

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
**FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: N2301

Strojní inženýrství

Studijní obor: 3911T016

Materiálové inženýrství a strojírenská  
metalurgie

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Boridování ocelí

Autor: **Bc. Vladislav COUFAL**

Vedoucí práce: **Prof. Dr. Ing. Antonín KŘÍŽ, IWE**

Akademický rok 2018/2019

## Prohlášení o autorství

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

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

V Plzni dne: .....

.....

podpis autora

# ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	<b>Příjmení</b> Coufal	<b>Jméno</b> Vladislav		
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie			
<b>VEDOUCÍ PRÁCE</b>	<b>Příjmení (včetně titulů)</b> Prof. Dr. Ing. Kříž, IWE	<b>Jméno</b> Antonín		
<b>PRACOVIŠTĚ</b>	ZČU - FST - KMM			
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<b>BAKALÁŘSKÁ</b>	<b>Nehodící se škrtněte</b>	
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Boridování ocelí			

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2019
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

## POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	121	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	89	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	32
---------------	-----	---------------------	----	----------------------	----

<p style="text-align: center;"><b>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</b></p> <p style="text-align: center;"><b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b></p>	<p>Diplomová práce se bude zabývat srovnáním různých způsobů chemicko-tepelného zpracování. Hlavní pozornost bude upřena na boridování, jakožto možné náhrady tzv. tvrdého chromátování. Experimentální program bude sestávat z kontroly chemického složení, tvrdosti, ořezuvzdornosti, korozivzdornosti, atd. Dále bude provedeno srovnání s nitridovanou vrstvou.</p>
<p style="text-align: center;"><b>KLÍČOVÁ SLOVA</b></p> <p style="text-align: center;"><b>ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</b></p>	<p>Tvrdé chromování, boridování, nitridování, zkouška tvrdosti, tribologická zkouška, impact test, lomová houževnatost, zkouška korozivzdornosti</p>

## SUMMARY OF DIPLOMA (BACHELOR) SHEET

<b>AUTHOR</b>	<b>Surname</b> Coufal	<b>Name</b> Vladislav	
<b>FIELD OF STUDY</b>	3911T016 Materials engineering and engineering metallurgy		
<b>SUPERVISOR</b>	<b>Surname (Inclusive of Degrees)</b> Prof. Dr. Ing. Kříž, IWE	<b>Name</b> Antonín	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>TYPE OF WORK</b>	<b>DIPLOMA</b>	<b>BACHELOR</b>	<b>Delete when not applicable</b>
<b>TITLE OF THE WORK</b>	Boriding of steels		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	KMM	<b>SUBMITTED IN</b>	2019
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

<b>TOTALLY</b>	121	<b>TEXT PART</b>	89	<b>GRAPHICAL PART</b>	32
----------------	-----	------------------	----	-----------------------	----

<b>BRIEF DESCRIPTION</b>  <b>TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	The thesis will deal with the comparison of different methods of chemical-heat treatment. The main focus will be on boriding as a possible replacement for so-called hard chromating. The experimental program will consist of checking the chemical composition, hardness, abrasion resistance, corrosion resistance, etc. Next, a comparison with the nitrided layer will be performed.
<b>KEY WORDS</b>	Hard chromium plating, boriding, nitriding, hardness test, tribological test, impact test, fracture toughness, corrosion test



*Poděkování:*

*Tímto bych chtěl poděkovat Prof. Dr. Ing. Antonínu Křížovi, IWE a Ing. Jiřímu Hájkovi, Ph.D. za odborné vedení, ochotu a trpělivost při řešení dané problematiky.*

*Dále bych chtěl poděkovat Ing. Ondřeji Chocholatému, Ph.D., Ing. Jiřímu Šimečkovi a Ing. Vojtěchu Průchovi za odbornou konzultaci a technické zázemí při přípravě a testování vzorků.*

*Poděkování patří také Ing. Martinu Šandovi, MBA a Ing. Lukáši Bednaříkovi z firmy Česká zbrojovka a.s. Uherský Brod za vstřícný přístup a možnost spolupráce při řešení dané problematiky.*

*S poděkováním nemohu opomenout svou rodinu a přátele, za trpělivost a pochopení po celou dobu mého studia.*

Tato diplomová práce vznikla na základě řešení studentského projektu SGS – 2018-051 „Aplikace nových postupů úpravy a testování povrchu i objemových materiálů za účelem zvýšení uplatnitelnosti konstrukčního celku nebo pracovního nástroje v průmyslové praxi“.

## Obsah

Obsah.....	7
Přehled použitých zkratk a symbolů.....	9
Úvod.....	11
1 Povrchové úpravy.....	12
2 Elektrochemická depozice chromu .....	13
2.1 Chrom.....	13
2.1.1 Významné sloučeniny chromu .....	14
2.2 Princip chromování.....	14
2.2.1 Depozice v krocích.....	15
2.2.2 Přímá depozice .....	16
2.3 Chromovací lázně .....	16
2.3.1 Složení lázně .....	16
2.3.2 Hustota proudu .....	18
2.3.3 Teplota lázně .....	18
2.3.4 Katodový proudový výtěžek .....	18
2.3.5 Rychlost vylučování.....	18
2.3.6 Technologie chromování.....	18
2.4 Vlastnosti chromových vrstev .....	19
2.4.1 Vzhled, lesk a struktura.....	19
2.4.2 Drsnost .....	19
2.4.3 Tvrdost .....	19
2.4.4 Odolnost proti korozi .....	20
2.4.5 Součinitel tření a smáčivost.....	20
2.5 Druhy chromování.....	20
2.5.1 Dekorativní.....	20
2.5.2 Speciální.....	20
2.5.3 Funkční (tvrdé).....	20
3 Chemicko-tepelné zpracování .....	22
3.1 Nitridování.....	22
3.1.1 Vlastnosti dusíku .....	22
3.1.2 Výskyt, výroba a použití dusíku.....	22
3.1.3 Princip nitridování.....	23
3.1.4 Nitridování v kapalném prostředí.....	25
3.1.5 Nitridování v plynném prostředí .....	26
3.1.6 Iontová nitridace.....	33
3.2 Boridování .....	36
3.2.1 Vlastnosti a výskyt boru .....	36
3.2.2 Sloučeniny boru.....	36
3.2.3 Princip boridování .....	37

3.2.4	Boridování v tuhém prostředí.....	41
3.2.5	Boridování v plynném prostředí.....	42
3.2.6	Boridování v solné lázni.....	42
3.2.7	Boridování v plasmě.....	43
3.2.8	Ekonomické aspekty boridování .....	43
4	Návrh a realizace experimentálního programu .....	46
4.1	Příprava dodaného materiálu .....	47
4.2	Kontrola struktury.....	48
4.3	Kontrola tvrdosti.....	49
5	Povrchové úpravy.....	50
5.1	Chromování .....	50
5.1.1	Měření tvrdosti .....	52
5.2	Boridování .....	53
5.2.1	Boridování bez tepelného zpracování .....	54
5.2.2	Boridování s tepelným zpracováním.....	58
5.3	Nitridování.....	64
5.3.1	Měření tvrdosti .....	67
5.3.2	Průnik do nitridované vrstvy .....	68
6	Tribologické zkoušky.....	70
7	Kontrola lomové houževnatosti .....	73
8	Impact test .....	75
9	Korozní zkoušky .....	80
	Vyhodnocení výsledků .....	82
	Závěr.....	84
	Zdroje .....	85
	Seznam obrázků .....	87
	Seznam tabulek .....	89
	Obrazová příloha .....	90
	Grafická příloha.....	113

## Přehled použitých zkratk a symbolů

### *Zkratky*

Ag	Stříbro
aj.	a jiné
Al	Hliník
ARA	Anizotropní rozpad austenitu
a.s.	Akciová společnost
B	Bor
BREN	Brno - Enfield
C	Uhlík
Cr	Chrom
CVD	Chemical Vapor Deposition
Cu	Měď
Fe	Železo
H	Vodík
HRC	Zkouška tvrdosti podle Rockwella prováděná diamantovým vnikacím tělesem ve tvaru kužele
HV	Zkouška tvrdosti podle Vickerse prováděná diamantovým vnikacím tělesem ve tvaru jehlanu
J	Joule
Mn	Mangan
Mo	Molybden
N	Dusík
Na	Sodík
Ni	Nikl
O	Kyslík
P	Fosfor
Pb	Olovo
PVD	Physical Vapor Deposition
pH	Záporný dekadický logaritmus číselné hodnoty koncentrace vodíkových iontů v roztoku

Ra	Střední aritmetická úchylka profilu
S	Síra
Sb	Antimon
Si	Křemík
s.r.o.	Společnost s ručením omezeným
Ti	Titan
TZ	Tepelné zpracování
V	Vanad
W	Wolfram

### *Symboly*

°C	Stupeň Celsia
%	Procento
F [N]	Zatěžující síla
$d_1, d_2$ [mm]	Délka úhlopříček vtisků
h [mm]	Hloubka vtisku HV5
V [mm <sup>3</sup> ]	Ztráta objemu
$\pi$ [-]	Konstanta (Ludolfovo číslo)
$r_d$ [mm]	Poloměr dráhy
s [mm]	Šířka stopy
$r_k$ [mm]	Poloměr kuličky
W [mm <sup>3</sup> .m <sup>-1</sup> .N <sup>-1</sup> ]	Koeficient opotřebení
$W_k$ [NM/m <sup>3/2</sup> ]	Lomová houževnatost podle Palmqvista
$W_g$ [N/mm]	Palmqvistova houževnatost
L [mm]	Délka trhlin
A [mm <sup>2</sup> ]	Plocha vad

## Úvod

Po objevu výroby oceli se ocel stala jedním z dosud nejpoužívanějších materiálů ve výrobě součástí strojů a zařízení. Vzhledem ke vzrůstajícím požadavkům na prodloužení doby životnosti a funkčnosti součástí započal výzkum s legováním, tepelným zpracováním, nanášením povrchových vrstev, chemicko-tepelným zpracováním a dalšími technologickými procesy. Díky těmto úpravám, ať v chemickém nebo fázovém složení oceli, se dosáhlo zvýšení tvrdosti, houževnatosti, pevnosti a mnoha dalších zlepšení mechanických a fyzikálních vlastností.

Ve všech pracovních činnostech člověka se můžeme setkat s produkty, kde se dosud nenašla dostatečná náhrada, která by obstojně nahradila výrobky z oceli. Neméně tomu bude i v jednotlivých složkách armády, kdy jsou různé druhy oceli o různém chemickém a fázovém složení použity v součástech vozidel a strojů, ať už mluvíme o pásových nebo kolových obrněných i neobrněných, v prostředcích osobní ochrany, jako součást balistických plátů „nepřůstřelných“ vest a v neposlední řadě v součástech palných zbraní určených k osobnímu použití (pistole ráže 9 mm Phantom, útočná puška ráže 5,56 mm BREN v různých modifikacích aj.).

Z důvodu možných operačních úkolů armády po celém světě, kde jsou rozdílné klimatické podmínky, jsou kladeny vysoké požadavky na kvalitu výrobku z oceli, který by vydržel náhlé změny teplot. Za příklad bych dal střelbu z útočné pušky 5,56 mm BREN za nepříznivých klimatických podmínek, kdy je teplota materiálu pušky rovna teplotě okolí, nechráněné části pušky jsou znečištěny různými produkty (bláto, sníh, led apod.) a po výstřelech projektilů dojde u některých součástí k velkému nárůstu teploty, kdy rozdíl teplot může činit stovky stupňů Celsia. U komponentů, jakou jsou např. plynová trubice a píst, dochází při každém výstřelu navíc k velkým změnám tlaku. U těchto komponentů je vyžadována nízká tranzitní teplota, jejich povrch musí odolávat nejen rychlým změnám teplot, tlaků, ale také nečistotám z vnějšího okolí nebo částicím vzniklých po shoření zápalné složky v nábojnici, které by mohly daný povrch poškodit.

V této práci se budeme, u vybraných komponentů, zabývat možností náhrady povrchové vrstvy chemicko-tepelným zpracováním, aniž by došlo k degradaci mechanických či fyzikálních vlastností materiálu, popřípadě navržením ušlechtlejšího materiálu na výrobu komponentů.

# 1 Povrchové úpravy

Důvodem použití povrchových úprav není pouze získání požadovaných mechanických, korozních nebo jiných funkčních vlastností, ale i hledisko ekonomické. Ochranné povlaky tedy nabývají velké důležitosti, protože jejich pomocí lze hospodárně dosáhnout požadované životnosti výrobků při využití vlastností základních konstrukčních materiálů.

Jednotlivé povrchové úpravy, resp. ochranné povlaky, se vzájemně liší svými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi, chemickým složením a mechanismem svého vzniku, tj. způsobem přípravy materiálu pod povrchovou úpravu i vlastní technologií povrchové úpravy. To vše pak určuje charakter jejich ochranného účinku, způsobu jejich použití, možnosti provedení i dobu jejich životnosti.

Existuje řada metod vhodných úprav povrchů zamezujících (nebo omezujících) nepříznivým účinkům opotřebení. Podle vztahu provedených úprav k základnímu materiálu můžeme rozlišovat několik typů:

- vrstvy vzniklé přímým zpracováním povrchu základního kovu (např. povrchové kalení, otryskání),
- vrstvy vzniklé legováním (sycením) povrchu dalšími prvky (např. cementace, difúzní chromování, CVD metody),
- vrstvy nebo povlaky jiného chemického složení (nástřiky, PVD metody, galvanické chromování).

Z hlediska protikorozních ochran spočívají povrchové úpravy na různých mechanismech působení ochranných povlaků a vrstev:

- povlak nebo vrstva poskytuje podkladovému kovu katodickou ochranu (např. zinkové povlaky na oceli),
- vrstva slitiny vytvořená obohacením povrchu kovu legujícím prvkem má v souladu s principem antikorozičního legování lepší odolnost (např. difúzní chromování, hliníkování),
- povlak izoluje chráněný povrch od korozního prostředí (např. povlaky z nátěrových hmot a plastů, povlak cínu na oceli),
- vrstva uměle vytvořených sloučenin chráněného kovu s lepšími ochrannými vlastnostmi (např. fosfátové vrstvy na oceli, oxidické na hliníku),
- vrstva látek má na chráněný kov inhibiční účinek (např. chromátování zinku, inhibované nátěry).

Volba vhodného konstrukčního materiálu je tedy podmíněna těmito vlivy:

- maximální teplotou, při níž je materiál využíván,
- složením prostředí a koncentrací jednotlivých agresivních látek,
- intervaly působení vlivu prostředí,

- mechanickým působením prostředí,
- druhem spojování vodivých odolných materiálů,
- pnutím uvnitř materiálů,
- namáháním, chvěním, nárazy apod. [1].

