

# VYSOKOPEVNÉ A VYSOKOLEGOVANÉ OCELI, SUPERSLITINY

## Vysokopevné oceli

Mezi vysokopevné oceli lze zařadit jen takové oceli, které splňují tzv. vysokopevnostní parametry:

$$R_m, R_{p0,2} \geq \frac{E}{150} \quad \left[ \frac{Nm}{kg} \right]$$

$$\frac{(R_m, R_{p0,2})}{\rho} \geq 0,2 \quad \left[ \frac{Nm}{kg} \right]$$

Pro oceli to představuje požadavek  $R_{p0,2} \geq 1\,500$  MPa. Žádná z uvedených ocelí předchozí kapitoly těmto požadavkům nemůže vyhovět. K dosažení tak vysoké pevnostní úrovně je nezbytné výrazně zvýšit obsah legujících prvků. Vzniká skupina vysokolegovaných, speciálních ocelí. Produkci ne rozsáhlá, ale uplatněním vysoce významná skupina. Následující přehled ukazuje skupiny všech vysokopevných materiálů a mezi pevností, které dosahují.

Oceli	$R_m$ [MPa]	Slitiny	$R_m$ [MPa]
Klasicky zušlechťované	2 000	Cu (Be2)	960
Termomechanicky zpracované	2 300	Ti	1 240
Maraging	2 500	Ni	1 550
TRIP	1 800	Co	1 950
		Ta	1 100

## Klasicky zušlechtěné oceli

Představují vstupní práh vysokopevnostních ocelí. Při minimální pevnosti kolem 1 500 MPa však mají velmi nízkou tažnost, jak ukazují následující příklady. Zvyšování pevnosti je limitováno vysokouhlikovým martenzitem. Nově vyvíjené oceli této třídy vykazují zvýšenou metalurgickou čistotu ( $S, P < 0,005$ ), čímž houževnatost mírně vzrůstá.

Typ oceli	Značka	$R_{p0,2}$ [MPa]	$A_5$ [%]	$K_{Ic}$ [MPa.m <sup>-1/2</sup> ]
36CrNiMo4	W. N. 1.6511	1 450	6	55
42CrV6	W. N. 1.7561	1 420	8	65
46Si7	W. N. 1.5024	1 580	6	50
60SiCrV7	W. N. 1.8153	1 650	5	55

## Termomechanicky zpracované

Mechanické zpracování v oblasti austenitu za nízkých teplot potlačuje postup dynamické rekrytalizace, zvyšuje hustotu dislokací, zjemňuje strukturu. Tyto zpevňující účinky doprovází mírný nárůst houževnatosti, vzrůst odolnosti proti křehkému porušení. Pro středně legované uhlíkové oceli leží nejnižší teplota možné deformace homogenního austenitu v intervalu 800 - 850°C. Takové oceli se nazývají VTMZ - vysoko termomechanicky zpracovávané. Stupeň deformace bývá 40 – 90 %.

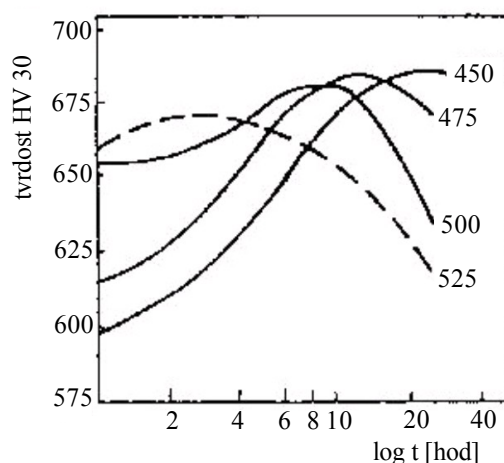
Oceli legované vyšším obsahem karbidotvorných prvků lze tvářet při teplotách 500 - 600 °C. To je umožněno posunutím křivek *IRA* a oddělením jejich perlitické a bainitické přeměny. Tváření v oblasti nízkoteplotní stability austenitu se nazývá *NTMZ*. Tímto postupem při deformaci až 95 %, dojde k transformaci jemného austenitu s vysokou dislokační hustotou na vysoce jemný martenzit. Úroveň pevností ocelí *NTMZ* je vyšší, naopak oceli *VTMZ* vykazují poněkud vyšší houževnatost, jak je zřejmé z následujícího přehledu.

