VACO má mnohem hrubší strukturu, než ocel MS1. Dále je také patrné, že hrubší strukturu dosahuje ocel VACO u režimu **R1** s KZ, na rozdíl od režimu bez KZ. Tento jev ovšem není patrný u režimu se dvěma stupni vytvrzení. Hrubší strukturu lze také pozorovat u oceli MS1 u režimu **R2** s KZ a se standardním TZ v porovnání s režimem **R1**.

11 Diskuse výsledků

Experimentální část této práce se zabývala vlivem kryogenního zpracování na maraging oceli třídy 18 Ni 300. Za tímto účelem byly zvoleny dva materiály. Ocel MS1 kdy se jedná o maraging ocel vyráběnou aditivní technologií 3D-tisku a ocel VACO se stejným chemickým složením vyráběnou konvenčními metodami výroby oceli. Na obou ocelích bylo provedeno celkem pět režimů tepelného zpracování. Tyto režimy se skládaly z několika jednotlivých stupňů, jako jsou: rozpouštěcí žíhání, precipitační vytvrzení a hluboké kryogenní zpracování. V následujících bodech jsou tyto režimy popsány

- **S1** – režim s jedním stupněm vytvrzení se standardním tepelným zpracováním
- **R1** - režim s jedním stupněm vytvrzení s hlubokým kryogenním zpracováním
- **R1-Ex.KZ** - režim s jedním stupněm vytvrzení s experimentálním kryogenním zpracováním
- **S2** – režim se dvěma stupni vytvrzení se standardním tepelným zpracováním
- **R2** - režim se dvěma stupni vytvrzení s hlubokým kryogenním zpracováním

Jak je uvedeno, v bodech pro každý režim s kryogenním zpracováním byl také pro porovnání proveden režim se standardním tepelným zpracováním. Použité parametry tepelného zpracování byly nastaveny dle materiálových listů od dodavatele prášku pro tisk. Parametry kryogenního zpracování byly nastaveny dle specialistů z firmy ECI s.r.o. V případě režimu **S2** bylo kryogenní zpracování řazeno po prvním kroku vytvrzení. Režimy **R1** a **R1-Ex.KZ** měly kryogenní zpracování zařazené po rozpouštěcím žíhání.

Výstupem experimentální části jsou hodnoty získané z mechanických zkoušek. Provedeny byly následující zkoušky: statická zkouška tahem, zkouška rázem v ohybu a měření tvrdosti. Dále byla provedena tribologická měření za účelem zjištění odolnosti proti otěru. Druhá polovina experimentální části se zabývala mikrostrukturním rozborem, kde byly sledovány změny v mikrostruktuře materiálu.

Výsledky z tahové zkoušky neprokázaly vliv kryogenního zpracování na pevnost materiálu. Hodnoty meze kluzu a meze pevnosti se mezi sebou výrazně nelišily. V případě režimů s jedním stupněm vytvrzení dosahovaly mírně vyšších hodnot meze pevnosti a meze kluzu vzorky bez kryogenního zpracování. Průměrná hodnota meze pevnosti u režimu **S1** na materiálu MS1 činila 2065 MPa, přičemž u režimu **R1** se jednalo o 2032 MPa a u režimu **R1-Ex.KZ** 2024 MPa. Materiál VACO dosahoval mírně nižších hodnot, a to pro **S1** 2023 MPa, **R1** 2013 MPa a **R1-Ex.KZ** 2007 MPa. Vzhledem k rozptylu hodnot meze pevnosti 2050 ± 100 MPa uváděných v materiálových listech použitých ocelí lze tyto rozdíly považovat za zanedbatelné.

Mnohem znatelnější rozdíl byl patrný u režimů s dvojnásobným stupněm vytvrzení, kde činil rozdíl mezi vzorky se standardním tepelným zpracováním a kryogenním zpracováním u oceli MS1 v průměru 74 MPa a u oceli VACO 100 MPa. Byl zde také patrný velký rozptyl hodnot u vzorků se standardním tepelným zpracováním. Zde lze konstatovat, že kryogenní zpracování zlepšilo a stabilizovalo hodnotu meze pevnosti. Měření bylo prováděno vždy na čtyřech vzorcích.

Znatelný vliv kryogenního zpracování na vlastnosti materiálu byl patrný u tažnosti oceli. U režimů s jedním stupněm vytvrzení vykazovaly vzorky s kryogenním zpracováním mnohem nižší tažnost. V případě režimů s kryogenním zpracováním u oceli MS1 činila průměrná hodnota tažnosti zhruba třetinu tažnosti vzorků bez kryogenního zpracování, kde tažnost dosahovala v průměru 5,3 %. U materiálu VACO činila tažnost u režimu **R1** přibližně polovinu a u režimu **R1-Ex.KZ** přibližně čtvrtinu hodnoty tažnosti vzorků bez kryogenního zpracování, u kterých dosahovala tažnost průměrné hodnoty 9,2%.