Ochranné povlaky nebo vrstvy je možno podle jejich chemické povahy rozdělit do tří skupin:

- nekovové neorganické,
- kovové,
- organické.

Provádění povrchových úprav je důležitou ochranou povrchu materiálů výrobků z hlediska odolnosti proti korozním vlivům provozního prostředí. Kvalita provedení povrchové úpravy má vliv na životnost, spolehlivost i bezpečnost provozovaných výrobků a také jejich vzhled.

Systém kvality provádění povrchových úprav je dán požadavky výše uvedených norem. Systém prokazování kvality je požadován dle ČSN EN ISO 9001 a ČSN EN ISO 3834. Povrchové úpravy jsou předepisovány v dokumentaci projektantem nebo konstruktérem na základě požadavku výrobních a harmonizovaných nebo technicky určených norem a dle provozního prostředí výrobku a zařízení, v souladu se zákonem č. 22/1997 Sb. ve znění pozdějších předpisů a právně-technickými předpisy - Nařízeními vlády ČR (EU Směrnicemi ES, EHS, EC, NEPR) [2].

## 2 Elektrochemická depozice chromu

### 2.1 Chrom

Chrom je poměrně neušlechtilý kov. Jeho vysoká korozní odolnost je způsobena velmi snadnou pasivací i při nejmenším oxidačním účinku. K povětrnostním vlivům je chrom zcela odolný i proti většině chemikálií. Je napadán pouze kyselinou chlorovodíkovou a horkou kyselinou sírovou. Chromový povrch se nepadno smáčí, odpuzuje tedy vodu i mastnoty a nedá se spájet. Reflexní mohutnost chromu je 65 % (Ni 55 %, Ag 88 %). Jeho reflexní mohutnost je, na rozdíl od jiných kovů, během působení vnějšího prostředí zachována i při zvýšených teplotách (do 500 °C). Tvrdost elektrolyticky vyloučeného povlaku je závislá na složení lázně a technologických podmínkách. Vysoká tvrdost chromového povlaku se při žíhání nad 350 °C postupně snižuje, což je vysvětlováno odpevňovacími pochody probíhajícími v jemnozrnném elektrolytickém povlaku chromu. Tyto přednosti určují chrom jako vhodný materiál pro uzavírací povlak v systému pro dekorativní i korozivzdorné povlaky i pro povlaky odolné proti mechanickému opotřebení. Chromový povlak se chová k podkladovému kovu jako katoda. Tím je vytvořen místní galvanický člunek a dána možnost vzniku elektrochemické koroze. Rozkladem do mnoha dílčích galvanických článků je výsledné napětí každého článku mizivě malé a nestačí k rozpouštění podkladové vrstvy, tím je prakticky zabráněno korozi. Z tohoto důvodu je výhodné používání mikroporézního a mikrotrhlinkového chromování. Na rozdíl od ostatních způsobů galvanického pokovování



mají chromovací lázně velmi nízkou hloubkovou účinnost i katodický proudový výtěžek. V chromovacích lázních se používá nerozpustných anod, většinou olovených s různými legurami (Sb, Sn apod.), výhodné je užití anod chrominových (olovo legované stříbrem), které nejsou náchylné k pasivaci a pracují při vyšších proudových hustotách. V případě použití chromových anod by přecházel chrom do roztoku ve formě trojmocného kationtu  $\text{Cr}^{3+}$ , což je ve větším množství nevhodné. Poněvadž chrom musí být ve formě šestimocné, používá se pro nasazování i doplňování lázně oxid chromový  $\text{CrO}_3$  tvořící s vodou kyselinu chromovou  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (koncentrace  $\text{CrO}_3$  50 - 150  $\text{g.l}^{-1}$ ) [1].

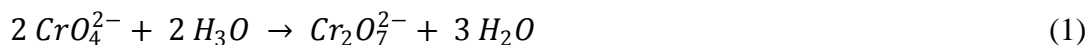
### 2.1.1 Významné sloučeniny chromu

Oxid chromitý  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  je nejstálějším oxidem chromu. Je to zelený, ve vodě nerozpustný prášek. Uplatňuje se jako pigment (chromová zeleň) a jako barvicí přísada do skloviny a keramických glazur. Je také součástí některých žáruvzdorných keramických materiálů.

Oxid chromový  $\text{CrO}_3$  tvoří tmavě červené krystaly. Má extrémně silné oxidační vlastnosti. Jeho rozpouštěním ve vodě vznikají kyseliny chromové.

Kyselina chromová  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  je silnou kyselinou, praktický význam však mají jen její soli - chromany.

Chromany jsou sloučeniny obsahující anion  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Všechny jsou žluté, mají oxidační vlastnosti a jsou stále jen v zásaditém prostředí. Jako pigmenty slouží např.  $\text{PbCrO}_4$  (chromová žluť) a  $\text{BaCrO}_4$ . Okyselením přecházejí chromany ve stabilnější dichromany s aniontem  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  podle rovnice:



Dichromany mají oranžovou barvu a silné oxidační vlastnosti. Slouží jako barviva, dále v keramickém a gumárenském průmyslu.

Dichroman draselný  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  je důležitým oxidačním činidlem v odměrné analýze, kde se používá např. ke stanovení oxidovatelnosti látek.

**Všechny rozpustné sloučeniny chromu v oxidačním stupni VI jsou jedovaté [3].**

## 2.2 Princip chromování

Při chromování je využíváno stejnosměrného proudu o napětí 4 - 15 V. Tento proud se do roztoku zavádí dvěma elektrodami. Kladná elektroda - anoda, která je vyrobena ze slitiny Pb - Sb a je nerozpustná, přitahuje záporně nabitě ionty z elektrolytu. Zápornou elektrodu - katodu, která přitahuje kladně nabitě ionty, tvoří chromovaná součást. Pohyb elektricky nabitých iontů tedy zprostředkuje přenos proudu ve vodném roztoku soli. Pro chromování se používá elektrolyt na bázi kyseliny chromové, která disociuje ve vodě.

Děje na katodě:

- vybití kovových iontů a vylučování chromu,
- vybití vodíkových iontů a vylučování plynného vodíku,
- redukce kyseliny chromové na chromité soli ( $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ).

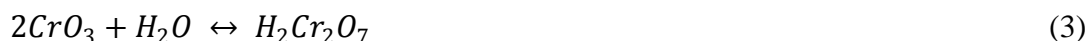
Děje na anodě:

- vybíjení kyslíkových iontů a vývoj kyslíku,
- tvorba oxidu olovičitého,
- oxidace chromitých solí na kyselinu chromovou ( $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ ) [4].

Přesný princip depozice chromu však stále není jednoznačně určen. Existují dvě stále diskutované teorie. První teorie zastává názor, že depozice probíhá v krocích, s touto teorií přišel E. Liebreich. Druhá teorie, kterou jako první zastával E. Müller, vychází z předpokladu, že se chrom vylučuje přímo z šestimocného stavu [6, 7].

### 2.2.1 Depozice v krocích

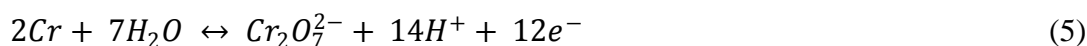
Podle teorie E. Liebreicha probíhá depozice redukcí v krocích. Jako zdroj kovového chromu je využíván oxid chromový  $\text{CrO}_3$ , který se ve vodě rozpouští na kyselinu chromovou a dichromovou:



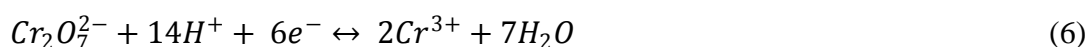
ve vodném roztoku vznikne rovnováha



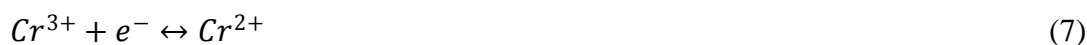
Z důvodu vysokého obsahu chromanu  $\text{CrO}_4$  v chromovací lázni je rovnováha posunuta doprava. Z toho vyplývá, že v roztoku jsou obsaženy hlavně dichromany. Celková rovnice depozice tedy je:



Z této rovnice vyplývá, že pro vyloučení 2 atomů chromu je potřeba reakce dvaceti sedmi reaktantů. Je téměř nemožné, aby došlo ke srážce takového počtu reaktantů zároveň a proto je tato reakce prakticky nemožná. To znamená, že musí proběhnout několik dílčích reakcí, při kterých reaguje méně reaktantů. Při elektrolýze se v elektrolytu objevují ionty trojmocného chromu, z čehož je možné usuzovat, že zde probíhá dílčí reakce. Na začátku elektrolýzy, než se vytvoří film na katodě, je šestimocný chrom redukován na trojmocný.



Z důvodu velké spotřeby vodíku při této reakci pH na katodě stoupá. Tak vznikají podmínky pro vznik chrom chromanového filmu. Vedle probíhajících reakcí vzniká velké množství vodíku:



Předmětem diskuze zůstává otázka, zda se vodík v atomovém stavu, který je velice reaktivní, podílí na reakcích nebo zda všechny reakce probíhají prostřednictvím přímého přenosu elektronů [5, 6, 7].

### 2.2.2 Přímá depozice

Podle teorie E. Müllera vzniká na katodě chromanový film následujícího složení:



Tato teorie se dále větví na dva směry. Podle E. Müllera, který zkoumal kyselinu chromovou a kyselinu chromovou s přidávkou kyseliny sírové, je kyselina chromová redukována bez mezikroku přímo na kovový chrom a přidávek katalyzátoru způsobuje vytvoření porézního filmu na katodě.

S jiným názorem přichází C. Kasper, který tvrdí, že při první reakci vznikne  $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ , který přejde na chroman chromitý a přítomnost síranů způsobuje porézní film na katodě [6].

## 2.3 Chromovací lázně

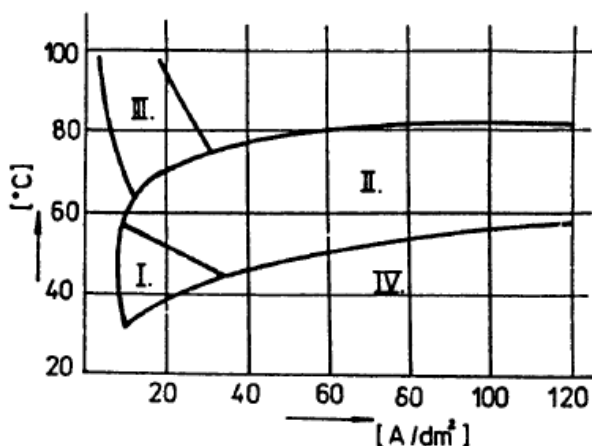
### 2.3.1 Složení lázně

Základem chromovací lázně je oxid chromový, který ve vodném prostředí, v určité koncentraci, tvoří kyselinu chromovou nebo dichromovou. Dále je nutná přítomnost kyseliny sírové, bez níž by vůbec nedocházelo k vylučování chromu z roztoku. Složení základní lázně se pohybuje v rozmezí 200 - 300 g.l<sup>-1</sup> CrO<sub>3</sub> a 2,5 - 3 g.l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Nasazené množství je udržováno rovnováhou mezi redukcí Cr<sup>6+</sup> na katodě a oxidací Cr<sup>3+</sup> na anodě. Při katodické redukcí oxidu chromového na katodě vznikají neprodyšné filmy, které zabraňují další difúzi chromových iontů ke katodě. Jsou-li v roztoku přítomny cizí anionty, především sírany, fluoridy a fluorokřemičitany, stává se katodový film více či méně porézní. Chromovací lázně s kyselinou sírovou (1 - 2,5 %) jsou stálejší a méně agresivní.

Chromovací lázně na bázi fluoridů a fluorokřemičitanů mají vždy vyšší proudový výtěžek a rychlejší vylučování chromu než lázně s kyselinou sírovou. Jejich použitím vznikají rozkladné produkty, jež negativně ovlivňují vylučování povlaků. Vznikají i problémy při zneškodňování odpadních vod. Z uvedeného vyplývá, že vzhled, lesk a struktura chromových povlaků závisí na pracovních podmínkách (teplota, proudová hustota) a složení lázně. Vymezení oblastí různých druhů chromových povlaků je na obrázku 2-1.

Katalyzátory tvoří velice důležitou složku moderních chromovacích lázní, zvyšují proudový výtěžek a snižují koncentraci toxického šestimocného chromu. Katalyzátory zvyšují proudovou účinnost a tím pozitivně ovlivňují ekonomičnost procesu. Primárními katalyzátory jsou sírany, které jsou zastoupeny již zmíněnou kyselinou sírovou. Dalšími katalyzátory jsou fluoridy např. kyselina fluorovodíková HF nebo fluorokřemičitá  $H_2SiF_6$  a také jejich rozpustné soli. Tyto látky mají však i negativní účinky. Zejména zvyšují agresivitu elektrolytu vůči základnímu materiálu, čímž dochází k rozpouštění základního materiálu v elektrolytu a tím jeho znehodnocování. Tato skutečnost má za následek zvýšení svorkového napětí, v důsledku znečištění lázně rozpouštěnými kovy, a tím zvýšení spotřeby elektrické energie. Nejnovějším trendem jsou organické katalyzátory, které výrazně zlepšují technologii chromování.



Obrázek 2-1: Diagram oblastí různých druhů chromových povlaků (I- lesklé, II- tvrdé, III- křehké nevhodné, IV- mléčné) [1]

Nepříznivý vliv na funkci chromovací lázně mají nečistoty, např. železo, měď, zinek apod. Tyto nečistoty se do lázně mohou dostat rozpouštěním chromovacích van při poškození jejich vyložení, z oplachovacích van, rozpouštěním závěsů atd.

Při vylučování chromu na katodě vždy vzniká vodík, který reaguje s chromem za vzniku velmi labilních hydridů ( $CrH_2$ ,  $CrH_3$  apod.). Vodík vzniklý jejich rozkladem se "zabudovává" do vyloučeného chromového povlaku a zvyšuje jeho tvrdost a křehkost. Vyvolané objemové změny vedou k velkým vnitřním pnutím, jež za určitých podmínek mohou překročit vlastní pevnost kovu v povlaku. Tím je vysvětlováno proč chromové povlaky mají větší či menší počet trhlinek. Množství trhlinek v chromových povlacích možno ovlivnit použitím speciálních přísad nebo nastavením určitých přesně vymezených pracovních podmínek [1, 4, 6].

### 2.3.2 Hustota proudu

Hustota proudu představuje množství proudu v A na  $1 \text{ dm}^2$  pokovené plochy. Obvyklá hodnota této veličiny se pohybuje okolo  $50 \text{ A.dm}^{-2}$ . Při vylučování tvrdých chromových povlaků se hustota proudu může pohybovat mezi 20 a  $100 \text{ A.dm}^{-2}$  [4, 6].

