

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B 2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Nitridace konstrukčních a nástrojových ocelí

Autor: **Martin Michálek**
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Hájek ,Ph.D**

Akademický rok 2013/2014

Prohlášení o autorství

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

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne:

.....

podpis autora

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Michálek	Jméno Martin	
STUDIJNÍ OBOR	B2301 Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie		
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Ing. Hájek, Ph.D	Jméno Jiří	
PRACOVISŤE	ZČU - FST - KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Nitridace konstrukčních a nástrojových ocelí		

FAKULTA	Strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2014
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	73	TEXTOVÁ ČÁST	48	GRAFICKÁ ČÁST	25
---------------	----	---------------------	----	----------------------	----

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	<p>Tato bakalářská práce se zabývá procesem nitridace v prášku. Cílem této práce je porovnat vzorky zpracované při různých podmínkách pomocí metody nitridace v prášku. Jako vzorky byly použity konstrukční a nástrojové oceli.</p>
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	<p>Nitridace, prášková nitridace, konstrukční oceli, nástrojové oceli</p>

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Surname Michálek	Name Martin	
FIELD OF STUDY	B2301 Materials Engineering and Engineering Metallurgy		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Hájek, Ph.D.	Name Jiří	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Nitridation of structural steel and tool steel		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	Material Science and Technology	SUBMITTED IN	2014
----------------	------------------------	-------------------	---------------------------------	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	73	TEXT PART	48	GRAPHICAL PART	25
----------------	----	------------------	----	-----------------------	----

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	This bachelor work is about packing nitridation. In this work we compare samples with different nitridation time and nitridation temperature made by packing nitridation method. We used structural steel and tool steel as samples.
KEY WORDS	Nitridation, packing nitridation, structural steel, tool steel

Obsah

1	ÚVOD	7
2	CHEMICKO - TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ [1],[2]	8
2.1	OBJEMOVÉ CHEMICKO - TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ [1],[2].....	8
2.2	POVRCHOVÉ CHEMICKO-TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ.....	9
2.2.1	<i>Reakce v reakčním prostředí [1],[2]</i>	10
2.2.2	<i>Difúze v reakčním prostředí</i>	11
2.2.3	<i>Reakce na fázovém rozhraní kov-reakční prostředí</i>	12
2.2.4	<i>Difúze v kovu [5]</i>	14
2.2.5	<i>Reakce v kovu</i>	15
3	POPIS PROCESŮ PŘI NITRIDACI	15
3.1	ROVNOVÁŽNÝ DIAGRAM ŽELEZO - DUSÍK [1].....	15
3.2	ROZDĚLENÍ NITRIDACE.....	17
3.2.1	<i>Nitridace v plynu</i>	17
3.2.2	<i>Prášková nitridace</i>	20
3.2.3	<i>Nitridování v solné lázni</i>	21
3.2.4	<i>Iontová nitridace</i>	22
4	NITRIDACE - OBECNĚ	25
4.1	KONTROLA VÝSKYTU SLOUČENINOVÉ (BÍLÉ) VRSTVY.....	25
4.2	MOŽNOSTI OVLIVNĚNÍ TLOUŠTKY SLOUČENINOVÉ (BÍLÉ) VRSTVY.....	25
4.3	ČISTOTA POVRCHU PŘED NITRIDACÍ.....	26
4.4	OCHRANA POVRCHU PŘED NITRIDACÍ [6],[7].....	26
5	MOŽNOSTI VYUŽITÍ NITRIDAČNÍCH VRSTEV V PRAXI	27
5.1	VLIV LEGUJÍCÍCH PRVKŮ V OCELI [6],[7].....	27
5.2	OCELI VHODNÉ K NITRIDOVÁNÍ [6],[7].....	28
5.3	VYUŽITÍ NITRIDAČNÍCH VRSTEV.....	30
6	ZÁVĚR Z TEORETICKÉ ČÁSTI – SHRUTÍ DŮLEŽITÝCH INFORMACÍ	30
7	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
7.1	POPIS EXPERIMENTU.....	31
7.1.1	<i>Vyhodnocení experimentu</i>	32
7.2	MATERIÁLY V EXPERIMENTU.....	32
7.2.1	<i>Ocel - C 35 (ČSN 12 040)</i>	32
7.2.2	<i>Ocel - 31CrMoV9 (ČSN 15 330)</i>	33
7.2.4	<i>Ocel - Sverker 3 (ČSN 19 437)</i>	36
7.3	DISKUSE VÝSLEDKŮ – DODANÝ MATERIÁL.....	37
8	PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO NITRIDACI	37
8.1	DĚLENÍ.....	37
8.2	ČIŠTĚNÍ.....	37
9	NITRIDACE V PRÁŠKU	37

9.1	POPIS METODY	37
10	PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO METALOGRAFII A MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI	38
11	MĚŘENÍ HLOUBKY NITRIDOVANÉ VRSTVY	38
11.1	MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI V EXPERIMENTU	39
11.2	HLOUBKA BÍLÉ VRSTVY (POUZE OCEL C35)	40
11.3	DISKUSE VÝSLEDKŮ – HLOUBKA NITRIDOVANÉ VRSTVY	40
12	MIKROTVRDOST NITRIDOVANÉ VRSTVY	41
12.1	DISKUSE VÝSLEDKŮ – MIKROTVRDOST NITRIDOVANÉ VRSTVY	42
13	MIKROSTRUKTURA NITRIDOVANÉ VRSTVY	42
13.1	DISKUSE VÝSLEDKŮ – MIKROSTRUKTURA NITRIDOVANÉ VRSTVY	44
14	NITRIDACE V PLYNU	44
14.1	HLOUBKA NITRIDOVANÉ VRSTVY	45
14.2	ZHODNOCENÍ MIKROTVRDOSTI A HLOUBKY VRSTVY	45
14.3	MIKROSTRUKTURA NITRIDOVANÉ VRSTVY	46
15	ZÁVĚR	47
16	POUŽITÉ ZDROJE:	48

1 Úvod

První použití nitridačního procesu proběhlo poprvé kolem roku 1900. První pokusy prováděli Adolph Machlet (USA) a Adolph Fry (Německo). Oba pracovali s procesem nitridace v plynu. Používali plynný čpavek. Čpavek štěpili působením teploty, ale nepoužívali vodík jako ředící plyn. Jejich pokusy by se dali porovnávat s dnešní jednostupňovou nitridací. Fry také zjistil, že některé legury výrazně zvyšují tvrdost povrchu. Nitridační proces se postupně stal součástí mnoha průmyslových aplikací.

V současné době se nitridace využívá na zkvalitnění vlastností ocelí (otěruvzdornost, tvrdost povrchové vrstvy, atd.). Využití nalézá hlavně v leteckém průmyslu, při výrobě ložisek, automobilovém průmyslu a dalších. Provádět povrchovou úpravu nitridací lze u široké škály ocelí. Záleží, pro jaký účel chceme nitridovanou ocel používat. Využití nalézá hlavně v leteckém průmyslu, při výrobě ložisek, automobilovém průmyslu a dalších. O kvalitě nitridované vrstvy rozhoduje také chemické složení ocelí a obsah nitridotvorných legur. V bakalářské práci budou popsány jednotlivé druhy nitridace, jejich výhody a nevýhody. Například nitridace v plynu, plazmová nitridace, nitridace v solné lázni a zvláštní případ nitridace v plynu - prášková nitridace. V experimentální části bakalářské práce bude použita metoda technologicky nenáročná a to prášková nitridace. Oceli s nejlepšími výsledky nitridované vrstvy z práškové nitridace bychom chtěli porovnat s nitridací v plynu při podobných teplotách. Výběr použitých ocelí byl volen tak, abychom obsáhli alespoň z části spektrum použití této povrchové úpravy. V experimentu by měla být ocel, u které dosahuje nitridovaná vrstva vysoké tvrdosti, ocel která se obtížně nitriduje. A zástupce oceli, kde se provádí nitridace pro zvýšení otěruvzdornosti.

2 Chemicko - tepelné zpracování [1],[2]

Při chemicko - tepelném zpracování dochází k výměně hmoty mezi zpracovávaným výrobkem a okolním prostředím. Výměna hmoty na povrchu výrobku s okolním prostředím může probíhat samovolně, anebo záměrně. Požadovaných vlastností se dosahuje přímo, obohacením povrchové vrstvy prvkem za zvýšených teplot, nebo následným tepelným zpracováním. Obecně v reakčním systému mohou existovat tři způsoby výměny hmoty:

- Látka přechází z reakčního prostředí do předmětu (cementace, nitridace)
- Látka přechází z předmětu do reakčního prostředí (odvodňování, oduhličování)
- Přenos hmoty je v obou směrech stejný (zpracování v řízených atmosférách)

Při chemicko - tepelném zpracování dosahujeme požadované změny struktury a vlastností tepelným zpracováním, provázeným změnami chemického složení. Změny chemického složení mohou probíhat v celém objemu (objemové chemicko - tepelné zpracování) nebo pouze v povrchových vrstvách součásti (povrchové chemicko-tepelné zpracování).

2.1 Objemové chemicko - tepelné zpracování [1],[2]

Na rozdíl od povrchového chemicko - tepelného zpracování, kdy zvyšujeme obsah prvku v povrchové vrstvě výrobku. Při objemovém chemicko - tepelného zpracování se spíše snažíme snížit obsah některého prvku v celém objemu výrobku. Někdy je tento proces charakterizován jako difuzní odstraňování příměsí. Obvykle se jedná o odstranění vodíku (odvodňovací procesy) a uhlíku (oduhličovací procesy). Do odvodňovacích procesů patří protivločkové žíhání a žíhání k odstranění křehkosti po moření (vodíkové křehkosti). Vodík se do oceli dostává z různých zdrojů, nejvíce však při výrobě oceli. V železe se vodík rozpouští pouze v atomárním stavu a umísťuje se do intersticiálních poloh mřížky železa. Kromě vodíku rozpuštěného v oceli může být vodík přítomen v oceli i v téměř nepohyblivé formě jako chemická sloučenina methan, která zapříčiňuje vodíkovou korozi. [2]

Uvolňování atomárního vodíku a jeho vylučování je doprovázeno silným místním napětím. Toto napětí může porušit soudržnost materiálu a způsobit typické vady jako jsou vlasové trhliny nebo vločky. Vločky nejsou způsobeny pouze tlakem vodíku, jehož rozpustnost se s klesající teplotou snižuje, ale také i pnutími vznikajícími při tváření, ochlazování a fázové přeměně. Účelem protivločkového žíhání je snížit obsah vodíku v celém objemu výrobku a tím zabránit vzniku vloček. Vlastní žíhání spočívá v dlouhé výdrži (až 100 hodin) na teplotě těsně pod A_{c1} ($650^{\circ}\text{C} - 700^{\circ}\text{C}$), při níž je rychlost difúze vodíku dostatečně vysoká. Žíhání na odstranění pnutí po moření má za účel odstranění vodíku, který při moření pronikl do povrchové vrstvy oceli a tím i odstranění tzv. vodíkové křehkosti. Křehkost se nejvíce projevuje u drobných součástí. [1]

Vlastní žíhací proces se skládá z ohřevu oceli na teplotu, při níž se zrychluje difuze atomárního vodíku z povrchu oceli ($200^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$), výdrže na této teplotě asi 4 až 10 hodin a pomalého ochlazování na vzduchu nebo v peci. Oduhličovací procesy se provádí při zpracování temperované litiny s bílým lomem a magneticky měkkých křemíkových ocelí. Oduhličovací proces je žíhání transformátorových a dynamových plechů. Žíhání se provádí ve vakuu v atmosféře vodíku nebo ve štěpeném čpavku. Žíhací teploty jsou 1100°C s výdrží cca 4 hodiny.[1]

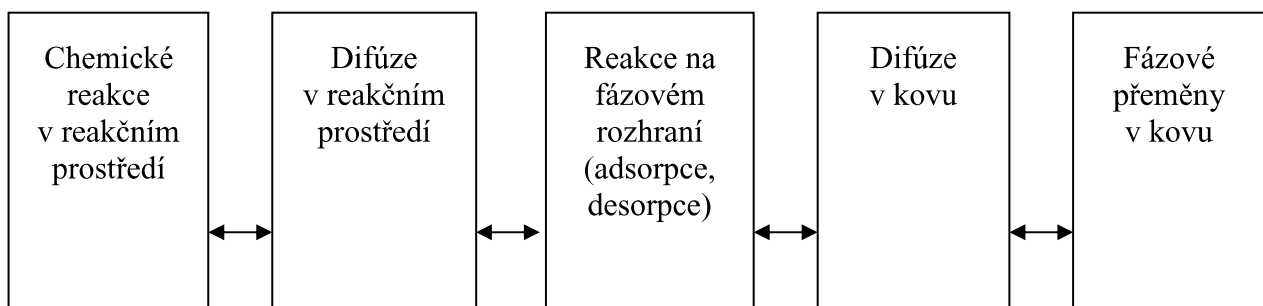
2.2 Povrchové chemicko-tepelné zpracování

Difúzní sycení povrchu výrobku různými prvky je základním typem chemicko – tepelných technologií. Difúzním sycením povrchu výrobku je možno dosáhnout rozdílných mechanických vlastností povrchu a jádra. Těchto vlastností je možno dosáhnout dvěma způsoby:

- Úpravou chemického složení povrchu výrobku a následujícím tepelným zpracováním (cementace)
- Pouze samotnou úpravou chemického složení (nitridace)

Cílem chemicko-tepelného zpracování bývá zvýšení tvrdosti povrchu a odolnosti proti opotřebení. To vše při zachování houževnatého jádra.

Obecně při chemicko-tepelném zpracování můžeme rozlišit pět základních etap, které jsou znázorněny na obr. 1 [1],[2]



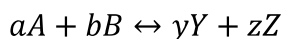
Obr. č. 1 – Základní etapy chemicko-tepelného zpracování (T – teplota, P – celkový tlak, p_i – parciální tlaky redukčních složek, a_i – aktivity prvků, ε_i – interakční koeficienty) [1]

- Reakce v reakčním prostředí (tvorba složky zabezpečující přenos difundujícího prvku)
- Difúze v reakčním prostředí (přívod difundujícího prvku k povrchu výrobku a odvod produktů reakce vytvářejících se na fázovém rozhraní)
- Reakce na fázovém rozhraní kov – reakční prostředí
- Difúze v kovu
- Reakce v kovu

2.2.1 Reakce v reakčním prostředí [1],[2]

V této fázi dochází k disociaci, tedy rozkladu molekul a vzniku aktivních atomů okolního prostředí, které zabezpečují přenos difundujícího prvku. Aktivní přenosová prostředí mohou být tuhá, kapalná nebo plynná. Ve většině případů ale dochází k přenosu hmoty prostřednictvím plynné resp. kapalně fáze. Celý proces se řídí zákony chemické rovnováhy.

Pro reakci: $aA + bB \leftrightarrow yY + zZ$ – počty molů látek A,B,Y,Z



Uvažujeme, že reakce probíhají zleva doprava rychlostí v_1 . Ale současně probíhají i reakce opačným směrem rychlostí v_2 .

Rychlost chemické reakce tedy můžeme vyjádřit jako součin rychlostní konstanty (k) a látkových koncentrací (c) výchozích látek.

Pro rychlost reakce zprava doleva má rychlost v_2 tvar:

$$v_1 = k_1 x c_A^a x c_B^b$$

Rychlost reakce v_2 v opačném směru můžeme vyjádřit analogicky:

$$v_2 = k_2 x c_Y^y x c_Z^z$$

Pokud je uvažovaná soustava ve stavu kdy se nemění koncentrace složek A,B,Y,Z, a přesto probíhají obě zmíněné reakce, hovoříme o rovnovážném stavu. Při kterém platí $v_1 = v_2$

$$k_1 x c_A^a x c_B^b = k_2 x c_Y^y x c_Z^z$$

Z této rovnice lze vyjádřit rovnovážnou konstantu K_c :

$$K_c = \frac{c_Y^y c_Z^z}{c_A^a c_B^b}$$

c_A, c_B, c_Y, c_Z – koncentrace příslušných látek

Pro ideální plyny je možné konstantu vyjádřit pomocí parciálních tlaků:

$$K_c = \frac{p_Y^y p_Z^z}{p_A^a p_B^b}$$

p_A, p_B, p_Y, p_Z , - parciální tlaky příslušných plynů

Rovnovážná konstanta K_c je rovnovážná konstanta chemické reakce, která lze slovně vyjádřit pomocí Guldberga - Waagova zákona.

Všechny reakce směřují k rovnovážnému stavu. Poměr součinu koncentrace látek do reakce vstupujících a součinu koncentrace látek reakcí vznikajících je stálý.

2.2.2 Difúze v reakčním prostředí

V této fázi dochází k transportu difundujícího prvku k rozhraní plynná látka – kov, a odvod produktů reakce vytvářejících se na tomto fázovém rozhraní. Tento pochod se realizuje za pomoci difúze.

Při difúzi se částice pohybují samovolně z místa o vyšší koncentraci do místa s koncentrací nižší. Hnací silou difúze určité složky je gradient její koncentrace. Důležitou veličinou je difúzní tok, který je definován jako:

Látkové množství difundující složky (i), které projde jednotkovou plochou kolmou ke směru difúze za jednotku času. [1],[3],[5]

$$J = \frac{d_{ni}}{A \cdot d_t}$$

d_{ni} – látkové množství A – plocha zvoleného průřezu d_t – časový interval

difúzní děje popisují Fickovy zákony:

- 1. Fickův zákon

Udává vztah mezi hustotou difúzního toku J a koncentračním gradientem d_c/d_y . Znaménko mínus znamená, že difúzní tok probíhá ve směru klesající složky koncentrace.[3]

$$J = -D \frac{d_c}{d_y}$$

D – difúzní koeficient

Hodnoty difúzních koeficientů bývají v rozmezí $10^{-7} - 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Difúzní koeficient závisí na teplotě, tlaku a na velikosti částic.

- 2. Fickův zákon

Jestliže se koncentrační gradient mění s časem, mluvíme o nestacionární difúzi. A rychlost difúze popisuje 2. Fickův zákon. [5]

$$\frac{d_c}{d_t} = D \frac{d^2 c}{d y^2}$$

2.2.3 Reakce na fázovém rozhraní kov-reakční prostředí

Adsorpce je označován proces pohlcování aktivních atomů nasycovaným povrchem. Aktivní atomy mohou být pouze atomy ve stavu zrodu, tj. vzniklé disociací.

Adsorpce je charakterizována vzájemnou závislostí adsorbovaného množství, teploty a rovnovážného tlaku adsorbujícího se plynu. Nejčastěji se měří rovnovážný tlak plynu a adsorbované množství při konstantní teplotě. Používáme dvě adsorpční izotermy (Freundlichovu a Langmuirovu).[3]

Podle druhu působících mezimolekulárních sil se obvykle rozlišují dva typy adsorpce:

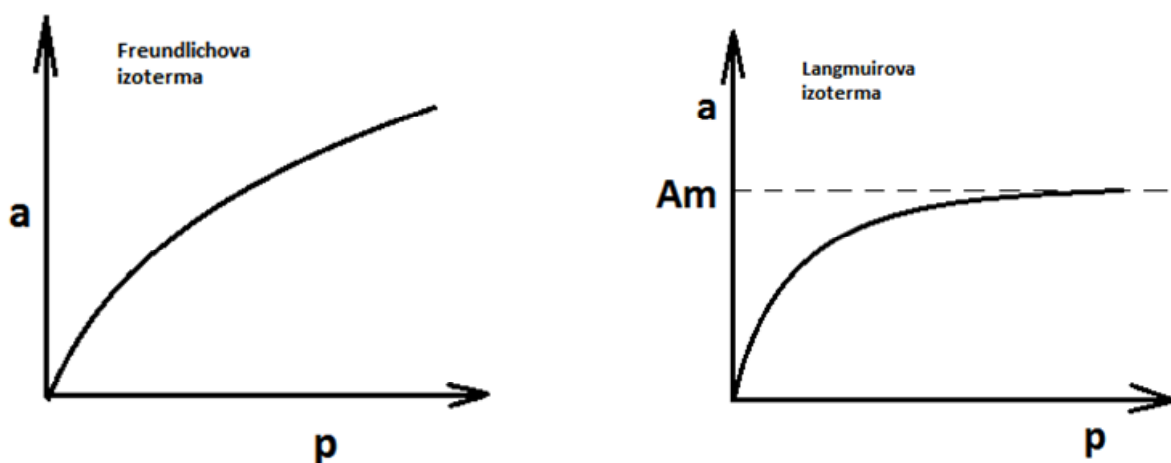
- Fyzikální adsorpce

Molekuly plynu jsou k povrchu pevné látky vázány fyzikálními (van der Waalsovými) silami, které působí mezi všemi druhy částic. Fyzikální adsorpce probíhá na celém povrchu pevné látky. Vlastní fyzikální adsorpce je velmi rychlá, téměř okamžitá. [4]

- Chemisorpce

Molekuly plynu jsou vázány s molekulami povrchu absorbentu chemickou vazbou. Chemisorpce je proto velmi specifická vazba a může vznikat jen mezi určitými molekulami. K vytvoření chemické vazby je třeba aktivační energie. Proto chemisorpce často probíhá pouze na místech povrchu, která mají vyšší energii, na tzv. aktivních centrech. Chemisorpcí se může absorbovat na povrchu pouze jedna vrstva molekul. Vzniká - li při adsorpci více vrstev, jsou druhá a další vrstvy vázány už jen fyzikálními silami.[4]

Adsorpční izotermy:



Obr. č. 2. Tvar Freundlichovy a Langmuirovy izotermy [4]

- Freundlichova izoterma
průběh závislosti $a = a(p)$ svým tvarem připomíná parabolu.

$$a = kp^{1/n}$$

Kde p je rovnovážný tlak, a je adsorbované množství, k a n jsou konstanty. Hodnota konstanty (**k**) klesá s rostoucí teplotou, konstanta (**n**) je vždy větší než jedna a s rostoucí teplotou se blíží jedné. Pro snadnější zpracování dat je vhodné Freundlichovu izoterma převést do lineárního tvaru.[4]

$$\ln a = \ln k + \frac{1}{n} \ln p$$

- Langmuirova izoterma

Byla odvozena teoreticky na základě kinetických představ těchto předpokladů:

- Vytváří se jen jedna vrstva molekul
- Pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu
- Adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují

Kinetické odvození Langmuirovy rovnice, vychází ze vztahů pro rychlost adsorpce a desorpce:

*„Poměr rychlostních konstant adsorpce a desorpce (**b**). Podíl obsazeného povrchu lze vyjádřit poměrem množství (a) adsorbovaného plynu za tlaku (**p**) ku množství plynu A_m potřebnému k úplnému pokrytí povrchu monovrstvou. Dostaneme obvykle používaný tvar Langmuirovy izotermy”[4]*

$$a = A_m \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

b - poměr rychlostních konstant adsorpce a desorpce, je pouze funkcí teploty

p - tlak

A_m – množství plynu potřebnému k úplnému pokrytí povrchu monovrstvou

V oblasti velmi nízkých tlaků, kdy $b \cdot p \ll 1$, je závislost $a = a(p)$ lineární:

$$a = a_m \cdot b \cdot p$$

Při vysokých tlacích, kdy $b \cdot p \gg 1$, se adsorbované množství blíží limitní hodnotě $a = a_m$. Při zpracování experimentálních dat se používá linearizovaný tvar rovnice:

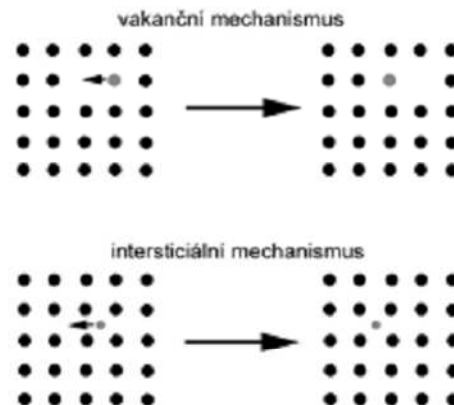
$$\frac{p}{a} = \frac{1}{b \cdot a_m} + \frac{p}{a_m}$$

Langmuirovu izotermu je vhodné používat při chemisorpci, při níž se vytváří pouze jedna vrstva a nedopouštíme se tak tak velké chyby.

2.2.4 Difúze v kovu [5]

Difúze v kovu má svoje specifika. Pro popis difúzních dějů v kovech se používají první a druhý Fickův zákon (viz. Difúze v reakčním prostředí). V kovech se na difúzi podílejí také poruchy krystalové struktury. Rozlišujeme dva hlavní mechanismy difúze v kovech:

- Vakanční
- Intersticiální



Obr. č. 3 – Schématické znázornění vakančního a intersticiálního mechanismu difúze [5]

- Vakanční mechanismus difúze

Uplatňuje se u substitučních tuhých roztoků. Atom se přemísťuje přímo na místo vakance, přičemž svým tepelným pohybem překonává energetickou bariéru danou vazbami k původním sousedům.

- Intersticiální mechanismus difúze

U intersticiálních tuhých roztoků. Atom se přemísťuje z jedné intersticiální polohy do polohy sousední, přičemž opět překonává energetickou bariéru.

U obou difúzních mechanismů musí atom při svém přemístění překonat určitou energetickou bariéru. Za zvýšených teplot bude pravděpodobnost přeskočení atomů vyšší. Difúzní koeficient (D) s rostoucí teplotou roste. A závislost má exponenciální charakter, jak ukazuje následující rovnice.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right)$$

D_0 – frekvenční faktor Q – aktivační energie difúze R – univerzální plynová konstanta

T – teplota

Průběh difúze ovlivňuje také přítomnost dalších poruch krystalové struktury, jako jsou hranice zrn, dislokace i povrch krystalu. Hranice zrn i povrch krystalu jsou místy se zvýšenou koncentrací bodových poruch a se slaběji vázanými atomy. Difúze na hranicích zrn jsou významné za nízkých teplot.

2.2.5 Reakce v kovu

V této fázi jsou uvažovány koncentrační změny způsobující další fázové přeměny (např. rozklad cementitu při oduhličování).

3 Popis procesů při nitridaci

Nitridování je jeden z druhů chemicko - tepelného zpracování. Při nitridování sytíme povrch výrobku dusíkem, vznikají pevné nitridy. Na rozdíl od cementace není nutné po nitridaci další tepelné zpracování.