Typ oceli	Značka	$R_{p0,2}$ [MPa]	$A_5$ [%]	$K_{IC}$ [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	TMZ
54SiCr6	W. N. 1.7102	2 000	6	55	NTMZ
35NiCr18	W. N. 1.5864	1 680	10	75	VTMZ
41NiCrMo	W. N. 1.6563	1 950	8	60	NTMZ

### Maraging oceli

Oceli maraging jsou vůbec nejpevnějším homogenním materiálem. Byly odvozeny od základního typu slitiny Fe-18 % Ni, dolegováním Co, Mo, Ti a Al. Tyto oceli dosahují vynikající tvrdosti vytvrzováním nízkouhlíkového Ni-martenzitu převážně intermetalickými fázemi Ni<sub>3</sub>Ti. Nejnovější verzi ocelí maraging jsou jejich korozivzdorné modifikace. V případě korozivzdorných ocelí maraging jsou tyto dále dolegovány asi 10 % Cr.

Oceli jsou kaleny z rozpouštěcích teplot 800 až 840 °C většinou do oleje. Vzhledem k nízkým obsahům C (0,01 až 0,03 %), vzniká po zakalení měkký "niklový" martenzit. Zakalené oceli jsou technologicky nejzpracovatelnější (dobrá obrobiteľnosť, svařitelnost). Následným vytvrzováním při teplotách 450 až 550 °C dochází k jejich prudkému zpevnění, mez kluzu roste cca 2,5 x. Průběh vytvrzovacích křivek dokládá obr. 1. V následně ukázce vybraných ocelí odpovídají uvedené mechanické hodnoty optimálně vytvrzenému stavu.

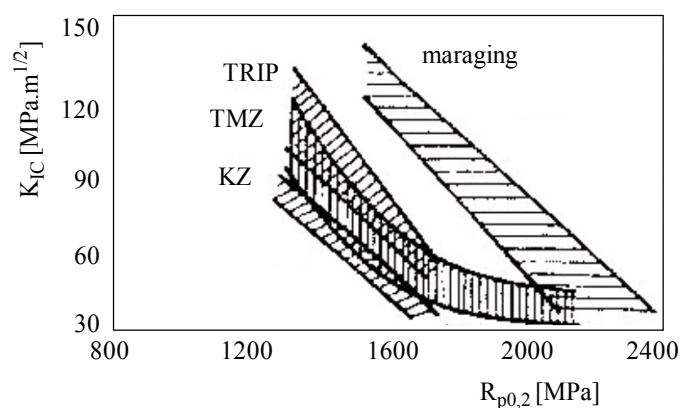


Obr. 1 Vytvrzování oceli typu 3NiCoMoTiAl 18-12-5 při různých teplotách

Typ oceli	Značka	$R_{p0,2}$ [MPa]	$A_5$ [%]	$K_{IC}$ [MPa.m <sup>1/2</sup> ]
3NiCoMoTiAl 18-8-5	UNS K92890	1 950	8	85
3NiCoMoTiAl 18-12-5	18Ni (350)	2 400	6	48
3CrNiMoTiAl 11-10-2	INCO 732	1 600	8	70

### TRIP oceli

Tvářením za studena nestabilního austenitu a jeho transformací na martenzit (TRIP -transformace indukovaná plasticitou) a deformačním stárnutím martenzitu lze dosáhnout vysokých pevností při velmi vysokých hodnotách lomové houževnatosti. Porovnání všech druhů vysokopevnostních ocelí umožňuje obr. 2. Z obrázku vyplývá, že cesta zvyšování meze kluzu vysokopevnostních ocelí na hodnoty 2 500 až 3 000 MPa je možná (zvláště u ocelí MARAGING), ale je doprovázena snížením lomové houževnatosti pod nepřijatelnou hodnotu 30 MPa.m<sup>1/2</sup>.