### 2.3.3 Teplota lázně

Teplota chromovací lázně se pohybuje od 35 do 70 °C (průměrně asi 55 - 60 °C). Při použití organických katalyzátorů lze teplotu zvýšit až na 80 °C. Podle teploty lázně je nutné zvolit správnou proudovou hustotou, aby bylo dosaženo jakostního povrchu co největší rychlostí [4, 6].

### 2.3.4 Katodový proudový výtěžek

Katodový proudový výtěžek je procentní poměr vyloučeného kovu k teoretickému množství kovu, které se vyloučí podle Faradayova zákona tehdy, jestliže se veškerý proud spotřebuje na vylučování kovu. U chromovacích lázní se proudový výtěžek pohybuje v rozmezí 10 - 30 %. Porovnání proudových výtěžků lázní s různými druhy katalyzátorů udává tabulka 1.

Tabulka 1: Porovnání katodových výtěžků u lázní pro funkční chromování [6]

Typ funkční chromovací lázně	Katodický proudový výtěžek [%]
Běžná síranová	10 - 13
Fluoridová	18 - 22
S organickým katalyzátorem	24 - 28

Katodový proudový výtěžek je závislý na několika aspektech. Prvním z nich je proudová hustota, dalším teplota a posledním složení lázně. Se stoupající proudovou hustotou stoupá i proudový výtěžek. Teplota lázně je nepřímo úměrná proudovému výtěžku. Co se týká složení lázně, největší vliv na proudový výtěžek mají katalyzátory, tedy jejich množství v chromovací lázni [4, 6].

### 2.3.5 Rychlost vylučování

Rychlost vylučování chromových vrstev závisí na proudové hustotě a teplotě. Dalším faktorem ovlivňujícím rychlost vylučování je proudový výtěžek. Obvykle se rychlost vylučování pohybuje mezi  $0,02 - 0,03 \text{ mm.hod}^{-1}$  [4].

### 2.3.6 Technologie chromování

Operace probíhající při chromování mají následující pořadí:

- tepelné zpracování součásti (neprovádí se u všech součástí),
- mechanická úprava součásti - povrch  $R_a$  musí být alespoň 0,2,
- návrh závěsného přípravku a zavěšení součásti,
- čištění součásti - od brusných past a obráběcích prostředků,
- izolování ploch, které nejsou určeny k chromování,

- naleptání - pro odstranění oxidů vzniklých při obrábění nebo elektrolytickém odmašťování,
- chromování,
- oplachování - pro odstranění zbytků elektrolytu z povrchu součásti,
- odvodíkování - odstranění vodíku vzniklého při vylučování chromu během chromování,
- obrábění chromových povlaků (neprovádí se u všech součástí) - broušení, lapování atd.,
- kontrola chromových povlaků.

Kromě naleptání a chromování jsou všechny operace pro všechny součásti stejné [4].

## **2.4 Vlastnosti chromových vrstev**

### **2.4.1 Vzhled, lesk a struktura**

Tyto vlastnosti chromových povlaků jsou závislé na podmínkách při procesu vlastního chromování, především na teplotě chromovací lázně a proudové hustotě. Další, i když nepatrnou, roli hraje složení lázně. Na základě těchto vlastností rozlišujeme čtyři druhy chromových povlaků:

- povlaky velmi lesklé, velmi tvrdé a hladké - dekorativní,
- povlaky lesklé nebo pololesklé, velmi tvrdé, hladké - tvrdé chromové povlaky,
- povlaky mléčné s menší tvrdostí - speciální použití (optické přístroje),
- matné, značně drsné a křehké - zmetky [4].

### **2.4.2 Drsnost**

Drsnost chromové vrstvy závisí na drsnosti povrchu základního kovu a také na tloušťce chromové vrstvy. Na povrchu s vyšší drsností, např. soustruženém, se drsnost povrchu chromového povlaku zmenšuje, na povrchu s nižší drsností, např. broušeném, je tomu naopak. Při chromování na míru a u součástí, kde má být co nejmenší drsnost, je nutné povrch základního materiálu obrobít na co nejmenší drsnost, protože povlaky slabých tloušťek přesně kopírují povrch základu a při následném obrábění by mohlo dojít k probroušení chromové vrstvy [4].

### **2.4.3 Tvrdost**

Jednou z nejdůležitějších vlastností, pro kterou se chromové povlaky používají, je právě jejich tvrdost. Podle četných vědeckých výzkumů mají pravděpodobně na tvrdost chromových povlaků zásadní vliv tři činitelé:

- obsah vodíku a kyslíku v chromových vrstvách,
- malá velikost krystalů,
- vnitřní pnutí.

Výsledná tvrdost chromových vrstev závisí z velké části na podmínkách při jejich vylučování. Konkrétně na proudové hustotě a teplotě, v menší míře i na složení lázně. Tvrdost dále závisí na žihání. Žiháním chromových povrchů se nevratně snižuje jejich tvrdost [4].

#### **2.4.4 Odolnost proti korozi**

Chromové povlaky odolávají poměrně velkému počtu chemikálií. Chrom má díky své pasivitě na vzduch vlastnosti elektropozitivního prvku, ve skutečnosti je však elektronegativnější než železo. Aby bylo dosaženo dostatečné korozní ochrany, musí být chromový povlak co možná nejméně pórovitý, nanosená vrstva musí mít dostatečnou tloušťku a musí dobře přilnout k základnímu kovu. Vliv na korozní odolnost má také kvalita opracování (povrch) základního materiálu. Čím menší je drsnost povrchu základního materiálu, tím vyšší stupeň korozní ochrany chromová vrstva tomuto materiálu poskytuje. Chromové povlaky jsou silně napadány kyselinou solnou, se kterou by vůbec neměly přijít do styku [4].

#### **2.4.5 Součinitel tření a smáčivost**

Díky malému součiniteli tření jsou chromové vrstvy s výhodou používány pro třecí součásti. Součinitel tření chrom - ocel je přibližně poloviční než součinitel tření ocel - ocel. Se zvyšující se teplotou se zvyšuje i součinitel tření chromových povlaků. Vhodnými materiály pro styk s chromovou vrstvou jsou např. bronz, ložiskový kov a litina. Naopak zcela nevhodným materiálem je fosforový bronz, u kterého může dojít až k zadření. Styk dvou chromovaných ploch je také nevhodný, protože okamžitě dochází k výraznému poškození obou ploch. Nevhodné jsou také velmi tvrdé oceli a lehké slitiny. Při použití ocelí vhodných pro styk s chromovou plochou je nutné dostatečné mazání.

Smáčivost chromových vrstev závisí především na poréznosti a drsnosti povrchu a na použitém mazivu. Maziva snižují součinitel tření chromových vrstev [4].

### **2.5 Druhy chromování**

#### **2.5.1 Dekorativní**

Jak již napovídá název, tento druh chromování se používá především z estetických důvodů, ale také jako korozní ochrana. Tloušťka vrstvy se pohybuje v rozmezí 0,2 - 0,5  $\mu\text{m}$ . Pro zvýšení korozní odolnosti se aplikují nejčastěji v kombinaci s niklem, nebo mědí [4].

#### **2.5.2 Speciální**

Sem lze zařadit například černé nebo duplexní chromování s využitím mléčných povlaků chromu. Tyto druhy chromování tvoří pomyslnou spojnici mezi dekorativním a funkčním chromováním [4].

#### **2.5.3 Funkční (tvrdé)**

Díky své vysoké otěruvzdornosti a nízkému koeficientu tření je tvrdé chromování hojně využíváno v různých odvětvích průmyslu. Tloušťka vrstvy se pohybuje řádově od jednotek až po stovky mikrometrů. Na rozdíl od dekorativního trvá proces chromování i několik hodin. Tvrdý chrom slouží jako matrice pro kompozitní chromové povlaky.

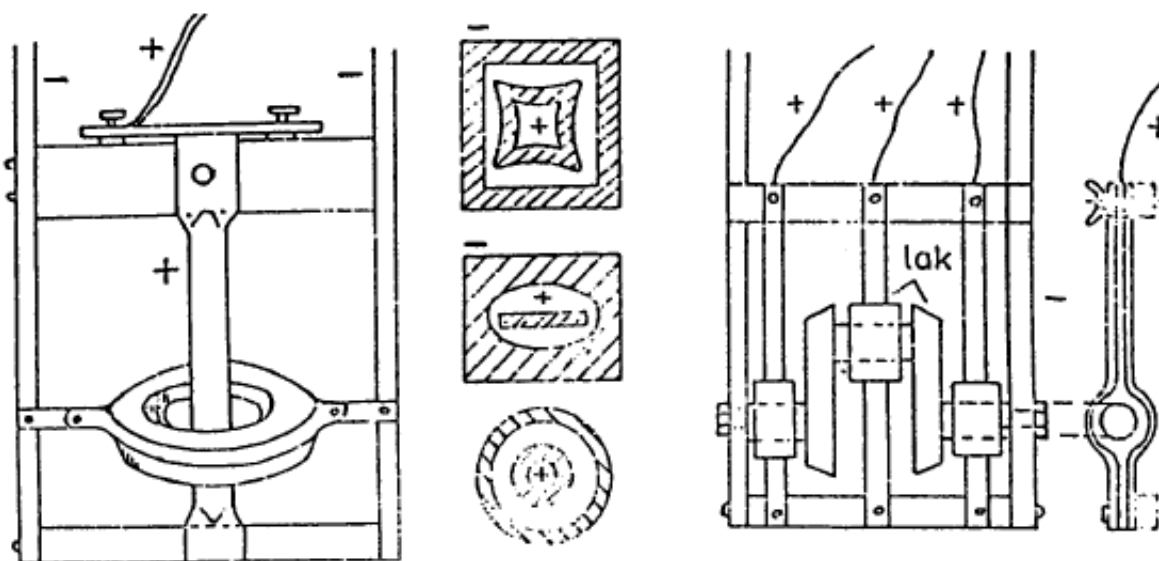
Obyčejně se chrom nanáší z roztoku kyseliny sírové a oxidu chromitého při teplotě cca 60 °C.

Používá se lázni s nižším obsahem oxidu chromového (250 - 350 g.l<sup>-1</sup>), většinou na bázi fluoridů a fluorokřemičitanů, zaručujících možnost použití vyšších proudových hustot (25 - 75 A.dm<sup>-2</sup>) a tím vyšší rychlosti vylučování povlaku.

Vytvořená vrstva má velmi malou velikost zrna a obsahuje jemně rozptýlené oxidické inkluze, čímž se dosahuje charakteristické vysoké tvrdosti (cca 900 HV) a křehkosti. Tyto vlastnosti způsobují praskání vrstev po překročení tloušťky vrstvy 2 μm, a tím není garantovaná protikorozní ochrana. Modifikováním parametrů elektrolytického nanášení je možné dosáhnout snížení vnitřních napětí ve vrstvě, kdy se do tloušťky 15 μm nevyskytují trhliny. Tvrdochromové vrstvy zabezpečují výbornou odolnost proti korozi, adhezivnímu a abrazivnímu opotřebení. Mohou být aplikovány na libovolnou ocel, přičemž je nutné respektovat možné vodíkové zkřehnutí součástek.

Tvrdé chromování se provádí bez mezipovlaku. Pro zlepšení přilnavosti povlaku je nutno povrch před tvrdým chromováním aktivovat. Aktivuje se obvykle přepólováním (anodickým leptáním) ve vlastní chromovací lázni nebo výhodněji (menší znečištění lázně železem) ve staré znehodnocené lázni. Vzhledem k nízké hloubkové účinnosti chromovacích lázní musí být při chromování využito přípravků s pomocnými katodami a anodami (obrázek 2-2). Ochrana před pokovením se provádí snímatelnými laky a izolačními páskami.

Samotný proces tvrdého chromování má jak řadu výhod, tak i nevýhod. Výhody, jako např. poměrně nízké pořizovací náklady, v poslední době zastiňuje řada nevýhod, k nimž patří především nízká proudová efektivita, nízká odolnost proti chloridům, sírovým kyselinám a tahová zbytková pnutí, způsobující nižší korozní odolnost a snížení únavové pevnosti. K největším nevýhodám však patří zcela jistě neekologičnost celého procesu. V průběhu povlakování se vyskytují sloučeniny obsahující šestimocný chrom. Ačkoli kovový chrom a trojmocné chromové sloučeniny nejsou toxické, šestimocné sloučeniny chromu jsou velmi nebezpečné. Chrom patří mezi látky s nejvyšším potenciálem ke způsobení rakovinových onemocnění. Příprava kyselinové lázně vyžaduje používání vysokého stupně ochrany pracovníků [1, 4, 8, 9].



Obrázek 2-2: Schéma přípravků pro tvrdé chromování (vnitřní chromování - vlevo, chromování čepů - vpravo) [1]



### 3 Chemicko-tepelné zpracování

Chemicko-tepelné zpracování je proces difusního sycení povrchu ocelí různými prvky (kovy i nekovy), kterým zabezpečíme změnu chemického složení povrchu kovů a slitin, vytvoření jiného typu mikrostruktury povrchové vrstvy, čím se získají výhodnější mechanické, fyzikální nebo chemické vlastnosti součástek. Změny se dosáhne chemickým působením obklopujícího prostředí při zvýšené teplotě. Cílem zpracování je nejčastěji zvýšení tvrdosti povrchu a zlepšení součástek proti opotřebení. V porovnání s povrchem je v jádře součástek rozdílný typ mikrostruktury, nejčastěji charakterizovaný nižší tvrdostí a vyšší houževnatostí, čímž se zvýší odolnost součástek proti křehkému lomu a únavovému porušení. Podle druhu sycení se následně provádí nebo neprovádí následné tepelné zpracování jakým je kalení a popouštění. Na obrázku 3-1 jsou druhy chemicko-tepelného zpracování podle sycení povrchu, a to kovy či nekovy [8, 10].



Obrázek 3-1: Druhy chemicko-tepelného zpracování [10]

#### 3.1 Nitridování

##### 3.1.1 Vlastnosti dusíku

Dusík je bezbarvý plyn bez chuti a zápachu, ve vodě málo rozpustný. Tvoří velmi stabilní dvouatomovou molekulu. Díky tomu je chemicky velmi stálý a málo reaktivní. Dusík je biogenní, pro živé organizmy nezbytný prvek. Podléhá koloběhu mezi živou a neživou přírodou. Do půdy se přidává ve formě dusíkatých hnojiv. Dusík nemůže využít excitace elektronů do d-orbitalů (je ve 2. periodě). Může vytvořit tři kovalentní a jednu koordinačně kovalentní vazbu. Často vytváří vazby násobné - např. v molekule dusíku jsou atomy vázány trojnou vazbou  $N \equiv N$ . Ve sloučeninách se mohou vyskytovat i delokalizované  $\pi$ -vazby, což vede k výskytu sloučenin s různými oxidačními čísly dusíku [3].