Rozdělení nitridace:

- Nitridace v plynu
- Nitridace v solné lázni
- Nitridace iontová

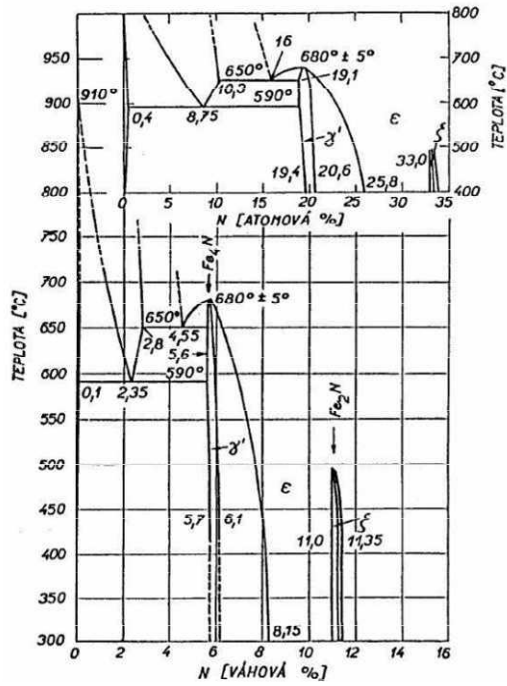
Výhody nitridace

- Vysoká odolnost povrchu proti opotřebení
- Odolnost proti korozi
- Vysoká odolnost povrchu na tlak

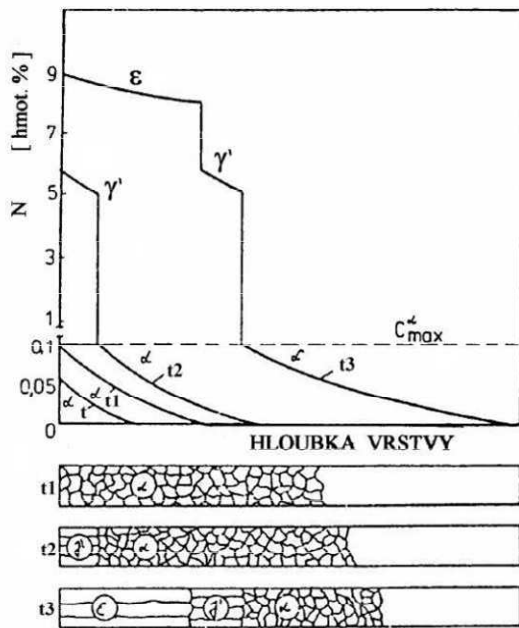
3.1 Rovnovážený diagram železo - dusík [1]

Základní představu o struktuře nitridované vrstvy poskytuje rovnovážný diagram Fe – N. [1] Rovnovážné diagramy Fe - C a Fe - N jsou si v základě podobné. Rozpustnost dusíku ve feritu i v austenitu je větší. Při teplotě A_1 (590°C) se ve feritu rozpouští 0,10% dusíku a v austenitu 2,35% dusíku. Další podobnost je v tom, že v obou soustavách dochází k eutektoidní přeměně za vzniku lamelárního eutektoidu. Lamelární eutektoid v soustavě Fe-N je tvořen feritem a nitridem Fe_4N . Nazývá se braunit. Nejnižší obsah dusíku má nitrid γ' , označovaný také Fe_4N . Atomy železa v nitridu γ' tvoří kubickou, plošně centrovanou mřížkou. Nitrid γ' je stálý pouze do teploty 670°C . Při této teplotě se přeměňuje v nitrid ϵ . Nitrid ϵ je stabilní i za teplot nižších než 670°C , avšak při vyšších koncentracích dusíku. Ve srovnání s ostatními nitridy se nitrid ϵ vyznačuje velmi širokým rozmezím složení, které se značně mění s teplotou. Kromě nitridu ϵ existuje v soustavě Fe - N ještě ortorhombický nitrid ξ , který existuje v úzkém rozmezí mezi 11,07 až 11,18% dusíku. [1]

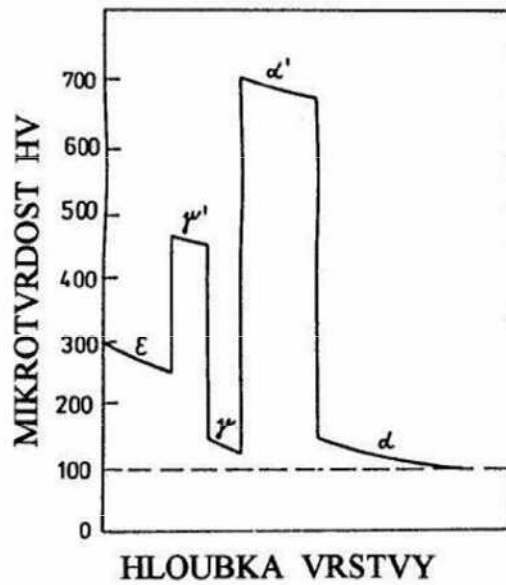
Legující prvky přítomné v ocelích, ovlivňují rozpustnost dusíku ve feritu. Mikrostruktura vlastní nitridační vrstvy je proto s ohledem na rovnovážný diagram velmi složitá. Jednotlivé fáze jsou od sebe poměrně ostře odděleny.



Obr. č. 4 Rovnovážný diagram železo-dusík [1]



Obr. č. 5 Postup vzniku fází v povrchové vrstvě při nitridaci železa pod eutektoidní teplotou 590°C [1]



Obr. č. 6 Tvrdość fází soustavy Fe-N [1]

3.2 Rozdělení nitridace

Samotný proces nitridace může probíhat několika způsoby. U každého způsobu dochází k odlišným dějům při nitridaci. Nejpoužívanější způsoby nitridace jsou tyto:

- Nitridace v plynu
- Nitridace v solné lázni
- Nitridace iontová

3.2.1 Nitridace v plynu

Aby úspěšně proběhl nitridační proces, musíme dodržet a průběžně kontrolovat několik parametrů. Pro nitridaci v plynu jsou to především následující:

- Teplota v peci
- Čas
- Průtok plynu
- Kontrola aktivity plynu
- Údržba pece

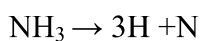
Pro úspěšný nitridační proces musíme brát zřetel na tyto parametry:

- Zdroj dusíku
- Teplo
- Čas
- Složení oceli

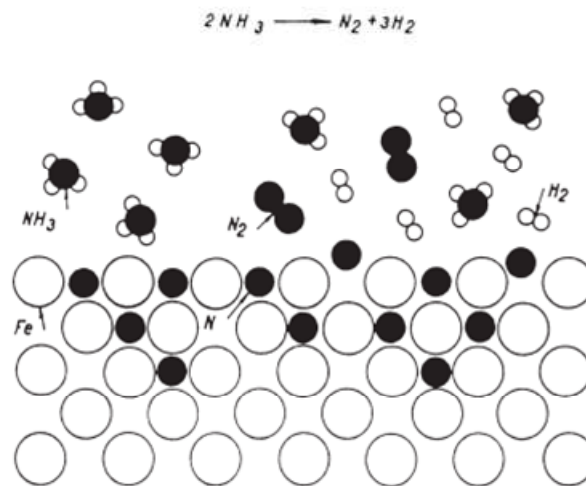
Při nitridování v plynu je zdrojem dusíku čpavek, kde se rozkladem čpavku uvolňuje potřebný dusík. Čpavek se rozkládá v externím zdroji mimo pec za působení teploty. Při obvyklé nitridační teplotě 500 – 570 °C je čpavek nestabilní a rozkládá se podle následující rovnice:



Tři typické reakce probíhající na povrchu oceli při pracovní teplotě jsou:



Atomární vodík a dusík vzniklý rozkladem čpavku jsou nestabilní a chtějí se vázat s ostatními atomy na molekuly, jak je uvedeno v rovnicích (2) a (3). Aktivní dusík má velkou afinitu k železu, a snadno difunduje za zvýšené teploty. Při větších teplotách dochází k rychlejší difuzi a dosahuje větších hloubek. Dusík v oceli difunduje jako intersticiální prvek.[6]



Obr. č. 7 Schéma intersticiální difúze dusíku během nitridačního procesu. [6]

3.2.1.1 Rozklad dusíku

Dusík se uvolňuje při disociaci čpavku podle rovnice (1). Při disociaci se uvolňuje dusík v aktivním stavu nebo jako atomární dusík. Při nitridační teplotě cca kolem 500°C je stabilita čpavku diskutabilní (stupeň disociace čpavku větší než 98%). To vede k vytvoření ochranného plynu bez nitridačního efektu. Rozklad plynu je extrémně pomalý proces. Proto pro nitridování na bázi čpavku používáme pro zpracování ocelí atmosféru, která obsahuje minimálně 20% čpavku ale častěji více než 50% čpavku. Stupeň rozkladu čpavku je tedy daleko od rovnovážného stavu. Aktivita dusíku je hnací silou přestupu hmoty a může být vypočtena podle rovnice:[6]

$$a_n = K_n \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}}^{3/2}}$$

Kde K_n je rovnovážná konstanta a p_{NH_3} a $p_{\text{H}}^{3/2}$ jsou parciální tlaky čpavku a vodíku. Nitridační efekt nitridační atmosféry je definovaný jako stupeň rozkladu (disociace) čpavku. Vysoký stupeň rozkladu (disociace) znamená skoro rovnovážný stav. Podle rovnice (1) se rozpadá čpavek takto. Nitridační efekt bývá často vyjadřován pomocí nitridačního čísla N_p . [6],[1]

$$N_p = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} \quad \dots \quad 1$$

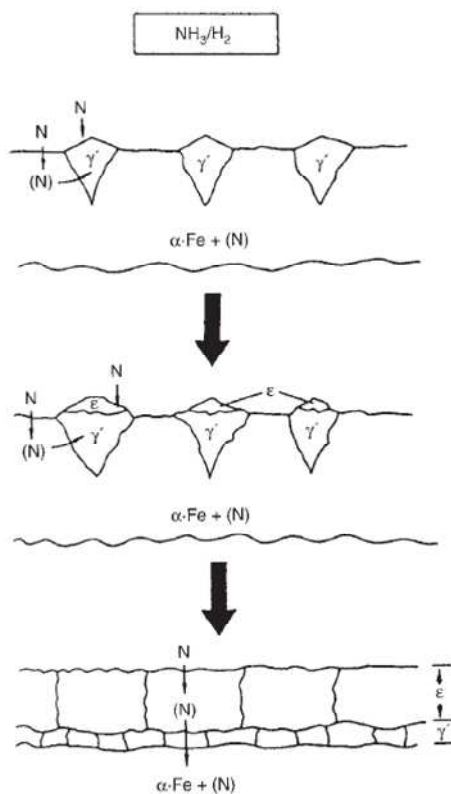
Svým způsobem je nitridační číslo obvykle používáno pro popis nitridační atmosféry vytvářet nitridy. Umožňuje předvídat hloubky a strukturu nitridační vrstvy. [6],[1]

¹ Přesněji řečeno je nitridační potenciál dán: $N_p = \frac{1}{\gamma_N} K_n \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}}^{3/2}}$

3.2.1.2 Mikrostruktura nitridované vrstvy

Nitridování probíhá jako nukleační růst v jednotlivých oblastech na povrchu oceli (tzv. aktivních místech). Nitridy se nejprve formují jako nukleace fáze γ' , nebo ε na rozhraní mezi povrchem oceli a nitridační atmosférou. Nukleační proces může pokračovat do vytvoření fáze ε na rozhraní povrchu a atmosféry. Podle zvoleného nitridačního potenciálu a dalších parametrů, lze ovlivnit složení nitridační vrstvy. Např. uhlík ovlivňuje množství γ a ε v povrchové struktuře. Větší obsah uhlíku způsobí větší obsah fáze ε v povrchu. [1],[6]

Povrchová vrstva tj. $\gamma' + \varepsilon$ se nazývá sloučeninová vrstva nebo také bílá vrstva. Tato vrstva je velmi tvrdá a křehká. Složení této vrstvy však výrazně ovlivňuje odolnost součástí proti otěru a korozní odolnost. Oblast pod bílou vrstvou je nazývána difúzní vrstva. Tato oblast je tvořena stabilními nitridy, které se zformovali reakcí dusíku s nitridotvornými prvky. [1],[6]



Obr. .č. 8 Schéma nukleačního růstu fáze γ' a ε na železe [6]



Obr. č. 9 Typický příklad složení nitridované vrstvy [6]

3.2.1.3 Postup při nitridaci v plynu (jednotlivé kroky)

Postup nitridace v plynu lze obecně rozdělit do tří hlavních kroků:

- 1) Ohřev na nitridační teplotu
- 2) Výdrž na nitridační teplotě (po dostatečný čas aby se vytvořila požadovaná hloubka nitridované vrstvy)
- 3) Ochlazení

Dále je možné ještě do procesu zařadit předehřev/pře-oxidaci

Přehřev/pře-oxidace

Přehřev oceli se provádí v peci bez působení ochranného plynu, při teplotě okolo 350 – 450°C po dobu mezi 30 – 60 minutami. Jedním z důvodů, proč se tento krok zařazuje do nitridačního cyklu je, že na povrchu oceli vznikají oxidy, které urychlují nukleaci sloučeninové vrstvy. Také nečistoty na povrchu součásti oxidují a vypařují se. Zvyšuje se bezpečnost, protože všechny případné zbytky vody se odpaří.

• Nitridační cyklus (automatický postup)

Před napuštěním pece čpavkem se musí z pece vyčerpat vzduch. Tento krok je důležitý ke snížení rizika výbuchu. Kyslík a čpavek tvoří výbušnou směs, když jsou namíchány v určitém poměru. Součásti v peci se proto ohřívají na nitridační teplotu v dusíkové atmosféře. Když se dosáhne nitridační teploty, vpustí se čpavek do pecního prostoru a začíná nitridační proces. Na začátku nitridačního procesu je použit vysoký průtok čpavku, aby se zvýšila efektivita přechodu dusíku do oceli. Po vytvoření sloučeninové vrstvy je možné průtok čpavku snížit. Nitridace pokračuje až do dosažení požadované hloubky nitridační vrstvy. Po skončení nitridace se pecní prostor propláchne dusíkem, aby se čpavek odstranil a při případném otevření pece nedošlo k explozi. Ochlazování v peci může pokračovat v dusíkové atmosféře, aby se předešlo zbarvení povrchu vlivem oxidace.

3.2.2 Prášková nitridace

Tento druh nitridace je možné do určité míry považovat za zvláštním případem nitridace v plynu. Nitridační plyn se vytváří uvnitř žáruvzdorné krabice při teplotě kolem 560°C z nitridačního prášku a přídavného aktivátoru.

Postup přípravy prášku je obecně definován takto. Nitridačním médiem se napustí nosné materiály, které musí být schopny uvolňovat nitridační médium, aniž by utrpěli jejich mechanické vlastnosti. Materiály, které se používají jako nosič nitridačního média, musí být chemicky inertní, mít velkou absorpční schopnost a být stabilní při vysokých teplotách. Tuto podmínku splňují např. granulky uhlí, porézní jílové granule, porézní keramické granule.[15]

Jako nitridační médium se dá použít močovina, čpavek atd. Vhodné nitridační médium se musí vyznačovat pomalým uvolňováním dusíku, tj. mít dobrou teplotní stabilitu při nitridační teplotě a potřebnou schopnost dodávat volný dusík k povrchu oceli v řádech hodin. Nebo může vznikat reakcí s další látkou v procesu, která má dobrou teplotní stabilitu při nitridační teplotě.

Metoda je vhodná především při malém počtu kusů. Velkou výhodou je malá investiční náročnost, rychlost a dostupnost. Pro práškovou nitridaci stačí jakákoliv komorová pec s rovnoměrným rozložením teploty, žáruvzdorná krabice, aktivátor a prášek. [8]

Vztah mezi hloubkou nitridované vrstvy a délkou cyklu je podobný jako při nitridaci v plynu.

3.2.2.1 Postup práškové nitridace

Při práškové nitridaci se prášek nemění. Aktivita procesu se řídí pouze procentem přídavku aktivátoru k používanému prášku. Poměr nitridační prášek : aktivátor určíme podle obsahu nitridotvorných prvků v oceli.

- Pro oceli s obsahem nitridotvorných prvků do 2%
váhový poměr nitridační prášek : aktivátor = 1: (0,15 – 0,10)
- Pro oceli s obsahem nitridotvorných prvků od 2% do 5%
váhový poměr nitridační prášek : aktivátor = 1: (0,10 – 0,05)
- Pro oceli s obsahem nitridotvorných prvků od 5% do 12%
váhový poměr nitridační prášek : aktivátor = 1: (0,05 – 0,00)

Je potřeba věnovat pozornost tomu, aby krabice do které ukládáme díly k nitridaci, byla vyrobená z austenitického materiálu. S narůstajícím množstvím Ni vzrůstá odolnost oproti přijímání dusíku. Do krabice se nasype příslušné množství nitridačního prášku, potom se rozmístí aktivátor. Následuje další vrstva prášku. Založí se zpracovávané díly, a krabice se zcela zaplní nitridačním práškem. Víko je třeba dobře utěsnit těsnícím tmelem. Teoreticky je možné práškovou nitridací zpracovávat veškeré díly. [8]

3.2.3 Nitridování v solné lázni

Při nitridování v solné lázni se využívá taveniny soli s vysokým obsahem dusíku. Nitridace probíhá ponorem součásti do solné lázně, která je zahřátá na požadovanou teplotu. V rozpuštěné soli dojde k podobné reakci jako při nitridování v plynu. Typická směs solí pro nitridování má toto složení:[6]

Varianta 1:

- NaCn - 30%
- KCl - 39%
- Na₂CO₃ nebo K₂CO₃ – 25%
- vlhkost – 2%

Varianta 2:

- NaCn – 60%
- KCl – 24%
- K₂CO₃ – 15%
- vlhkost – 1%

3.2.3.1 Vybavení pro nitridování v solné lázni.

Používáme zařízení, kde lázeň, může být zahřívána indukčně, nebo pomocí plynových hořáků. Čas nitridačního procesu se pohybuje od 60 do 90 minut. Metalurgický výsledek je stejný jako při nitridování v plynu. Obvykle jsou získány malé hloubky, přibližně 0,13mm.[7]

3.2.3.2 Výhody nitridace v solné lázni

Používaná nitridační zařízení nepotřebují velké investice. Nitridace v solné lázni na rozdíl od nitridování v plynu nevyžaduje plynotěsnou pec a rozsáhlé plynové

hospodářství. Provozní cena je nízká, výhodou je i nenáročná údržba a nízké nároky na obsluhu [6].

Nevýhodu tohoto procesu lze spatřovat v obtížné ekologické likvidaci použité solné lázně.

3.2.4 Iontová nitridace

Při iontové nitridaci je k sycení povrchu součástí dusíkem využíváno částečně ionizovaného plazmatu. Ten obsahuje kromě iontů a elektronů i značné množství neutrálních částic.

Iontová nitridace je také známa jako:

- Plazmová nitridace
- Nitridace v doutnavém výboji
- Plazmová iontová nitridace

3.2.4.1 Iontová nitridace obecně

Proces je založen na jevu, při kterém elektrický proud proudí mezi dvěma elektrodami umístěnými v utěsněném plynném prostředí. Plyn v trubici působí jako elektrický vodič a vede proud z jedné strany na druhou. Podobně jako vodič z drátu. Plynné atomy se stanou excitovanými a jsou poháněny po krátké „střední volné dráze“ a navzájem se srážejí. V tomto stavu se uvolní se energie za doprovodu viditelného záření. Barva viditelného záření je závislá na typu použitého plynu. Při normálním atmosférickém tlaku je výsledná energie velmi malá k tomu, aby byla použita jako zdroj tepelné energie. Když je tlak snížen do oblasti okolo 0,1 Pa, v důsledku toho se zvýší „molekulární střední volná dráha“. Molekula je na delší vzdálenosti více urychlena. Uvolněná energie při molekulárním nárazu je velká, ale srážky molekul jsou méně časté. Plazma v tomto případě generuje teplo, ale ne v takovém množství, aby se povrch výrobku zahřál dostatečně pro proces nitridace. Vzhledem k nízké pravděpodobnosti molekulárních nárazů je výsledná energie stále nepoužitelná jako tepelné medium. Důležitou součástí zařízení se proto stává externí zdroj tepla. [6]

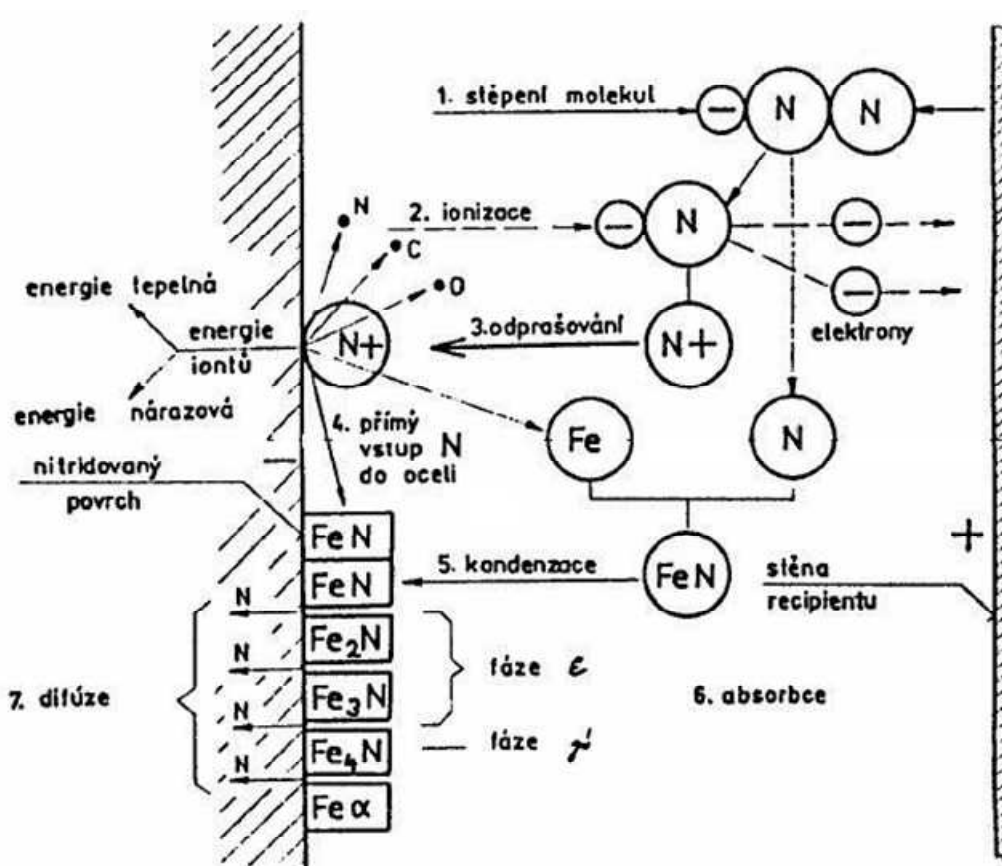
Rozsah tlaků by měl být 50 až 500 Pa. Tlak je jeden z parametrů, který se pečlivě kontroluje. Pokud je tlak správný a napětí je velké, pak se výboj uskuteční v podobě elektrického oblouku. Pokud je napětí nízké a tlak vysoký, viditelné záření zmizí a k výboji nedojde, potažmo dojde k doutnavému výboji.[6],[7]

Parametry pro kontrolu procesu

Pro dobrou kontrolu procesu je dobré kontrolovat tyto parametry:

- Hustotu elektrického proudu
- Energii
- Tlak v komoře
- Složení plynu

Co se děje při iontovém nitridování: viz Obr. č. 10



Obr. č. 10 Schéma dějů probíhajících při iontové nitridaci [1]

Iontová nitridace na rozdíl od nitridování v plynu, jenž využívá čpavek, pracuje se samostatnými plyny (N₂, H₂). Vzhledem k tomu že plyny nejsou v kombinované formě s pevně daným poměrem, můžeme snadno měnit nitridační potenciál pomocí změny poměru jednotlivých plynů. Změnou poměru vodík - dusík můžeme kontrolovat formování bílé vrstvy. Vodík je přiveden do pracovní komory, plyn se ionizuje. [6],[7]



Reakce na povrchu oceli

V průběhu iontové nitridace dochází k těmto reakcím na povrchu součásti:

- Reakce 1:

ionizované a neutrální atomy dusíku jsou vytvořeny pomocí energie elektronů

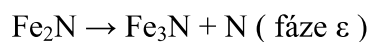


- Reakce 2:

Znečištění je odstraněno z povrchu součásti pomocí děje známého jako oprašování. Účinek bombardování ionty dusíku na povrch součásti uvolní znečištění, které jsou odstraněny pomocí vakuového čerpacího systému. Odstranění znečištění může být volně popsáno jako atomové čištění a umožňuje dusíku difundovat do povrchu materiálu

- Reakce 3:

Na povrchu součásti začíná pod vlivem neustálého plazmatického bombardování rozklad FeN. Plazma způsobuje nestabilitu FeN, který se rozpadá na fázi ϵ , následně na fázi γ' .



3.2.4.2 Plyny pro iontovou nitridaci

Vysoce čistý vodík a dusík jsou nejvíce používané plyny. Může být použit také argon ale pouze jako pomocný plyn pro čištění před nitridací. Metan může být rovněž použit ale spíše jako plyn pro dopravení malého množství uhlíku. S tímto plynem zacházet opatrně, protože mnoho uhlíku aktivně podporuje dominanci ϵ fáze. [6]

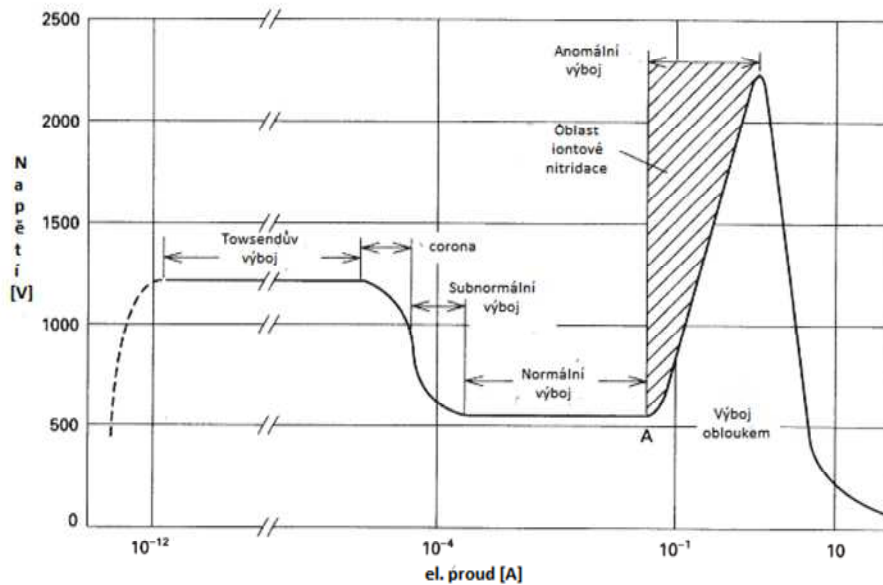
3.2.4.3 Parametry procesu

V konvenčním nitridování v plynu sledujeme čas, teplotu a stupeň disociace. Při iontové nitridaci musí být sledovány a kontrolovány tyto parametry:

- Čas
- Teplota
- Tlak
- Hustota proudu
- Proud
- Napětí
- Průtok plynu
- Poměr plynu

3.2.4.4 Charakteristika doutnavého výboje

Pro porozumění principu doutnavého výboje je důležité pochopit Paschenovu (Paschen) křivku, která ukazuje závislost vstupního napětí na hustotě elektrického proudu. Pomocí této křivky můžeme určit pracovní napětí, které potřebujeme. [6]



Obr. č. 11 Paschenova křivka představující vztah mezi napětím a proudem. [6]

4 Nitridace - obecně

4.1 Kontrola výskytu sloučeninové (bílě) vrstvy

Pro rychlé zjištění, zda nitridovaná vrstva je složena i z bílé vrstvy se používá sloučenina $\text{Cu}(\text{NH}_4\text{Cl})_2$. Používá se jako místní test povrchu nitridované části. Potřebujeme povrch $\text{Cu}(\text{NH}_4\text{Cl})_2$ a pokud je přítomna bílá vrstva, vyloučí se měď na povrchu. Pokud v místě žádná bílá vrstva není, žádná měď se nevyloží. [6]

4.2 Možnosti ovlivnění tloušťky sloučeninové (bílě) vrstvy

Ovlivnění tloušťky bílé vrstvy je možné mnoho způsoby. Použití součásti a prostředí, ve kterém bude součást použita ovlivňuje rozhodování, zda je výskyt bílé vrstvy u součásti žádoucí, či nikoliv.

- Dvoufázový postup (Floer postup)

Tento postup lze použít pouze při nitridaci v plynu. Metoda zahrnuje dvě etapy. První krok: za normální nitridační teploty s disociací plynu (mezi 15 a 30%) a druhý krok probíhá při vyšší teplotě 540°C - 565°C s rozkladem plynu 75% - 80%. Princip je založen na omezení množství volného dusíku pro difuzi do povrchu, a zajištění rapidní difuze zvýšením teploty procesu. Teplota pro druhý krok musí být pečlivě vybrána. Při zvolení příliš vysokých teplot se zvyšuje riziko růstu zrna a síťoví. [6]

- Iontová nitridace

Iontová nitridace používá zcela odlišný způsob přípravy plynů a jejich transport k povrchu. Tloušťku bílé vrstvy můžeme kontrolovat pomocí řady pracovních parametrů – poměr pracovních plynů, výška pracovního tlaku, hodnota pracovní teploty.[6]

4.3 Čistota povrchu před nitridací

Ocel, která má být zpracovávána musí být očištěna na povrchu od všech nečistot. To znamená, že pracovní plocha musí být klinicky čistá. Používáme většinou odmaštění povrchu pomocí páry, nebo organických rozpouštědel. V některých případech můžeme povrch ještě před nitridací lehce otryskat. U iontové nitridace s výhodou používáme iontový bombard při ohřevu na nitridační teplotu. Nečistoty na povrchu mohou způsobit nejednotnost vrstvy nebo flekatost. [6],[7]

Co musíme odstranit z povrchu:

- Řezná kapalina

Může obsahovat sloučeniny chloridů a sulfidů. Po zahřání součásti, dojde k jejich rozkladu a vytvoří na povrchu součásti neprostupnou vrstvu.