Obr. 2 Vztah lomové houževnatosti a meze pevnosti vysokopevných ocelí

Filozofie ocelí TRIP může být aplikována i ocelí nižších pevností, jak ukazují karosářské plechy v předešlé kapitole. Zbývající, nepřetransformovaný austenit je nositelem zvýšené plasticity těchto ocelí. Tuto vhodnou kombinaci pevnosti a houževnatosti dokládá i následný přehled.

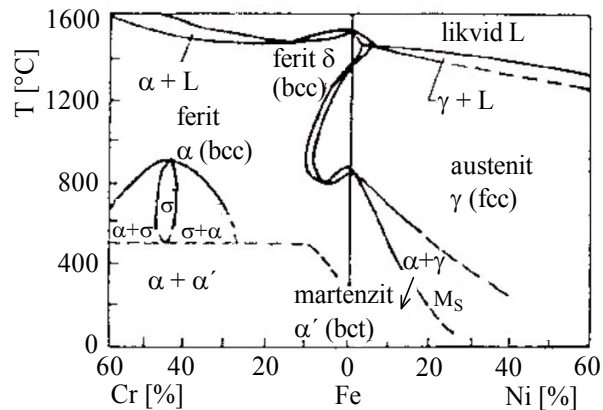
Typ oceli	$R_{p0,2}$ [MPa]	$A_5$ [%]	$K_{IC}$ [MPa.m <sup>1/2</sup> ]
30Cr9NiMoMn 9-4-2	1 430	50	145
32NiCoCrMo 8-4	1 400	24	115

### Korozivzdorné oceli

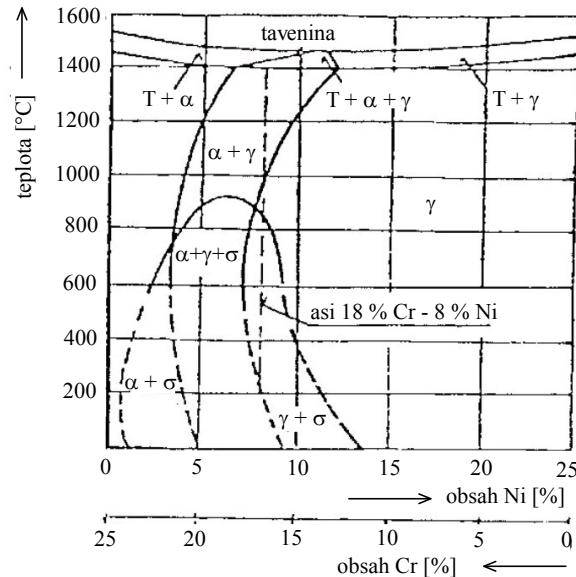
Růst provozních teplot a tlaků, v případě chemických zařízení i koncentrací agresivních látek, vyžaduje užití korozivzdorných materiálů. Pro oceli to znamená vyšší než 12 % obsah Cr a další legující prvky. Nejvyšší korozivzdornosti dosahují materiály, kde obsah legujících prvků Ni, Co a Mo přesáhne obsah železa, tj. superslitiny.

Protože hlavními garanty korozivzdornosti v ocelích jsou feritotvorný Cr a austenitotvorný Ni, vzniká složitý ternární systém, jehož podstata je patrná z dvoubinárních rovnovážných diagramů na obr. 3 a

řezem v ternárním systému, dokumentovaném na obr. 4. Dle těchto diagramů, v závislosti na koncentraci legujících prvků, mohou korozivzdorné oceli vykazovat celou řadu mikrostrukturálních alternativ. Situace je o to složitější, že neexistuje univerzální korozivzdorná ocel. Odolnost proti korozi určuje stav korozního systému, tj. materiál, prostředí a podmínky. To určuje sortiment cca 300 druhů antikoročních ocelí, které v závislosti na mikrostrukturálních možnostech jsou rozdělovány do 4 skupin. Na oceli martenzitické, feritické, austenitické a dvoufázové neboli duplexní. Ty mohou být feriticko-austenitické, martenziticko-austenitické i martenziticko-feritické. Dokonce existuje možnost 3 fázové mikrostruktury.