##### 3.1.2 Výskyt, výroba a použití dusíku

V přírodě je dusík obsažen jednak volný ve vzduchu ( $\varphi = 78,1 \%$ ), jednak vázaný v anorganických (např. chilský ledek  $NaNO_3$ ) i organických sloučeninách (např. bílkoviny, chlorofyl). Průmyslově se vyrábí výhradně frakční destilací kapalného vzduchu. K přepravě

se používají ocelové lahve označené zeleným pruhem. Dusík se používá pro svou malou reaktivitu k vytváření inertní atmosféry, k hašení důlních požárů a k plnění žárovek. Je hlavní surovinou pro výrobu amoniaku. Kapalný dusík je významným chladícím médiem [3].

### 3.1.3 Princip nitridování

Nitridace je difúzní obohacování povrchu kovových součástek dusíkem. Cílem je získat vysokou tvrdost povrchu a houževnaté jádro součástek. Na rozdíl od procesu nauhličování se požadovaná tvrdost povrchu dosahuje už v průběhu difúzního nasycování povrchu materiálu dusíkem, tj. disperzním zpevněním, bez následujícího tepelného zpracování. Podstatou vysoké tvrdosti je vznik velmi tvrdých chemických sloučenin dusíku se železem a legujícími přísadovými prvky (nitridy).

K nitridování jsou vhodné oceli, které obvykle obsahují 0,3 - 0,4 hm. % C (z hlediska kalitelnosti, zvýšení pevnosti) a legující prvky např. Cr, Mo, V, Ti, Al. Před nitridací se nejčastěji zušlechťují, pro získání požadovaných pevnostních vlastností v jádře, na pevnost 900 - 1200 MPa. Popouštění, které následuje po kalení, se uskutečňuje při teplotách 550 - 650 °C. Z hlediska minimálních deformací součástek se teplota nitridace používá přibližně o 30 °C nižší, než byla teplota popouštění oceli při zušlechťování. Po vytvoření finálního tvaru součástek (broušení) následuje proces nitridace. Nitridací lze dosáhnout těchto vlastností:

- vysoká povrchová tvrdost,
- vysoká odolnost proti mechanickému opotřebení (adheze, abraze, eroze, kontaktní únava),
- odolnost proti zadírání,
- omezí se negativní vliv vrubů,
- dosažení vysoké meze únavy (v ocelích),
- zvýšení odolnosti proti kavitaci a korozi,
- vysoké žarupevnosti (u některých ocelí a slitin těžkovitých kovů).

Nitridací se vytváří tvrdé vrstvy, nejčastěji o tloušťce 0,1 - 0,3 mm. Rychlost růstu povrchových vrstev je přibližně 0,01 mm za hodinu.

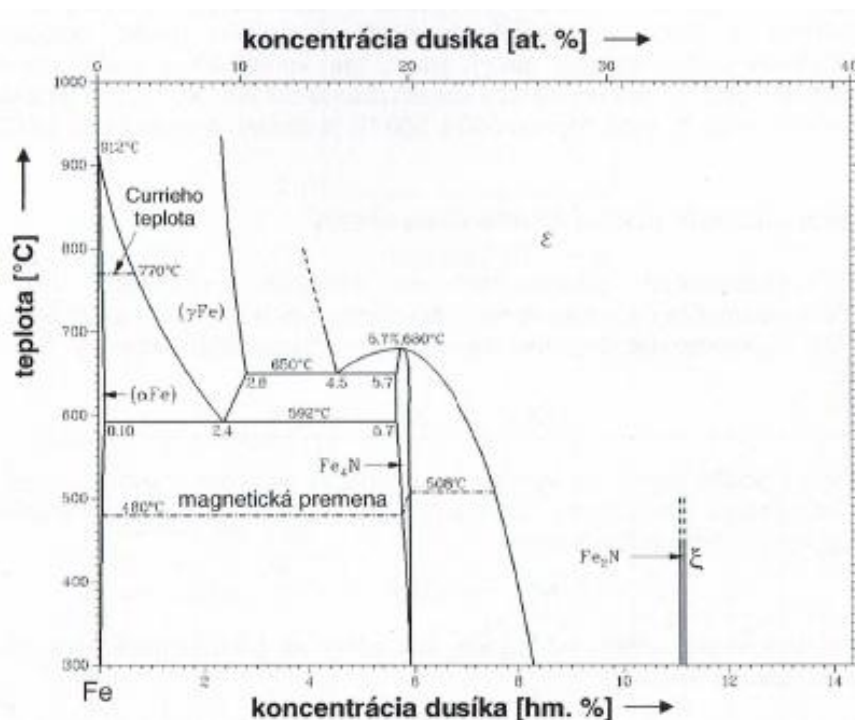
Nitridované vrstvy se v podstatě skládají z dvou oblastí s různými vlastnostmi. Povrchovou oblast tvoří nitridy. Pod souvislou vrstvou nitridů je difúzní zóna, někdy nazývaná zóna vnitřní nitridace.

Nitridace pod teplotou 592 °C (pod teplotou eutektoidní přeměny v systému železo - dusík) se někdy nazývá nízkoteplotní nitridace. Pokud se nitridace realizuje při teplotách vyšších než 592 °C, mluvíme o vysokoteplotní nitridaci. V binárním systému Fe - N (obrázek 3-2) se tvoří tyto fáze:

- $\alpha$ -fáze - tuhý roztok dusíku v železe  $\alpha$  -  $Fe_{\alpha}(N)$ . Maximální rozpustnost dusíku v železe  $\alpha$  je 0,1 hm. % při eutektoidní teplotě (592 °C).
- $\gamma$ -fáze - tuhý roztok dusíku v železe  $\gamma$  -  $Fe_{\gamma}(N)$ . Při teplotě 592 °C nastává eutektoidní rozpad fáze  $\gamma$  podle schématu  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$  ( $\gamma' = Fe_4N$ ). Při rychlém ochlazení vzniká z dusíkového austenitu bezdifúzní přeměnou dusíkový martenzit (přesycený tuhý

roztok dusíku v železe  $\alpha$ , označuje se  $\alpha'$ -fáze). V počátečních stádiích se při popouštění  $\alpha'$ -fáze tvoří metastabilní fáze  $\alpha''$  - nitrid  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . V dalších fázích popouštění vzniká nitrid  $\text{Fe}_4\text{N}$ .

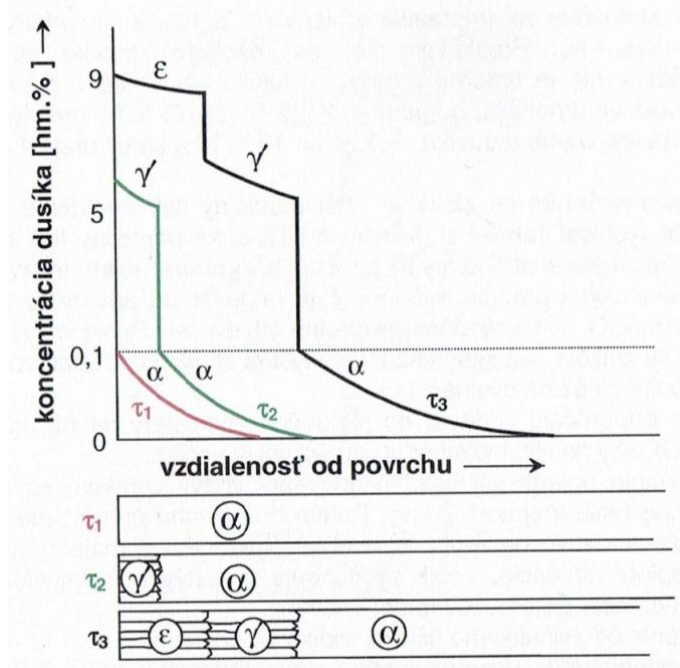
- $\gamma'$ -fáze - nitrid  $\text{Fe}_4\text{N}$  má kubickou plošně centrovanou mřížku. Tato fáze je stabilní pouze do teploty  $680^\circ\text{C}$  a při vyšších teplotách se přeměňuje na  $\varepsilon$ -fázi.
- $\varepsilon$ -fáze - hexagonální nitrid s proměnlivým složením v rozmezí  $\text{Fe}_3\text{N}$  až  $\text{Fe}_2\text{N}$  (7,1 - 11 hm. % N) při eutektoidní teplotě. Tvoří se intenzívně na povrchu Fe od teplot  $450 - 550^\circ\text{C}$ , vytváří ze začátku klínovité útvary. Tyto při bočním růstu narážejí do sebe, v dalším je jejich růst možný jen ve směru spádu koncentrace. Takto vzniklá souvislá povrchová vrstva  $\varepsilon$ -fáze se skládá ze sloupcových krystalů.
- $\xi$ -fáze - nitrid  $\text{Fe}_2\text{N}$  má ortorombickou mřížku a je stabilní pouze pod teplotou  $500^\circ\text{C}$ .



Obrázek 3-2: Binární diagram Fe-N [8]

Tvorba vrstvy v procesu nitridace je schematicky znázorněná na obrázku 3-3. Nitridací pod teplotou  $592^\circ\text{C}$  se zpočátku vytvoří na povrchu oceli  $\alpha$ -fáze, u které tloušťka pomalu roste.

Po čase ( $\tau_1$ ) se na povrchu dosáhne koncentrace dusíku, která odpovídá maximální rozpustnosti dusíku ve feritu. Další přicházející dusík už nasycený ferit není schopen přijmout a začínají vznikat zárodky  $\gamma'$ -fáze. Zárodky většinou vznikají v místech hranic zrn fáze  $\alpha$ . Ze zárodků  $\gamma'$ -fáze se vytvoří souvislá vrstva. V procesu dalšího nasycování vrstva fáze  $\gamma'$  hrubne a fázové rozhraní postupuje do součástky ( $\tau_2$ ). Po dosažení hranice sycení se na povrchu tvoří zárodky  $\varepsilon$ -fáze, stabilní při vyšších koncentracích dusíku. Opět vznikne náhlý růst koncentrace dusíku na rozhraní ( $\tau_3$ ).



Obrázek 3-3: Postupnost vzniku fází v povrchové vrstvě při nitridování ocele pod teplotou 592 °C [8]

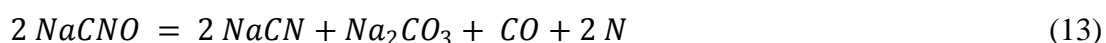
Nitridace se uskutečňuje v širokém intervalu teplot. Nejčastěji používané způsoby nitridace jsou:

- v kapalném prostředí,
- v plynném prostředí,
- iontová nitridace [8].

### 3.1.4 Nitridování v kapalném prostředí

Poskytuje určité výhody v porovnání s jinými způsoby nitridace - např. vysokou rychlost ohřevu, snížení deformací součástek. Nejčastěji se provádí v roztavených solích - kyanidy a kyanatany. Nevýhoda je, že jsou to prudce jedovaté látky, které se ekologicky náročně likvidují, a proto se častěji využívá nitridace v plynném prostředí.

Proces nitridace, známý jako Tenifer a vyvinutý firmou Degussa, se původně prováděl v kyanidových lázních (25 % NaCN, 75 % KCNO) provzdušňovaným vzduchem. U nás se k nitridování vyrábí sůl NS 350 (dle ČSN 65 4121). Lázeň obsahuje 25 - 35 % kyanidů (NaCN, KCN) a 30 - 40 % kyanatanů (NaCNO, KCNO). Tyto lázně se působením vzdušného kyslíku event. samovolné oxidace rozkládají a uvolňují atomární dusík:



Zpravidla se nitriduje při teplotě 520 - 570 °C po dobu 60 - 120 minut. Průběh samovolné oxidace kyanidů a kyanatanů v klidné stojící nitridační lázni je pochod prakticky nekontrolovatelný, který vyvolává značný rozptyl v dosahovaných výsledcích. Je proto nutno zajistit, aby se stále nová sůl dostávala do styku se vzduchem, toto se děje probubláváním vzduchem nebo účinným mícháním. Požadavek dosažení větší hloubky nitridační vrstvy většinou již není hospodárný. Příliš vysoký obsah kyanatanu v lázni, zpravidla nad 45 %, vyvolává již zřetelné naleptávání povrchu ocelových výrobků.

Podle nejnovějších zkušeností se pro nitridační lázně osvědčují kelímky vyložené vrstvou titanu. Nejčastěji se solných lázní používá pro nitridování nástrojů z rychlořezných ocelí nebo z vysokochromových ledeburických nástrojových ocelí, jako jsou oceli 19436, 19437 apod., kdy se při správném tepelném zpracování dosáhne nitridováním zvýšení životnosti nástrojů s tloušťkou vrstvy až 30 μm.

Těchto lázní lze také využít pro zpracování nelegovaných uhlíkových ocelí a litin. Při nitridování za teploty 540 - 570 °C po dobu asi 2 hodin vznikají v povrchových vrstvách nitridy železa do hloubky několika desetin milimetru a popř. i tvrdé karbonitridy ε event. γ' v tenké povrchové vrstvě do hloubky 10 - 15 μm. Toto zpracování zvyšuje odolnost proti korozi, proti zadírání i opotřebení a zvyšuje mez únavy. Poněvadž tvrdost nitridovaných vrstev u uhlíkové oceli a šedé litiny nedosahuje tak vysokých hodnot jako u ocelí legovaných, býval tento způsob nazýván též „měkké nitridování“ [8, 11].

### 3.1.5 Nitridování v plynném prostředí

Nitridace se uskutečňuje v hermetické pracovní komoře, ve které je zabezpečený ohřev, kontrola a regulace teploty, tlaku a stupně disociace amoniaku (NH<sub>3</sub>). Proces nitridace se skládá z dvou neoddelitelných procesů - tepelného a chemického. Volba teploty nitridace vychází z požadavků na tvrdost a tloušťku vrstvy (vysoká tvrdost a malá tloušťka = nižší teploty). Důležitý ukazatel pro nitridaci v plynu je stupeň disociace amoniaku (počet disociovaných molekul / celkový počet molekul látky).