U režimů s dvojnásobným stupněm vytvrzení bylo možné pozorovat markantní pokles tažnosti u oceli MS1 se standardním tepelným zpracováním, kde průměrná tažnost činila 0,6%. Hodnota tažnosti po kryogenním zpracování činila 2,6%. Ocel VACO v tomto případě dosahovala po kryogenním zpracování průměrné tažnosti 4,2% a u standardního tepelného zpracování 4,1%, zde byl ovšem patrný velký rozptyl hodnot.

Další sledovanou vlastností byla tvrdost materiálu. Zde však nebyly patrné znatelné rozdíly mezi jednotlivými režimy tepelného zpracování. Tvrdost se pohybovala v rozsahu 598 – 612 HV30, přičemž mírně vyšších hodnot dosahovaly oba materiály u režimu **S2**.

Po provedení zkoušky rázem v ohybu byly patrné mírné rozdíly mezi jednotlivými režimy zpracování obou materiálů. U režimů s jedním stupněm vytvrzení dosahovaly nejvyšších hodnot nárazové práce, a tudíž lepší vrubové houževnatosti, než vzorky zpracované standardním tepelným zpracováním. U oceli MS1 činila průměrná hodnota nárazové práce pro režim **S1** 18,4 J, pro **R1** a **R1-Ex.KZ** 13 J. Ocel VACO dosahovala znatelně vyšších hodnot nárazové práce v porovnání s ocelí MS1, a to pro **S1** 25,8 J, **R1** 17,5 J a **R1-Ex.KZ** 20,2 J.

Nejnižší vrubové houževnatosti dosahovala ocel MS1 s dvojnásobným stupněm vytvrzení, zde se hodnoty mezi kryogenním a standardním tepelným zpracováním prakticky nelišily, nárazová práce se pohybovala okolo 12 J, což je stejné množství energie spotřebované pro iniciaci lomu, jako je tomu v případě režimů **R1** a **R1-Ex.KZ**. Ocel VACO opět dosahovala mírně vyšších hodnot nárazové práce oproti oceli MS1, v případě režimů **S2** a **R2** se průměrná hodnota pohybovala okolo 17 J.

Posledním bodem experimentu, který se zabýval změnou funkčních vlastností materiálu v závislosti na kryogenním zpracování, bylo tribologické měření. Tímto měřením se zde zjišťovala odolnost materiálu proti opotřebení. Tuto vlastnost popisuje koeficient úbytku materiálu K_c . Tribologická zkouška byla prováděna vždy na třech vzorcích od každého režimu.

Lepší odolnosti proti otěru dosahovaly vzorky se standardním tepelným zpracováním. U režimů s jedním stupněm vytvrzení dosahovaly nejvyšší hodnoty koeficientu K_c vzorky zpracované režimem **R1**. Tyto hodnoty byly velmi podobné u obou ocelí. U oceli MS1 byl ovšem patrný veliký rozptyl hodnot. Mírně nižších hodnot úbytku materiálu dosahovaly vzorky zpracované pomocí experimentálního kryogenního zpracování. Lepší otěruvzdornosti dosahovaly vzorky zpracované režimem se dvěma stupni vytvrzení. U obou ocelí dosahoval koeficient K_c velmi podobných hodnot. Byl zde ovšem patrný větší rozptyl hodnot v případě standardního tepelného zpracování, oproti režimu **S1** u obou ocelí.

Druhá polovina experimentální části se zabývala mikrostrukturním rozbořem. Byla zde sledovaná mikrostruktura materiálu po jednotlivých režimech tepelného zpracování. Mikrostruktura byla pozorována nejprve pomocí světelného mikroskopu. Zde byl patrný pouze rozdíl mezi zkoumanými materiály, nikoliv však mezi jednotlivými režimy zpracování. U oceli MS1 byla pozorována mnohem jemnější struktura tvořená lathkovým martenzitem, tato struktura odpovídá struktuře 3D-tisknuté oceli po tepelném zpracování. Materiál VACO disponoval mnohem hrubší strukturou, opět se jednalo o martenzitickou strukturu, zde bylo ovšem možné pozorovat velmi výrazné hranice původních austenitických zrn.