- Oleje

Musí být odstraněny z povrchu. Nerozkládají se a zanechávají zbytky uhlíku. To způsobuje nejednotnost nitridační vrstvy.

- Otisky prstů

Skládají se z tělesných olejů, které jsou na uhlovodíkové bázi. Při vyšší teplotě se olej rozkládá a zanechává na povrchu zbytky uhlíku. Manipulace s materiálem musí být proto prováděna v rukavicích, které nepouští vlákna.

- Zbytky barvy

Zbytky značícího inkoustu, vytváří neprostupnou bariéru pro nitridaci.

4.4 Ochrana povrchu před nitridací [6],[7]

4.4.1 Pro nitridování v plynu

Jsou dva způsoby jak zabránit nitridaci v plynu. Galvanické pokovení a nátěr.

- Galvanické pokovení

Jedna z metod je selektivní galvanické pokovení. Pokovení je aplikováno na plochy, které nemají být nitridovány. Používá se měď a bronz, nikl a stříbro. Nejvíce rozšířené je galvanické pokovení mědí. Měď a stříbro se dobře odstraňují z povrchu po dokončení nitridace. [6], [7]

- Nátěr

Nátěry obecně obsahují kapalný nosič a kovovou složku jako měď nebo cín a zinek. Pro měděné nátěry je kapalný nosič na bázi alkoholu. Některé nátěry jsou také na vodní bázi. Tento způsob dnes prakticky nahradil ve většině případů galvanické pokovení. [6]

4.4.2 Nitridování v solné lázni

Používá se galvanické pokovení mědi nebo nátěr s obsahem mědi. Kyanidy v lázni rozpouštějí měď, takže musíme používat solné lázně s malým obsahem kyanidů. Přibližně 8% až 10%. [7]

4.4.3 Iontová nitridace

Ochrana před nitridací při iontovém nitridování má základní pravidlo: „Co plazma vidí to nitriduje. Co nevidí, to nemůže nitridovat.“ Dále z definice plazmatu vyplývá, že nelze nitridovat úzké otvory o průměru pod cca 1 cm. Plochy, které nechceme nitridovat můžeme zakrýt například plechem. Lze použít i nátěry. [7]

5 Možnosti využití nitridačních vrstev v praxi

5.1 Vliv legujících prvků v oceli [6],[7]

- **Hliník**

Formuje velmi tvrdé nitridy v nitridačním povrchu. Obecně je maximální povolené množství v oceli okolo 1,5 %. Nad 1 % hliníku vede k praskání povrchu při extrémním zatížení povrchu.

- **Molybden**

Vytváří stabilní nitridy za nitridační teploty a snižuje riziko zkřehnutí povrchu při nitridační teplotě.

- **Chrom**

Vytváří stabilní nitridy. Oceli s vysokým obsahem chromu je obtížnější nitridovat (např. nerezové oceli mají vysoký obsah chromu). Protože chrom reaguje s kyslíkem a formuje chrom oxidickou bariéru na povrchu. V případě vysokého procentuálního obsahu volného chromu v povrchu oceli. Je pak obtížnější nitridovat. Výhodou ale je, že většinou dosahujeme velké povrchové tvrdosti.

- **Vanad**

V nitridačních ocelích vede k vytvoření stabilních nitridů.

- **Wolfram**

Umožňuje oceli si udržet svoji tvrdost za vysokých teplot. V závislosti na obsahu wolframu a obecného složení, je nitridační ocel schopná pracovat za teplot větších než 590°C.

- **Křemík**

Je považovaný za dobrý nitridační prvek. I když je obvykle přítomen buď jako oksyličovadlo nebo stabilizátor. Není přítomen v dostačujícím množství, aby byl považovaný jako silný nitridotvorný prvek.

Všechny oceli jsou vhodné k nitridaci. Oceli, které obsahují výše uvedené legující prvky tvoří snadno stabilní nitridy. Oceli, které je nemají jako měkké oceli, nízkouhlíkové oceli, také mohou být nitridovány, ale budou mít nižší tvrdost povrchové vrstvy.

5.2 Oceli vhodné k nitridování [6],[7]

Základní otázka ve výběru ocelí k nitridování je, v jakých podmínkách bude součást pracovat a jaké jsou důvody pro volbu tohoto typu chemicko – tepelného zpracování.

Nitridovat lze v zásadě všechny druhy ocelí, případně litin. Pro nitridaci se nejčastěji používají tyto oceli:

Podle americké normy AISI lze pro nitridování použít tyto oceli:

chrom molybdenové oceli

- 41XX –složení: Cr 0,5 až 0,95; Mo 0.12 a6 0.3

nikl chrom molybdenové oceli

- 43XX – složení: Ni 1,82 Cr 0,5 nebo 0,80 Mo 0,25
- 86XX- složení : Ni 0,55 Cr 0,5 Mo 0,20
- 87XX – složení: Ni 0,55 Cr 0,5 Mo0,25

chromové oceli

- 51XX –složení: Cr 0,80 až 1,05

chrom vanadové oceli

- 61XX –mají složení Cr 0,6 až 0,95 V 0,15

Tab. č.1: Příklad ocelí vhodných k nitridaci

Materiálová skupina	ČSN	DIN/EN	Wr.N	Tvrдость HV	Hloubka vrstvy dosahovaná [mm]
Konstrukční oceli	11 375	St 37-2	1.0038	200-350	max. 1,0
	11 523	St 52	1.0580	280-480	
	11 600	St 60	1.0062	300-350	max. 1,0
Automatové oceli		9 S 20	1.0711	200-300	max. 1,0
	11 109	9 S MnPb28	1.0715		
		9SMnPb28	1.0718	200-350	max. 1,0
		ETG 80	1.0727	350-450	max. 1,0
		ETG 100	1.0727	450-650	max. 1,0
		16MnCrS5	1.7139	600-750	max. 1,0
Cementační oceli	12 010	C10E	1.1121		
	12 020	Ck15	1.1141	300-400	max. 1,0
		14NiCr10	1.5732		
		15CrNi6	1.5919	650-750	max. 1,0
		21NiCrMo2	1.6523	500-600	max. 1,0
		17CrNiMo6	1.6587	650-750	max. 1,0
	14 220	16MnCr5	1.7131	650-750	max. 1,0
	14 221	20MnCr5	1.7147	650-750	max. 1,0
Ocele na zušlechťování (uhlíkové)		Ck30	1.1178	300-450	max. 1,0
	12 050	Ck45	1.1191	300-500	max. 1,0
	12060	C60E	1.1221	350-500	max. 1,0
Ocele na zušlechťování (legované)		55Cr3	1.7176		
	15 130	25CrMo4	1.7218	550-650	max. 1,0
	15 142	42CrMo4	1.7225	550-650	max. 1,0
	15 330	30CrMoV9	1.7707	850-950	max. 0,8
	15 260	50CrV4	1.8159	500-650	max. 0,8
Nitridační oceli	14 340	34CrAl6	1.8504	950-1150	max.0,8
	15 340	34CrAlMo5	1.8507	950-1150	max. 0,8
	15 330	31CrMoV9	1.8519	580-1000	max.0,8
	15 340	34CrAlNi7	1.8550	950-1150	max 0,8
Ložiskové oceli		100Cr6	1.3505	500-650	max 1,0
		X 102CrMo17	1.3543	1000-1200	max. 0,2
Pružinové oceli	12 081	Ck75	1.1248	500-600	max. 1,0
		60SiMn5	1.5142	500-600	max. 1,0
		58CrV4	1.8161	600-700	max 0,8
Uhlíkové		C105W1	1.1545	550-650	max 1,0
	19 152	C80W2	1.1625	550-650	max 1,0

5.3 Využití nitridačních vrstev

Nitridační vrstvy nalézají využití všude tam, kde potřebujeme houževnaté jádro a tvrdý povrch. S využitím nitridačních vrstev se můžeme setkat u těchto výrobků:

- Zuby ozubených kol
- Nástroje pro obrábění
- Zápustky pro kování
- Klikové hřídele
- Vačkové hřídele
- Zdvihátka ventilů
- Díly ventilů
- Protlačovací trny
- Razicí nástroje
- Vstřikovače a nástroje pro formování plastů
- Formy a nástroje pro tlakové lití

6 Závěr z teoretické části – shrnutí důležitých informací

- Nitridace v plynu je nejrozšířenější metoda nitridace, využívá jako nosič dusíku plynný nerozložený čpavek, který se za zvýšené teploty rozkládá v blízkosti povrchu na aktivní dusík a vodík. Aktivita dusíku je hnací silou přestupu hmoty a může být vyjádřena podle rovnice

$$a_n = K_n \frac{p_{NH_3}}{p_H^{3/2}}$$

- Vznik nitridační vrstvy probíhá jako nukleací růst v jednotlivých oblastech na povrchu oceli (aktivních místech). Jako první se začíná formovat fáze γ' nebo ε na rozhraní mezi povrchem oceli a nitridační atmosférou. Tento nukleační proces může pokračovat až do fáze ε . Zda se zformuje fáze ε , γ' nebo nebude vznikat žádná bílá vrstva je možno ovlivnit nitridačním potenciálem a dalšími parametry. Větší obsah uhlíku v oceli způsobuje větší obsah fáze ε ve sloučeninové vrstvě. Fáze γ' a ε tvoří sloučeninovou vrstvu, někdy nazývanou též bílou vrstvou. Pro jednotlivé oceli lze podle diagramu zvolit takové parametry nitridačního procesu, abychom dosáhly požadovaného složení nitridované vrstvy.
- Nitridování v solné lázni. Je to velice rychlý způsob vytvoření vrstvy, ovšem nedosahuje se touto metodou velké tloušťky nitridované vrstvy.
- Iontová nitridace, též známá pod názvy „Plazmová nitridace, Nitridace v doutnavém výboji, Plazmová iontová nitridace“, využívá pro nitridaci částečně ionizovaného plasmatu. Na rozdíl od nitridace v plynu používáme při iontové nitridaci samostatné plyny (vodík a dusík).
- Tloušťka bílé vrstvy se dá ovlivnit několika postupy: Floe postup (dvoufázový), rozředění, pomocí iontové nitridace.
- Ocel, která má být nitridována musí mít povrch očištěný od všech nečistot. Pro čištění povrchu používáme parní čištění, tryskání povrchu. Nečistoty na povrchu vytvářejí

bariéru, která brání dusíku v difúzi do povrchu, což způsobuje nejednotnost povrchu. Nejčastější nečistoty jsou - řezné kapaliny, oleje, otisky prstů, zbytky barev.

- Na vlastnosti nitridované vrstvy mají vliv legující prvky. Nejdůležitější je obsah nitridotvorných prvků v oceli, jako jsou hliník, molybden, chrom, vanad, wolfram, křemík. Hliník formuje velmi tvrdé nitridy. Chrom vytváří také stabilní nitridy ale oceli s velkým obsahem chromu (např. nerezové oceli) se obtížně nitridují, protože chrom vytváří oxidickou bariéru na povrchu oceli.
- Prášková nitridace je zvláštním způsobem nitridace v plynu. Nitridační plyn se vytváří uvnitř žáruvzdorné krabice při teplotě cca 560°C. Aktivita procesu se řídí poměrem nitridačního prášku : aktivátor. Poměr se volí na základě obsahu nitridotvorných prvků v oceli. Metoda je technologicky nenáročná a neklade vysoké nároky na obsluhu.

7 Experimentální část

Cílem experimentu je vytvořit nitridační vrstvy, při různých teplotách, časech nitridace, a porovnat jejich vlastnosti. Případně stanovit technologický postup, který bude možné nadále využívat ve výuce chemicko - tepelného zpracování.

7.1 Popis experimentu

Metodou nitridace v prášku byly vytvořeny vrstvy na čtyřech ocelích. (viz. Tabulka č. 2). Zvolené časy a teploty jsou přehledně uvedeny v Tabulce č. 3. Dále budou standardní nitridační oceli porovnány s nitridací v plynu, při podobných teplotách a bude provedeno podobné vyhodnocení nitridované vrstvy.

Tab. č. 2: Oceli použité v experimentu a jejich ČSN ekvivalent

Značení dle normy EN	Ekvivalentní materiál dle normy ČSN
C35	12 040
31CrMoV9	15 330
34CrAlNi7	16 347
Obchodní značení: Sverker 3	19 437

Tab. č. 3: Plán experimentu nitridace v prášku

Teplota	Čas nitridace	
520°C	8 hodin	24 hodin
560°C	8 hodin	24 hodin
620°C	8 hodin	24 hodin

K časům nitridace byly připočítávány tři hodiny na prohřátí vsázky na nitridační teplotu (včetně krabice a nitridačního prášku).

7.1.1 Vyhodnocení experimentu

- Bylo provedeno zhodnocení dodaného materiálu. Zda odpovídá chemické složení, a jaká byla mikrostruktura dodaného materiálu. Analýza chemického složení byla provedena metodou GD-OES.

Metoda GD-OES je modifikací optické emisní spektrometrie. Používá jako b udící zdroj tzv. Grimmovu lampu, která pracuje v režimu abnormálního doutnavého výboje. Prostor uvnitř lampy je kontinuálně odčerpáván a napouštěn pracovním plynem (Argonem). Pro vodivé materiály používáme stejnosměrný proud a pro nevodivé materiály používáme vysokofrekvenční výboj. Napětí na elektrodách způsobí, že se elektrony pohybují vysokou rychlostí od povrchu vzorku k anodě. Excitací atomů se získá vlnové záření o vlnové délce typické pro daný prvek, který je po výstupu z lampy analyzován optickým spektrometrem. Při postupném odprašování atomů vzorku vstupují do výboje atomy z jednotlivých hloubkových vrstev, čímž je možné sledovat závislost koncentrace prvků na analyzované hloubce.[11]

- Byl proveden metalografický výbrus vzorků a pomocí měření mikrotvrdosti sestaveny grafy průběhu mikrotvrdosti a vyhodnocena hloubka nitridované vrstvy dle DIN 50190 – 3.
- Byla vyhodnocena největší dosažená mikrotvrdost.
- Byly pořízeny fotografie mikrostruktury nitridované vrstvy a byly porovnány změny ve struktuře materiálu po provedení nitridace.

7.2 Materiály v experimentu

V této kapitole bude uveden popis jednotlivých použitých ocelí, chemické složení a mikrostruktura ocelí v dodaném stavu.

Pro rozbor chemického složení dodaného materiálu byla provedena GD – OES analýza chemického složení.

7.2.1 Ocel - C 35 (ČSN 12 040)

7.2.1.1 Popis

nelegovaná ocel, vhodná k zušlechťování. Lze použít na méně namáhané strojní díly, které nemusí být prokaleny v celém průřezu. Pro tuto ocel se nitridace používá především pro zlepšení korozivzdornosti, třecích vlastností a odolnosti proti otěru.

Ocel byla dodána v žíhaném stavu, normalizační žíhání na 870°C.

7.2.1.2 Chemické složení oceli

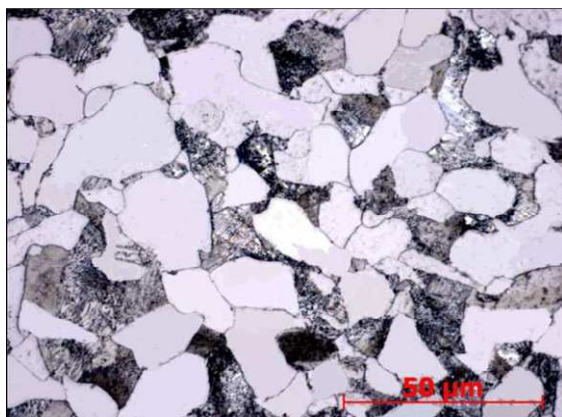
Viz. Tabulka č. 4

Tab. č. 4: Chemické složení oceli C 35

Chemické složení dle normy pro ocel C 35 [v hmotnostních %]								
C	Si max	Mn	P max	S max	Cr	Mo	Ni	Cu+Mo+Ni
0,32 - 0,39	0,4	0,50-0,80	0,035	0,035	max. 0,40	max 0,10	max 0,40	0,63
Chemické složení dle Ates tu dodavatele [v hmotnostních %]								
C	Si max	Mn	P max	S max	Cr	Mo	Ni	Cu+Mo+Ni
0,38	0,24	0,65	0,009	0,021	0,2	0,04	0,09	0,29
Chemické složení dle analýzy GD-OES – měřeno na ZČU – Ing. Vnouček, Ph.D na Spektrometru LECO [v hmotnostních %]								
C	Si max	Mn	P max	S max	Cr	Mo	Ni	Cu+Mo+Ni
0,32	0,24	0,72	0	0,009	0,14	0,029	0,13	0,369

7.2.1.3 Mikrostruktura oceli

Pro porovnání změn struktury v povrchové vrstvě vlivem nitridace, byl proveden rozbor mikrostruktury základního materiálu v dodaném stavu.



Obr. č. 12 ocel C35 – podélný řez – zvětšeno 500x

- Struktura oceli je feriticko - perlitická
- Stav struktury odpovídá základnímu žhání
- Perlit ve struktuře je lamelární, místy se vyskytují globule cementitu
- Perlitické vyřádkování není v podélném směru nijak výrazné

7.2.2 Ocel - 31CrMoV9 (ČSN 15 330)

7.2.2.1 Popis oceli

Ocel pro strojní díly určené k nitridaci. Vyznačuje se vyšší pevností při dostatečné houževnatosti. Ocel lze použít i jako ocel k zušlechťování bez následné nitridace. Tato ocel neobsahuje hliník, což je jeden z důležitých nitridotvorných prvků.

Ocel byla dodána v zušlechťeném stavu. Kalící teplota 880°C a popouštěcí teplota 650°C. Tvrdost oceli Hv 583.

7.2.2.2 Chemické složení oceli

Viz. tabulka č. 5

Tab. č. 5: Chemické složení oceli 31CrMoV9

Chemické složení dle normy pro ocel 31CrMoV9 [v hmotnostních %]								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Al
0,25- 0,36	max. 0,43	0,36 - 0,74	max. 0,030	max. 0,040	2,20 - 2,80	0,12- 0,28	0,08 - 0,22	
Chemické složení dle Atestu dodavatele [v hmotnostních %]								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Al
0,32	0,23	0,61	0,016	0,023	2,62	0,219	0,127	
Chemické složení dle analýzy GD-OES – měřeno na ZČU – Ing. Vnouček, Ph.D na Spektrometru LECO [v hmotnostních %]								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Al
0,27	0,2	0,65	0,001	0,011	2,41	0,22	0,11	

7.2.2.3 Mikrostruktura oceli

Pro porovnání změn struktury v povrchové vrstvě vlivem nitridace, byl proveden rozbor mikrostruktury základního materiálu v dodaném stavu.



Obr. č. 13 - ocel 31CrMoV9 – podélný řez, zvětšeno 500x

- Jemná sorbitická struktura, kdy karbidy nejsou příliš zhrublé
- V podélném řezu jsou patné vměstky o střední velikosti 35 μm
- Tvar vměstků je ovlivněn předchozím tvářením

7.2.3 Ocel - 34CrAlNi7 (ČSN 16 347)

7.2.3.1 Popis oceli

Pro strojní díly určené k nitridaci. Vyznačuje se vyšší pevností a houževnatostí ve stavu po zušlechtění. Ocel je též vhodná k výrobě forem s nitridovaným povrchem pro lisování plastických hmot.

Ocel byla dodána v zušlechtěném stavu. Tvrdost oceli 448 Hv.

7.2.3.2 Chemické složení oceli

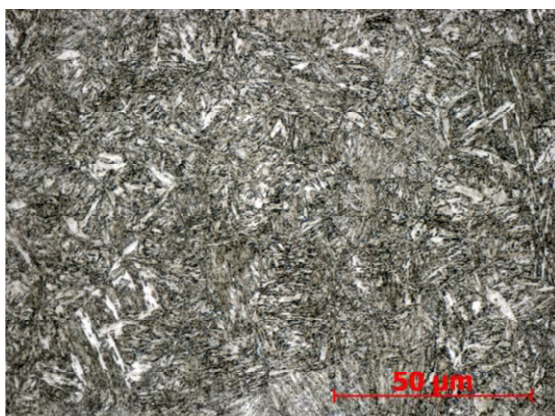
Viz Tabulka č. 6

Tab. č. 6: Chemické složení oceli 34CrAlNi7

Chemické složení dle normy pro ocel 34CrAlNi7 [v hmotnostních %]								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
0,28 - 0,39	max. 0,43	0,36 - 0,74	max. 0,030	max. 0,040	1,45 - 1,85	0,12 - 0,28	0,8 - 1,2	0,70 - 1,30
Chemické složení dle Atestu dodavatele [v hmotnostních %]								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
0,348	0,23	0,6	0,01	0,002	1,52	0,21	0,91	0,985
Chemické složení dle analýzy GD-OES – měřeno na ZČU – Ing. Vnouček, Ph.D na Spektrometru LECO [v hmotnostních %]								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
0,37	0,2	0,65	0	0	1,41	0,19	1,06	1,31

7.2.3.3 Mikrostruktura oceli

Pro porovnání změn struktury v povrchové vrstvě vlivem nitridace, byl proveden rozbor mikrostruktury základního materiálu v dodaném stavu.



Obr. č. 14 – ocel 34CrAlNi7- podélný řez – zvětšeno 500x

- Hrubší struktura v porovnání s předchozí nitridační ocelí, jsou patrné feritické útvary. Toto může svědčit o vyšších teplotách předchozího popuštění.

7.2.4 Ocel - Sverker 3 (ČSN 19 437)

7.2.4.1 Popis oceli

Chrom – uhlíková nástrojová ocel legovaná wolframem. Vyznačuje se vysokou odolností proti opotřebení, dobrou stabilitou po kalení a tvrdostí povrchu po kalení. Tato ocel má vysoký obsah chromu, ten vytváří tvrdé nitridy, ale brání dusíku v difuzi do povrchu.

Ocel byla dodána ve stavu žíhaném na měkko.

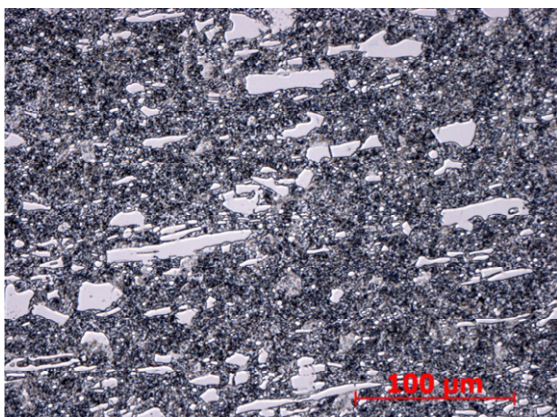
Chemické složení oceli – viz. Tabulka č. 7

Tab. č. 7: Chemické složení oceli Sverker 3

Chemické složení dle normy pro ocel Sverker 3 [v hmotnostních %]						
C	Si	Mn	P	S	Cr	W
2,05	0,3	0,8			12,7	1,1
Chemické složení dle Atestu dodavatele [v hmotnostních %]						
C	Si	Mn	P	S	Cr	W
2,02	0,35	0,65	0,022	0,0007	12,1	1,02
Chemické složení dle analýzy GD-OES – měřeno na ZČU – Ing. Vnouček, Ph.D na Spektrometru LECO [v hmotnostních %]						
C	Si	Mn	P	S	Cr	W
1,87	0,4	0,64	0,013	0	12	0,6

7.2.4.2 Mikrostruktura oceli

Pro porovnání změn struktury v povrchové vrstvě vlivem nitridace, byl proveden rozbor mikrostruktury základního materiálu v dodaném stavu.



Obr. č. 15 – ocel Sverker3 – podélný řez – zvětšeno 200x

- V podélném směru jsou dobře patrné shluky primárních karbidů chromu.
- Velikost primárních karbidů chromu je až 100μm,

7.3 Diskuse výsledků – dodaný materiál

Chemické složení dodaného materiálu je v dovozených mezích pro jednotlivé oceli. Toto vyplývá z atestu od dodavatele, tak i pomocí analýzy GD-OES provedené Ing. Vnoučkem Ph.D. v laboratořích ZČU. Mikrostruktura obsahuje množství vměstků (viz. obr MZ 2, v obrazové příloze). U nitridačních ocelí (31CrMoV9, 34CrAlNi7) je velký obsah rozválcovaných vměstků, které jsou vidět především v podélném řezu. Ocel C35 odpovídá dodávanému stavu (normalizační žíhání). U oceli Sverker 3 jsou vidět poměrně velké primární karbidy chromu. Z uskutečněné analýzy dodaného stavu jednoznačně vyplývá nezbytnost kontroly dodaného materiálu v podélném řezu. Při tváření se vměstky i karbidy prodlužují ve směru tváření a v podélném směru je vidět přibližná velikost těchto částic.

8 Příprava vzorků pro nitridaci

Oceli byly po přijetí od dodavatele rozřezány na metrové tyče a byla z nich soustružením odstraněna vrstva okují a oduhličení.

8.1 Dělení

Pro experiment byly z opracovaných tyčí nařezány na metalografické pile vzorky o tloušťce 15 mm.

8.2 Čištění

Jak již bylo rozebráno v teoretické části, je důležité pro správný průběh nitridace zajistit perfektně čistý povrch. Důležité je odstranit hrubé nečistoty jako je rez, zbytky olejů, ale také jemné nečistoty jako jsou otisky prstů, apod. Z tohoto důvodu je nezbytné v rámci experimentu manipulovat se vzorky pouze v bavlněných rukavicích. Před vložením do nitridačního prášku bylo rozhodnuto o dvojitém čištění vzorků. Nejprve čištění ultrazvukem (Obr. č. S1 a č. S3) při teplotě 50°C po dobu 15 minut v 2% - ním roztoku přípravku SYNTASOL 310. Přípravek Syntasol je kapalný, nízkopěňivý, vysoce účinný tenzidový alkalický odmašťovací přípravek s vysokou pasivační schopností, vhodný pro čištění oceli, litiny, skla a keramiky. Přípravek Syntasol je určen především pro mezioperační odmašťování a čištění povrchu oceli. Odstraňuje oleje, vazelíny, mastnoty a nečistoty z povrchů silně znečištěných předmětů. Po vyčištění vzorků v ultrazvukové čističce byly vzorky ještě očištěny acetonem

9 Nitridace v prášku

Dodavatel nitridačního prášku a aktivátoru neuvádí podrobné složení, proto přibližné složení je možné zjistit pouze z bezpečnostních listů výrobků [13],[14] a z části patentu [14]- Pack nitriding process for low alloy steel.

9.1 Popis metody

Metoda nitridace v prášku je technologicky nenáročná. Očištěné vzorky se umístí do krabice viz obrázky č. N1 až č. N5 (umístěny v obrazové příloze). U této metody je důležité vhodně zvolit poměr nitridačního prášek: aktivátor. Tento poměr se volí podle obsahu nitridotvorných prvků v oceli. Výrobce udává tři varianty poměrů nitridačního prášku

s aktivátorem viz Tabulka č. 8. Poměr nitridačního prášku a aktivátoru použitý v experimentu je uveden v tabulce č. 9.

Tab. č. 8: Poměr nitridačního prášku a aktivátoru

	Váhový poměr aktivátor : nitridační prášek
Oceli s obsahem nitridotvorných prvků do 2%	1 : (0,15 - 0,10)
Oceli s obsahem nitridotvorných prvků od 2% do 5%	1 : (0,10 - 0,05)
Oceli s obsahem nitridotvorných prvků do 5% od 12%	1 : (0,05 - 0,00)

Tab. č. 9: Poměr nitridačního prášku aktivátoru použitý v experimentu

	Váhový poměr aktivátor : nitridační prášek
Ocel C 35	1:10
Ocel 31CrMoV9	1:10
Ocel 34CrAlNi7	1:10
Ocel Sverker3	0:10

10 Příprava vzorků pro metalografii a měření mikrotvrlosti

Vzorky byly připravovány standardním postupem:

- Rozřezání vzorků na metalografické pile od firmy Struers
- Zalévání vzorků za horka na lisu pro zalévání za tepla CitoPress-1 od firmy Struers (Obr..č. S2)
- Broušení vzorků až na drsnost papíru 1200
- Leštění brusnou pastou 3 μ m a 1 μ m.
- Leptání

Pro zobrazení mikrostruktury byly vzorky leptány leptadlem Nital 3%. Toto leptadlo je pro ocel obecně nejpoužívanější. Je jednoduché na přípravu, skládá se z 4 - 6 ml HNO₃ (kyselina dusičná) a 94 - 96 ml etyl alkoholu nebo denaturovaného alkoholu.