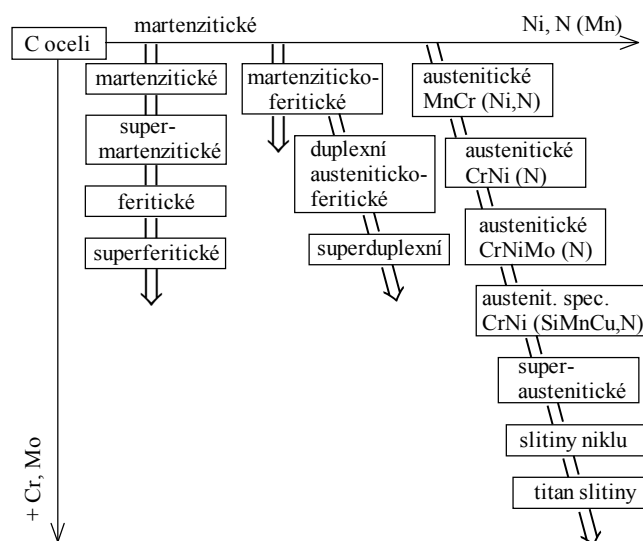
Obr. 3 Dvoubinární rovnovážný diagram Fe-Cr a Fe-Ni



Obr. 4 Rovnovážný diagram tříložkového systému Fe-Cr-Ni

Následující schéma na obr. 5 znázorňuje strukturální rozdělení korozivzdorných ocelí ve vztahu k legování feritotvornými (Cr, Mo, Ti) nebo austenitovnými (Ni, N, Mn) prvky. Růst odolnosti proti korozi je podstatně dán nárůstem Cr a Mo, zlepšování mechanických a technologických vlastností souvisí s růstem obsahu Ni, N, Mn a snižováním obsahu C.

Nárůstem těchto vlastností, v diagramu označeném šipkami, je tedy dán trend vývoje korozivzdorných ocelí. Znamená to, že pro vysoce agresivní prostředí navíc, např. při vysoké teplotě či tlaku, je nejvhodnější užití ocelí austenitických nebo superaustenitických, duplexních austeniticko-feritických či superduplexních ocelí.



Obr. 5 Strukturální rozdělení korozivzdorných ocelí

Nejagresivnějším prostředím odolávají pak superslitiny a slitiny Ti. Vysokou korozivzdornost vykazují i olovo a grafit, jejich použití je však limitováno horšími mechanickými vlastnostmi.

## Superslitiny

Jde především o slitiny na bázi Ni a Co. Oba typy těchto materiálů spojuje základní austenitická struktura. Dále oba kovy mají velmi podobnou hustotu  $\rho$  Ni = 8,90 a Co = 8,85 g.cm<sup>-3</sup> a blízkou teplotu tání  $T_T$ , Ni = 1453 °C, Co = 1495 °C. Podstatnějším rozdílem je pouze jejich alotropická schopnost. Nikl ji nemá, ale kobalt mění kubickou plošně středěnou mříž K 12 na hexagonální H 12 při teplotě 417 °C.

Dle užití se superslitiny dělí do dvou hlavních skupin, na korozivzdorné a žárovečné.