V provozních podmínkách se nitridace nejčastěji uskutečňuje v atmosféře částečně disociovaného amoniaku. K disociaci amoniaku může docházet v objemu pece nebo na povrchu nitridované součástky:



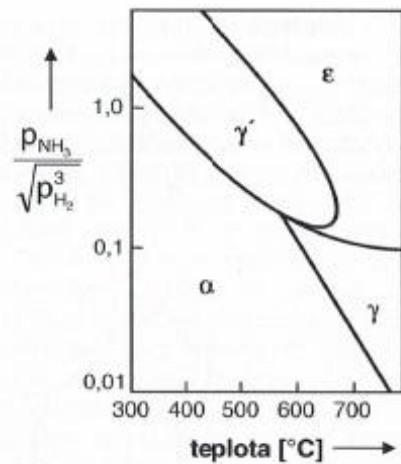
Menší podíl plynu se využije na nitridaci vsázky. Povrch materiálu se difúzně obohacuje atomárním dusíkem, který vzniká disociací amoniaku na nasyceném povrchu podle rovnice:



Na hodnocení účinku nitridační atmosféry se používá nitridační číslo  $K_N$ , které je definované rovnicí:

$$K_N = \frac{p_{NH_3}}{\sqrt{p_{H_2}^3}} \quad (16)$$

kde  $p_{\text{NH}_3}$  - parciální tlak amoniaku a  $p_{\text{H}_2}$  - parciální tlak vodíku. Vliv nitridační atmosféry (nitridační číslo) a teploty při tvorbě fází, v procesu nitridace, je schematicky znázorněný na obrázku 3-4.

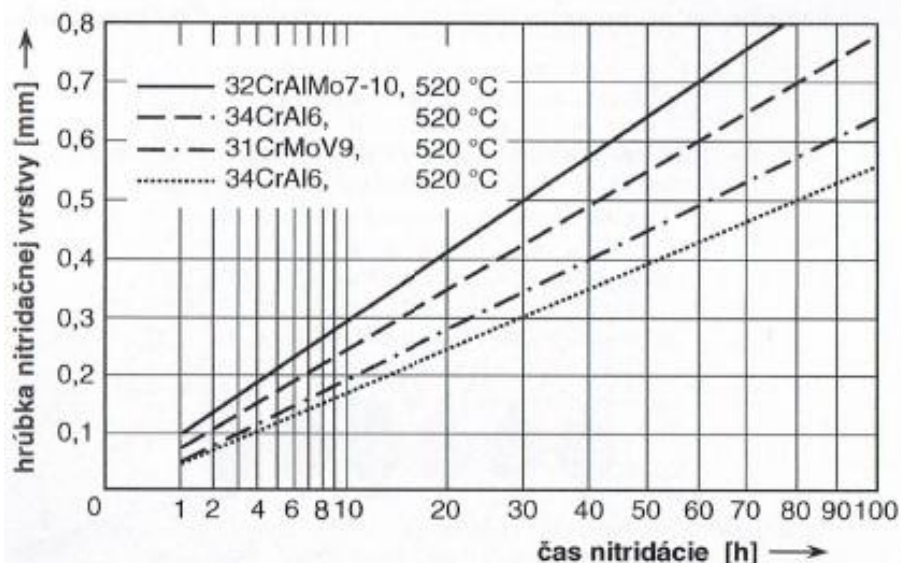


Obrázek 3-4: Schematické znázornění účinku nitridační atmosféry (nitridační číslo) a teploty při tvorbě fází v procesu nitridace [8]

Při disociaci amoniaku dochází k rekombinaci atomárního dusíku. Molekuly dusíku, vzniklé rekombinací, se neúčastní na nasycování oceli dusíkem. Při tvorbě nitridované vrstvy je potřeba v principu rozlišovat dvě rozdílná stádia:

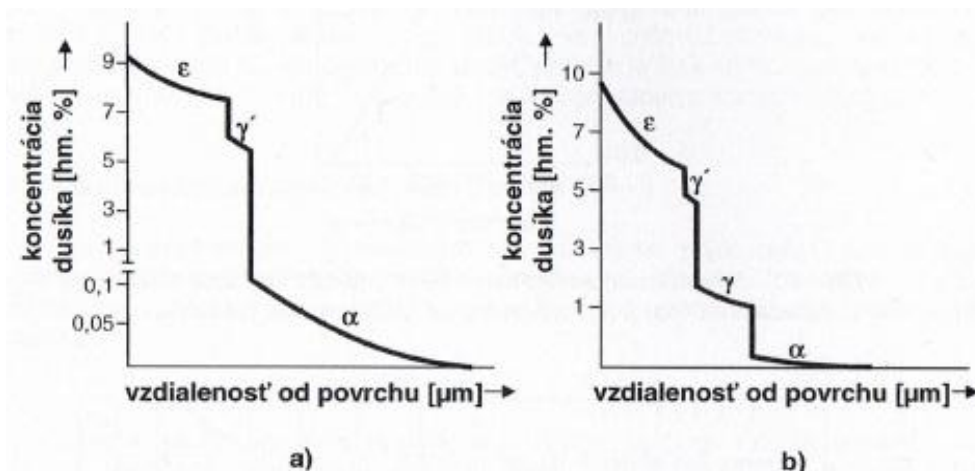
- reakce na povrchu oceli a difúzi dusíku až do vytvoření souvislé povrchové vrstvy nitridů,
- růst vrstvy nitridů.

Nevýhodou nitridace v plynu je dlouhý čas procesu, obvykle 5 - 15 hodin v závislosti na použité atmosféře. Na obrázku 3-5 je znázorněná tloušťka nitridované vrstvy, při teplotě nitridace 520 °C pro různé typy ocelí v závislosti na času nitridace.



Obrázek 3-5: Hĺbka nitridačnej vrstvy, pro různé typy ocelí, v závislosti od teploty a času nitridace. Nitridace v plynné atmosféře [8]

Složení nitridované vrstvy, v závislosti na teplotě procesu nitridace, je schematicky znázorněná na obrázku 3-6.



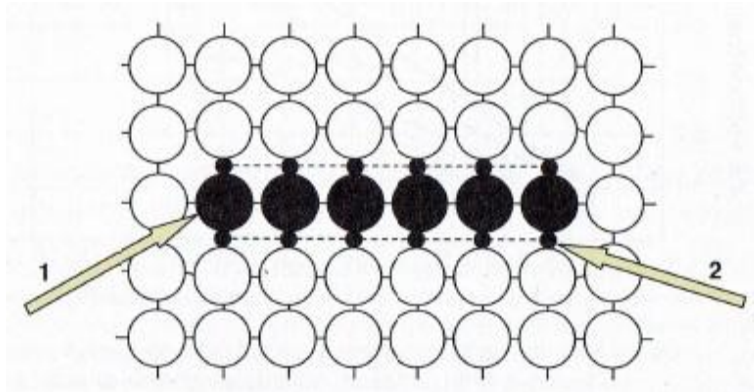
Obrázek 3-6: Složení nitridované vrstvy: a) podeutektoidní teplota syčení, b) nadeutektoidní teplota syčení [8]

Klasickou nitridací legovaných ocelí pod eutektoidní teplotou se povrch ocelí intenzivně difúzně nasycuje během celého trvání procesu. Současně s nasycováním tuhého roztoku  $\alpha$  dochází k segregáčním a precipitačním procesům. V závislosti na teplotě vzniku mohou diskové částice precipitátů dosahovat velikosti Guinier - Prestonových zón (GP zón), tvořených jednoatomovou vrstvou substitučně rozpuštěných atomů legujících prvků s intersticiálními atomy dusíku a uhlíku (obrázek 3-7).

Částice jsou koherentní s mřížkou  $\alpha$ -železa (teplota vzniku částic do 500 °C). Při vyšších teplotách (550 °C) vznikají vícevrstvé částice tloušťky  $(20 - 40) \cdot 10^{-10}$  m s částečně narušenou koherencí s mřížkou  $\alpha$ -železa. Zvýšení teploty vede ke vzniku částic s ještě větší tloušťkou ( $100 \cdot 10^{-10}$  m a více). Nitridace při vysokých teplotách (550 - 700 °C) způsobuje



postupné narušení koherentnosti precipitátů nitridů, resp. komplexních karbonitridů železa a legujících prvků s tuhým roztokem  $\alpha$ , jejich sferoidizaci a koagulaci.

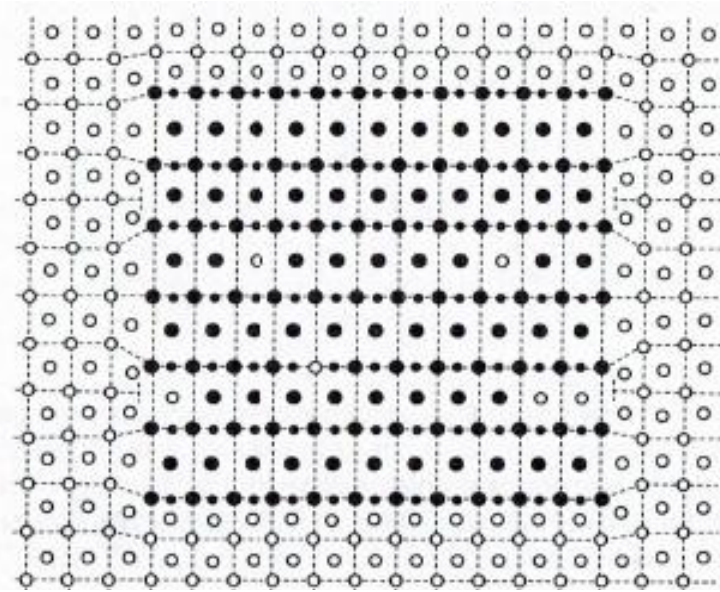


Obrázek 3-7: Smíšená GP - zóna, substitučně rozpuštěné atomy legujících prvků (1) s intersticiálními atomy dusíku a uhlíku (2) [8]

Smíšené GP zóny vzniklé v tepelném intervalu 350 - 650 °C (pohyblivost substitučně rozpuštěných atomů legujících prvků je omezená, ale difúzní schopnost intersticií poměrně vysoká), jsou neobyčejně stabilní a považované za základní příčinu vysoké tvrdosti nitridovaných vrstev legovaných ocelí (obrázek 3-8).

Segregování atomů dusíku a uhlíku, intersticiálně difundujících v průběhu nitridace ke koncentračním fluktuacím substitučně rozpuštěných atomů legujících prvků, probíhá nejintenzivněji na rozhraní - vrstva  $\alpha$ -fáze a jádro, tj. na difúzním rozhraní. V důsledku vytváření koherentních, semikoherentních, případně nekoherentních precipitátů vzniká koncentrační gradient dusíku mezi nasycovaným povrchem a difúzním rozhraním, dále koncentrační gradient legujících prvků mezi jádrem a difúzním rozhraním. Tento koncentrační gradient je příčinou difúzního toku atomů N a atomů legujících prvků k difúznímu rozhraní. Růst tloušťky  $\alpha$ -fáze se uskutečňuje pohybem difúzního rozhraní směrem k jádru. Místní úbytek atomů N v tuhém roztoku  $\alpha$ -železa způsobený precipitací se nepřetržitě nahrazuje absorpcí atomů N při rozkladu molekul  $\text{NH}_3$  adsorbovaných povrchem, tj. z vnějšího zdroje dusíku nebo rozpouštěním  $\text{Fe}_4\text{N}$  v povrchové části vrstvy  $\alpha$ -fáze, případně uvolněním dusíku při zpětné fázové přeměně  $\epsilon$ -fáze, z tzv. vnitřního zdroje dusíku. Na tomto základě lze označit proces, který se uskutečňuje na difúzním rozhraní, za vytvrzování při konstantní aktivitě zúčastněných prvků.





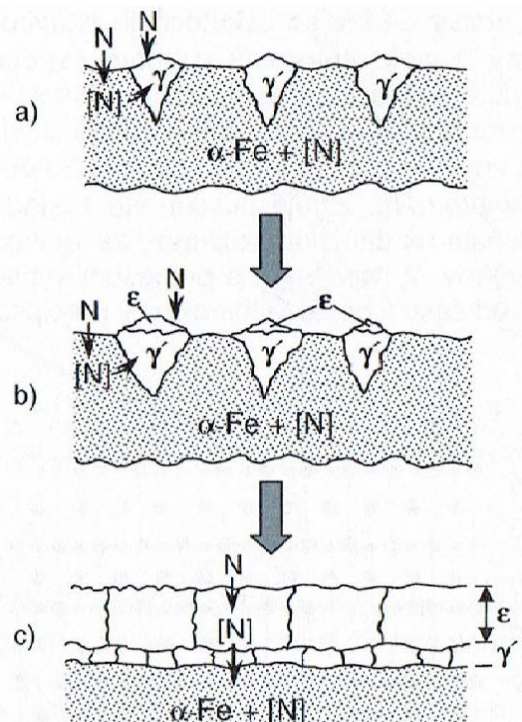
Obrázek 3-8: Smíšená GP zóna, tvořená segregovanými atomy legujících prvků a intersticií dusíku, případně uhlíku [8]

Disperze a rozložení částic zvyšujících tvrdost a pevnost nitridované vrstvy přímo při teplotě nitridace závisí na:

- teplotě nitridace (se zvyšující se teplotou klesá disperzita částic),
- koncentraci legujících prvků (s růstem koncentrace klesá disperzita),
- afinitě legujících prvků k dusíku (s růstem afinity roste disperzita částic),
- koeficientu difúze  $D$  atomů legujících prvků (s růstem koeficientu  $D$  klesá disperzita),
- vlivu legujících prvků na rozpustnosti dusíku v tuhém roztoku  $Fe_\alpha$  (se zvyšováním rozpustnosti se zvyšuje disperzita částic).

Na obrázku 3-9 je schematicky znázorněná tvorba spojitě vrstvy v procesu nitridace oceli:

- difúzním nasycováním dusíkem se vytváří se železem tuhý roztok  $\alpha$ ,
- po dosažení koncentrace se vytvoří první zárodky  $\gamma'$ -fáze,
- první zárodky  $\epsilon$ -fáze se mohou vytvořit na existujících krystalech  $\gamma'$ -fáze. V závěru procesu je možné vytvořit spojitou dvojfázovou vrstvu, resp. rozpouštěcím žháním difúzní vrstvu.



Obrázek 3-9: Schéma tvorby spojitě vrstvy v průběhu procesu nitridování: a) difúzním nasycováním dusíkem se vytváří se železem tuhý roztok  $\alpha$ , po dosažení koncentrace se vytvoří první zárodky  $\gamma'$ -fáze, b) první zárodky  $\epsilon$ -fáze se mohou vytvořit na existujících krystalech  $\gamma'$ -fáze, c) vytvoření spojitě dvoufázové vrstvy  $\epsilon$  a  $\gamma'$ -fáze [8]

V případě, že ocel obsahuje prvky, které mají vysokou afinitu k dusíku (Cr, Al, Ti, V), tvoří se v difúzní vrstvě jemné precipitáty nitridů (CrN, AlN, TiN, VN), které podstatně zvyšují tvrdost materiálu.