Při pozorování v řádkovacím elektronovém mikroskopu zde vedle základní martenzitické matrice bylo možné pozorovat také sekundární fáze. Tyto fáze se vyskytovaly v podobě částic různých velikostí, nebo tvořily souvislé linie. Tyto fáze se vyskytovaly náhodně v celé struktuře, buďto uvnitř jednotlivých lathků martenzitu, nebo podél jejich hranic. V případě fáze tvořící souvislé linie bylo konstatováno, že se pravděpodobně jedná o reverzní austenit. Větší podíl fáze tohoto tvaru byl patrný u vzorků se standardním tepelným zpracováním. Pro identifikaci austenitu ve struktuře byla provedena EBSD analýza a RTG difrakce. S ohledem

na velmi jemné útvary austenitu a jeho celkový malý obsah v mikrostruktuře, se ani jedna metoda neukázala být zcela vhodnou pro kvantifikaci této fáze. Přítomnost austenitu byla prokázána EBSD analýzou pouze v případě materiálu VACO podrobeného standardnímu tepelnému zpracování. Jednalo se přibližně o 0,98 % podílu fáze ve struktuře a díky tomu byla ověřena jeho morfologie a poloha na hranicích zrna a latěk. RTG difrakce byla prováděna pouze na vzorcích s kryogenním zpracováním, zde ovšem nebyla přítomnost austenitu ve struktuře potvrzena. Jelikož obě použité metody dokáží určit podíl fází s určitou přesností v případě RTG difrakce od cca 4% podílu fáze, nelze na základě získaných výsledků vyloučit, že se v oceli austenit v menší míře nevyskytuje. Za účelem zjištění chemického složení menších částic byla provedena EDS analýza. Cílem bylo pokusit se detekovat vytvrzující intermetalické fáze. Většina detekovaných částic ovšem vykazovala větší množství Al, O a Ti, v tomto případě se jednalo o vady. Tyto částice byly převážně pozorovány u oceli MS1. Pro podrobnější studium vlivu kryogenního zpracování na vytvrzující fáze, jejich velikost a rozmístění popř., hustotu dislokací bude nutné provést pozorování v rámci transmisní elektronové mikroskopie, která umožní přesnou identifikaci jemných precipitátů. Jedním z dalších pozorovaných výstupů z EBSD analýzy byly Eulerovo mapy, na kterých lze pozorovat orientaci krystalů ve struktuře, a díky tomu i texturu nebo velikost jednotlivých zrn. Bylo zde patrné zhrubnutí zrna v případě materiálu VACO s kryogenním zpracováním. Tato skutečnost by mohla zapříčinit pokles tažnosti. Ten byl ovšem sledován i u materiálu MS1, zde ovšem nebylo pozorováno výraznější zhrubnutí zrna. Pokles tažnosti by mohl pravděpodobně souviset s hustotou dislokací nebo s dislokacemi obecně, či snad s vytvrzujícími intermetalickými fázemi.

12 Závěr

Tato práce se zabývala tepelným zpracováním nástrojových maraging ocelí. Konkrétně zde byl sledován vliv kryogenního zpracování na vlastnosti nástrojových ocelí. Pro tento účel byly vybrány dvě oceli třídy 18 Ni 300. Jednalo se o ocel MS1 vyráběnou aditivní technologií 3D-tisku a ocel VACO 180 vyráběnou konvenčními metodami. Obě oceli mají stejné chemické složení, liší se pouze technologií výroby. Na obou ocelích bylo provedeno několik režimů tepelného zpracování. Režimy se skládaly z několika jednotlivých stupňů: rozpouštěcí žihání, precipitační vytvrzení, hluboké kryogenní zpracování. Pro každý režim s kryogenním zpracováním byl za účelem porovnání proveden i režim se standardním tepelným zpracováním. V experimentu byly provedeny dvě metody kryogenního zpracování, kryogenní zpracování prováděné standardní metodou pomocí zařízení určenému pro tento účel a experimentální kryogenní zpracování.

Výstupem experimentální části byly výsledky z mechanických zkoušek. Byla provedena statická zkouška tahem, zkouška rázem v ohybu a měření tvrdosti. Dále bylo provedeno tribologické měření za účelem sledování vlivu kryogenního zpracování na odolnost materiálu proti otěru. Druhá polovina se pak zabývala mikrostrukturním rozbořem. Byla zde pozorována mikrostruktura pomocí světelného a elektronového mikroskopu a také byla provedena EBSD a RTG difrakce za účelem fázové analýzy. Po vyhodnocení jednotlivých bodů experimentu byly sledovány tyto vlivy:

- Nebyl zaznamenán výrazný vliv kryogenního zpracování na pevnost oceli. Hodnoty meze pevnosti a meze kluzu se v závislosti na provedeném zpracování mezi sebou lišily pouze nepatrně. Stejný efekt byl pozorován také u tvrdosti materiálu.
- Vlivem kryogenního zpracování došlo k poklesu tažnosti, a to v některých případech, až na čtvrtinu hodnoty tažnosti materiálu bez kryogenního zpracování.
- U vzorků s kryogenním zpracováním byl pozorován mírný pokles vrubové houževnatosti.
- Kryogenní zpracování také zhoršilo odolnost materiálu proti otěru. U vzorků s kryogenním zpracováním byl pozorován větší úbytek materiálu po tribologické zkoušce.
- Obecně lepších mechanických vlastností dosahovala konvenčně vyráběná ocel VACO 180.