### Korozivzdorné slitiny na bázi Ni

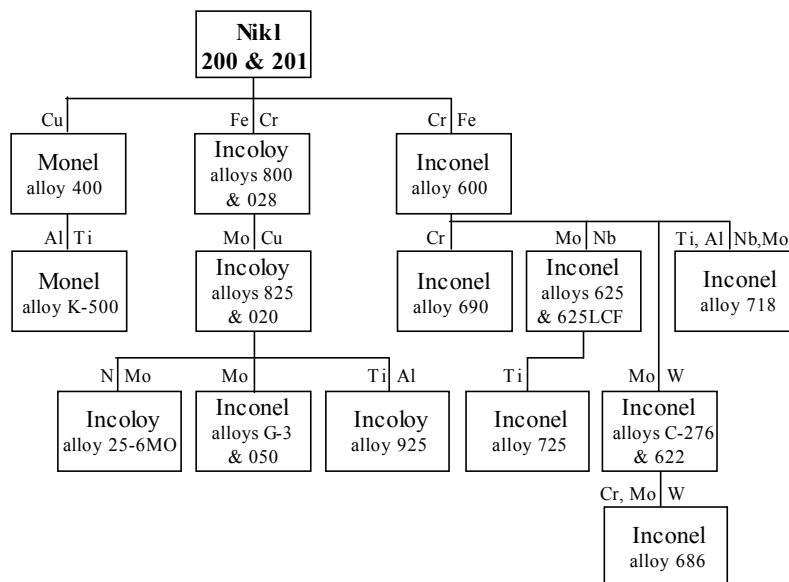
Nejjednodušší slitinu Ni představuje Duranickel 301, dolegovaný Al a Ti. Jde o vytvrditelnou slitinu, dosahující 40 HRC. To umožňuje konstrukční aplikovatelnost jinak měkkého, snadno opotřebitelného niklu. Časté jsou aplikace na povrchové protioxidační ochrany.

Slitiny Ni lze rozdělit do 3 skupin (obr. 6):

- **Monely** – slitiny Ni a (30 až 32 %)Cu  
např. **Monel 400**: slitina 65,1 %Ni + 32 %Cu + 1,6 % Fe + 1,1 %Mn nebo **Monel K-500**: 64,7 %Ni + 30,2 %Cu + 2,7 %Al + 1 %Fe + 0,6 %Ti  
Tyto slitiny vykazují vysokou korozní odolnost na vzduchu, ve vodě, včetně mořské a neorganickým kyselinám.  
 $R_m = 550$  až  $1070$  MPa,  $A_5 = 25$  až  $45$  %. Používají se při stavbě lodí, v ropných rafineriích a farmaceutickém průmyslu. Jsou nejčastějším materiálem na kondenzátorové trubky.
- **Inconely** - slitiny Ni + (16 až 29 %)Cr + (6 až 19,5 %)Fe, případně Mo (13 až 16 %).

Používají se v silně oxidačních prostředích. Odolávají kyselině solné. Pro zvýšení korozivzdornosti jsou dále modifikovány Mo, popř. Cu.

- **Incoloy** - slitiny (30 až 40 %)Ni + cca. 5 % Mo + cca. 20 % Cr, cca. 30 % Fe. Odolávají vysoce koncentrované kyselině sírové. Jejich náchylnost k mezikrystalové korozi se snižuje přilegováním Ti, Nb a Cu.



Obr. 6 Rozdělení slitin niklu

U všech slitin niklu, určených ke svařování je obsah uhlíku snížen pod 0,10 %. Příklady vybraných slitin Inconel a Incoloy ukazuje následující tabulka.

slitina	$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$A_5$ [%]
Inconel 600	689	345	40
Inconel C-276	758	345	60
Incoloy 800	621	345	40
Incoloy 925 (stárnutý)	1172	827	25

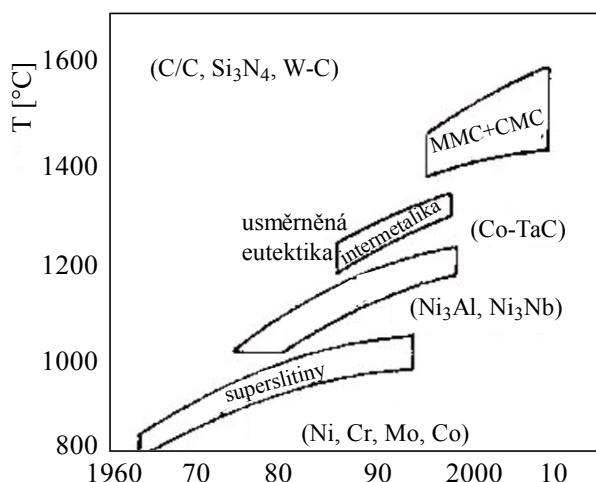
### Korozivzdorné slitiny na bázi Co

Slitiny Co, oproti slitinám Ni, vykazují nejen vynikající odolnost agresivnímu prostředí (kromě  $HNO_3$  odolávají všemu), ale mají i výbornou pevnost a tvrdost. Tyto vlastnosti si zachovávají i za zvýšených teplot. Proto se slitiny Co používají na řezné nástroje pracující v agresivním prostředí, na ventily či jejich sedla. Speciální aplikací jsou biokompatibilní implantáty.