Nitridací legovaných ocelí se po určitém čase dosáhne typická stavba nitridované vrstvy. Skládá se z povrchové vrstvy  $\epsilon$ -fáze,  $\alpha$ -fáze (tuhého roztoku dusíku ve feritu), s množstvím smíšených shluků a precipitátů nitridů, popřípadě komplexních karbonitridů železa a legujících prvků o různém stupni koherence s mřížkou  $\alpha$ . Samostatná mezivrstva  $\gamma'$ -fáze pod  $\epsilon$ -fází není viditelná. Stavba povrchové části vrstvy se s růstem její tloušťky mění. Po dosažení určité tloušťky vrstvy v průběhu další nitridace se stává pórovitá. Křehkost a pórovitost vykazuje pouze povrchová část vrstvy, ostatní část vrstvy  $\epsilon$ -fáze se nemění. Fáze  $\epsilon$  vykazuje zvýšenou odolnost proti korozi (voda, vlhká atmosféra, přehřátá pára, benzín a jiné). Pokud vrstva není pórovitá, vyznačuje se výbornými kluznými vlastnostmi při adhezním tření.

Sít'  $\epsilon$ -fáze v  $\alpha$ -fázi, která se tvoří přednostně v oblasti hran nasycovaných z dvou absorpčních povrchů, snižuje odolnost proti vzniku a rozvoji trhlin při mechanickém nebo tepelném namáhání.

Směsné atmosféry se připravují smícháním amoniaku s přidavnými plyny (neutrálními)  $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ . Ukázalo se, že množství dusíku absorbovaného povrchem vsázky není úměrné množství dusíku vzniklého disociací  $\text{NH}_3$ . Snižování množství amoniaku do poměru 25 %  $\text{NH}_3 + 75$  %  $\text{N}_2$  nemá negativní vliv na množství absorbovaného dusíku. Pokles na 10 %  $\text{NH}_3$  se už negativně projeví na absorpci.

Uvedeným řešením se získá také nižší parciální tlak negativně působícího vodíku, protože rychlost termické disociace  $\text{NH}_3$  brzdí parciální tlak vodíku. Použitím směsné atmosféry se zvyšuje také rychlost růstu vrstvy.

Oduhličování povrchové části nitridované vrstvy vodíkem se považuje za jednu z příčin zvýšení křehkosti vrstvy. Přitom do povrchu proniká atomární vodík, který též přispívá ke zvýšení křehkosti vrstvy. V průběhu pomalého ochlazování součástek z teploty nitridace, vodík vydifunduje z vrstvy do atmosféry, proto se v takovýchto případech nesnižuje houževnatost vrstvy.

Omezení oduhličujícího účinku vodíku se dosáhne:

- zkrácením času působení  $\text{NH}_3$  na povrchu oceli,
- snížením teploty nitridace.

Všechny uvedené procesy ve směsných atmosférách sledují jediný cíl: zvýšit aktivitu dusíku v tuhém roztoku a tím zvýšit rychlost růstu nitridované vrstvy, omezit negativní vliv vodíku snížením jeho parciálního tlaku a dosažení úspory amoniaku.

V procesu nitridace, po dosažení určité tloušťky nitridované vrstvy, je její další růst spojený s postupným rozvojem jevů prosyčení v její povrchové části, nejvíce v objemu hran. Snahy zaměřené na snížení množství absorbovaného dusíku zvýšením stupně disociace  $\text{NH}_3$  v dokončovací etapě procesu, tj. zvýšením tlaku  $\text{H}_2$  v nitridační atmosféře, jsou málo účinné a jsou spojené s uvedeným oduhličujícím účinkem vodíku. Faktory zvyšující křehkost nitridované vrstvy jako oduhličování nitridovaného povrchu, vysoké tlakové napětí v nitridované vrstvě, rozvoj  $\epsilon$ -fáze (sítě, shluky) v  $\alpha$ -fázi, pórovitost povrchové vrstvy  $\epsilon$ -fáze, se nedají výrazně ovlivnit ani používáním směsných atmosfér v jednostupňových procesech, ani zvýšením stupně disociace  $\text{NH}_3$  v druhém stupni dvojestupňových klasických procesech nitridace.

Z tohoto důvodu se používá dvojestupňový proces nitridace a difúzního žíhání v plynech. V prvním stupni je intenzivní nasycování dusíkem při vysokém parciálním tlaku  $\text{NH}_3$ . Ve druhém stupni dochází k difúznímu růstu vrstvy při nulovém parciálním tlaku  $\text{NH}_3$ , při nulové absorpci N, v atmosféře z hlediska nitridace neaktivní, jako jsou například  $\text{N}_2$ , Ar, atmosféry z vyvíječů apod. K růstu vrstvy v průběhu druhého stupně dochází difúzí atomů N z vnitřního zdroje dusíku - z  $\epsilon$ -fáze, případně  $\gamma'$ -fáze do  $\alpha$ -fáze, dále z povrchové části  $\alpha$ -fáze (případně  $\gamma'$ -fáze) s vysokým nasycením do vnitřku difúzní vrstvy, při současném snižování koncentračního gradientu dusíku v průřezu vrstvy.

Dvojestupňovým procesem, v difúzně žíhaných vrstvách, se dosáhne pozvolný přechod nitridované vrstvy do jádra materiálu, snížení hodnoty zbytkových a jejich mírnější rozložení v průřezu vrstev.

Potlačením rozvoje  $\epsilon$ -fáze v  $\alpha$ -fázi se zvýší odolnost proti vzniku a rozvoji trhlin z hlediska tepelné únavy, protože jejich intenzivní rozvoj je po hranicích hrubých částic sloučeninových složek  $\epsilon$ -fáze a  $\gamma'$ -fáze v  $\alpha$ -fázi.

Technologické výhody procesu nitridace a difúzního žíhání:

- zlepšení kvality nitridovaných vrstev, potlačení rozvoje sloučeninových složek  $\epsilon$ -fáze a  $\gamma'$ -fáze v povrchové části nitridované vrstvy,
- podstatné zkrácení času technologického procesu,

- úspora plynů,
- zlepšení hygieny a bezpečnosti práce,
- možnost omezení vratné popouštěcí křehkosti v ocelích náchylných na popouštěcí křehkost,
- okamžité otevření pece po skončení druhého stupně a výměny vsázky (při klasických způsobech až pod teplotou 200 °C) [8].

### 3.1.6 Iontová nitridace

Iontová nitridace postupně nahrazuje procesy nitridace v plynu, protože má tyto výhody:

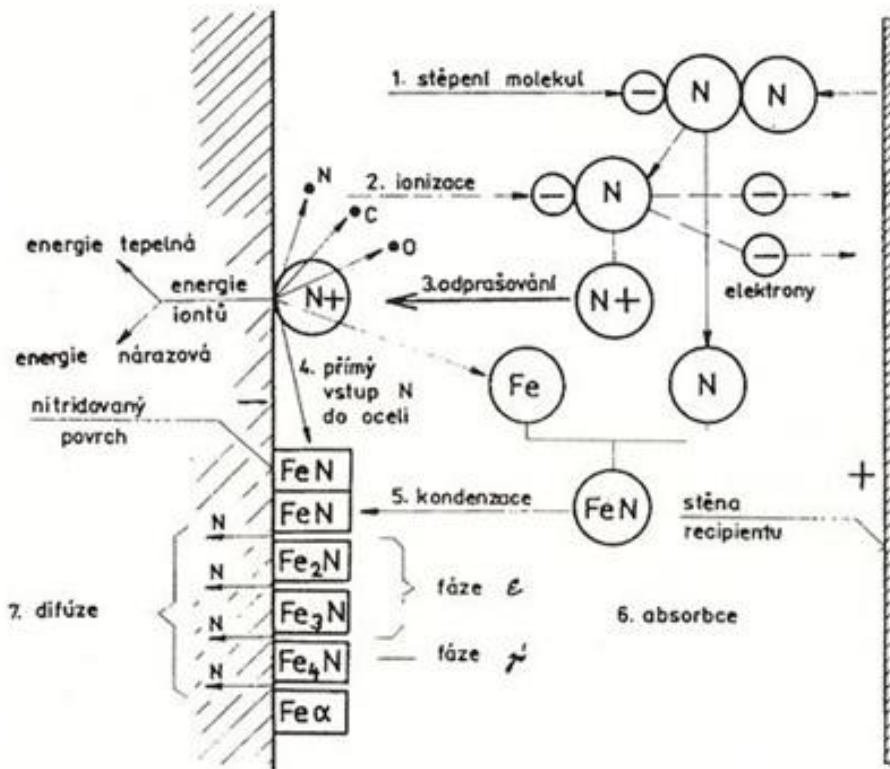
- obvykle vyšší rychlost tvorby vrstev,
- vytváření vrstev s požadovaným fázovým složením a strukturou,
- malé deformace součástek v průběhu procesu a vysoká kvalita povrchu,
- možnost nitridace pasivujících se materiálů bez předchozí depasivace,
- podstatné zkrácení času procesu nitridace,
- vysoká efektivnost procesu, úspora elektrické energie, snížení spotřeby nasycujících plynů,
- proces je netoxický a odpovídá požadavkům na ochranu životního prostředí.

Efektivnost procesu nitridace v plynech je nízká, protože při difúzním nasycování se podílejí jen ty atomy dusíku, které vznikly štěpením molekul amoniaku přímo na povrchu součástek (povrch oceli působí jako katalyzátor). Při klasickém nitridování atomární dusík vzniklý z plynné fáze rekombinuje do molekulárního stavu ( $N_2$ ) dříve, než se dostane na povrch oceli a nemá z hlediska procesu další význam.

Procesy probíhající při iontové nitridaci jsou schematicky znázorněny na obrázku 3-10. V doutnavém výboji je plynné prostředí v ionizovaném stavu. Kladné ionty jsou v elektrostatickém poli urychlovány směrem ke katodě, tj. na povrch nitridovaných součástek. Při dopadu kladného iontu na katodu se kinetická energie iontu mění na tepelnou a v důsledku toho se katoda ohřívá. Současně dochází k vyražení iontů a elektronů z katody. Tento stav se nazývá katodové rozprašování. Povrchová vrstva nitridů se v důsledku neustálého katodového bombardování rozkládá a z povrchu se odprašují atomy Fe a jiných prvků. Po nasycení nitridy s obsahem až 20 % N se zpětně absorbují povrchem, rozkládají se a uvolněným dusíkem nasycují difúzní vrstvu. Vznikají nižší nitridy železa ( $FeN \rightarrow Fe_2N \rightarrow Fe_3N \rightarrow Fe_4N$ ). Dusík uvolňovaný při rozkladu nitridů difunduje do objemu součástky a vytváří  $\alpha$ -fázi. Proces odprašování, vzniku nitridů a jejich zpětného absorbování, rozkladu nitridů probíhá nepřetržitě. Energie doutnavého výboje je asi 3000 krát vyšší než energie atomů dusíku v disociovaném amoniaku.

Iontovou nitridací lze dosáhnout také depasivaci povrchu ve vodíkovém výboji, což je velmi důležité, např. při nitridaci korozivzdorných ocelí. Taktéž můžeme odstranit z povrchu vrstvu  $\epsilon$ , resp.  $\gamma'$  fáze, odnitridováním ve vodíkovém výboji v závěru procesu. Vzájemným působením plasmu a povrchu součástek může docházet k různým reakcím:

- povrch je čištěn využitím plazmy od pasivačních vrstev,
- v důsledku chemických reakcí vzniká difúzní proces,
- použitím určitých směsných plynů mohou být na povrchu materiálu vyvolané reakce, které vedou k tvorbě speciálních povrchových vrstev.



Obrázek 3-10: Schéma iontové nitridace [8]

V procesu iontové nitridace lze měnit složení plyné atmosféry, její tlak, rozdíl potenciálů mezi katodou a anodou, teplotu a čas nasycování. Tato variabilita umožňuje získat povrchové vrstvy a vyžadovaným fázovým složením. Na povrchu můžeme vytvořit monofázovou vrstvu  $\epsilon$ -fáze, příp.  $\gamma$ -fáze nebo pouze tuhý roztok dusíku v železe  $\alpha$ . Výhoda iontové nitridace je i to, že se vytvářejí bezpórovité vrstvy.

Lokální ochrana před iontovou nitridací se zabezpečuje pomocí galvanických povlaků, speciálních past a stínidel.

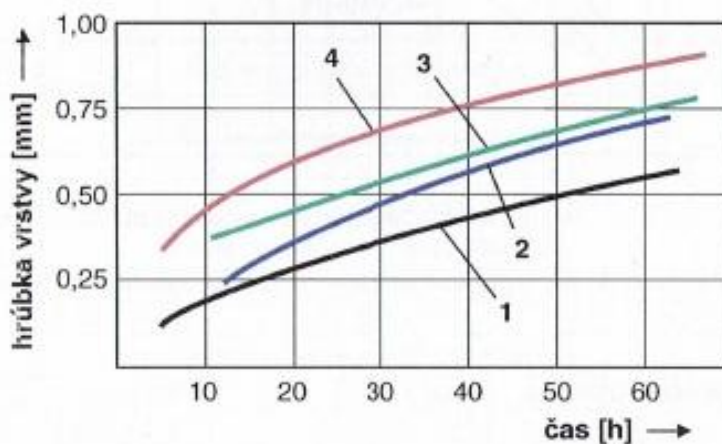
Pracovním plynem mohou být různé atmosféry. Používají se čisté plyny (dusík, amoniak) nebo směsi plynů (směs dusíku s vodíkem nebo dusík s argonem, resp. amoniak s argonem).

Při aplikaci iontové nitridace mohou vzniknout také negativní jevy:

- místní rozdíly teploty způsobené složitostí tvaru. Poměr velikosti povrchu k objemu součástek. Dodávaná energie je úměrná ploše povrchu,
- při zavěšení do sloupců koncové části mají nižší teplotu o 25 °C, případně i více (větší vzdálenost povrchu),

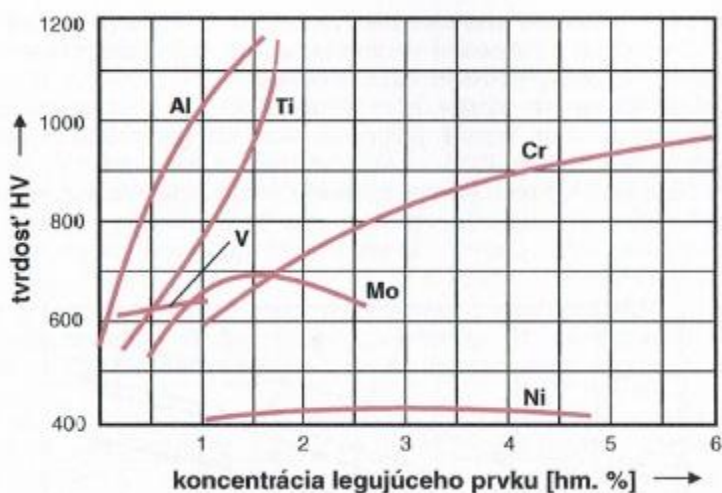
- při dlouhých dutých součástkách se používají pomocné anody umístěné v jejich ose,
- při nevhodných mezerách mezi přípravkem a součástkou mohou vznikat místní oblouky, které způsobují znehodnocení součástek,
- plochy, které jsou nějakým způsobem stíněné, se nenasycují dusíkem nebo v menší míře než ostatní povrch.