Na základě všech těchto pozorování lze konstatovat, že nejvýznamnější vliv kryogenního zpracování byl pozorován na poklesu tažnosti oceli. Vzhledem k tomu, že maraging oceli ve vytvrzeném stavu disponují velmi vysokou pevností a tudíž nízkou tažností, je její jakýkoliv pokles nežádoucí. Obecně mělo kryogenní zpracování spíše negativní vliv na vlastnosti maraging ocelí. Je potřeba provést další rozbor s využitím transmisní elektronové mikroskopie, aby bylo možno popsat mechanismy, které zapříčiňují např. pokles tažnosti nebo snížení vrubové houževnatosti. Tyto mechanismy budou spojeny s velmi jemnými intermetalickými fázemi a dislokacemi a nebylo je proto možno sledovat a popsat pomocí světelné a řádkovací elektronové mikroskopie. Dále by bylo vhodné provést i jinou metodu kryogenního zpracování, než bylo zde použité hluboké kryogenní zpracování, případně variovat parametry kryogenního zpracování.

13 Bibliografie

1. **Totten, George E.** *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies*. Boca Raton : CRC Press, 2007. ISBN 9780849384554.
2. **Wells, M. G. H.** *Encyclopaedia of Materials Science and Engineering*. Oxford : Pergamon Press, 1986. ISBN 978-0080361963.
3. **Alloy, Standard Specification for Tool Steel.** shunitesteel.com. *Standard Specification for Tool Steel Alloy*. [Online] ASTM International. [Citace: 2019. 12 11.] <https://www.shunitesteel.com/wp-content/uploads/2013/05/ASTMA681-Standard-Specification-for-Tool-Steel-Alloy.pdf>.
4. **materials, AZO -** Tool Steels - Water-Hardening Tool Steels. *AZO - materials*. [Online] 9. 7 2012. [Citace: 11. 12 2019.] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6144>.
5. —. Tool Steels – Molybdenum High-Speed Steels. *AZO - materials*. [Online] 16. 7 2012. [Citace: 11. 12 2019.] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6146>.
6. **Roberts, G., Krauss, G. a Kennedy, R.** *Tool Steels*. Ohio : ASM International, 1998. ISBN: 978-0-87170-599-0.
7. **Bain, E. C. a Paxton, H. W.** *Alloying Elements in Steel*. Ohio : American Society for Metals, 1961. ISBN-10: 0412648008.
8. **Clarke, K. D.** *Comprehensive Materials Processing*. místo neznámé : Elsevier, 2014. ISBN 9780080965338.
9. **hudsonstoolsteel.com.** Hudson Tool Steel Corporation. *hudsonstoolsteel.com*. [Online] [Citace: 14. 07 2020.] <https://www.hudsonstoolsteel.com/technical-data>.
10. **Weiss, B.-Z.** *Maraging Steels—Structure, Properties and Applications*. 1983, ISBN 9780080293585, stránky 35-54.
11. **Perkas, M. D.** Structure and properties of high-strength maraging steels. *Met Sci Heat Treat*. 1970, 27.
12. **Sha, Wei.** *Maraging Steels: Microstructure during Thermal Processing*. 2015, Sv. III, stránky 2128-2139.
13. **Hamed Zargari, Habib a Hossein Nedjad, Syamak.** *Microstructure and Mechanical Properties of Mn-Containing Maraging Steels*. 2015, 9, stránky 3453-3458.
14. **Drennen, D. C. a Roach, D. B.** *Properties of Mar-aging Steels*. Ohio : DMIC Memorandum, 1962.
15. **Rao, M. N.** Progress in understanding the metallurgy of 18% nickel maraging steels. *International Journal of Materials Research*. 2006, Sv. 97, 11, stránky 1594-1607.
16. **Garrison, Warren M. a Banerjee, Malay K.** *Martensitic Non-Stainless Steels: High Strength and High Alloy*. 2014.
17. *Maraging Steels: Recent Developments and Application*. **Floreen, S. a Bayer, A. M.** Warrendale : autor neznámý, 1988. The Minerals, Metals & Materials Society.
18. **Hall, A. M. a Slunder, C. J.** *The Metallurgy, behavior, and application of the 18-percent nickel maraging steels*. Washington D. C. : OFFICE OF TECHNOLOGY UTILIZATION NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION, 1968.
19. **Habiby, F., Haq, A. a Khan, A. Q.** The Properties and Applications of 18% Nickel Maraging Steels. *Materials and Technology*. 1994, Sv. 9, 11-12, stránky 246-252.