Označení slitiny	Cr	Mo	W	Ni	Fe	C	Co	Poznámky
Stellit 6B	30	1,5	4,5	3	3	1,2	základ	tvrdokov
Stellit 25	20		1,5	10	3	0,2	základ	autokláv
MP 35 N	20	10		35			35	prášková met.
Vitallium	21	6		25			65	implantáty

## Žáropevné slitiny Ni a Co

Význam superslitin jako klasických lopatkových materiálů a součástí turbín v letectví a kosmonautice ukazuje obr. 7 v souvislosti s rozvojem žárovevnosti. Vytvrditelné austenitické oceli jsou použitelné jen do 850 °C. Při vyšších teplotách 850 až 1 150 °C se používají slitiny niklu. Zjednodušeně se někdy označují Nimoniky, dle původní slitiny vyrobené v Anglii pod označením Nimonic. Žáropevnost způsobuje legování chromem do 20 %, Ti a Al, vždy do 5 %. Podstatou žárovevnosti jsou zpevňující fáze typu Ni<sub>3</sub>TiAl, případně fáze TiC a TiN. Teplotám kolem 1 100 °C odolávají jen slitiny dolegované 2 až 11 % Mo a 2 až 10 % W. Další nárůst žárovevnosti způsobuje 14 až 16 % Co. Zpevnění hranic podporují přísady B a Zr.



Obr. 7 Nárůst spalovacích teplot tryskových motorů a použitelné materiály

Lepší pevnostní vlastnosti za vysokých teplot vykazují slitiny lité (v ČR značené LVN) než tvářené (AKN). Lité slitiny se obvykle dále tepelně nezpracovávají. U tvářených probíhá vytvrzování při 700 až 900 °C po dobu 12 až 20 h.

Nejvyšší žárovevnosti dosahují ze superslitin tzv. slitiny ODS (Oxyde Dispersion Strengthening). Slitiny disperzně zpevněné oxidy yttria. Ty se vyrábějí cestou práškové metalurgie, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se do slitiny vpravuje mechanickým legováním. Pokud se slitiny ODS pokryjí keramickými ochrannými vrstvami (oxidy Ca, Mg a Y), zvýší se jejich teplota použitelnosti do asi 1250 °C.

Označení slitiny	Chemické složení	T <sub>max</sub> [°C]
Nimonic 118	NiCo15Cr15Mo4Al5Ti4	1 000
LVN 9	NiCr10W5Mo4Co4Al5Ti3ZrB	1 000
MAR M 322	CoCr22W9Ta5Zr2Ti	1 000
MA 754	NiCr20TiAl(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1 150

## Směry vývoje

### Vyskopovené a vysokolegované oceli

Největší rozvoj v této oblasti zaznamenávají NMTZ, Maraging a TRIP oceli. NMTZ - modifikace chemického složení a postupů termomechanického zpracování.

## Maraging

- aplikace práškové metalurgie při použití atomizace prášků + izostatického lisování za tepla (HIP)
- nové postupy tepelného zpracování včetně dvojího vytvrzování
- kombinace nízkoteplotního a dynamického stárnutí

Korozivzdorné TRIP oceli – rozšíření sortimentu těchto ocelí

### Korozivzdorné oceli

Vzhledem k vysokému počtu druhů korozivzdorných ocelí existuje i mnoho vývojových programů. Nejvíce je jich spojeno s vývojem nových duplexních ocelí. Jde především o oceli martenziticko-austenitické, pro jejich výbornou kombinaci mechanických a korozních vlastností. Dále jsou to oceli austeniticko-feritické s výbornou svařitelností.

Strukturální složitost takových nově vyvíjených ocelí se řeší v souvislosti s nově modifikovanými strukturálními diagramy. Např. na obr. 5-7 je ukázán De Longův diagram, který na základě uvedených ekvivalentů Cr a Ni pomůže s vysokou přesností stanovit výpočetní cestou mikrostrukturální stav v oblasti svaru dvoufázových korozivzdorných ocelí.