Na obrázku 3-11 je uvedené porovnání kinetiky růstu nitridační vrstvy při různých procesech nitridace. Vliv některých legujících prvků na tvrdost nitridační vrstvy je znázorněn na obrázku 3-12.



Obrázek 3-11: Porovnání kinetiky růstu nitridační vrstvy: 1 - jednostupňová nitridace, 2 - nitridování v solné lázni, 3 - dvojitupňová nitridace v plynu, 4 - iontová nitridace [8]

Iontová nitridace se využívá pro široké spektrum materiálů: zlepšení vlastností uhlíkových ocelí, legovaných ocelí určených pro práci za tepla a za studena, rychlořezných ocelí, litin, korozivzdorných a žáruvzdorných ocelí, ocelí odolných proti kyselinám apod. [8].



Obrázek 3-12: Vliv legujících prvků na tvrdost nitridované vrstvy [8]



## 3.2 Boridování

### 3.2.1 Vlastnosti a výskyt boru

**Bór** se velmi odlišuje od ostatních prvků skupiny. Jeho poměrně vysoká elektronegativita je dána velkou hodnotou ionizační energie. Typem vazeb se podobá nekovům – netvoří jednoduché kationty  $B^{3+}$ . V elementárním stavu má vlastnosti polovodičů.

V přírodě se bor nalézá pouze v kyslíkatých sloučeninách - jako kyselina trihydrogenboritá  $H_3BO_3$  (minerál sassolín) nebo různé boritany. Nejznámějším z nich je borax (tinkal)  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ . Elementární bor je atomová látka, vyznačující se vysokou teplotou tání a vysokou tvrdostí. Vyskytuje se ve třech alotropických modifikacích, v nichž jsou atomy vázány v mnohastředových útvech. Nejběžnější je tetragonální bor. Krystalický bor je velmi tvrdá, kovově lesklá, šedočerná látka, elektricky jen slabě vodivá [3].

### 3.2.2 Sloučeniny boru

Bor není za nízkých teplot chemicky příliš reaktivní, na vzduchu hoří při teplotě nad  $700\text{ }^\circ\text{C}$  za současného vzniku  $B_2O_3$  a nitridu boritého BN.

S vodíkem vytváří bor řadu boranů (borovodíků) s obecnými vzorci  $B_nH_{n+4}$  nebo  $B_nH_{n+6}$ . Nejlehčí borany jsou plynné, ostatní kapalné nebo tuhé. Všechny jsou velmi reaktivní a na vzduchu samozápalné.

Oxid boritý  $B_2O_3$  je bezbarvá sklovitá látka, strukturou i vlastnostmi připomínající  $SiO_2$ . Oxid boritý je kyselinotvorný, je anhydridem kyseliny trihydrogenborité. Používá se k výrobě speciálních borosilikátových skel s malou tepelnou roztažností, např. chemické sklo Pyrex.

Kyselina trihydrogenboritá  $H_3BO_3$  je velmi slabou kyselinou. Je to bílá krystalická látka, v níž jsou jednotlivé molekuly navzájem propojeny vodíkovými vazbami do větších útvarů. Od kyseliny trihydrogenborité je možno odvodit řadu složitějších kyselin. Borité kyseliny jsou výborným antiseptikem, používají se jako tzv. borová voda v očním lékařství.

Boritany - soli kyselin boritých, obsahují složité anionty, které jsou spojeny společnými atomy kyslíku do řetězců a kruhů (podobně jako křemičitan). Jednoduché boritanové ionty  $BO_3$  - neexistují.

Tetraboritan sodný  $Na_2B_4O_7$  (borax) i další boritany se používají na výrobu keramických glazur a smaltů, jsou součástí speciálních optických skel a užívají se při pájení a svařování kovů.

S kovy reaguje bor za vzniku boridů, které jsou velmi tvrdé, žáruvzdorné a chemicky netečné, některé z nich také elektricky vodivé. Mnohé z nich patří k polovodičům. Užívají se ke konstrukci chemických reaktorů, lopatek turbín i kosmických raket.

Nitrid boritý BN krystaluje ve dvou modifikacích, které se strukturálně podobají diamantu a grafitu. Krychlová modifikace odpovídá diamantu strukturálně i vlastnostmi, používá se jako velmi tvrdý brusný materiál. Šesterečný BN je izostrukturální s grafitem a používá se k výrobě speciální žáruvzdorné keramiky.

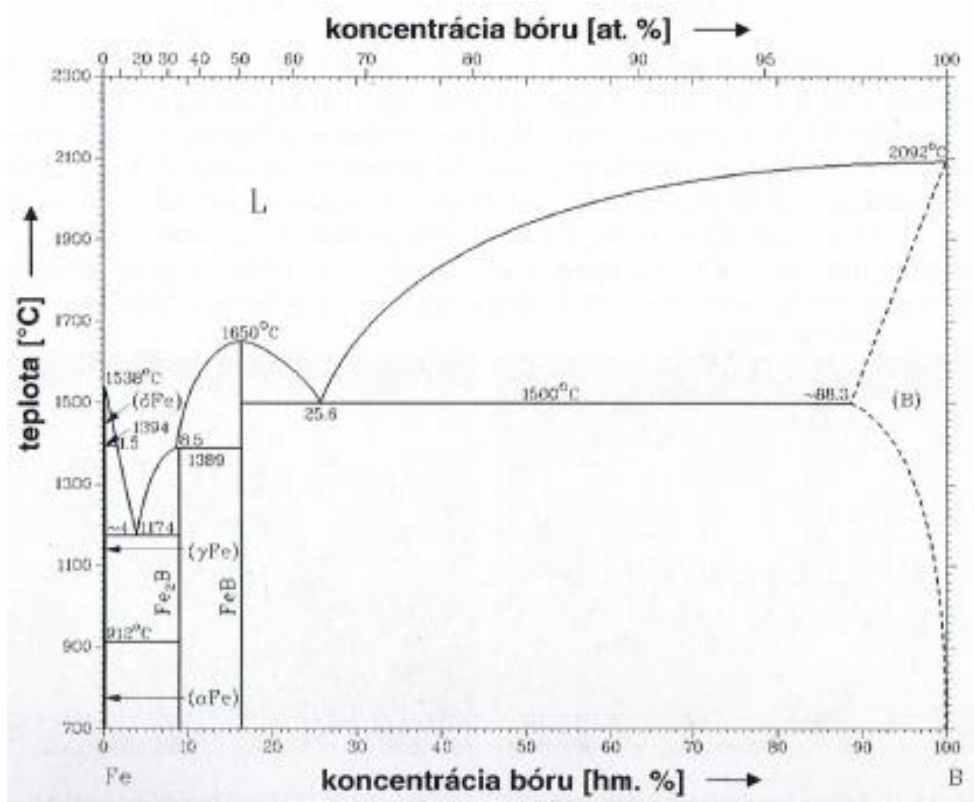
Karbid tetraboru  $B_4C$  je černá, těžkotavitelná, mimořádně tvrdá a chemicky odolná látka [3].

### 3.2.3 Princip boridování

Boridování (také bórování) je difuzní obohacování povrchu ocelí bórem pro zvýšení povrchové tvrdosti, odolnosti proti opotřebení při abrazivním tření, kluzném tření a tření za zvýšených teplot. Boridovaná vrstva má i žáruvzdorné vlastnosti.

Proces se realizuje v intervalu teplot 800 - 1050 °C. Intenzivním difuzním nasycováním oceli bórem, podle diagramu Fe-B (obrázek 3-13), se vytvoří na povrchu materiálu souvislá vrstva intermediálních fází. Borid FeB (koncentrace 16,25 hm.b% B), pod ním souvislá vrstva boridu Fe<sub>2</sub>B (koncentrace 8,84 hm. % B). V přechodové zóně do jádra materiálu vznikne tuhý roztok  $\alpha$ -železa nebo  $\gamma$ -železa v závislosti od aplikované teploty procesu. V krystalové mřížce feritu nebo austenitu rozpustnost bóru dosahuje pouze tisíciny hm. %. Typická boridovaná vrstva nelegované oceli je schematicky uvedena na obrázku 3-14.

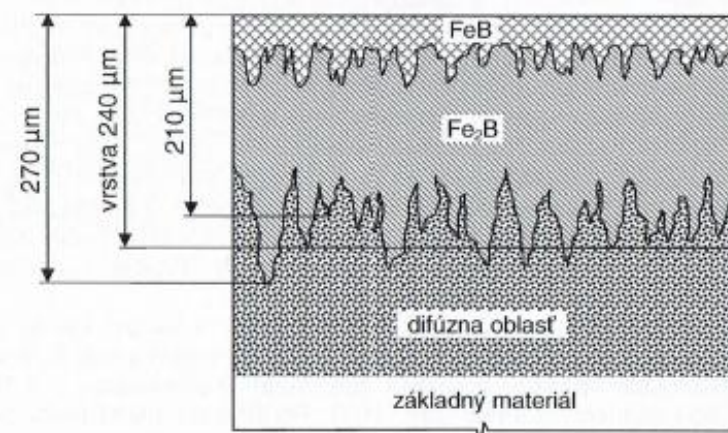
Boridování můžeme využít pro grafické litiny a téměř všechny typy ocelí. Výjimku tvoří rychlořezné oceli, ve kterých v důsledku vyšší austenitizační teploty při kalení dochází vlivem eutektika železo-bór (koncentrace 3,8 hm. % B) k natavení boridovaného povrchu (obrázek 3-13). Použití boridované rychlořezné oceli, jejíž mikrostruktura v jádře by odpovídala stavu po měkkém žihání, nemá v technické praxi význam.



Obrázek 3-13: Binární diagram Fe-B [8]

Nevýhodné jsou těž oceli obsahující víc jak 1 hm. % Si a víc jak 0,3 hm. % Al. Tyto prvky se v boridované vrstvě nerozpouštějí, dochází k jejich obohacení pod boridovanou vrstvou, feritizaci a tvorbě oblastí s nízkou tvrdostí, čím se může povrchová vrstva při tlakovém namáhání snadno zlomit.

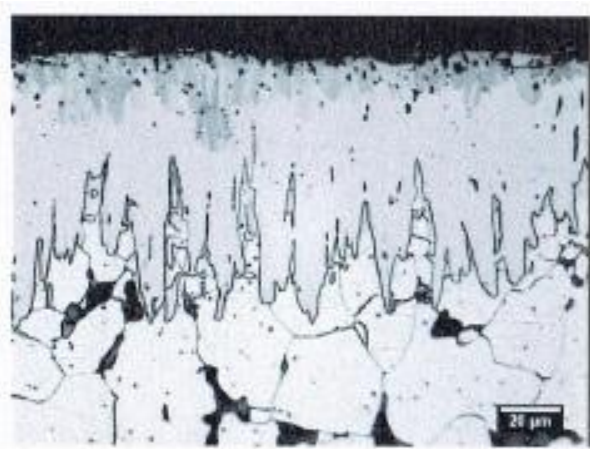




Obrázek 3-14: Schéma typické boridované vrstvy nelegované oceli, klínovité rozhraní boridů FeB a Fe<sub>2</sub>B [8]

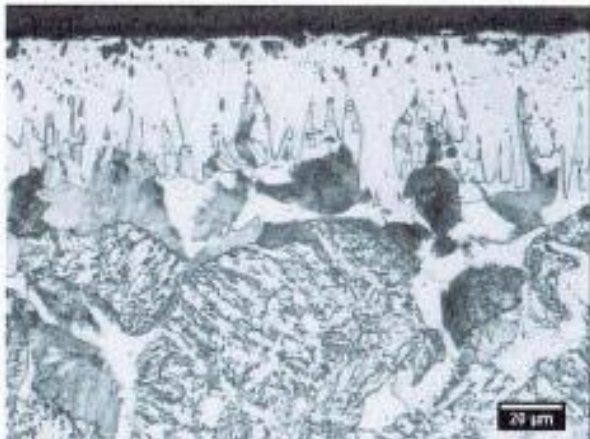
Tloušťky boridovaných vrstev jsou obvykle v rozsahu 0,1 - 0,3 mm a čas boridování 3 - 6 hodin. Uhlík a legující prvky zpomalují růst vrstvy boridů.

Na obrázku 3-15 je zdokumentovaná mikrostruktura uhlíkové nelegované oceli S235JRG1 s dvojfázovou boridovou vrstvou sloupcovitých krystalů. V boridových vrstvách uhlíkových ocelí lze pozorovat charakteristické klínovité rozhraní boridů Fe<sub>2</sub>B a FeB.



Obrázek 3-15: Mikrostruktura boridované oceli S235JRG1, 900°C/2 h/vzduch [8]

Čím bude v oceli vyšší obsah legujících prvků, tím při stejných parametrech boridování bude boridovaná vrstva méně klínovitá. Na obrázku 3-16 je uvedena mikrostruktura boridované legované oceli 17MnCr5.



Obrázek 3-16: Mikrostruktura boridované oceli 17MnCr5, 890 °C/1 h/vzduch [8]

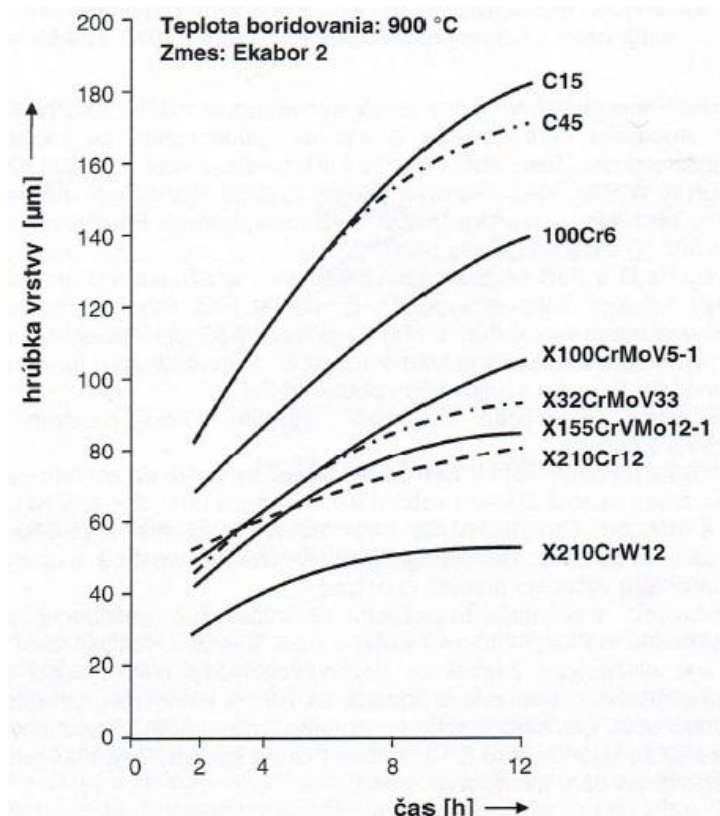
Bór vytváří v kubické prostorově centrované mřížce  $\alpha$ -železa substituční tuhý roztok a v kubické plošně centrované mřížce  $\gamma$ -železa intersticiální tuhý roztok. Způsob umístění atomů bóru v mřížkách můžeme vysvětlit tím, že z hlediska velikosti atomu je bór na rozhraní prvků s minimálními rozměry atomů (H, N, C) a substitučně difundujícími atomy ostatních prvků v mřížce  $\alpha$ -železa. V legovaných ocelích vznikají komplexní boridy železa a legujících prvků.