20. **Lang, F. H. a Kenyon, N.** *Welding of Maraging Steels*. místo neznámé : Welding Research Council, 1971.
21. **Sha, W., a další.** Phase transformations in maraging steels. 2012, Sv. II, stránky 332-362.
22. **Mouritz, Adrian.** Steels for aircraft structures. *Introduction to Aerospace Materials*. Cambridge : Woodhead Publishing, 2012, stránky 232-250.
23. **Banerjee, M.K.** Heat Treatment of Commercial Steels for Engineering Applications. [editor] MSJ Hashmi. *Comprehensive Materials Finishing*. místo neznámé : Elsevier, 2017, stránky 180-213.
24. **Smallman, R. E. a Ngan, A. H. W.** *Modern Physical Metallurgy*. místo neznámé : Butterworth-Heinemann, 2014. stránky 499-527. ISBN 9780080982045.
25. **Gendler, Issac.** Isaac's science blog. *Isaacscienceblog.com*. [Online] 3. Říjen 2017. [Citace: 29. červenec 2020.] <https://isaacscienceblog.com/2017/03/10/precipitate-hardening/>.
26. **Vasudevan, Vijay K., Kim, Sung J. a Wayman, C. Marvin.** Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 Wt Pct nickel maraging steels. *Metallurgical Transactions A*. 1990, Sv. 21, 10, stránky 1543-1940.
27. **Viswanathan, U. K., Kishore, R. a Asundi, M. K.** Effect of thermal cycling on the mechanical properties of 350-grade maraging steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1996, Sv. 27, 3, stránky 1543-1940.
28. **Shekhter, A., a další.** Effect of aging and deformation on the microstructure and properties of Fe–Ni–Ti maraging steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004, Sv. 35, 13, stránky 1543-1940.
29. **Singla, Anil Anil, Singh, Jagtar a Sharma, Vishal S.** Processing of materials at cryogenic temperature and its implications in manufacturing: A review. *Materials and Manufacturing Processes*. 2018, Sv. 33, 15, stránky 1603-1640.
30. **Bowes, R. G.** Classic Contributions: Cryogenic Treatment Theory and Practice of Sub-Zero Treatment of Metals. *International Heat Treatment and Surface Engineering*. 2008, Sv. 2, 2.
31. **Kalsi, Nirmal S., Sehgal, Rakesh a Sharma, Vishal S.** Cryogenic Treatment of Tool Materials: A Review. 2010, Sv. 25, 10, stránky 1077-1100.
32. **Baldissera, P. a Delprete, C.** Deep Cryogenic Treatment: A Bibliographic Review. *The Open Mechanical Engineering Journal*. 2008, Sv. 2, 11.
33. **Kumar, T. Vignesh, Thirumurugan, Rama a Viswanath, B.** Influence of cryogenic treatment on the metallurgy of ferrous alloys: A review. *Materials and Manufacturing Processes*. 2017, Sv. 32, 16.
34. **Gavriljuk, V. G., a další.** Carbide Precipitation During Tempering of Tool Steel Subjected to Deep Cryogenic Treatment. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2014, Sv. 45A.
35. **Tyshchenko, A. a et al.** Low-temperature martensitic transformation nad deep cryogenic treatment of a tool steel. *Materials Science and Engineering*. 2010, Sv. 527.
36. **Razavykia, Abbas, Delprete, Cristiana a Baldissera, Paolo.** Correlation between Microstructural Alteration, Mechanical Properties and Manufacturability after Cryogenic Treatment: A Review. *Materials*. 2019, Sv. 3302, 12.
37. **Stratton, P. a Graf, M.** The effect of deep cold induced nanocarbides on the wear of case hardened components. *Cryogenics*. 2009, Sv. 49, stránky 346-349.

38. *Development of the BOC Ellenite Process (Cold Treatment of Metals with Liquid Nitrogen)*. **Moore, C.** London : the Institute of Metals, and the Institution of Metallurgist, 1973.
39. **Yun, D., Xiaoping, L. a Hongshen, X.** Deep Cryogenic Treatment of High-Speed Steel and Its Mechanism. *Heat Treat. Met.* 1998, Sv. 3, stránky 55-59.
40. **Mohan, L. D., Renganarayanan, S. a Kalanidhi, A.** Cryogenic Treatment to Augment Wear Resistance of Tool and Die Steel. *Cryogenics*. 2001, Sv. 41, 3, stránky 149-155.
41. **Yan, X. G. a Li, D. Y.** Effects of the Sub-Zero Treatment Condition on Microstructure, Mechanical Behavior and Wear Resistance of W9Mo3Cr4V High Speed Steel. *Wear*. 2013, Sv. 302.
42. **Das, D., Dutta, A. a Ray, K.** On the enhancement of wear resistance of tool steels by cryogenic treatment. *Philosophical Magazine*. 2008, Sv. 88, stránky 801-811.
43. **He, Yi, a další.** Strengthening and toughening of a 2800-MPa grade maraging steel. *Materials Letters*. 2002, Sv. 56, stránky 763-769.
44. **Jagadish, C. A. a Priyanka, N.** Effect of Cryogenic Treatment on the Mechanical Properties of 18Ni-300 Grade Maraging Steel Built Using the Direct Metal Laser Sintering (DMLS) Technology. *Engineering Materials*. 2016, Sv. 719, stránky 114-121.
45. **bolzano.cz.** Bohdan Bolzano. *bolzano.cz*. [Online] 2020. [Citace: 29. Červenec 2020.] <https://bolzano.cz/wp-content/uploads/2020/01/Vaco-1801.pdf>.
46. **eos.info.** EOS. *eos.info*. [Online] 2020. [Citace: 23. Červenec 2020.] <https://www.eos.info/en/additive-manufacturing/3d-printing-metal/eos-metal-systems/eos-m-290>.
47. **Tan, Chaolin, a další.** Microstructural characterization and properties of selective laser melted maraging steel with different build directions. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2018, Sv. 19, 1.