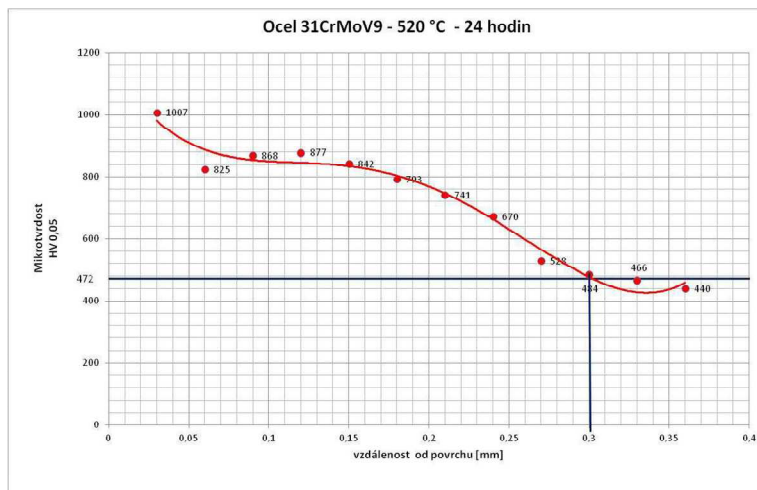
11 Měření hloubky nitridované vrstvy

Vyhodnocení hloubky nitridované vrstvy bylo provedeno dle normy DIN 50190 – 3. Dle této normy se nejprve změní mikrotvrdot základního materiálu a k této hodnotě je připočítáno 50 HV_{0,05}. V místě kde nám tato hodnota protne křivku průběhu mikrotvrdoti, se spustí kolmice a odečte se hloubka nitridované vrstvy z grafu. Norma uvádí pro měření použít metodu Hv₁, ale na základě doporučení Ing. Vnoučka Ph.D byla zvolena metoda Hv_{0,05}. Toto doporučení bylo vydáno na základě očekávané minimální hloubky nitridované vrstvy.

11.1 Měření mikrotvrdomosti v experimentu

Měření mikrotvrdomosti bylo provedeno na stroji VMHT od firmy UHL (Obr. č. S4), kde vtisky byly prováděny s odstupem 30 μm mezi vtisky. A v ose Y v opakující se vzdálenosti 0 – 30 μm – 60 μm . Mikrotvrdomost byla měřena metodou HV. Tato metoda používá zatěžující sílu 0,5 N. Tato metoda měření mikrotvrdomosti se také označuje $Hv_{0,05}$.

Z naměřených hodnot mikrotvrdomosti byly sestaveny grafy průběhu mikrotvrdomosti a proveden odečet hloubky nitridované vrstvy. Jako příklad uveden Graf č. 4.



Graf č. 4 – Ocel 31CrMoV9 – 24 hodin

Tab. č. 10: Hloubka nitridované vrstvy I

Čas nitridace: 8 hodin			
34CrAlNi7 (ČSN 16 347)	520°C	560°C	620°C
Hloubka vrstvy [mm]	0,14	0,17	0,11

Tab. č. 13: Hloubka nitridované vrstvy IV

Čas nitridace: 8 hodin			
31CrMoV9 (ČSN 15 330)	520°C	560°C	620°C
Hloubka vrstvy [mm]	0,11	0,18	0,26

Tab. č. 11: Hloubka nitridované vrstvy II

Čas nitridace: 24 hodin			
34CrAlNi7 (ČSN 16 347)	520°C	560°C	620°C
Hloubka vrstvy [mm]	0,4	0,15	0,13

Tab. č. 14: Hloubka nitridované vrstvy V

Čas nitridace: 8 hodin			
31CrMoV9 (ČSN 15 330)	520°C	560°C	620°C
Hloubka vrstvy [mm]	0,11	0,18	0,26

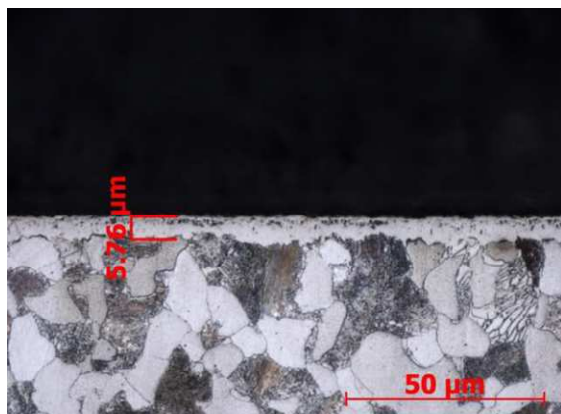
Tab. č. 12: Hloubka nitridované vrstvy III

Čas nitridace: 8 hodin			
Sverker 3 (ČSN 19 437)	520°C	560°C	620°C
Hloubka vrstvy [mm]	x	0,045	0,13

Tab. č. 15: Hloubka nitridované vrstvy VI

Čas nitridace: 24 hodin			
Sverker 3 (ČSN 19 437)	520°C	560°C	620°C
Hloubka vrstvy [mm]	x	0,07	0,105

11.2 Hloubka bílé vrstvy (pouze ocel C35)



Pro ocel C35 bylo rozhodnuto vyhodnotit pouze tloušťku sloučeninové vrstvy. Tato tloušťka byla měřena na fotkách mikrostruktury. Příklad měření viz Obr. č. 16. Přehled hloubek bílé vrstvy je uveden v tabulce č. 16

Obr. č. 16 - Ocel C35 – 520°C – 24 hodin, zvětšeno 500x

Tab. č.16: Hloubka bílé vrstvy u oceli C35

C35 (ČSN 12 040)	520°C		560°C		620°C	
	8 hodin	24 hodin	8 hodin	24 hodin	8 hodin	24 hodin
hloubka sloučeninové vrstvy [μm]	1,42	10,84	3,93	2,91	4,68	5,76

11.3 Diskuse výsledků – hloubka nitridované vrstvy

Pro hodnocení hloubky nitridované vrstvy dle normy DIN byly vypracovány grafy průběhu mikrotvrdomosti, jako bodové grafy a následně proloženy polynomickou křivkou.

U oceli C 35 nedochází k výraznému zvýšení tvrdosti, ani to není při nitridaci této oceli požadováno. Tato ocel se nitriduje pro zlepšení třecích vlastností a zvýšení korozní odolnosti. Proto způsob vyhodnocení hloubky nitridované vrstvy dle normy DIN je zkrácený. Bylo rozhodnuto, že pro tuto ocel bude objektivnější hodnocení hloubky vrstvy podle tloušťky sloučeninové vrstvy, kterou jsme odměřili ze snímků mikrostruktury. Při vyhodnocení hloubky sloučeninové vrstvy je při 520°C a 24 hodinách přibližně 2x - 5x větší hloubka sloučeninové vrstvy než na ostatních vzorcích této oceli.

Ocel Sverker 3 obsahuje velké množství primárních karbidů chromu, které se vyznačují vysokou tvrdostí. Při umístění vtisku poblíž karbidu dochází k rapidnímu nárůstu mikrotvrdomosti. Proto křivky v grafech č. 15 a č. 23, nemají klesající charakter jako u nitridačních ocelí, ale nahodile se mění. V grafech průběhu mikrotvrdomosti č. 7 a č. 8 je dle normy DIN nulová hloubka nitridační vrstvy. Může to být způsobeno vysokým obsahem chromu v oceli. Chrom při nitridaci vytváří na povrchu oceli chrom – oxidickou bariéru, která brání difúzi dusíku. Dalším z důvodů, proč může být nulová nitridovaná vrstva je nepřesné naměření mikrotvrdomosti základního materiálu. Vyhodnocení dle normy DIN je pro ocel Sverker 3 vlivem nahodilého průběhu mikrotvrdomosti, pouze informativního charakteru.

U ocelí 31CrMoV9 a 34CrAlNi7 je největší hloubka nitridované vrstvy při teplotě 520°C a při času 24 hodin. U těchto ocelí měl průběh mikrotvrdomosti klesající tendenci a

nevyskytovaly se žádné extrémy, viz grafy č. 6 a č. 4. Pro tuto ocel lze dobře vyhodnotit hloubku nitrídané vrstvy dle normy DIN. Grafy průběhů mikrotvrdomosti jsou přiloženy v příloze č. 2 této bakalářské práce.

12 Mikrotvrdomost nitrídané vrstvy

Zvýšení tvrdosti povrchové vrstvy je důležitý požadavek, který máme na nitrídanou vrstvu. Proto jsme provedli vyhodnocení maximální dosažené mikrotvrdomosti a výsledky jsme zpracovali do tabulek č. 17 – č.24

Tab. č. 17: Tvrdost nitrídané vrstvy I

8 hodin			
C 35 (ČSN 12 040)	520°C	560°C	620°C
Největší mikrotvrdomost [Hv 0,05]	246	430	281

Tab. č. 21: Tvrdost nitrídané vrstvy V

24 hodin			
C 35 (ČSN 12 040)	520°C	560°C	620°C
Největší mikrotvrdomost [Hv 0,05]	427	294	303

Tab. č. 18: Tvrdost nitrídané vrstvy II

8 hodin			
31CrMoV9 (ČSN 15 330)	520°C	560°C	620°C
Největší mikrotvrdomost [Hv 0,05]	599	598	492

Tab. č. 22: Tvrdost nitrídané vrstvy VI

24 hodin			
31CrMoV9 (ČSN 15 330)	520°C	560°C	620°C
Největší mikrotvrdomost [Hv 0,05]	1007	624	475

Tab. č. 19: Tvrdost nitrídané vrstvy III

8 hodin			
34CrAlNi7 (ČSN 16 347)	520°C	560°C	620°C
Největší mikrotvrdomost [Hv 0,05]	676	676	460

Tab. č. 23: Tvrdost nitrídané vrstvy VII

24 hodin			
34CrAlNi7 (ČSN 16 347)	520°C	560°C	620°C
Největší mikrotvrdomost [Hv 0,05]	1090	658	670

Tab. č. 20: Tvrdost nitrídané vrstvy IV

8 hodin			
Sverker 3 (ČSN 19 437)	520°C	560°C	620°C
Největší mikrotvrdomost [Hv 0,05]	381	564	665

Tab. č. 24: Tvrdost nitrídané vrstvy VIII

24 hodin			
Sverker 3 (ČSN 19 437)	520°C	560°C	620°C
Největší mikrotvrdomost [Hv 0,05]	352	457	461

12.1 Diskuse výsledků – mikrotvrdot nitridované vrstvy

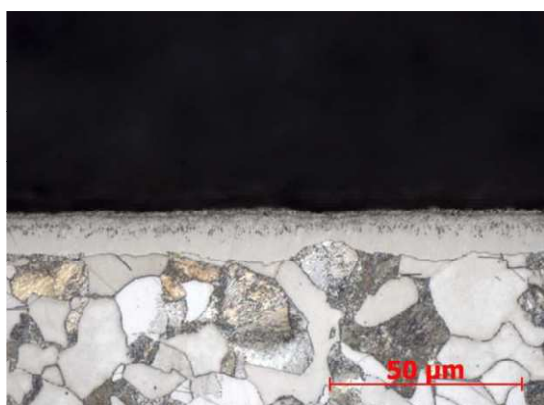
U oceli C 35 nedochází k výraznému nárůstu mikrotvrdoti. Důvodem je nízký obsah nitridotvorných prvků. U běžných nitridačních ocelí dosahujeme relativně vysoké mikrotvrdoti okolo 1000 $Hv_{0,05}$. Největší mikrotvrdot 1090 $Hv_{0,05}$ byla naměřena v případě nitridace oceli 34CrAlNi7 při teplotě 520°C a při času nitridace 24 hodin. Tato nitridační ocel obsahuje 1,31% hliníku, což je významný nitridotvorný prvek, který pomáhá utvářet pevné a stabilní nitridy. Ocel 31CrMoV9 neobsahuje hliník, ale obsahuje dostatek nitridotvorných prvků, pro vytváření nitridů. V našem případě byla u této oceli naměřena největší tvrdost 1007 $Hv_{0,05}$.

U oceli Sverker 3 může složení této oceli být důsledkem nesrovnalostí při měření mikrotvrdoti. Ocel obsahuje velké množství primárních karbidů chromu, které jsou velmi tvrdé, a při umístění vtisku blízko karbidu může docházet ke zkreslení našich výsledků.

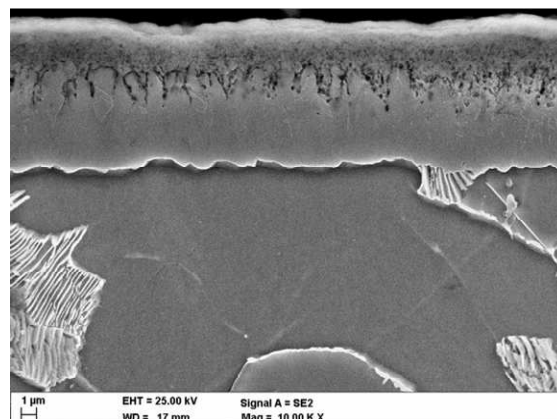
U nitridačních ocelí byla v námi naměřeném případě nejvyšší mikrotvrdot dosažena při 520°C.

13 Mikrostruktura nitridované vrstvy

Pro vyhodnocení mikrostruktury nitridovaných ocelí budeme používat pouze vzorky s opakovaně dosaženými výsledky, v hodnocení hloubky vrstvy a v hodnocení mikrotvrdoti.



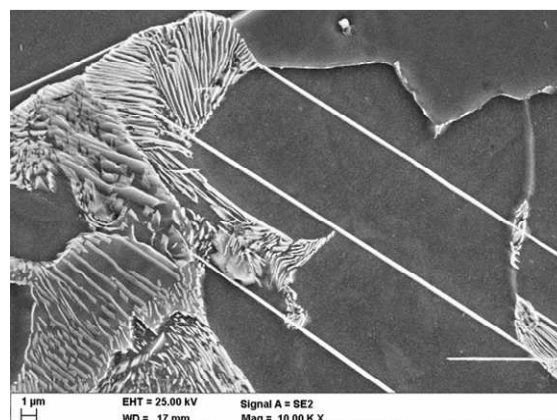
Obr. č.17 - ocel C35 -520°C – 24 hodin – zvětšeno 500x



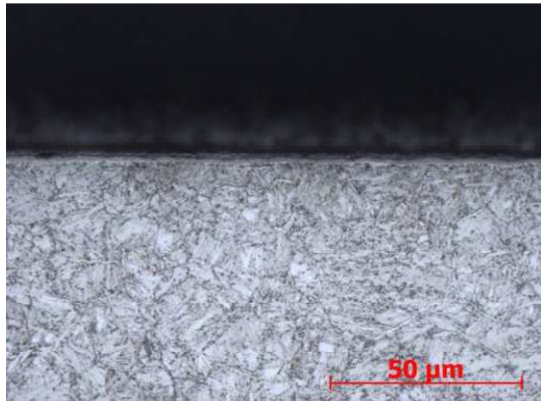
Obr. č. 18 – ocel C 35 – 24 hodin

Ocel C 35 (obrázky č.17,18,19)

Na Obr. č. 17 je zřetelná sloučeninová vrstva o tloušťce cca 10 μm . Sloučeninová vrstva je nejspíše složená z fází ϵ a γ . Na povrchu oceli se vyskytuje oxidická vrstva, která je dobře viditelná na Obr.č. 18 . Objevují se nitridy železa ve formě jehlicovitých útvarů umístěné ve feritických zrnech.viz Obr. č. 19.



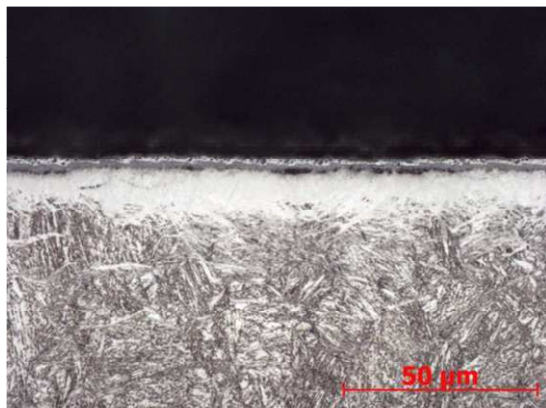
Obr. č. 19 ocel C 35 – 520°C, 24 hodin



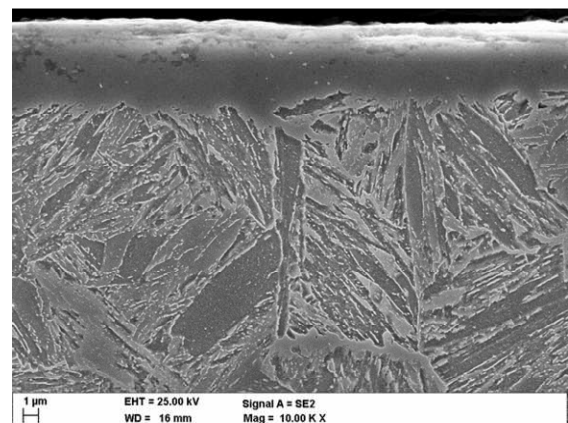
Obr. č. 20 – 520°C – 24 hodin – zvětšeno 500x

Ocel 31CrMoV9 (obrázek č.20)

Na povrchu oceli se zformovala tenká sloučeninová vrstva a poměrně malá oxidická vrstva (tloušťka pod 1μm).



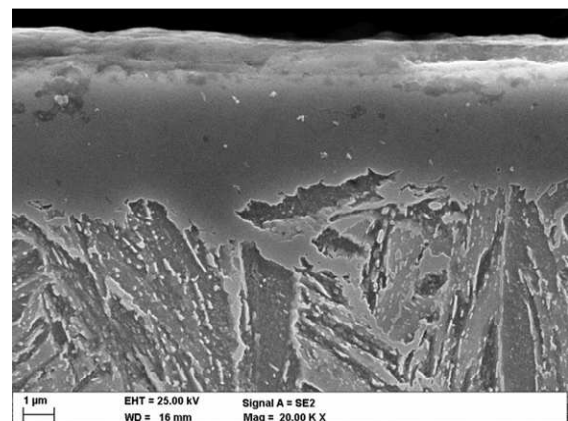
Obr. č. 21 - 520°C 24 hodin, zvětšeno 500x



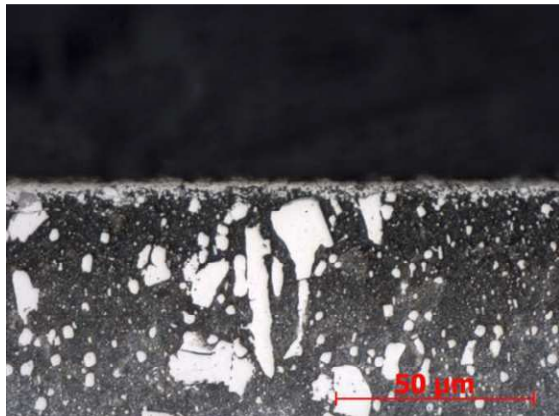
Obr. č.22- 560°C – 24 hodin, zvětšeno:

Ocel 34CrAlNi7 (obrázky č. 21,22,23)

Vznikající nitridy legujících prvků zasahují do hloubky cca 80μm. Vyskytují se jak na hranici původních austenitických zrn tak i podél původních martenzitických jehlic. Na povrchu oceli je výrazná oxidická vrstva o tloušťce cca 1μm. viz Obr.č.22



Obr. č. 23 – 560°C – 24 hodin, zvětšeno:



Ocel Sverker 3 (obrázek č. 24)

Vrstva utvořená na povrchu oceli je s největší pravděpodobností oxidická vrstva, a nejedná se o bílou vrstvu. (na základě fotografie mikrostruktury nelze přesně určit) Na obrázku jsou rovněž patrné velké primární karbidy chromu.

Obr. č. 24 – 560°C – 24 hodin – zvětšeno 500x

13.1 Diskuse výsledků – mikrostruktura nitridované vrstvy

U oceli C 35 se výrazně neměnila mikrostruktura. Teploty a časy nitridace měly pouze vliv na hloubku sloučeninové vrstvy. Na fotografiích mikrostruktury z řádkovacího elektronového mikroskopu jsou vidět nitridy železa ve feritu a je dobře vidět struktura povrchové vrstvy.

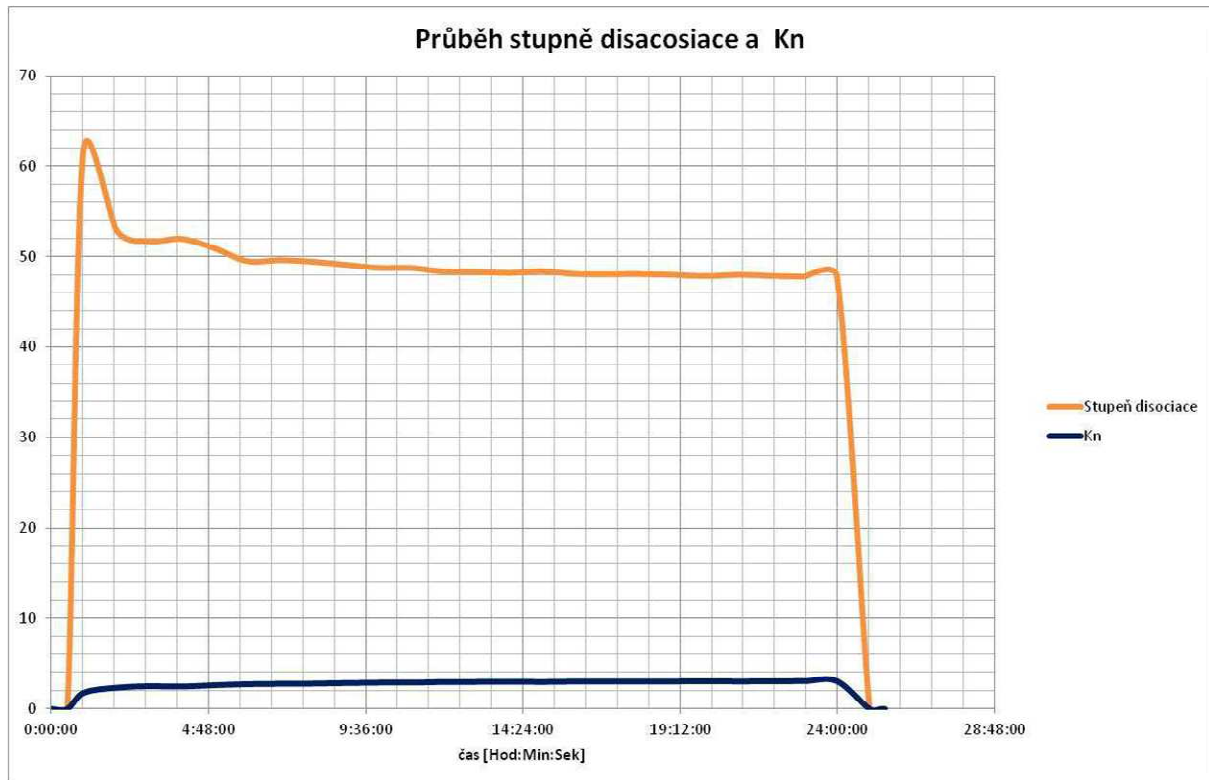
U oceli 31CrMoV9 se v mikrostrukturu objevují nitridy legujících prvků a na povrchu je sloučeninová vrstva. Při teplotách 520°C a 560°C není v mikrostrukturu oceli viditelný rozdíl. Při teplotě 620°C je na povrchu oceli větší hloubka sloučeninové vrstvy a oxidická vrstva zasahuje do poloviny sloučeninové vrstvy.

U oceli 34CrAlNi7 se tvoří nitridy legujících prvků do velké hloubky. Největší výskyt nitridů je při teplotě 520°C a čase nitridace 24 hodin.

Na fotografiích mikrostruktury oceli Sverker 3 je vidět na povrchu výskyt oxidické vrstvy. Zda je na povrchu také součeninová vrstva nelze z pořízených fotografií mikrostruktury přesně určit.

14 Nitridace v plynu

Nitridace v plynu byla provedena pro porovnání výsledků, kterých bylo dosaženo při nitridaci v prášku. Vybrány byly pouze běžné nitridační oceli a to ocel 31CrMoV9 a 34CrAlNi7, které dosáhly při nitridaci v prášku nejlepších výsledků. Nitridace byla provedena při konstantním K_n . Průběh nitridace je nejpráhledněji uveden v grafu Np č. 1 (umístěn níže), který je ze záznamového zařízení pece.



Graf Np č.1

Nitridace byla provedena při teplotě 520°C, stupni disociace čpavku 50% a K_n 3.

Pec vyhodnocuje a řídí svůj průběh dle K_n , (respektive podle stupně disociace). Stupeň disociace čpavku, respektive K_n tu je schopen stanovit na základě údajů z vodíkové sondy.

14.1 Hloubka nitridované vrstvy

Měření mikrotvrdoti potřebné pro vyhodnocení hloubky nitridované vrstvy bylo provedeno také na stroji VMHT od firmy UHL. Vzdálenosti mezi vtisky byla v ose X a Y přibližně stejná a to 140 μm . Vyhodnocení hloubky bylo také provedeno dle normy DIN 50190-3. Grafy průběhu mikrotvrdoti jsou přiloženy v obrazové příloze. Jedná se o grafy č. 25 a č. 26

14.2 Zhodnocení mikrotvrdoti a hloubky vrstvy

U oceli 31CrMoV9 byla naměřena maximální mikrotvrdot 912 $Hv_{0,05}$, u oceli 34CrAlNi7 byla naměřena mikrotvrdot 1002 $Hv_{0,05}$. Tyto hodnoty jsou srovnatelné s výsledky, které byly dosaženy u nitridace v prášku, při teplotě 520°C a času nitridace 24 hodin. Oceli dosahovaly hloubku nitridované vrstvy přibližně 0,45 mm. To je o 0,1 mm více než při nitridaci v prášku.

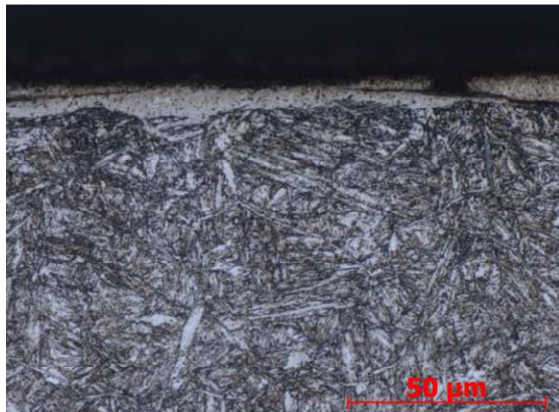
14.3 Mikrostruktura nitridované vrstvy



Obr. č. 25 – ocel 31CrMoV9 – zvětšeno 500x

Ocel 31CrMoV9

Dochází ke vzniku bílé vrstvy, která je popraskaná nejspíše vlivem manipulace se vzorkem na metalografické pile. Je zde výrazný výskyt nitridů legujících prvků a to jak po hranicích původních austenitických zrn, tak i podél původních martenzitických jehlic.



Obr. č. 26 – ocel 34CrAlNi7 – zvětšeno 500x

Ocel 34CrAlNi7

Na povrchu vzorku se vytvořila sloučeninová vrstva, která je ale mírně popraskaná. Je patrný výskyt nitridů legujících prvků podél hranic původních austenitických zrn.

15 Závěr

V bakalářské práci byla vyzkoušena technologicky nenáročná metoda povrchové úpravy na ocelových vzorcích, metoda nitridace v prášku. Cílem bylo zjistit, zda využití této technologie je vhodné pro aplikace, kde nejsou velké nároky na vzhledovou kvalitu vrstvy a není zde velká sériovost výroby.

Kvantitativní zhodnocení nitridované vrstvy jsme provedli změřením mikrotvrdoti a následným vyhodnocením hloubky nitridované vrstvy. Zjistili jsme, že při metodě nitridace v prášku se vytváří nitridovaná vrstva, která je použitelná v běžných průmyslových aplikacích.