Vývoj austenitických a austeniticko-feritických ocelí dále vede ke zvyšování jejich pevností legováním dusíkem. Např. 0,08 až 0,25 % N zvýší pevnost o 30 %, např. Ferrarium 255, ocel typu Cr26Ni6Mo3Cu2N s obsahem 0,35 % N. Vývoj předpokládá v dalších 10 letech nárůst na 0,4 až 0,6 % N.

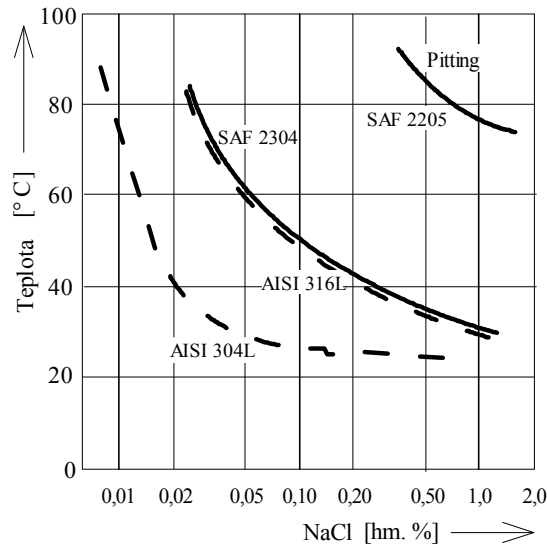
Naopak zvyšování korozivzdornosti vede k soustavnému snižování obsahu uhlíku na 0,012 až 0,020 %. Vznikají nové superferity a supermartenzity. U austenitů pak ještě dalším zvyšováním obsahu legujících prvků vznikají superaustenity.

Zvýšení korozní odolnosti spolu s růstem mechanických vlastností nabízí duplexní korozivzdorné oceli. Nově zavedené austeniticko-feritické oceli vykazují přibližně stejný podíl austenitu a feritu, jejich chemické složení a mechanické vlastnosti jsou patrné z následujících tabulek.

Značení	Cr	Ni	Mo	N	C <sub>max</sub>	Si <sub>max</sub>	Mn <sub>max</sub>	P <sub>max</sub>	S <sub>max</sub>
SAF 2507	25	7	4	0,3	0,03	0,8	1,2	0,035	0,015
SAF 2205	22	5	3,2	0,18	0,03	1,0	2,0	0,030	0,015
SAF 2304	23	4,5	-	0,1	0,03	1,0	2,0	0,035	0,015

Značení	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A <sub>5</sub> [%]
SAF 2507	550	800-1000	25
SAF 2205	450	680-880	25
SAF 2304	400	600-820	25





Obr. 8 Kritické teploty vzniku důlkové koroze pro SAF 2205 a SAF 2304 při různých koncentracích chloridu sodného při +300 mV vs. SCE a neutrálním pH

Zcela novou oblastí je výroba amorfních kovových korozních slitin. Snadno vytváří kompaktní sklovité oxidické povlaky a tím se korozní odolnost výrazně zvyšuje, např.  $\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{14}\text{Ni}_{35}\text{P}_{15}\text{B}_6$  nebo  $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{C}_7$ .

Velmi intenzivní vývoj je vázán také na zvyšování obrobiteľnosti především austenitických ocelí. Automatová antikora vznikají např. přidáváním selenu jako u americké AISI 303Se.