Přílohy

PŘÍLOHA č. 1

Seznam zkoušených vzorků

Tabulka 1 Seznam zkoušených vzorků – pozn. Analýzy provedené v rámci mikrostrukturního rozboru, měření tvrdosti

R1				R1-Ex.KZ		
	VACO	MS1	pozn.	VACO	MS1	pozn.
Tahová zkouška	VACO_K-01	MS1_K-01	VACO - SM, ŘEM, EBSD, RTG	VACO_K-05	MS1_K-05	VACO - SM, ŘEM, EBSD, RTG
	VACO_K-02	MS1_K-02	MS1 - SM, ŘEM, EBSD, RTG	VACO_K-06	MS1_K-06	MS1 - SM, ŘEM, EBSD, RTG
	VACO_K-03	MS1_K-03		VACO_K-07	MS1_K-07	
	VACO_K-04	MS1_K-04		VACO_K-08	MS1_K-08	
Zkouška rázem v ohybu	VACO_K-16	MS1_K-16		VACO_K-13	MS1_K-13	
	VACO_K-17	MS1_K-17		VACO_K-14	MS1_K-14	
	VACO_K-18	MS1_K-18		VACO_K-15	MS1_K-15	
Tribologie (Ball on Disk)	VACO_R1-1	MS1_R1-1	měření tvrdost HV30	VACO_ZCU-1	MS1_ZCU-1	měření tvrdost HV30
	VACO_R1-2	MS1_R1-2		VACO_ZCU-2	MS1_ZCU-2	
	VACO_R1-3	MS1_R1-3		VACO_ZCU-3	MS1_ZCU-3	
S2				R2		
	VACO	MS1	pozn.	VACO	MS1	pozn.
Tahová zkouška	VACO-Z-07	MS1-Z-07	VACO, MS1 - SM, ŘEM, EBSD, RTG	VACO_K-09	MS1_K-09	
	VACO-Z-08	MS1-Z-08		VACO_K-10	MS1_K-10	
	VACO-Z-09	MS1-Z-09		VACO_K-11	MS1_K-11	MS1 - SM, ŘEM, EBSD, RTG
	VACO-Z-10	MS1-Z-10		VACO_K-12	MS1_K-12	VACO - SM, ŘEM, EBSD, RTG
Zkouška rázem v ohybu	VACO-R-10	MS1-VR-Z-07		VACO_K-19	MS1_K-19	
	VACO-R-11	MS1-VR-Z-08		VACO_K-20	MS1_K-20	
	VACO-R-12	MS1-VR-Z-09		VACO_K-21	MS1_K-21	
Tribologie (Ball on Disk)	VACO_S2-1	MS1_S2-1	měření tvrdost HV30	VACO_R2-1	MS1_R2-1	měření tvrdost HV30
	VACO_S2-2	MS1_S2-2		VACO_R2-2	MS1_R2-2	
	VACO_S2-3	MS1_S2-3		VACO_R2-3	MS1_R2-3	