U oceli C 35, kde se nitridace provádí hlavně z důvodu zvýšení kluzných vlastností, a korozní odolnosti jsme zjistili, že metodou nitridace v prášku dosahujeme hloubky vrstvy přibližně 0,2 mm. U oceli C 35 lze říci, že se hodnota mikrotvrdoti povrchové vrstvy po provedení nitridace nezměnila, oproti původní hodnotě.

U vzorků z ocelí 31CrMoV9 a 34CrAlNi7 jsme metodou nitridace v prášku dosáhli hloubky nitridované vrstvy přibližně 0,3 mm. Pro porovnání výsledků jsme provedli na nových vzorcích z ocelí 31CrMoV9 a 34CrAlNi7 ještě nitridaci v plynu. Zde jsme dosáhli hloubky nitridované vrstvy přibližně 0,4 mm. Po srovnání výsledků obou metod nitridace lze říci, že je zde nepatrný rozdíl v naměřených hloubkách nitridované vrstvy. S největší pravděpodobností dochází při metodě nitridace v plynu k rychlejšímu vytvoření nitridační atmosféry, a z tohoto důvodu hloubka nitridované vrstvy dosahuje vyšších hodnot. U ocelí 31CrMoV9 a 34CrAlNi7 dochází k výraznému zvýšení mikrotvrdoti povrchové vrstvy. U oceli 31CrMoV9 bylo dosaženo při nitridaci v prášku mikrotvrdoti 1007 Hv_{0,05} a při nitridaci v plynu 912 Hv_{0,05}. U oceli 34CrAlNi7 bylo dosaženo vyšších hodnot mikrotvrdoti než u oceli 31CrMoV9. Při nitridaci v prášku byla nejvyšší mikrotvrdot této oceli 1090 Hv_{0,05} a při nitridaci v plynu 1002 Hv_{0,05}. Tento rozdíl může být způsoben obsahem hliníku v oceli 34CrAlNi7, který vytváří vysoce tvrdé nitridy.

U oceli Sverker 3, která se vlivem vysokého obsahu legur obtížně nitriduje, byla metodou nitridace v prášku vytvořena nitridovaná vrstva. K jejímu vyhodnocení by ale bylo potřeba k námi použitým metodám přidat ještě další metody vyhodnocení, např. GD-EOS analýzu.

Po provedení jednotlivých experimentů bylo zjištěno, že metodou nitridace v prášku můžeme dosáhnout přibližně stejných parametrů nitridované vrstvy, jako při metodě nitridace v plynu.

16 Použité zdroje:

- [1] Kraus, Václav. *Tepelné zpracování a slinování*. Plzeň : ZČU Plzeň, 2000
- [2] DOSTÁLOVÁ, M. *Vliv chemicko-tepelného zpracování na otěruvzdornost oceli: Bakalářská práce*. ZČU Plzeň, 2011.
- [3] NOVÁK, J a kol. *Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz*. 1st ed. 2008. ISBN 978- 80-7080-675-3
- [4] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5th ed. 2005. ISBN 80-7080-579-X
- [5] VOJTĚCH, D. *Kovové materiály*. 1st ed. 2006. ISBN 80-7080-600-1.
- [6] Pye, D., *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*, ASM International 2003
- [7] J.R.Davis, *Surface Hardening of Steels*
- [8] Nitridační prášek - příručka k použití. AZ Prokal servispro kalírny. <http://www.azprokal.cz/titulni-stranka> (accessed Nov 12, 16.).
- [9] Kříž, A. *Chemicko-tepelné zpracování*, 2006.
ATeam. http://www.ateam.zcu.cz/download_sma.html (accessed Nov 12, 11).
- [10] Převody materiálů. http://www.octopustools.com/normy_materialu.php (accessed Nov 12, 16.).
- [11] Kříž, A., Šmíd, P: Použití metody GD-OES. ATeam. http://www.ateam.zcu.cz/Pouziti_metody_GD-OES.pdf (accessed May 13, 20).
- [12] ČSN EN 10085. *Oceli k nitridování - Technické dodací podmínky*. 2003.
- [13] Bezpečnostní list produktu DURFERRIT PULNIERPULVER, 2013. Azprokal. <http://www.azprokal.cz/get.php?id=246> (accessed May 13, 20).
- [14] Bezpečnostní list produktu DURFERRIT AKTIVATOR, 2013. Azprokal. www.azprokal.cz/get.php?id=247 (accessed May 13, 20).
- [15] CHARLES A. STICKLES, FORD MOTOR COMPANY. *Pack nitriding proces for low alloy steel*. USA 4,119,444. 1978-10-10.

PŘÍLOHA č. 1

Obrazová příloha

Postup při nitridaci v prášku



Obr. č. N1 - Krabice pro nitridaci - navrstven nitridační prášek na dno krabice



Obr. č. N3 - Krabice pro nitridaci – na aktivátor navrstven další nitridační prášek a umístěny vzorky



Obr. č. N2 - Krabice pro nitridaci - umístěn aktivátor růžové barvy a konzistence modelíny, na vrstvu nitridačního prášku



Obr. č. N4 - Krabice pro nitridaci – na vzorky navrstven zbývající nitridační prášek a okraje krabice nemazány těsnícím tmelem



Obr. č. N5 - Krabice pro nitridaci – připravena pro umístění do pece



Obr. č. N7 - Aktivátor – po proběhnutí nitridace a vyjmutý z nitridační krabice



Obr. č. N6 - Krabice pro nitridaci – po vyjmutí z pece a sejmutí víka, po proběhnutí jednoho nitridačního cyklu



Obr. č. N8 - Krabice pro nitridaci – po vyjmutí z pece a sejmutí víka, po proběhnutí 7 nitridačních cyklů

Použité stroje



Obr. č. S 1 - Ultrazvuková čistička – umístění vzorků v roztoku přípravku Syntasol 310



Obr. č. S 3 - Ultrazvuková čistička – obrázek celého stroje



Obr. č. S 2 - Stroj pro zalévání vzorků za horka od firmy Struers



Obr. č. S 4 - Mikrotvrdoměr VMHT od firmy UHL

Vzorky po chemicko - tepelném zpracování

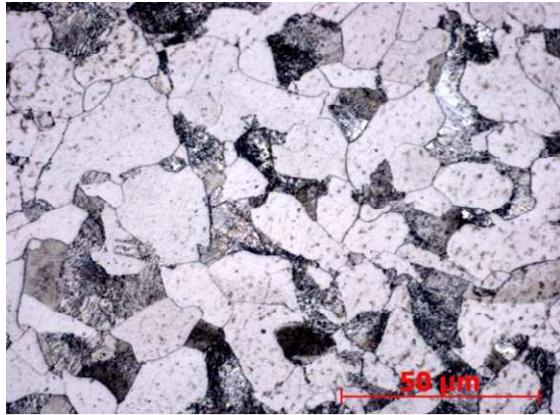


Obr. č. NVZ 1 - Vzorky po nitridaci – čas nitridace 8 hodin + 3 hodiny - ochlazování v peci. Sloupce z leva do prava: 520°C , 560°C, 620°C. Oceli řazené odspodu nahoru: C35, 31CrMoV9, 34CrAlNi7, Sverker 3.

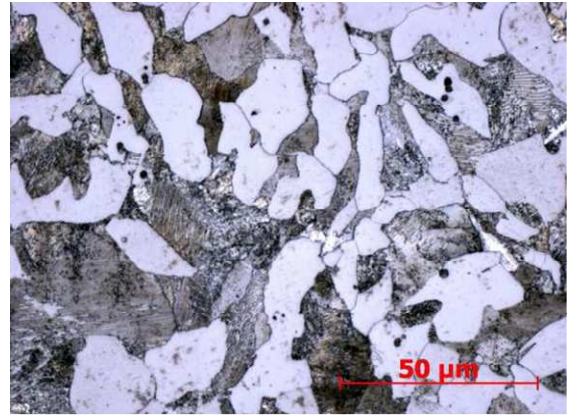


Obr. č. NVZ 2 - Vzorky po nitridaci – čas nitridace 24 hodin + 3 hodiny - ochlazování v peci. Sloupce z leva do prava: 520°C , 560°C, 620°C. Oceli řazené odspodu nahoru: C35, 31CrMoV9, 34CrAlNi7, Sverker 3.

Mikrostruktura základního materiálu



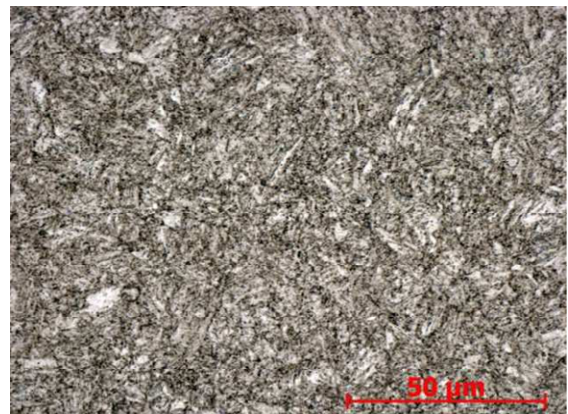
Obr. č. MZ 1 – Ocel C 35 – podélný řez - zvětšeno 500x



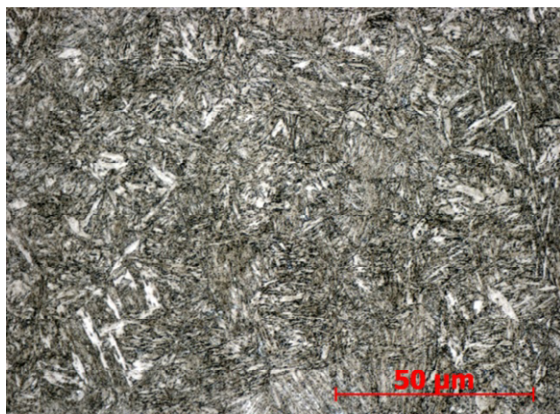
Obr. č. MZ 3 – Ocel C35 – příčný řez - zvětšeno 500x



Obr. č. MZ 2 – ocel 31CrMoV9 – podélný řez - zvětšeno 500x



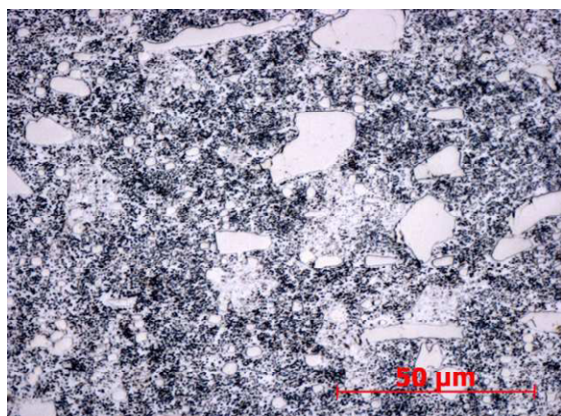
Obr. č. MZ 4 – ocel 31CrMoV9 – příčný řez - zvětšeno 500x



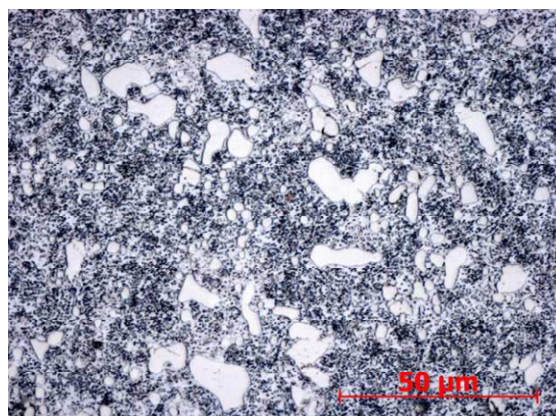
Obr. č. MZ 5 – Ocel 34CrAlNi7 – podélný řez - zvětšeno 500x



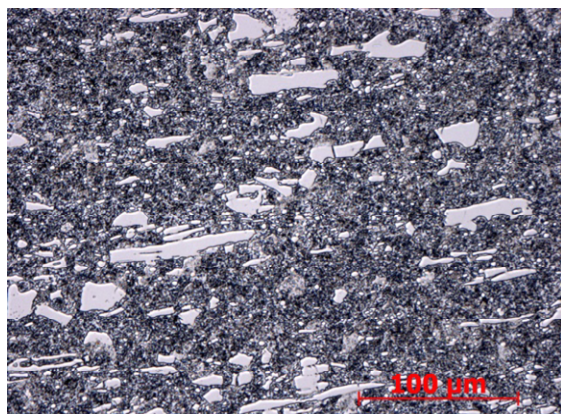
Obr. č. MZ 6 – ocel 34CrAlNi7- příčný řez - zvětšeno 500x



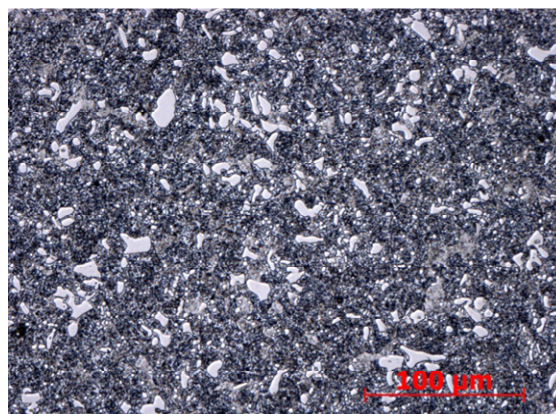
Obr. č. MZ 7 – ocel Sverker3 – podélný řez –
zvětšeno 500x



Obr. č. MZ 9 – ocel Sverker 3 – příčný řez zvětšeno
500x

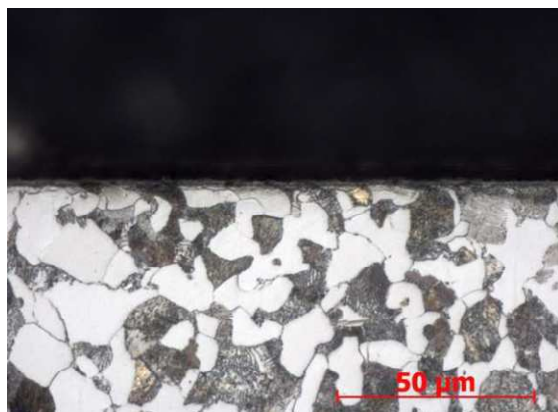


Obr. č. MZ 8 – ocel Sverker 3 – podélný řez –
zvětšeno 200x

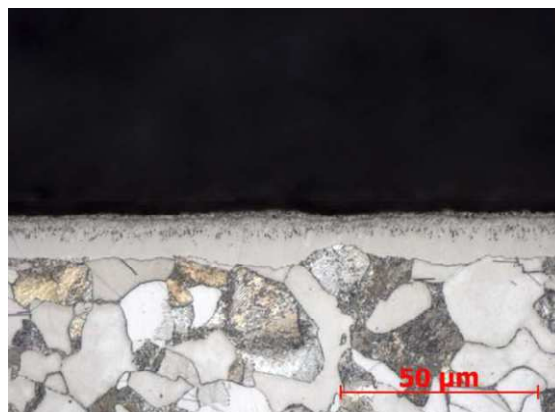


Obr. č. MZ 10 – ocel Sverker 3 – příčný řez –
zvětšeno 200x

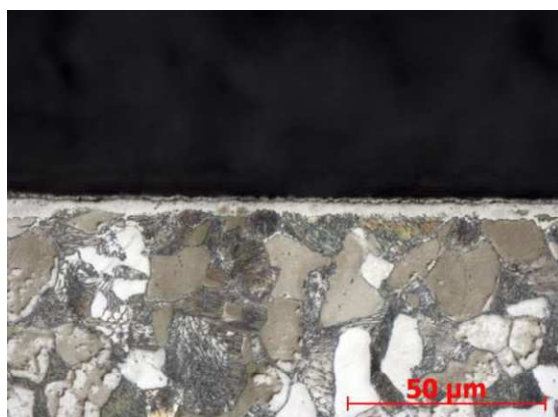
Mikrostruktura nitridovaných vrstev



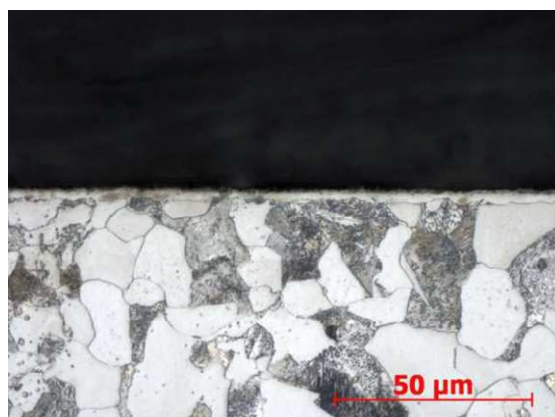
Obr. č. MN6 - Ocel C35- 520 °C – 8 hodin, zvětšeno 500x



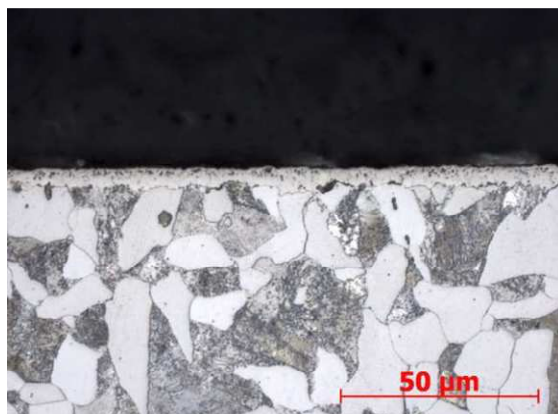
Obr. č. MN910 – Ocel C35 -520°C – 24 hodin, zvětšeno 500x



Obr. č. 9 – Ocel C 35- 560°C – 8 hodin, zvětšeno 500x



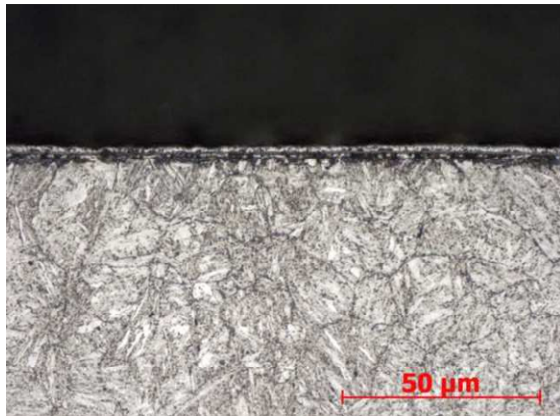
Obr. č. MN10- ocel C35 - 560 °C -24 hodin, zvětšeno 500x



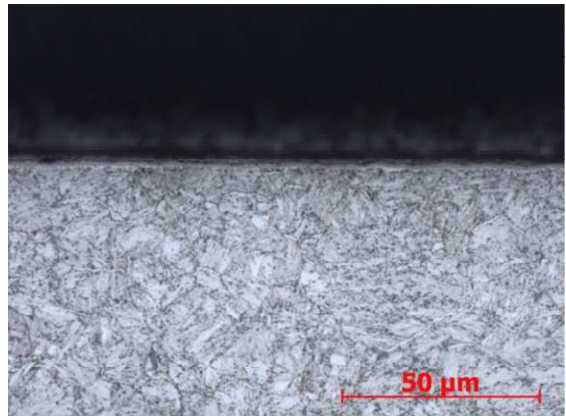
Obr. č. MN8 -Ocel C35 - 620°C – 8 hodin, zvětšeno 500x



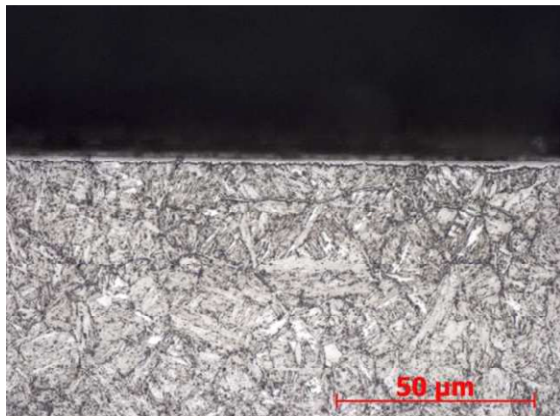
Obr. č. MN11 – ocel C 35 620 °C– 24 hodin, zvětšeno 500x



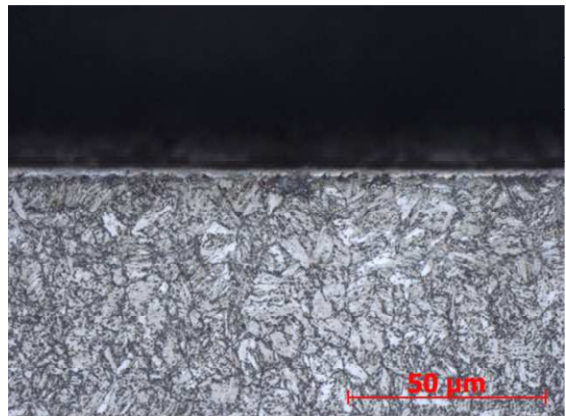
Obr. č. MN32 ocel 31CrMoV9 - 520°C - 8 hodin,
zvětšeno 500x



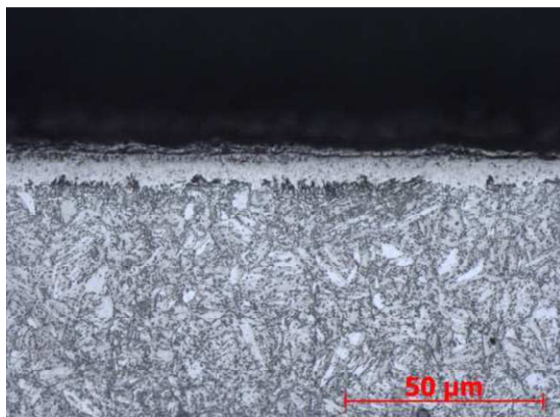
Obr. č. MN35 ocel 31CrMoV9- 520°C - 24 hodin,
zvětšeno 500x



Obr. č. MN33 ocel 31CrMoV9 - 560°C- 8 hodin,
zvětšeno 500x



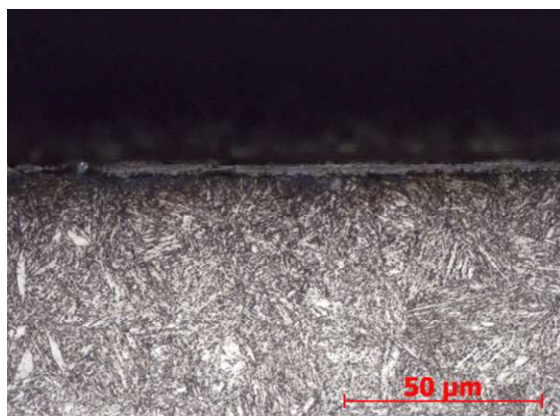
Obr. č. MN36 ocel 31CrMoV9- 560°C - 24 hodin,
zvětšeno 500x



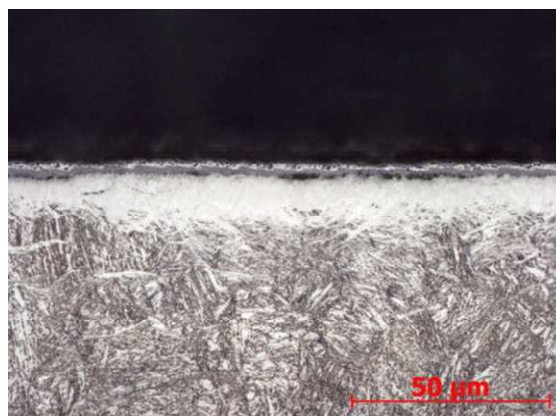
Obr. č. MN34 ocel 31CrMoV9- 620°C- 8 hodin,
zvětšeno 500x



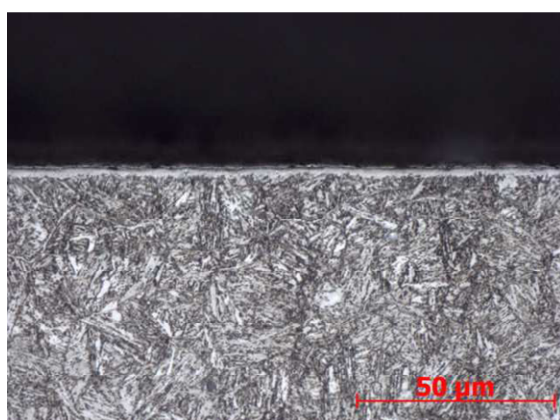
Obr. č. MN3711 ocel 31CrMoV9 - 620°C - 24 hodin,
zvětšeno 500x



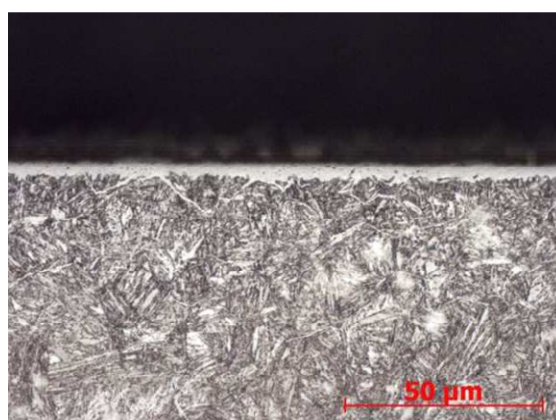
Obr. č. MN44 ocel 34CrAlNi7- 520°C - 8 hodin,
zvětšeno 500x



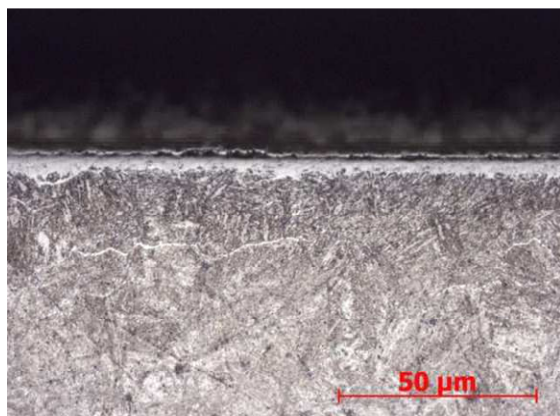
Obr. č. MN4712 ocel 34CrAlNi7 - 520°C - 24 hodin,
zvětšeno 500x



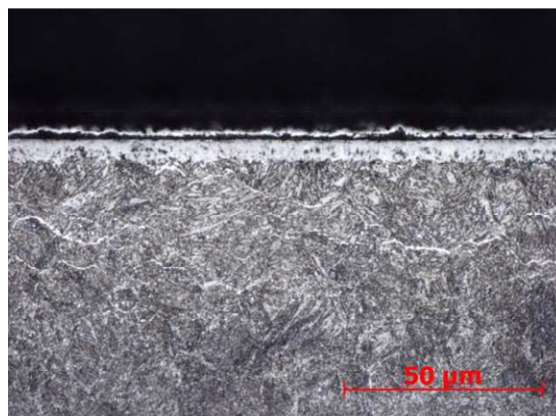
Obr. č. MN45 ocel 34CrAlNi7- 560°C - 8 hodin,
zvětšeno 500x



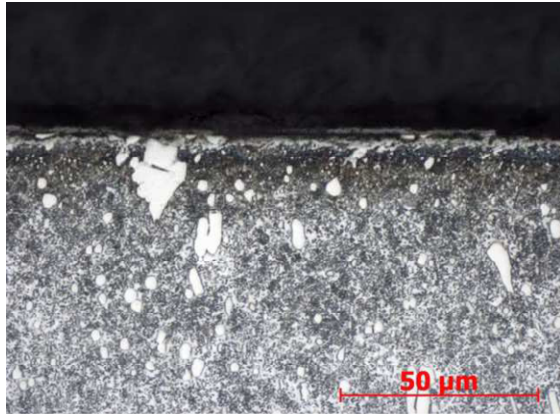
Obr. č. MN48 ocel 34CrAlNi7 - 560°C - 24 hodin,
zvětšeno 500x



Obr. č. MN46 ocel 34CrAlNi7 - 620°C - 8 hodin,
zvětšeno 500x



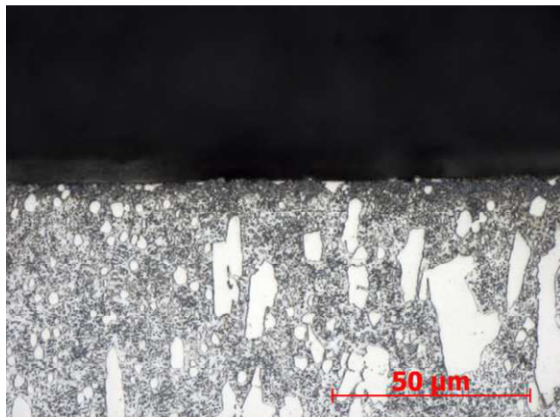
Obr. č. MN 49 ocel 34CrAlNi7 - 620°C - 24 hodin,
zvětšeno 500x