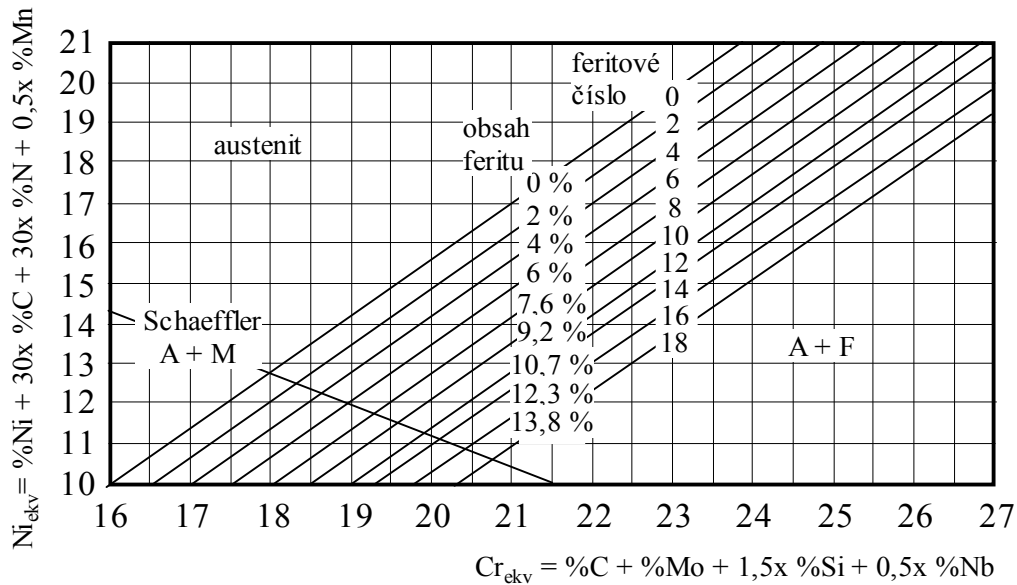
### Korozivzdorné superslitiny

Amorfni kovové korozivzdorné superslitiny, např.  $\text{Ni}_{45}\text{Mo}_{20}\text{Cr}_{25}\text{B}_{10}$  vykazuje asi 100x nižší korozní úbytek než klasická 10Cr18Ni9. Podobné vlastnosti mají mikro a nanokrystalické korozivzdorné superslitiny jako je např. Markomet 1119 ( $\text{NiCr}_{20}\text{Mo}_{23}\text{Fe}_3\text{CB}$ ). Vyrábí se jako pás amorfni kovové slitiny a po rozdrčení se konsoliduje za tepla. Korozně je odolnější než Hastelloy D a ještě při 760 °C vykazuje pevnost 730 MPa.

### Žárupevné superslitiny

Nárůst žárupevnosti umožňují legování superslitin vzácnými prvky, jako jsou Hf, Re, La, Ce a Y. Tím se zvyšuje pevnost hranic za vysokých teplot. Také usměrnění krystalizace pomocí TMZ a tvorba rekrytalizované textury až po vytváření monokrystalických výrobků (např. celé lopatky plynové turbíny) vedou k dosažení teplot až 1 200 °C.

Kvalitativním skokem ve vývoji žárupevných materiálů však jsou intermetalika. Především typu  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Tyto intermetalické sloučeniny mohou vznikat jen při úzkém stechiometrickém rozmezí a jejich vlastnosti dále jsou velmi citlivé na technologii výroby včetně např. mikro- legování při vlastním procesu krystalizace. Intermetalická fáze  $\text{Ni}_3\text{Al}$  je často označována jako  $\gamma'$  s parametrem mřížky 0,3589 nm při 75mol % Ni. Vzniká v důsledku peritektické reakce při teplotě 1 395 °C a při teplotě 1 385 °C eutektickou reakcí. Tím je prakticky dána jejich teplotní stabilita.



Obr. 9 De-Longův diagram

Důležitým aspektem, ovlivňujícím vlastnosti Ni<sub>3</sub>Al je makrolegování Cr, Mo, Ta a Nb, což v kombinaci s mikrolegurami zvyšuje odolnost oxidaci a proti creepu za vysokých teplot. Mikrolegováním se rozumí přidávání legujících přísad asi do 1 % (např. B), makrolegování představuje několik % legur. Největší zvýšení meze kluzu a zároveň odolnosti proti creepu se dosahuje legováním Hf a Zr. Zirkonium jako oxidačně aktivní prvek dále zlepšuje chování slitiny v oxidační, chlorační nauhličující atmosféře při teplotách nad 1 000 °C.

Legováním vzniklá intermetalika mají např. složení Ni-22Al-8Cr-5Ti nebo Ni-20,2Al-8,2Cr-2,44 Fe.