SM – světelná mikroskopie

ŘEM – řádkovací elektronová mikroskopie

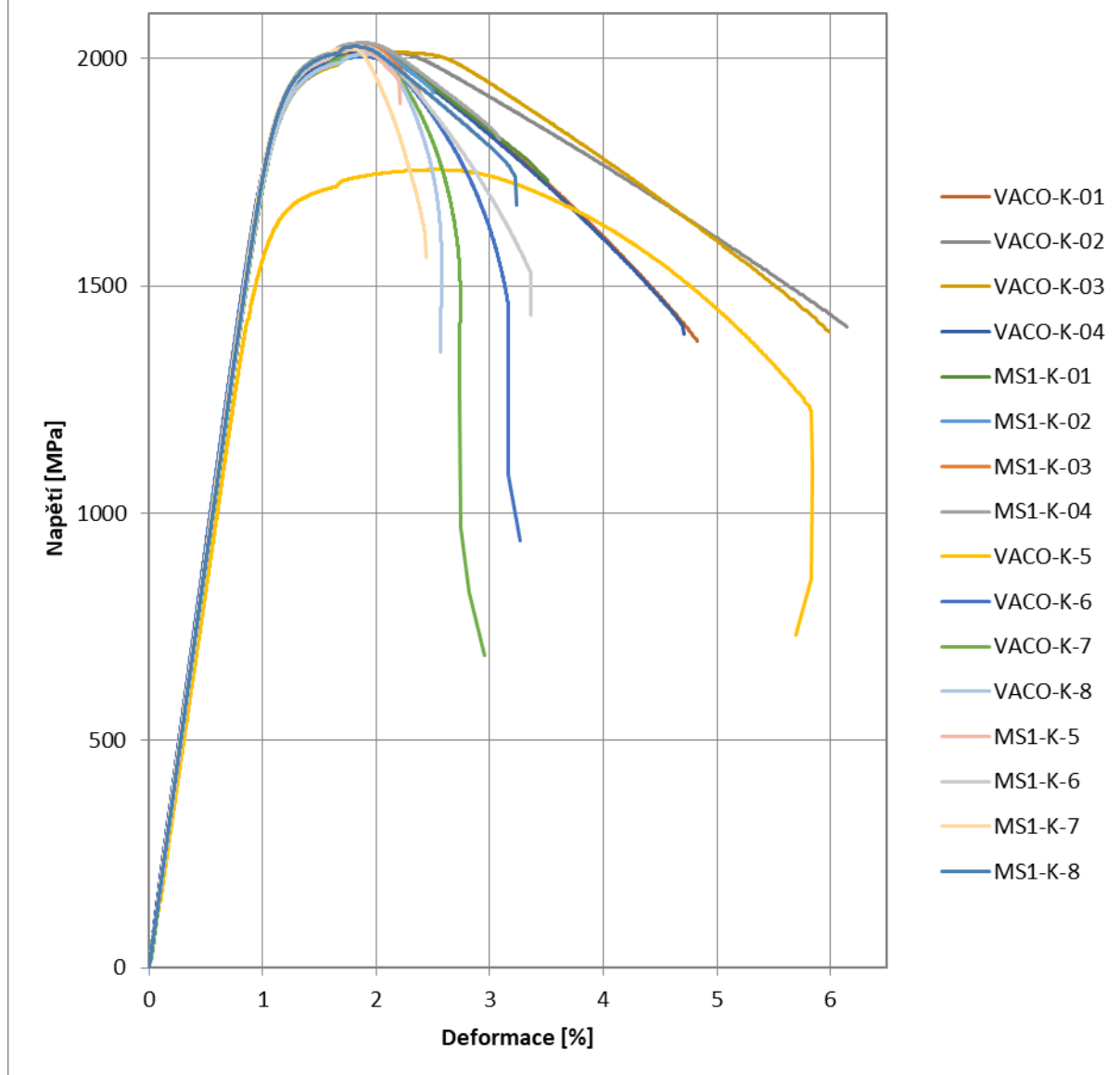
EBSD – fázová analýza

RTG – rentgenová difrakce – fázová analýza

PŘÍLOHA č. 2

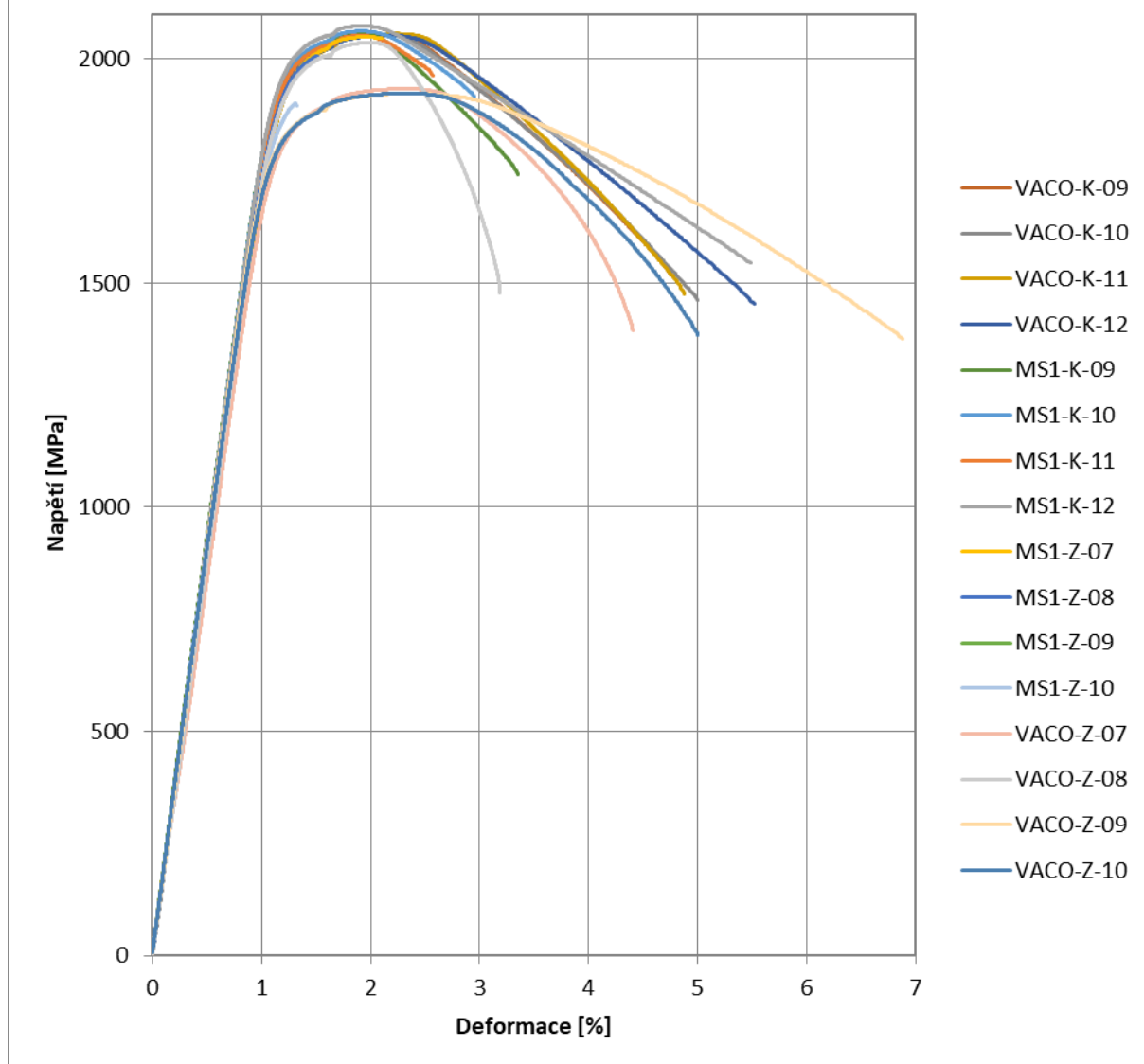
Statická zkouška tahem – Tahové diagramy

Režimy s jedním stupněm vytvrzení



Obrázek 1 Tahové diagramy napětí-deformace; režimy R1 a R1-Ex.KZ; materiál MS1-VACO

Režimy se dvěma stupni vytvrzení



Obrázek 2 Tahové diagramy napětí-deformace; režimy S2 a R2; materiál MS1-VACO

PŘÍLOHA č. 3

**Hodnoty z měření – Tvrdost HV30, koeficient úbytku materiálu
K_c**

Tabulka 2 Tvrdost naměřená pro jednotlivé vzorky

Tvrdost HV30					
č. vzorku	č. vtisku			Ø	Sm. Odch.
	1.	2.	3.		
MS1-S1-01	594	600	599	598	3
MS1-R1-01	588	595	596	593	4
MS1-R1-Ex.KZ-01	586	591	594	590	3
MS1-S2-01	607	615	613	612	3
MS1-R2-01	599	597	597	598	1
VACO-S1-01	588	592	593	591	2
VACO-R1-01	593	598	595	595	2