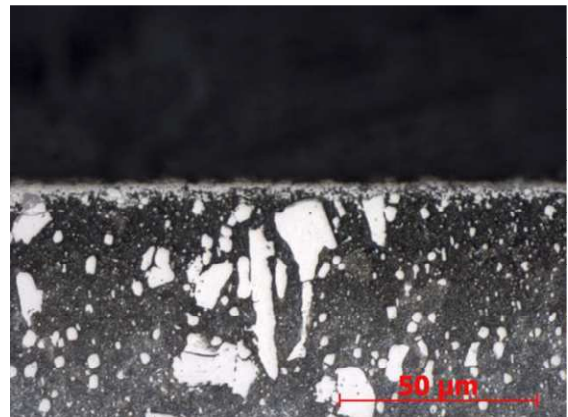
Obr. č. MN56 ocel Sverker 3- 520°C - 8 hodin, zvětšeno 500x



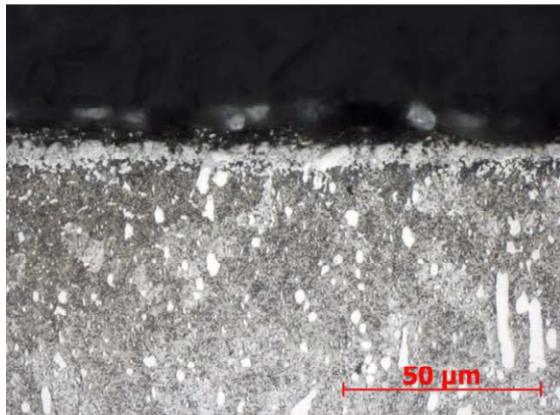
Obr. č. MN59 ocel Sverker 3- 520°C - 24 hodin, zvětšeno 500x



Obr. č. MN5713 ocel Sverker 3 - 560°C- 8 hodin, zvětšeno 500x



Obr. č. MN60 ocel Sverker 3 - 560°C- 24 hodin, zvětšeno 500x



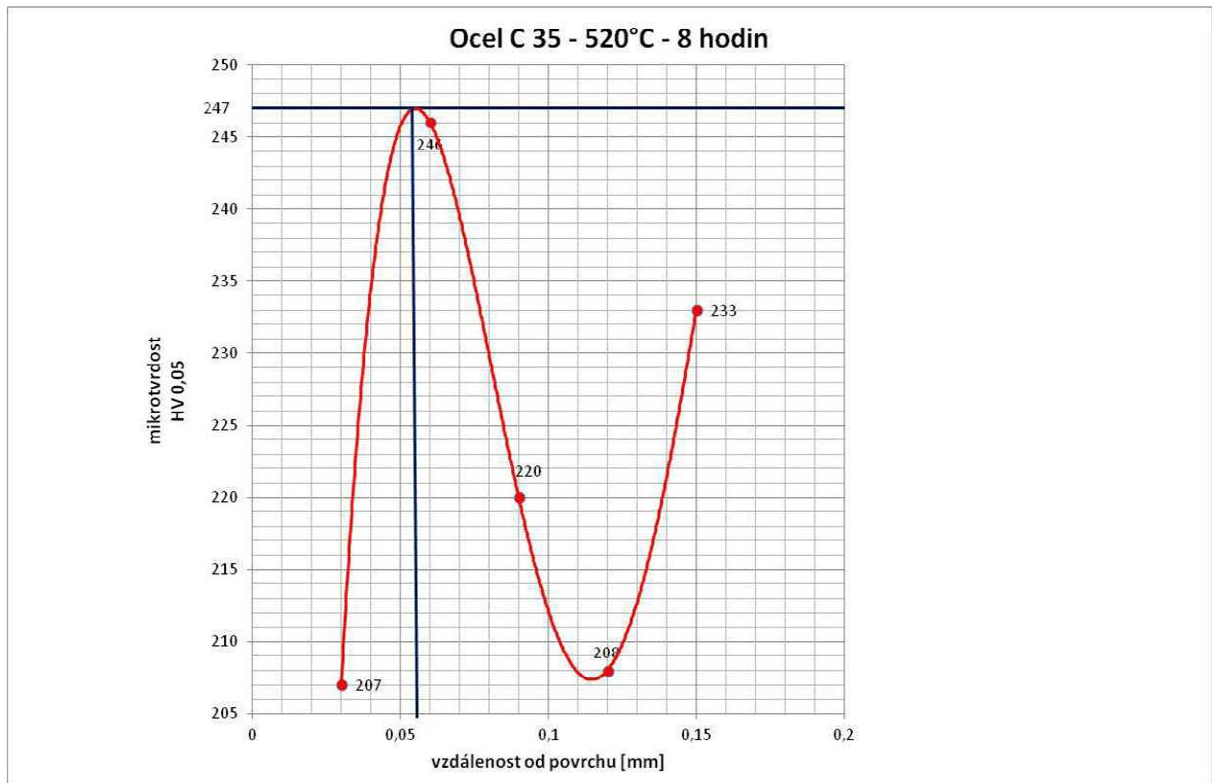
Obr. č. MN58 ocel Sverker 3- 620°C - 8 hodin, zvětšeno 500x



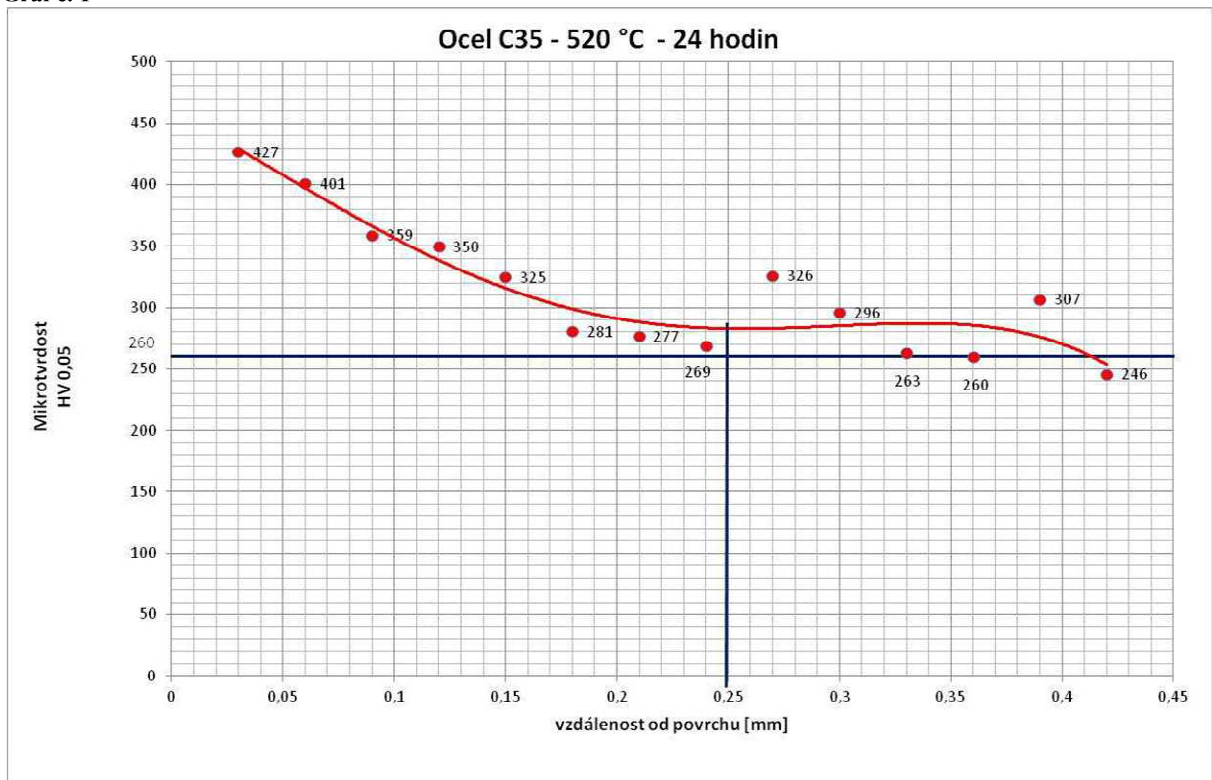
Obr. č. MN61 ocel Sverker 3 – 620°C - 24 hodin, zvětšeno 500x