VACO-R1-Ex.KZ-01	600	602	602	601	1
VACO-S2-01	610	604	607	607	2
VACO-R2-01	602	600	601	601	1

Tabulka 3 Koeficient úbytku materiálu K_c pro jednotlivé testované vzorky

č. vzorku	koeficeient K_c [mm ³ /(m*N)]	č. vzorku	koeficeient K_c [mm ³ /(m*N)]
MS1-S1-01	5,46E-04	VACO-S1-01	7,275E-04
MS1-S1-02	6,94E-04	VACO-S1-02	6,649E-04
MS1-S1-03	6,29E-04	VACO-S1-03	5,265E-04
MS1-R1-01	6,38E-04	VACO-R1-01	9,098E-04
MS1-R1-02	8,21E-04	VACO-R1-02	7,923E-04
MS1-R1-03	6,29E-04	VACO-R1-03	7,290E-04
MS1-R1-Ex.KZ-01	6,26E-04	VACO-R1-Ex.KZ-01	1,035E-03
MS1-R1-Ex.KZ-02	8,17E-04	VACO-R1-Ex.KZ-02	6,960E-04
MS1-R1-Ex.KZ-03	9,37E-04	VACO-R1-Ex.KZ-03	6,875E-04
MS1-S2-01	6,24E-04	VACO-S2-01	4,15E-04
MS1-S2-02	4,39E-04	VACO-S2-02	6,29E-04
MS1-S2-03	6,67E-04	VACO-S2-03	7,70E-04
VACO-R2-01	6,75E-04	VACO-R2-01	6,080E-04
VACO-R2-02	8,24E-04	VACO-R2-02	7,835E-04
VACO-R2-03	5,94E-04	VACO-R2-03	8,879E-04