PŘÍLOHA č. 2

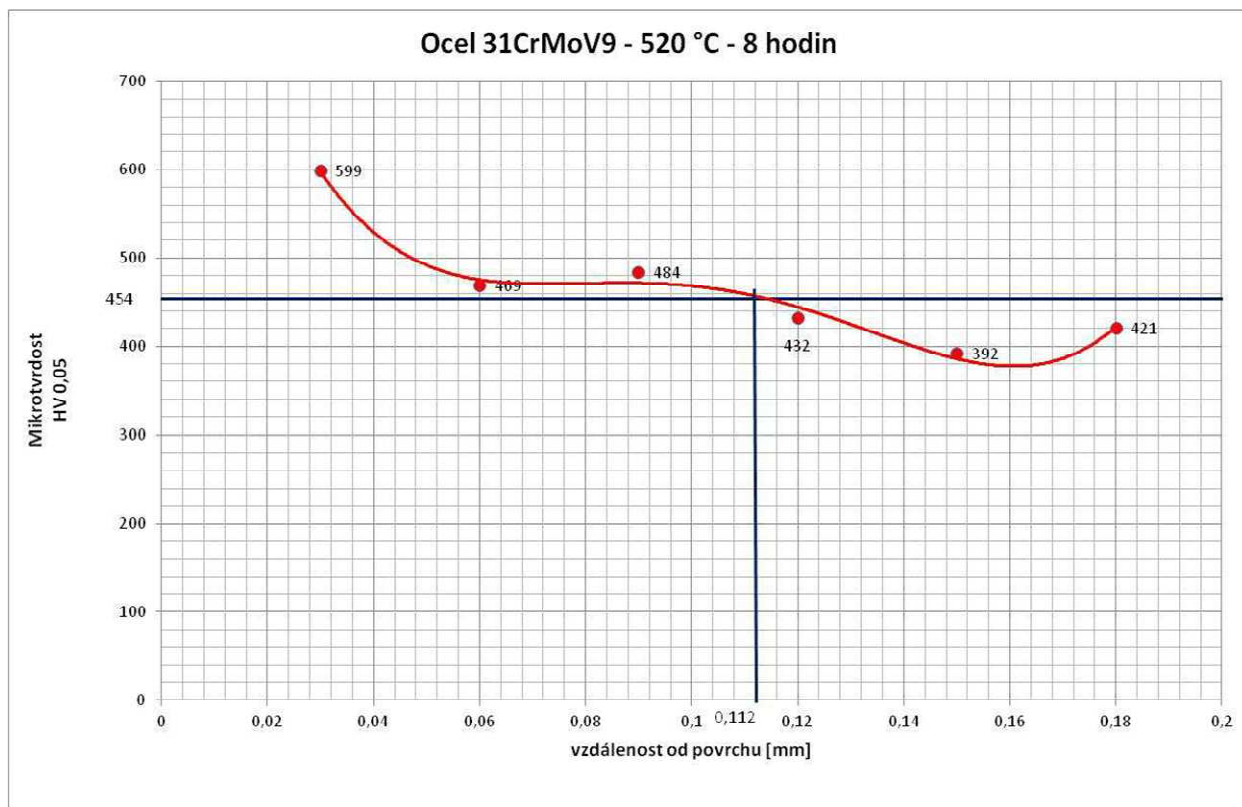
Grafy průběhu mikrotvrdosti



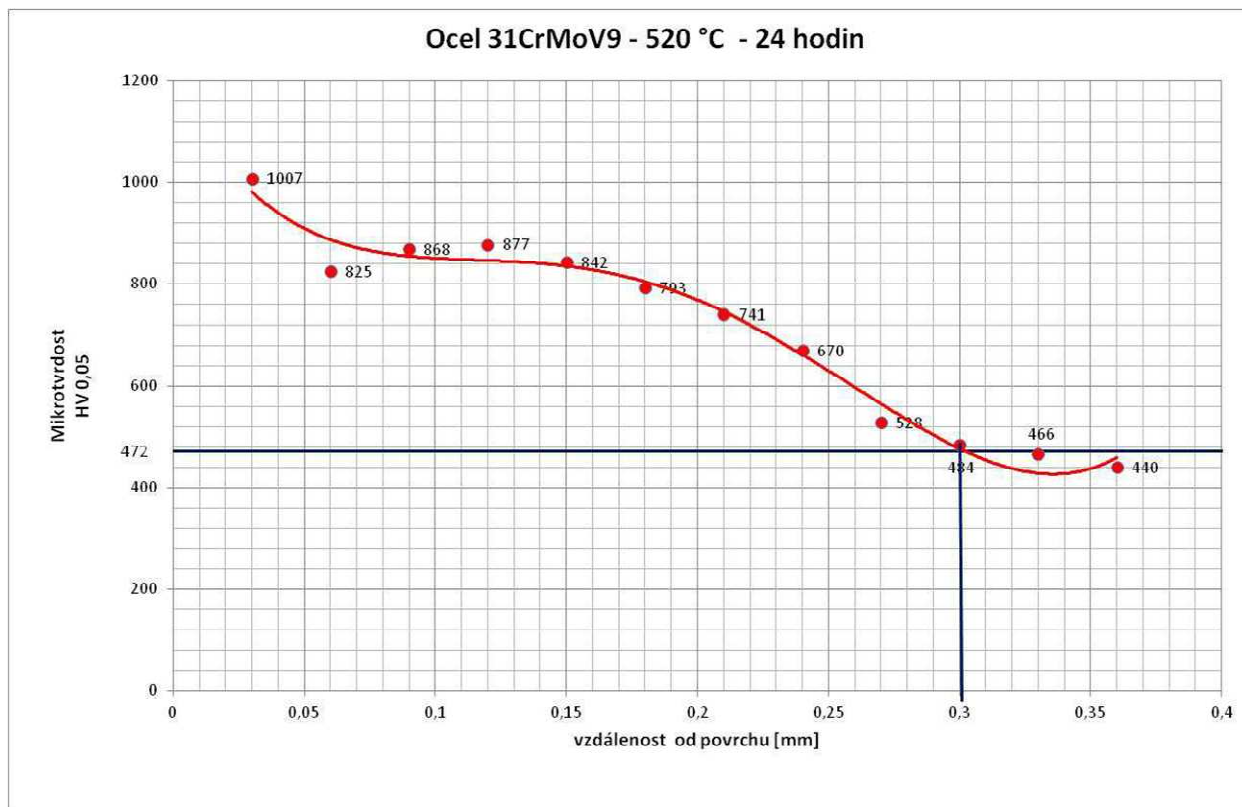
Graf č. 1



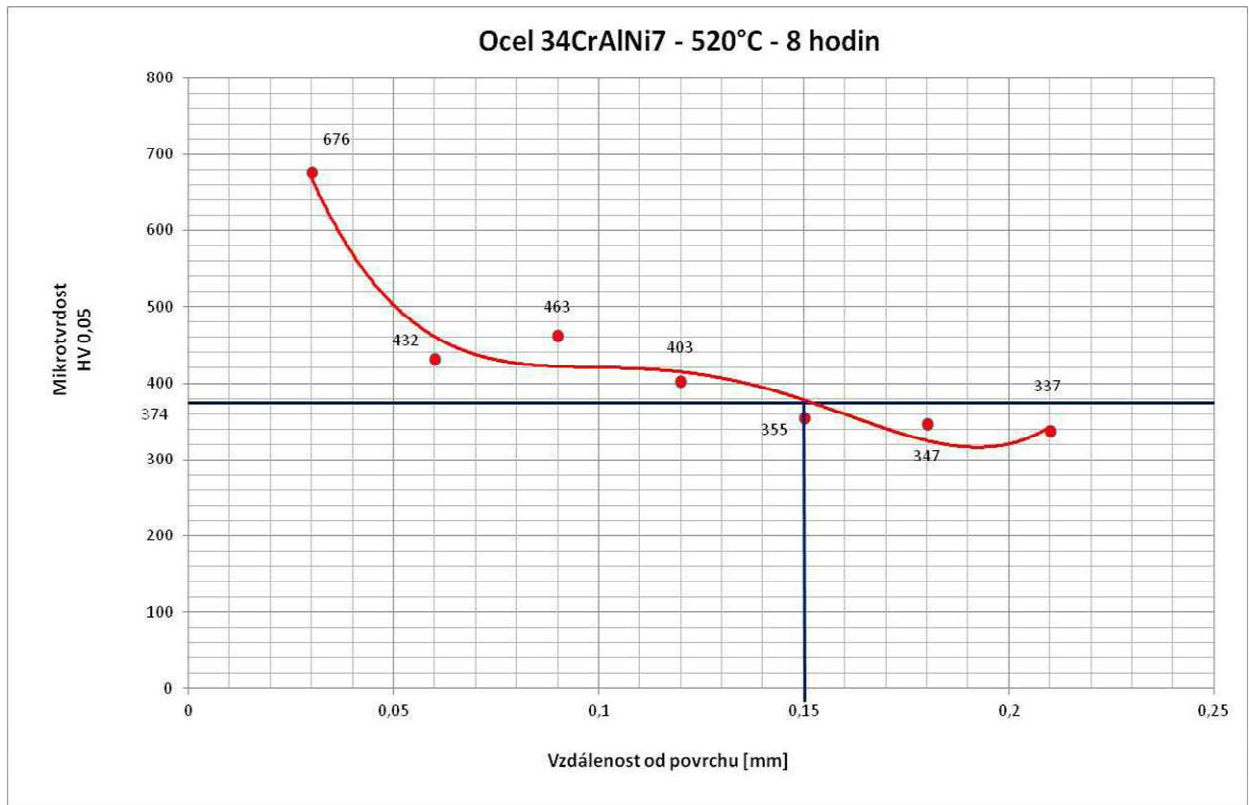
Graf č. 2



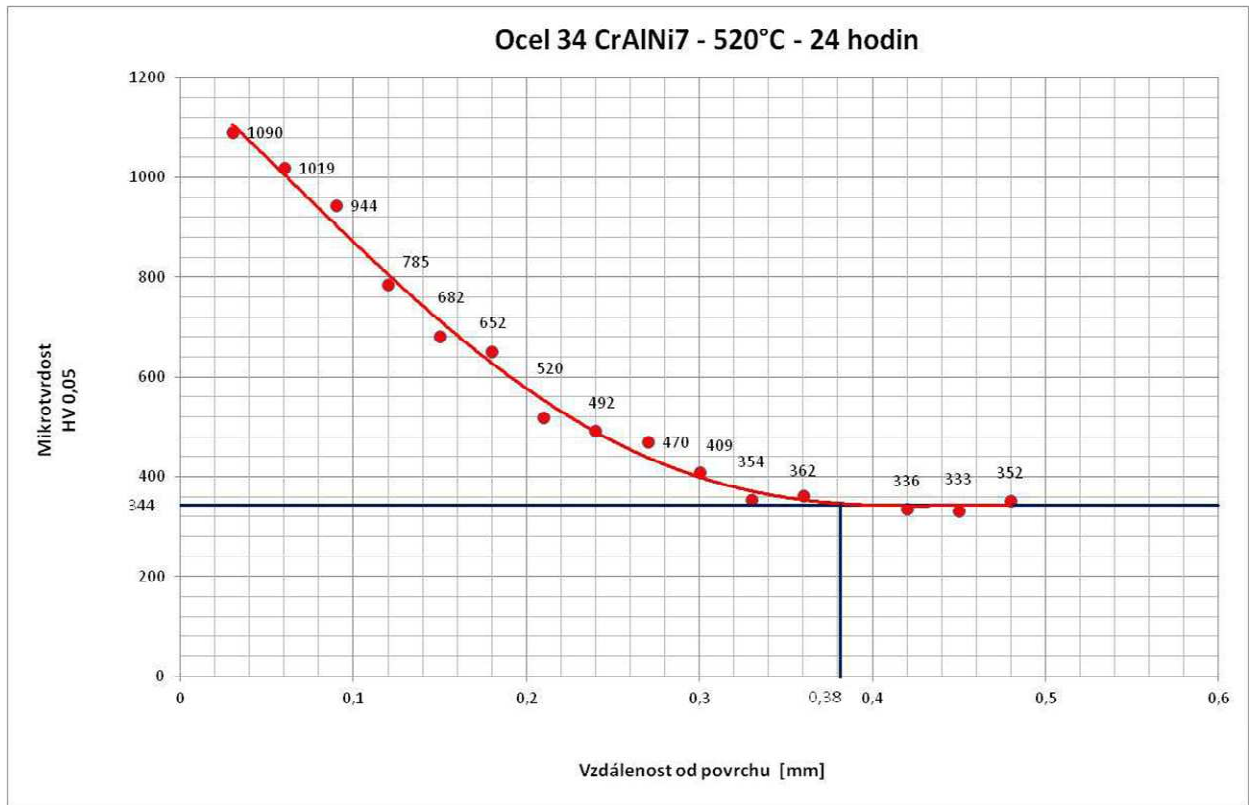
Graf č. 3



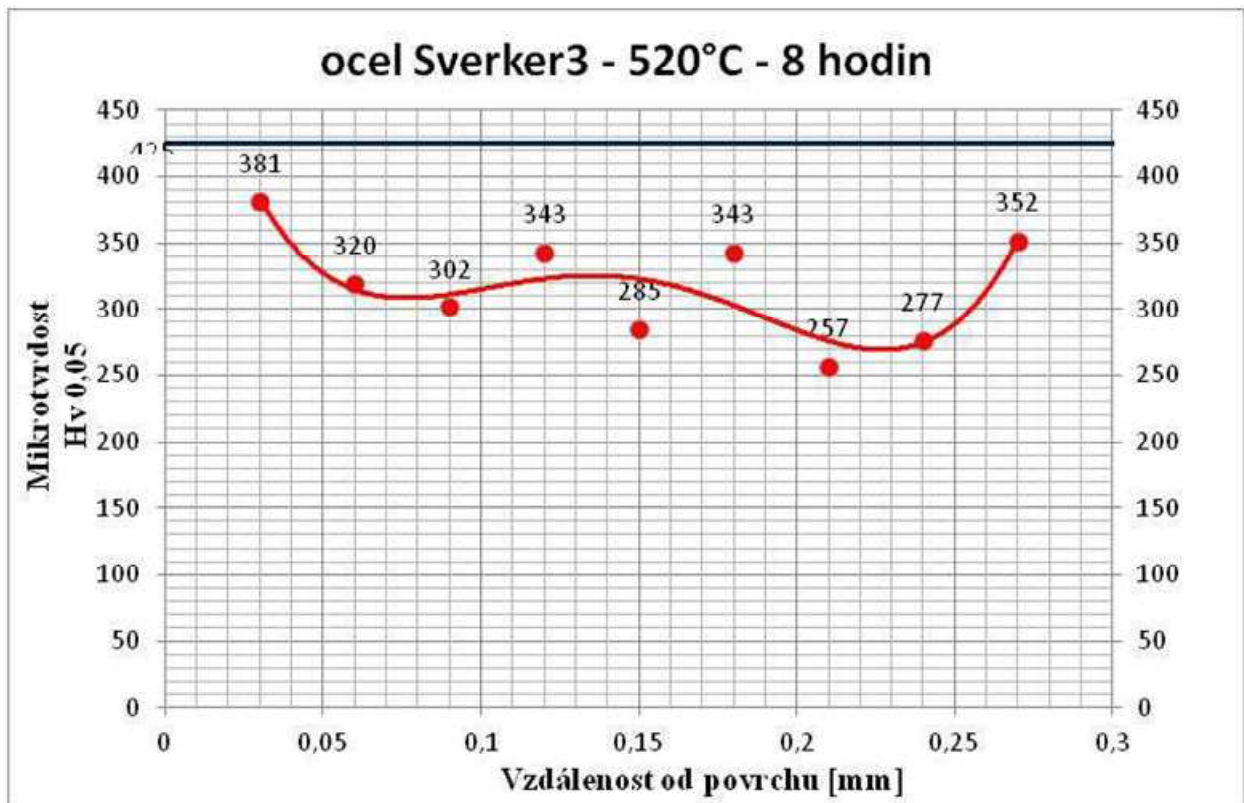
Graf č. 4



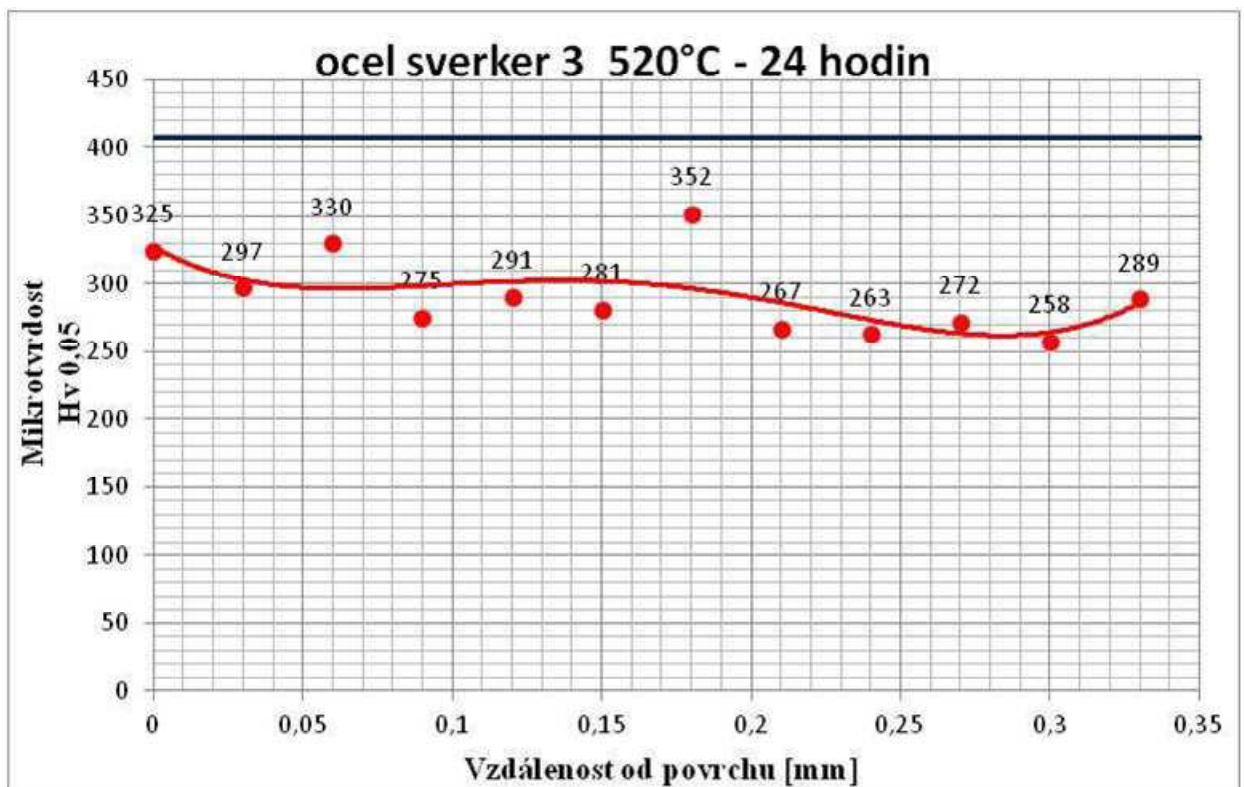
Graf č. 5



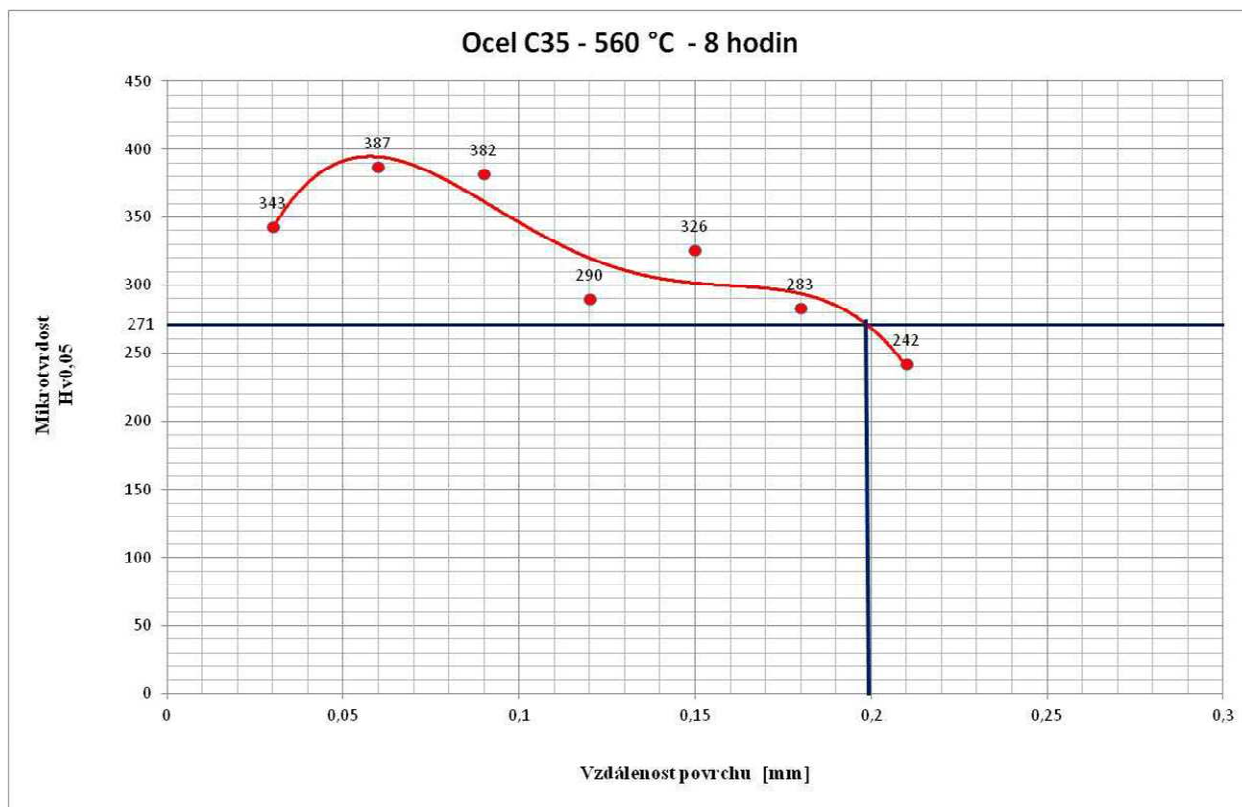
Graf č. 6



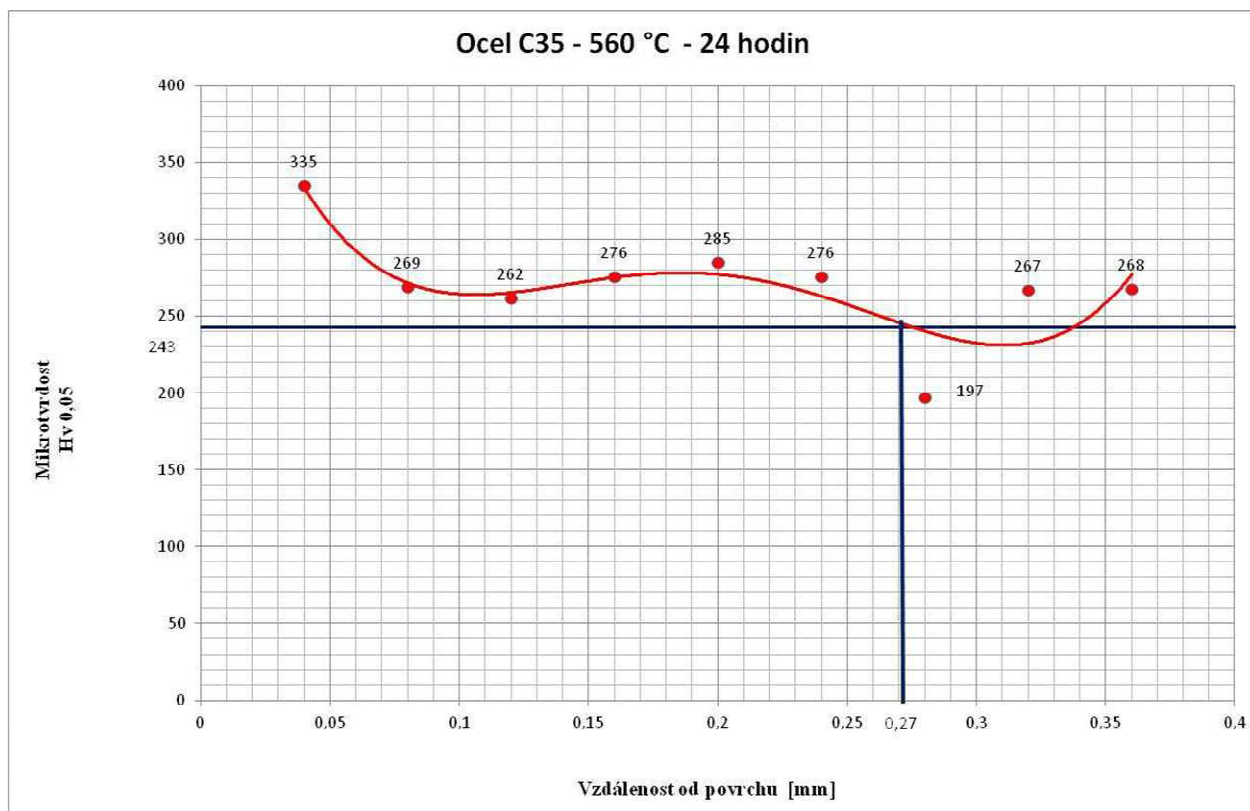
Graf č. 7



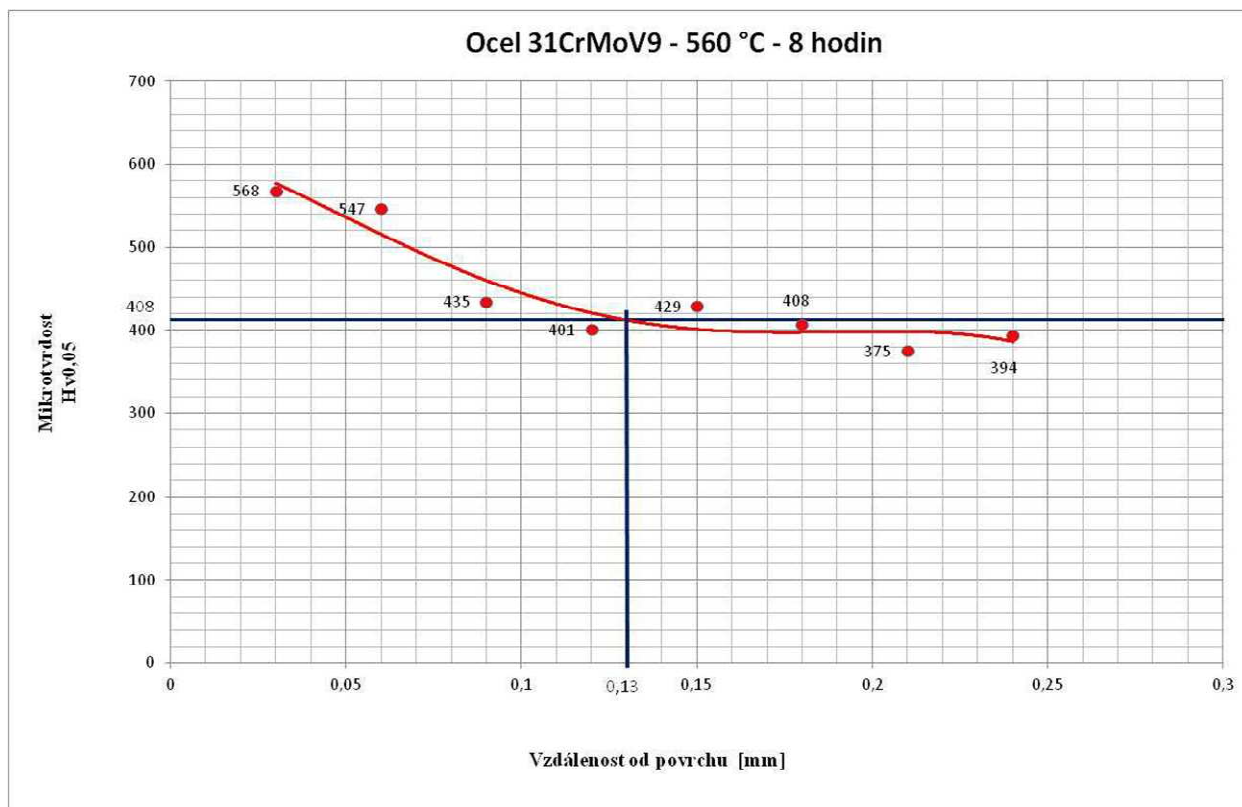
Graf č. 8



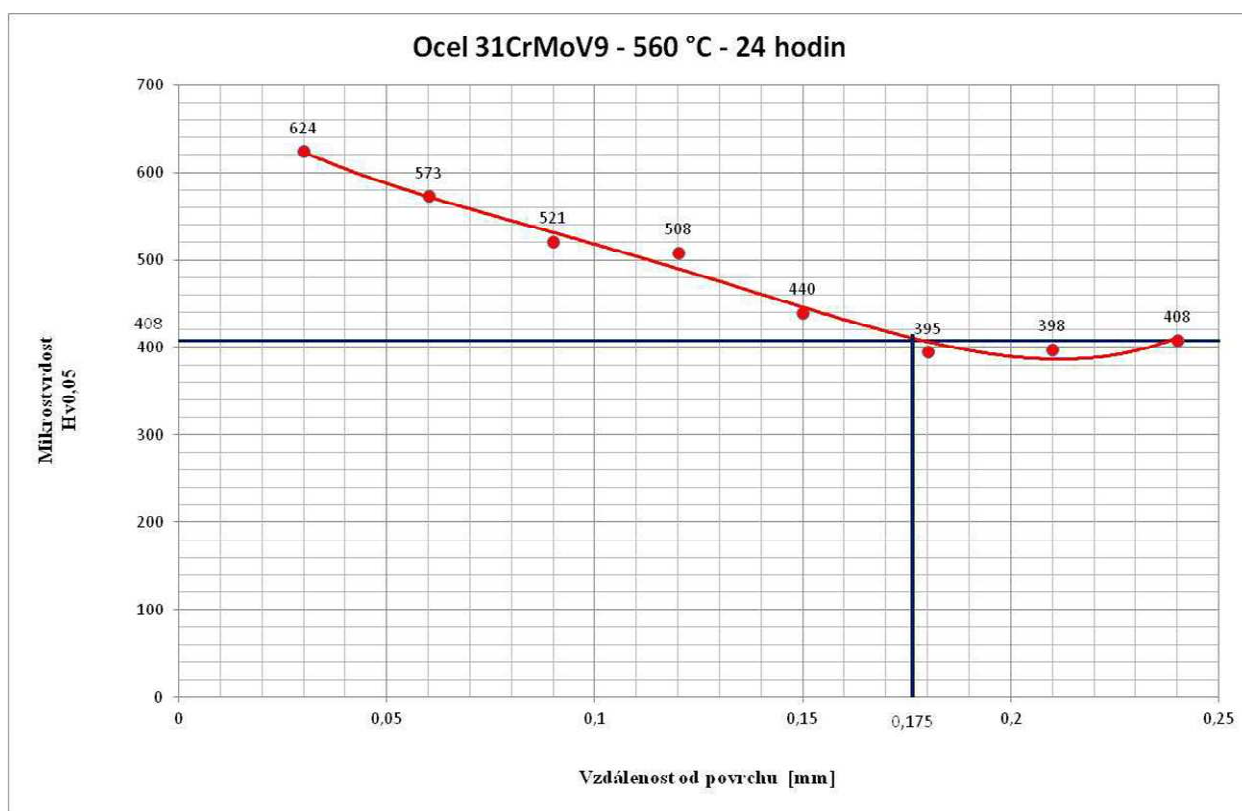
Graf č. 9



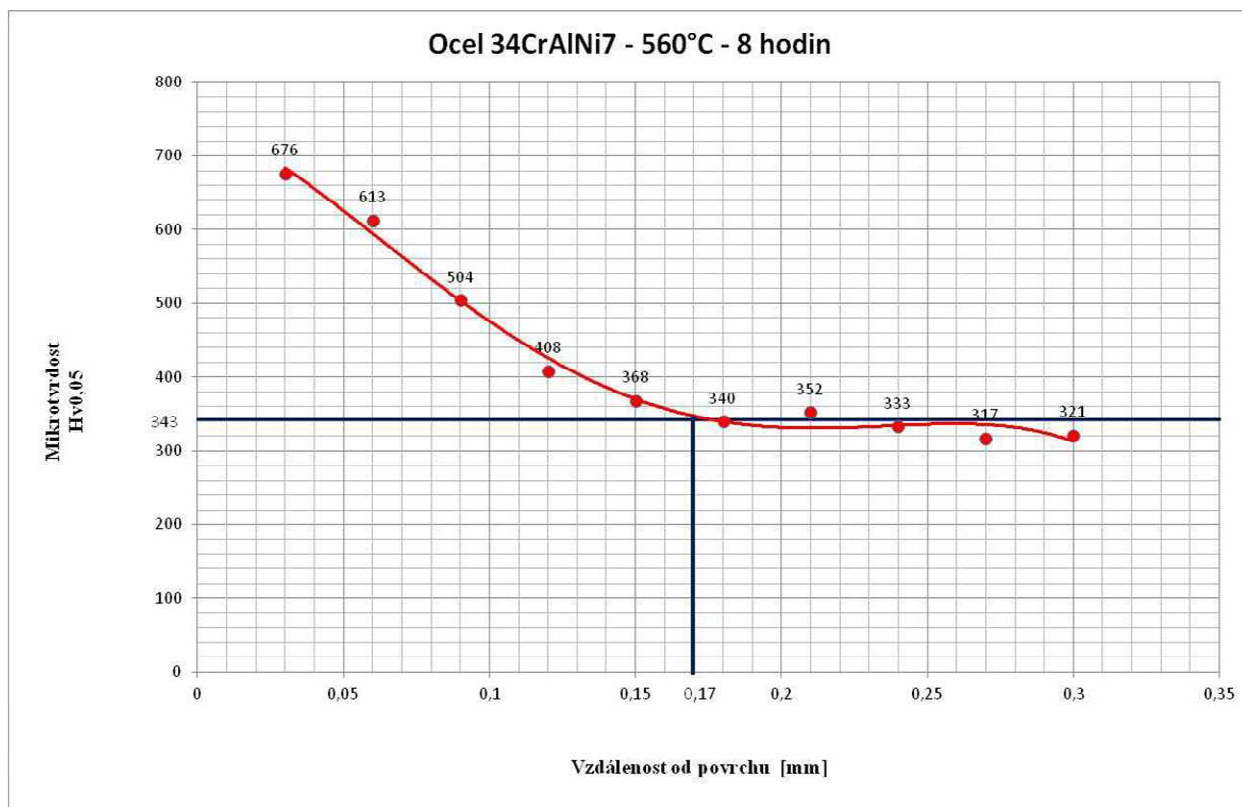
Graf č. 10



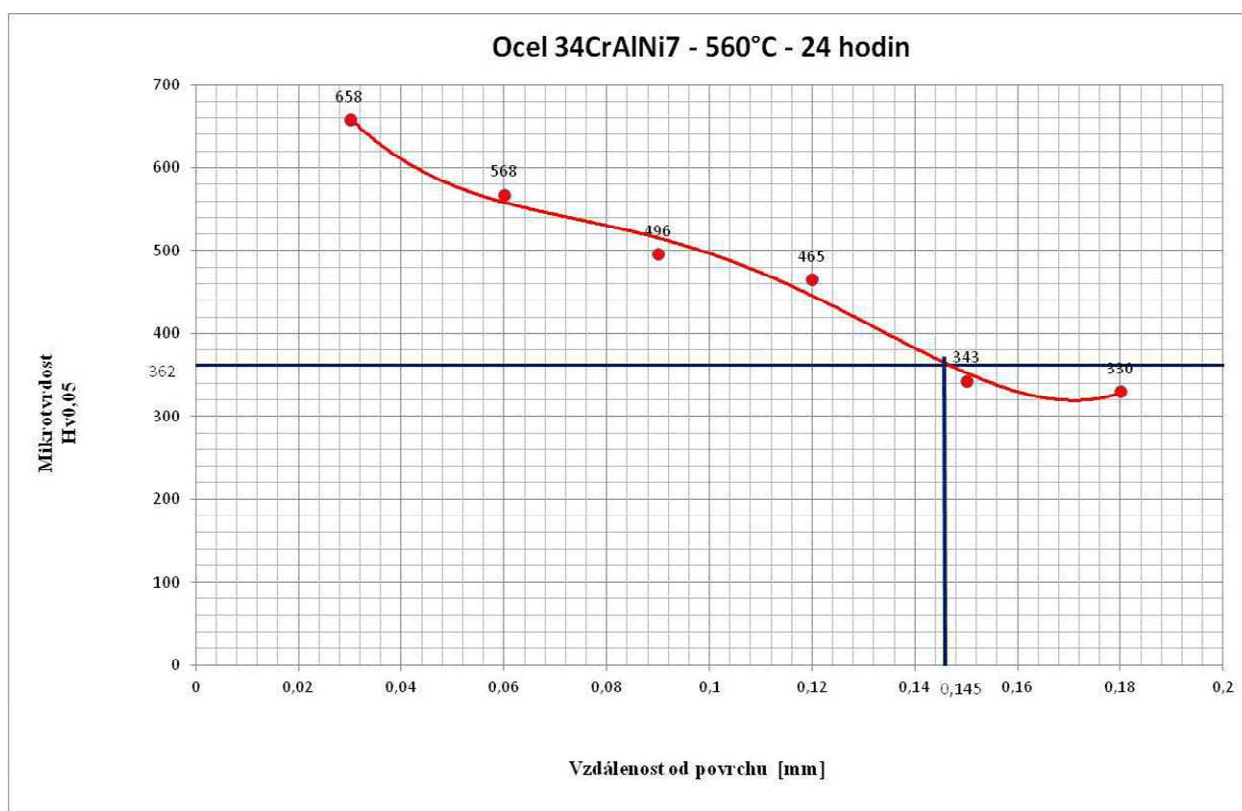
Graf č. 11



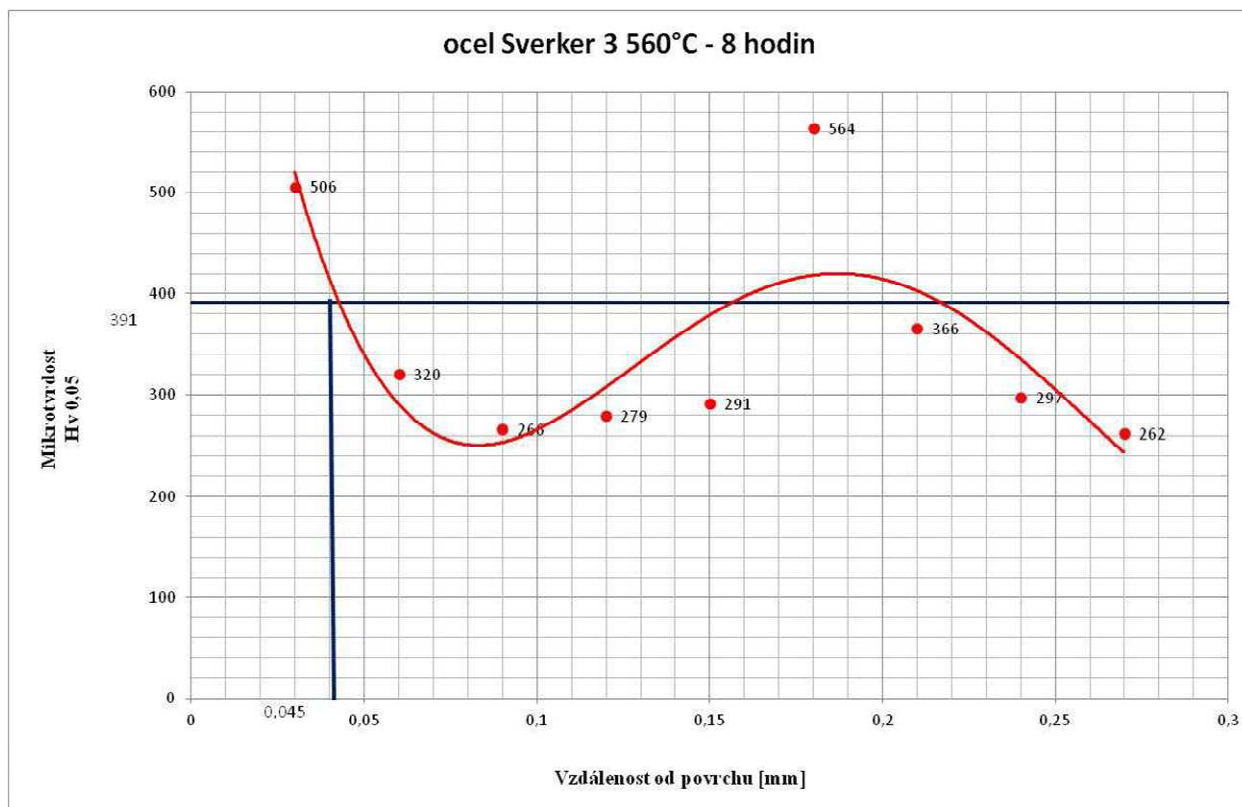
Graf č. 12



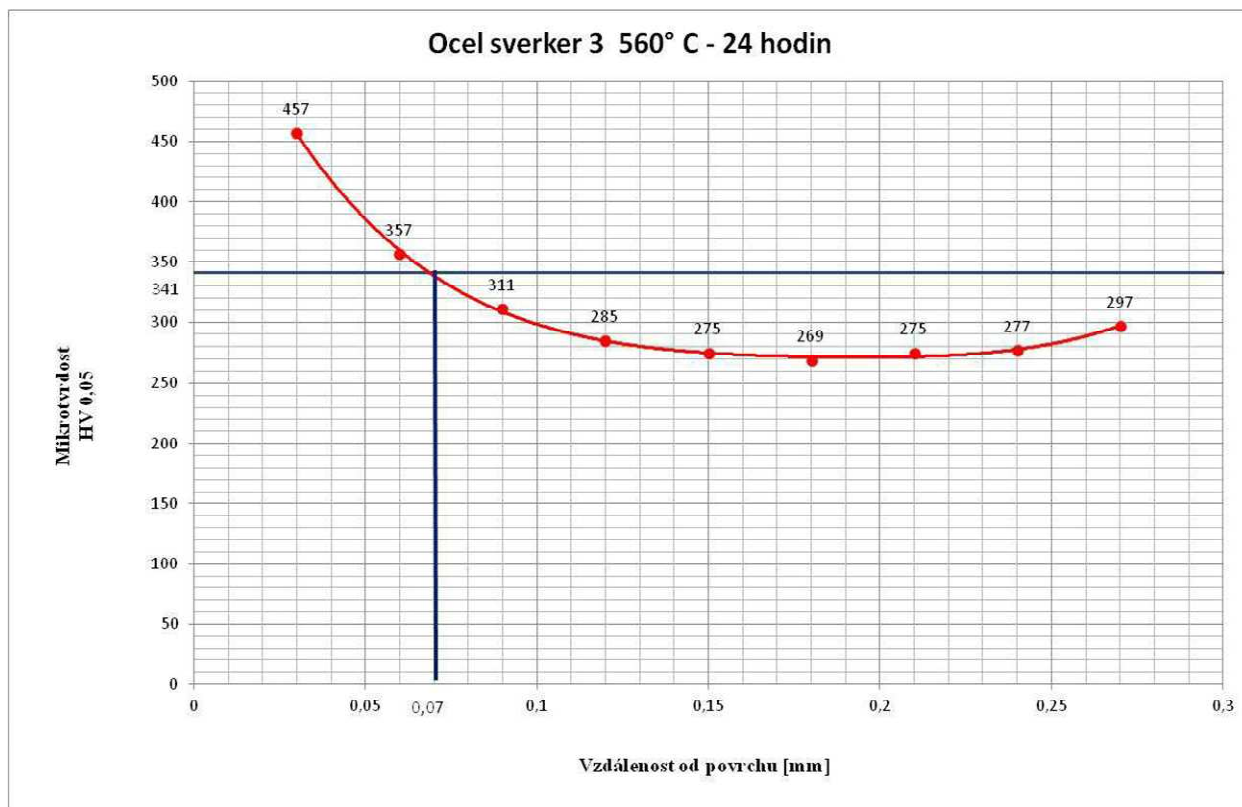
Graf č. 13



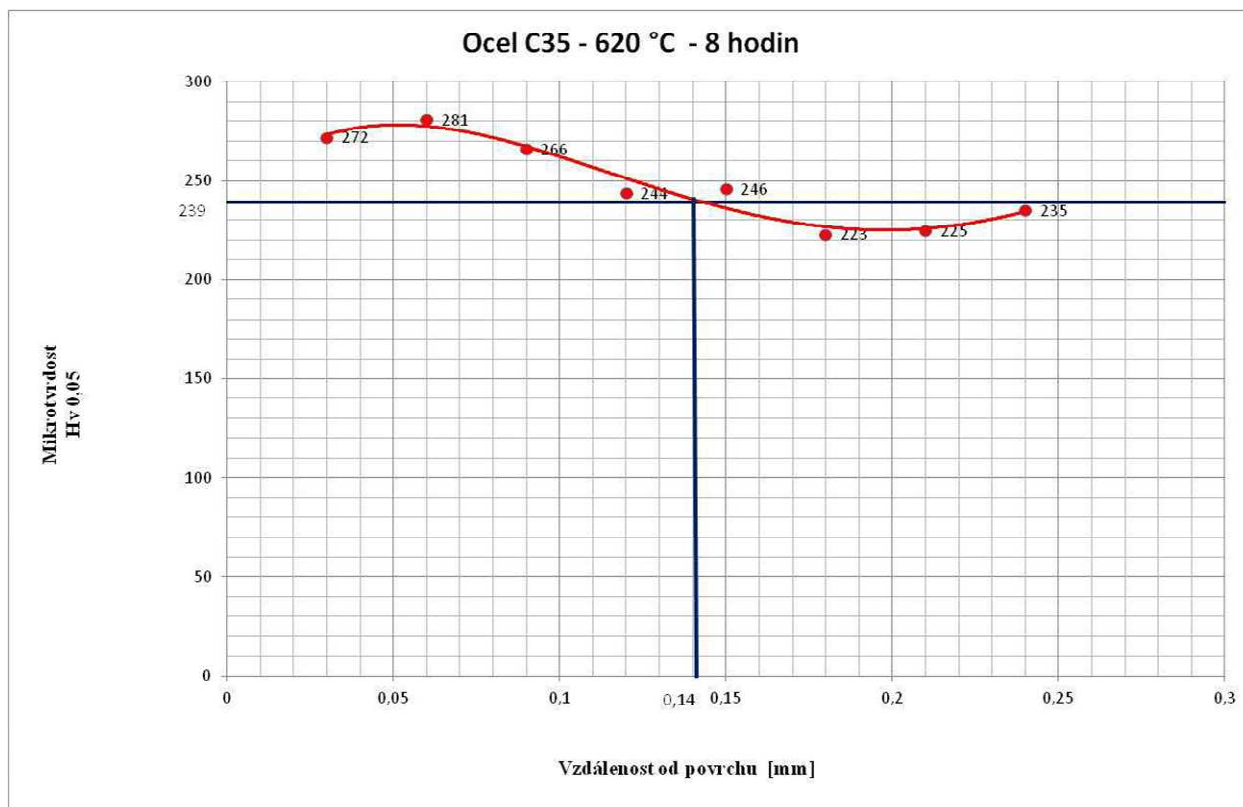
Graf č. 14



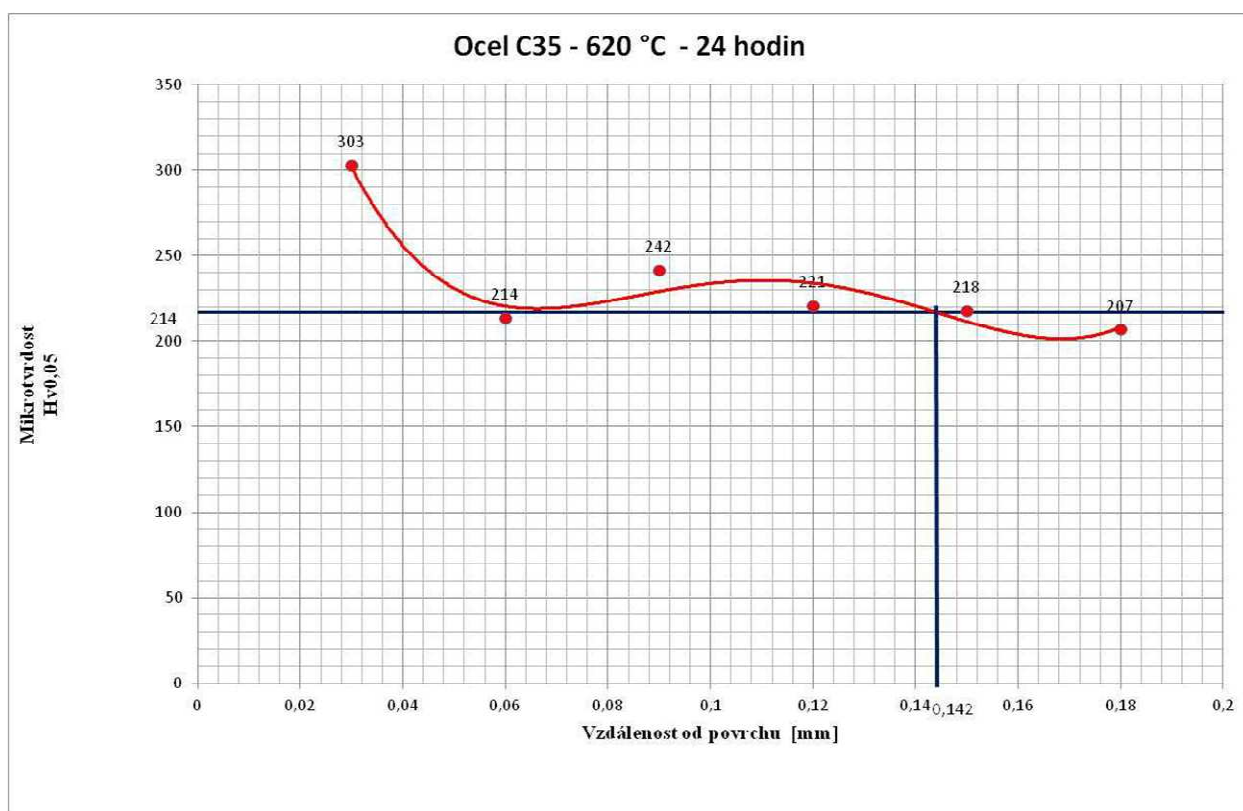
Graf č. 15



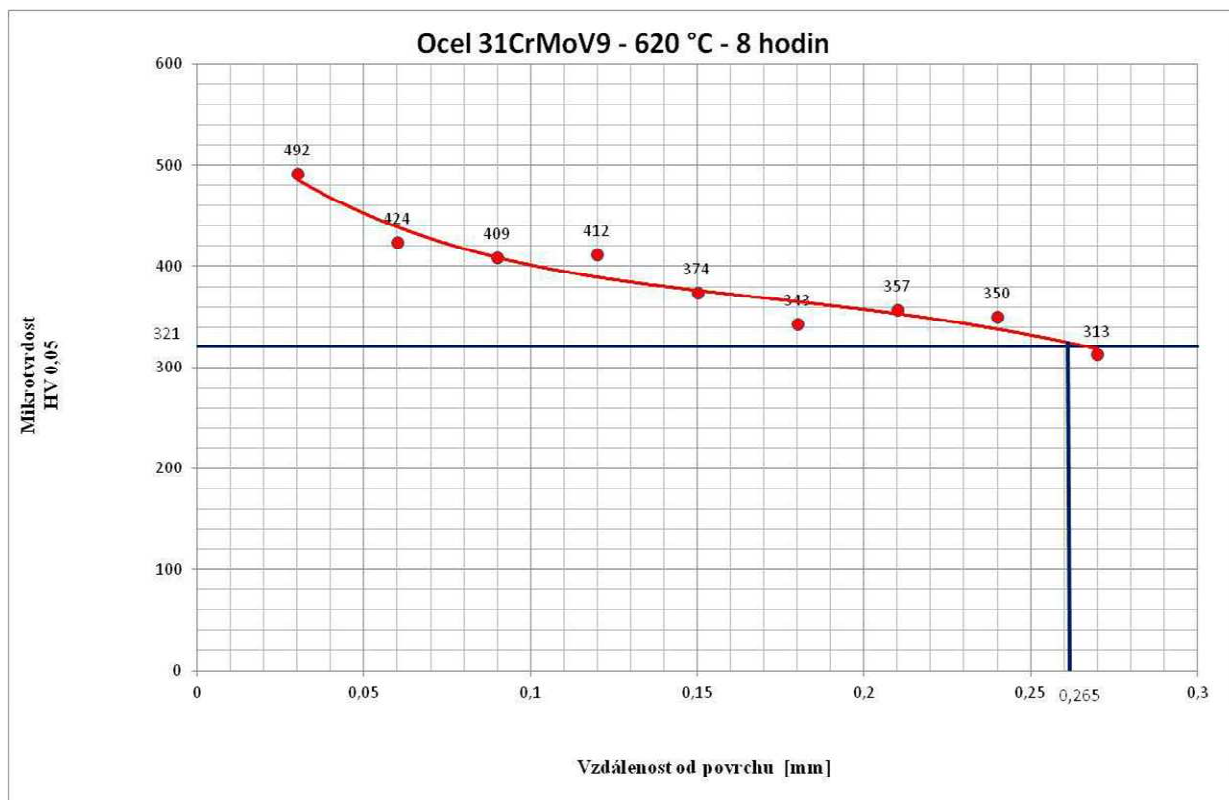
Graf č. 16



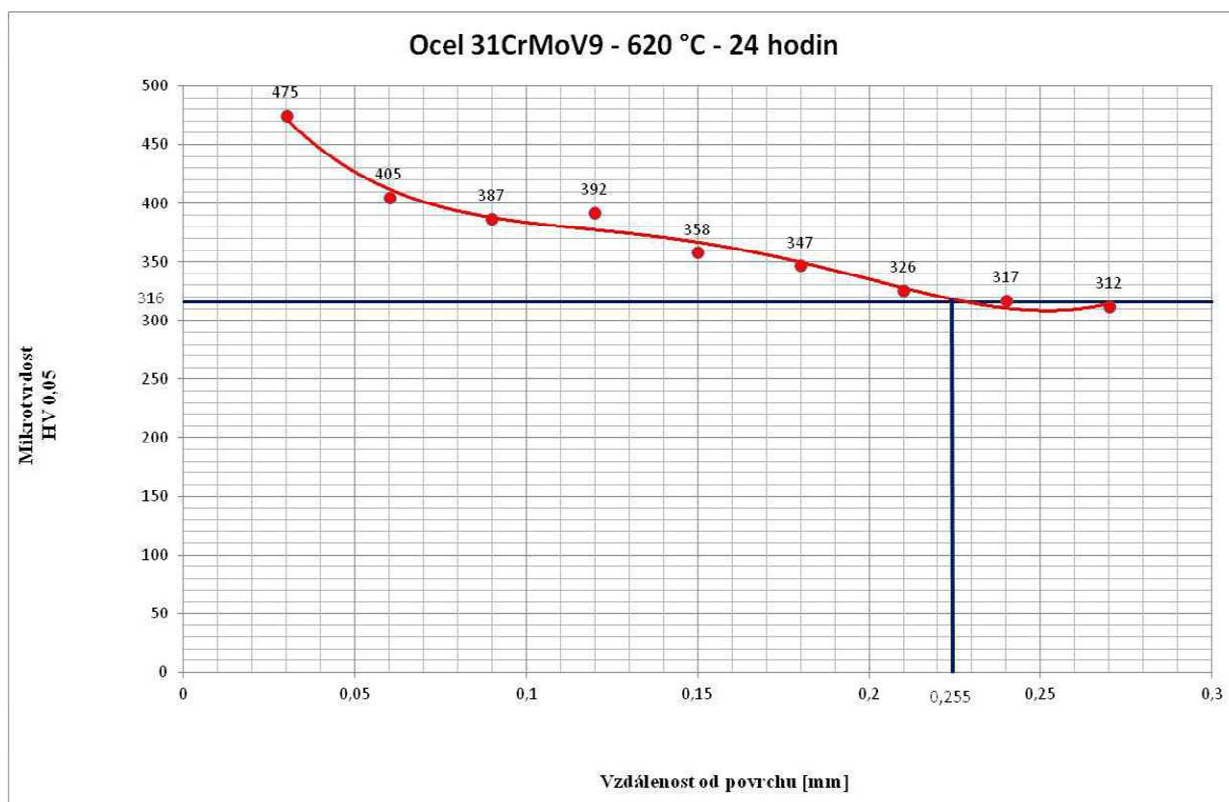
Graf č. 17



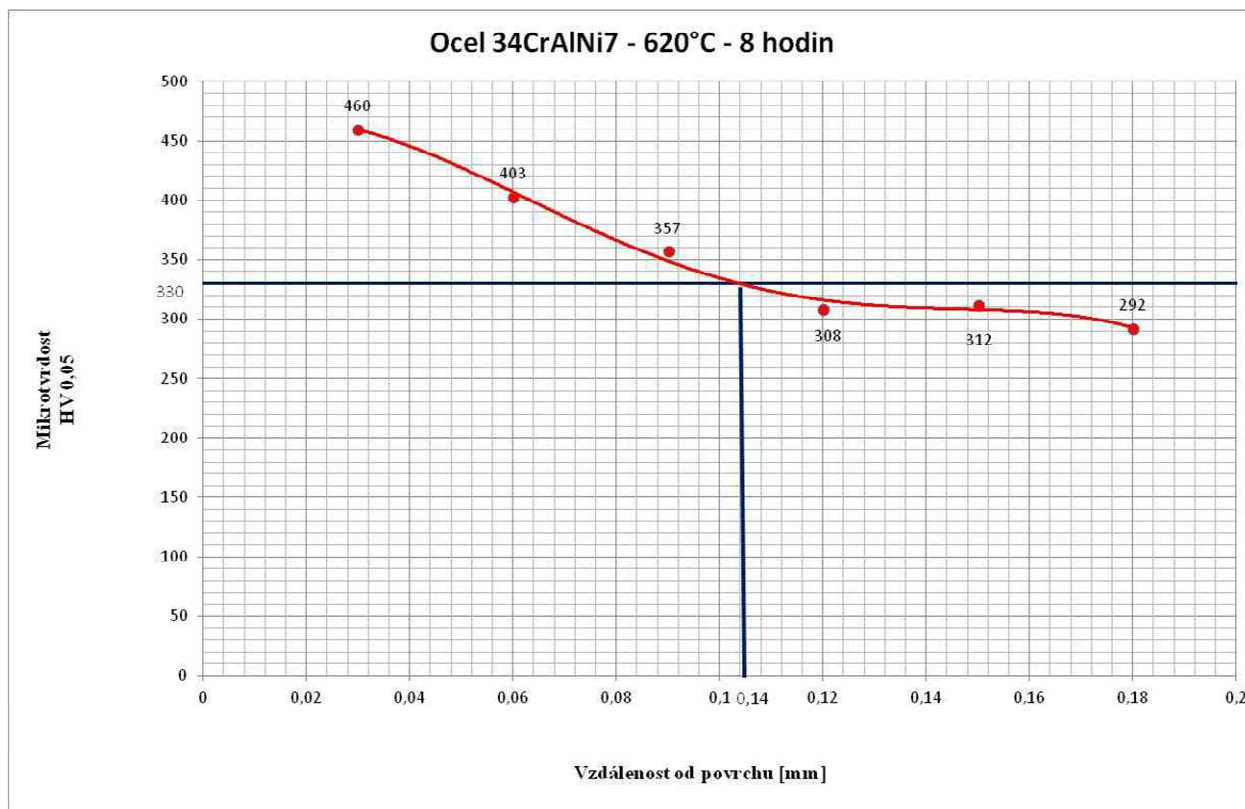
Graf č. 18



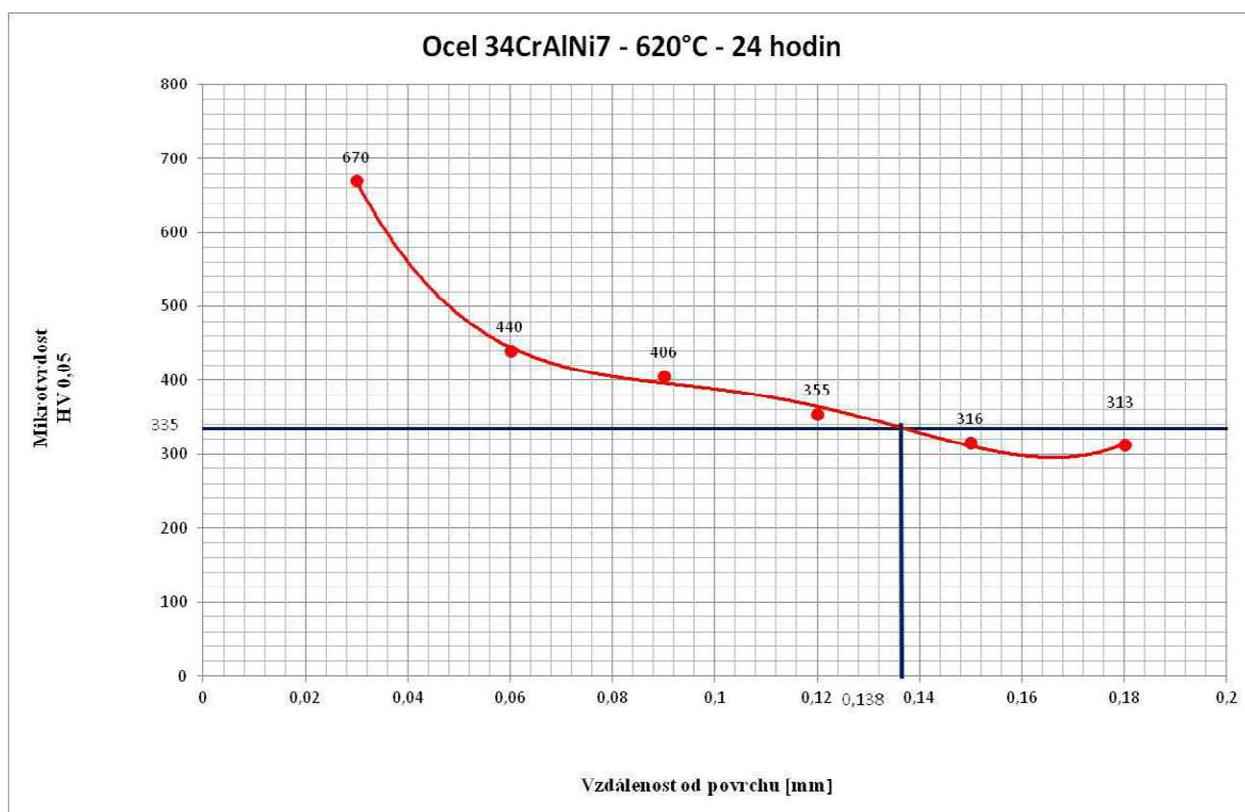
Graf č. 19



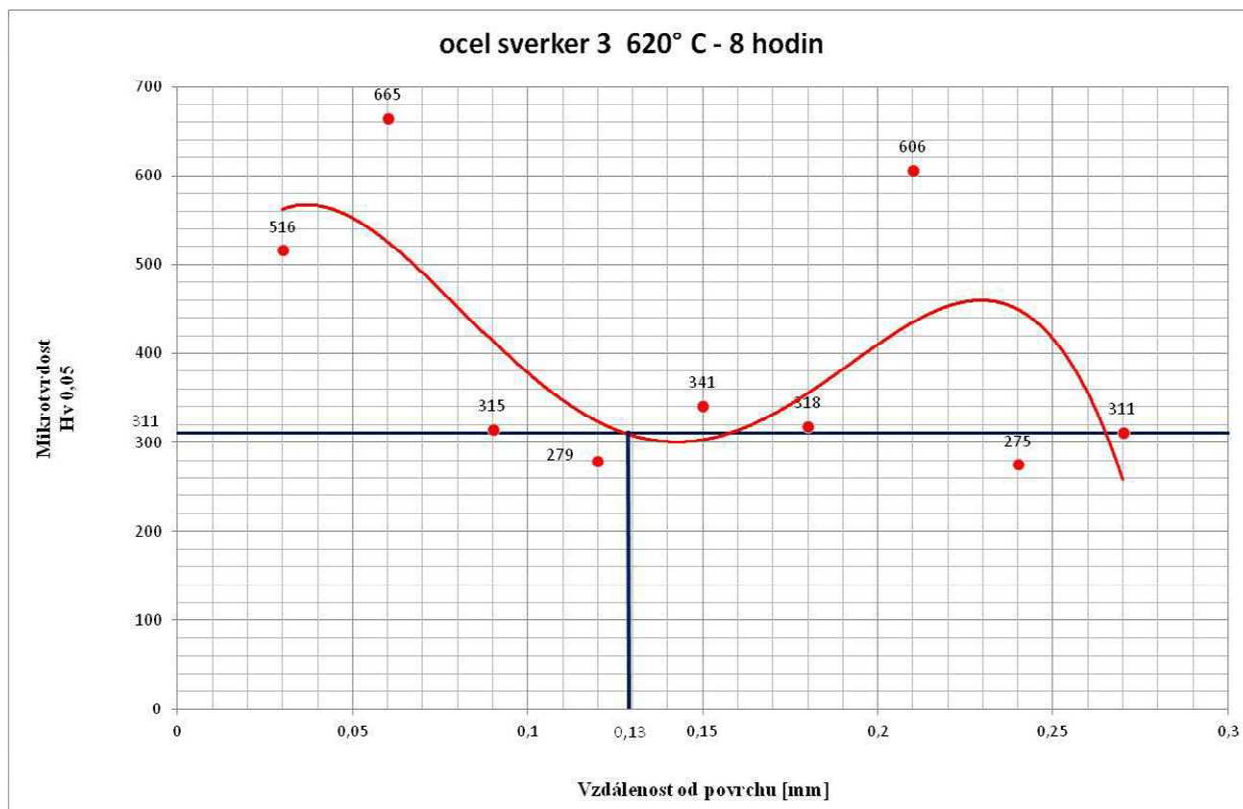
Graf č. 20



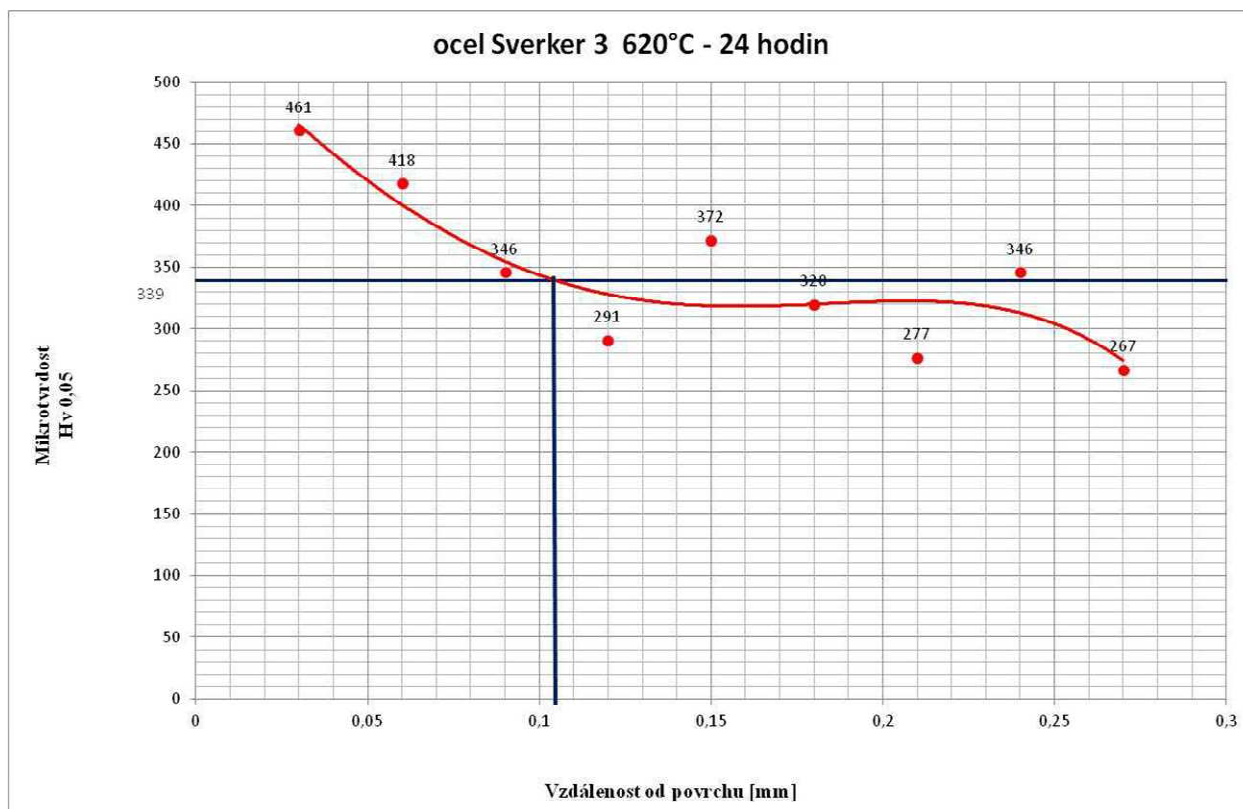
Graf č. 21



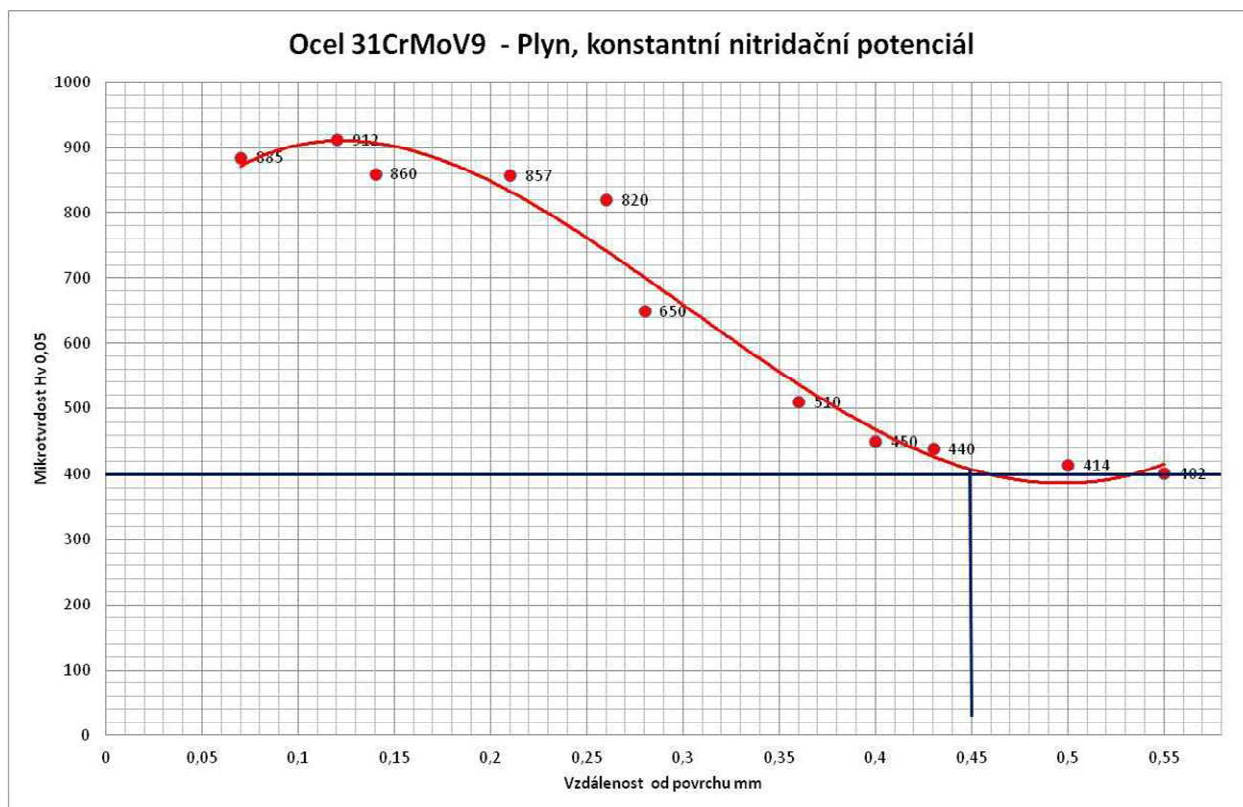
Graf č. 22



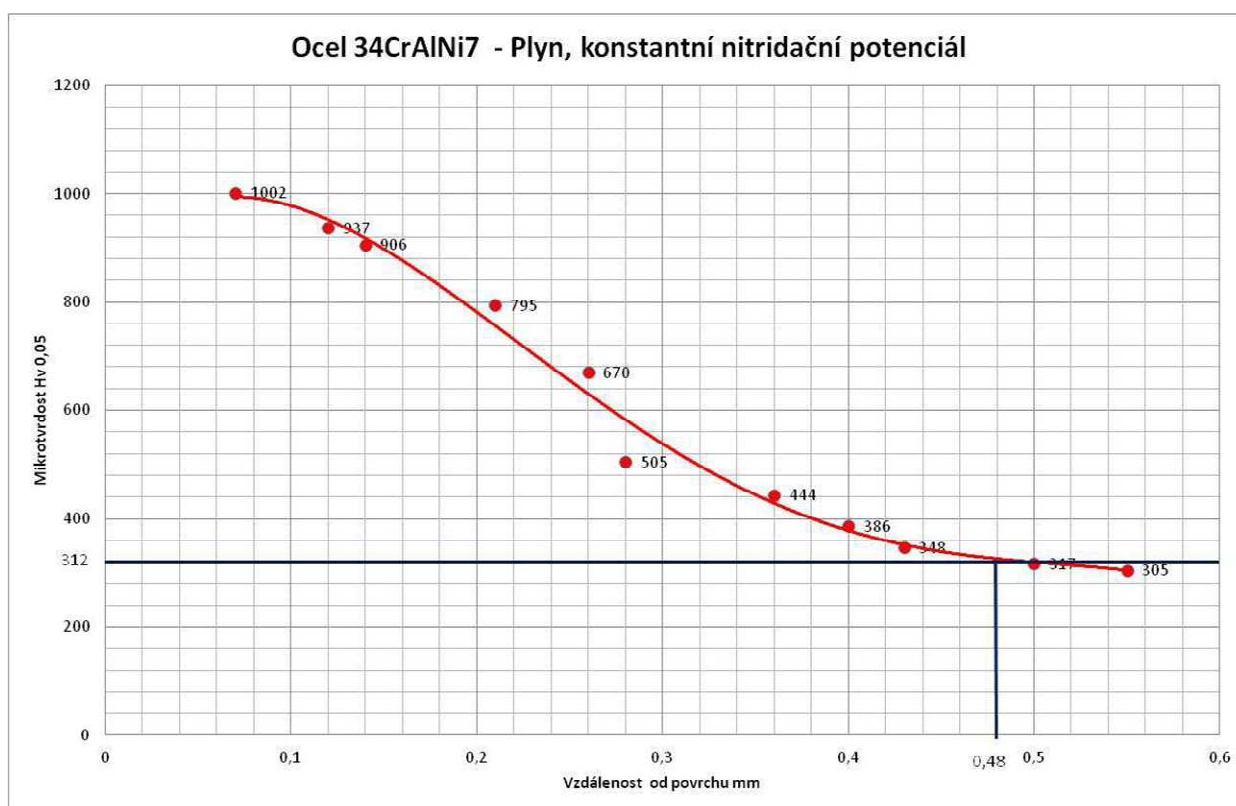
Graf č. 23



Graf č. 24



Graf č. 25



Graf č. 26