Rozpustnost uhlíku v boridech je velmi nízká (pod 0,047 hm. %). Z tohoto důvodu v průběhu růstu sloupcovitých boridů z povrchu směrem do jádra materiálu dochází současně k difuzi uhlíku směrem do jádra a k podstatnému zvýšení jeho koncentrace pod boridovanou vrstvou. Obsah uhlíku pod boridovanou vrstvou se může u nízkolegovaných ocelí zvýšit až na eutektoidní koncentraci. Současně dochází k difuznímu přemístění některých legujících prvků z boridované vrstvy směrem do jádra (Cr, W, Mo), jiných z jádra do vrstvy (Ni, Mn, Si).

K nejvýraznějšímu zmenšení tloušťky boridované vrstvy dochází u ocelí legovaných Mo, W, menší účinek mají Cr, Al, Cu, nejmenší Ni a Mn. Z obrázku 3-17 lze pozorovat, že tloušťka boridové vrstvy se při stejných podmínkách boridování zmenšuje se zvyšováním legovanosti ocelí.

Tvrдость boridovaných vrstev je až dvojnásobně vyšší, než je tvrдость vrstev získaných procesem nauhličování a kalení. Boridováním se může snížit houževnatost. Mikrotvrдость boridu FeB dosahuje hodnoty 1900 - 2100 HV. Legující prvky W, Mo, Mn, Cr tvrдость mírně zvyšují. Borid Fe<sub>2</sub>B má mikrotvrдость přibližně 1650 HV, legující prvky tvrдость Fe<sub>2</sub>B neovlivňují. Při ohřevu je borid FeB stabilní do 800 °C a borid Fe<sub>2</sub>B do 1000 °C.

Boridy Fe<sub>2</sub>B a FeB se podstatně odlišují v roztažnosti. Po ochlazení ve vrstvě Fe<sub>2</sub>B vznikají tlaková napětí, ve vrstvě FeB tahová napětí. Rozdíl roztažnosti v rozsahu 200 - 600 °C je víc než trojnásobný, což může vést k tvorbě trhlin mezi vrstvami a také kolmo ve vrstvě. Nejvýhodnější je, když vrstvu tvoří samotný borid Fe<sub>2</sub>B nebo s nejmenším podílem FeB.

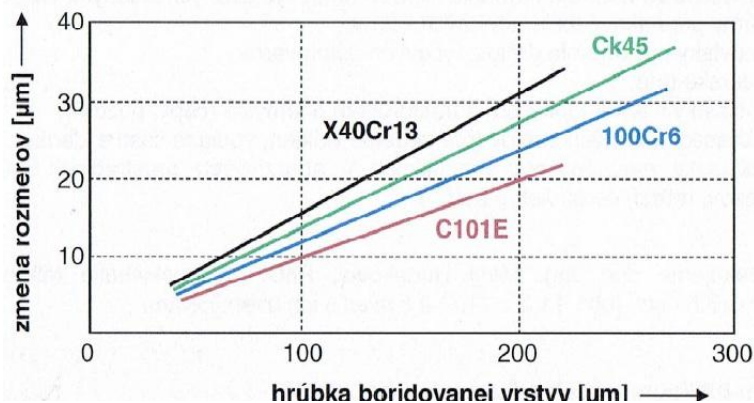


Obrázek 3-17: Tloušťka boridové vrstvy v závislosti na čase, pro různé materiály boridované v tuhém prostředí při stejných podmínkách boridování [8]

Tepelné zpracování boridovaných součástek se uskutečňuje z důvodu zvýšení mechanických vlastností v jádře. Součástky se obvykle zušlechťují (kalení a vysokoteplotní popouštění), i když tvrdost boridů nezávisí od tepelného zpracování. Na zvýšení únosnosti se ve speciálních případech součástky před boridováním nauhličují. Boridováním se zvětšují rozměry součástek, a to o 10 - 16 µm na 100 µm tloušťky boridové vrstvy, v závislosti na druhu oceli (obrázek 3-18).

Před boridováním je třeba upravit na součástkách ostré hrany (rohy), protože dochází k odlupování vrstev.

Boridovat lze nelegované i legované nástrojové oceli. Boridováním nelegovaných ocelí se dosáhne větší tvrdosti povrchu, větší pevnosti v tlaku v ohybu, pevnost v tahu se však snižuje. Legující prvky ovlivňují charakter povrchové vrstvy. V nelegovaných a nízkolegovaných ocelích se vytvoří klínovité rozhraní boridů, takže spojení se základním materiálem je pevnější. V případě přítomnosti více jak 6 hm. % Cr, je okraj rovný, soudržnost je horší, protože v boridované vrstvě difunduje nerozpuštěný uhlík do vzdálených oblastí, kde se hromadí a vytváří karbidy.



Obrázek 3-18: Zvětšení rozměrů, různých druhů ocelí, v závislosti na tloušťce boridované vrstvy [8]

Podobně působí prvky, které snižují rozpustnost uhlíku v austenitu (křemík a hliník). Křemík se hromadí pod boridovanou vrstvou, takže umožňuje vznik mezivrstvy s nízkou tvrdostí. V případě, kdy se požaduje odolnost součástky proti abrazivnímu opotřebení, doporučuje se, aby boridovaná vrstva měla tloušťku 500 μm. Pro odolnost proti adhezivnímu opotřebení, stačí tloušťka 20 - 120 μm, přičemž na hranách má být max. 50 μm.

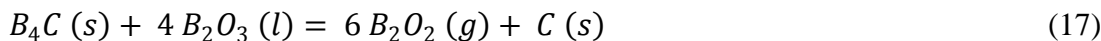
Boridování lze realizovat v tuhém nebo plynném prostředí, elektrolyticky a v plasmě [8].

### 3.2.4 Boridování v tuhém prostředí

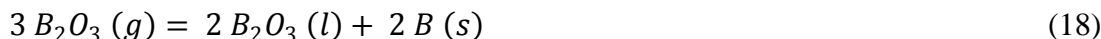
Součástky se vloží do kontejneru, ve kterém je prášková směs tvořená 60 % ferrobóru nebo karbidu bóru, 2 - 4 % NH<sub>4</sub>Cl (chlorid amonný) a mletého šamotu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, příp. křemičitého písku. Kontejner se vloží do pece. Technologie je nenáročná na investice, avšak proces není možné řídit a vyžaduje manuální zručnost [8].

Řada experimentálních prací dokazuje rozhodující vliv transportu bóru přes plynnou fázi i při užití práškového zásypu a téměř zanedbatelný podíl kontaktního bórování přímým stykem dvou tuhých fází.

Protože technický karbid bóru, který je základem většiny bórovacích zásypů, obsahuje až 3 % nezreagovaného oxidu boritého B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vycházejí tvůrci teorie přenosu bóru přes plynnou fázi z rovnice



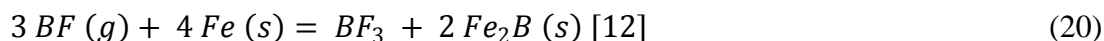
z níž vyplývá, že „přenašečem bóru“ je plynný suboxid B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, který se při kondenzaci na povrchu oceli mění v oxid boritý podle rovnice



Oxid boritý tak cykluje a vrací se do rovnice (3.6) k reakci s dalším množstvím karbidu bóru. Hmotnostně spektroskopickou analýzou byly molekuly B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nad soustavou B<sub>4</sub>C + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prokázány, naproti tomu nebyla zjištěna přítomnost molekul oxidu uhelnatého a tudíž nedochází k reakci

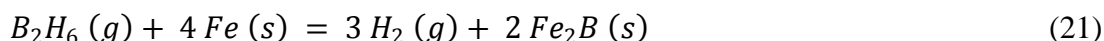


K rozrušení povrchové glazury oxidu boritého, který zpomaluje přístup plynné fáze k povrchu oceli, se užívají do zásypů přísady aktivátorů (fluoridů nebo fluoroboritanů alkalických kovů). Převládající redukční prostředí zásypů údajně mění uvolňované plynné halogenidy na subhalogenidy ( $BF_3$  a  $BF$ ), které také velmi účinně zajišťují transport bóru, např. podle reakce

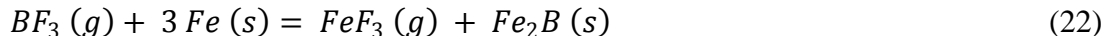


### 3.2.5 Boridování v plynném prostředí

Boridování probíhá zpravidla v trubkovitých pecích s keramickými nebo křemennými trubkami. Nejsnazší reakcí z chemického hlediska je využití diboranu



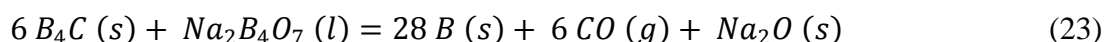
který však nelze v provozním měřítku pro jeho nadměrnou toxicitu. Provozně schůdné jsou ověřené reakce plynných halogenidů



Boridování se též realizuje v atmosféře, která obsahuje minimálně 50 %  $N_2$ , zbytek  $H_2$  s malým přídatkem  $BCl_3$  (chlorid boritý). Ke konci procesu difúzním žíháním v neutrální atmosféře (např.  $N_2$ ), ještě před ochlazením, lze dosáhnout kvalitní monofázové vrstvy  $Fe_2B$  [8, 12].

### 3.2.6 Boridování v solné lázni

Boridování probíhající za současného působení elektrolýzy, zajišťuje optimální kvalitu povrchové vrstvy a o 25 % vyšší rychlost růstu vrstvy než bez elektrolýzy. Základní složkou roztavené soli je borax ( $Na_2B_4O_7$ ). Typickou reakcí s uvolňováním velkého množství elementárního bóru je reakce

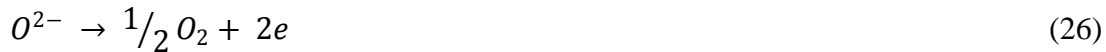


Boridované součástky jsou katodou a používá se zdroj stejnosměrného napětí 6 - 24 V o proudové hustotě 0,1 - 0,25 A/cm<sup>2</sup>. Anodou bývá grafitová elektroda ponořená do lázně. Roztavený borax se považuje za soustavu iontů bóru ( $B^{3+}$ ), sodíku ( $Na^+$ ) a kyslíku ( $O^{2-}$ ). V lázni dochází k vylučování iontů bóru a sodíku na katodě:





a iontů kyslíku na anodě:



Nerovnoměrné rozdělení proudových hustot u složitějších předmětů vede k rozdílným tloušťkám vrstev, přičemž velikou úlohu má též vliv stínění (poloha bórovaného předmětu vzhledem k anodě) [8, 12].

### 3.2.7 Boridování v plasmě

V porovnání s konvenčními metodami umožňuje boridování v plasmě snížit teplotu procesu, zkrátit čas tvorby vrstvy a dosažení efektivního využití aktivní atmosféry tvořené směsí plynů a  $BCl_3$ .

V některých případech boridování nevyhnutelně dochází k emisím odpadních plynů s obsahem fluoridu, který vzniká v průběhu boridovacího procesu. Uvolňovaný fluorid boritý se působením vzdušné vlhkosti rozpadá na kyselinu fluorovodíkovou a anorganické fluoridy:



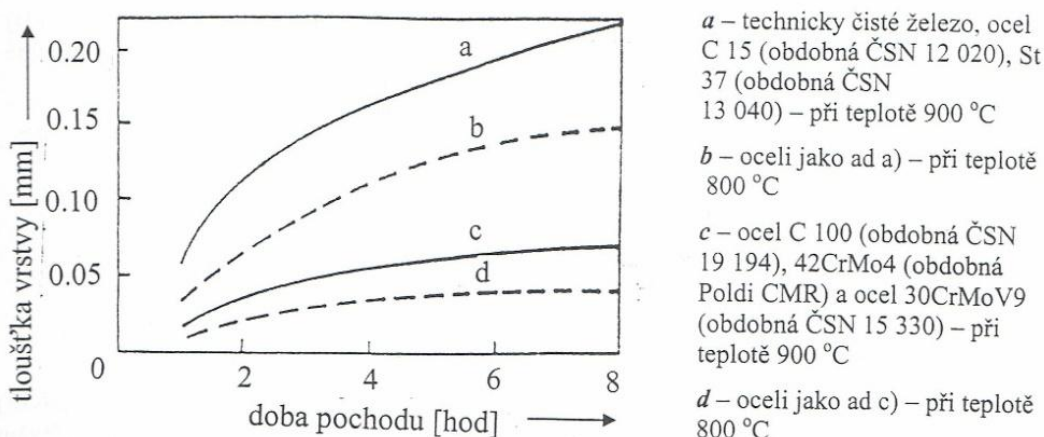
Z hlediska bezpečnosti práce je třeba zabezpečit dostatečné odsávání a větrání v průběhu chemicko-tepelného zpracování, vyjímání a čištění součástek [8].

### 3.2.8 Ekonomické aspekty boridování

V závislosti na podmínkách boridování a na použitém materiálu dochází k rozměrovým změnám, které jsou dobře reprodukovatelné. Vznikající rozměrové změny jsou vždy pozitivní, to znamená, že dochází k narůstání rozměrů dílů. Tento nárůst závisí na materiálu a u konstrukčních ocelí a u ocelí pro zušlechťení odpovídá asi 20 % z hodnoty síly vrstvy. V případě vysokolegovaných ocelí může nárůst představovat až 80 % z hodnoty síly vrstvy. Popřípadě je nutné díly vyrábět s patřičně zkrácenými rozměry a příslušně hodnoty stanovit pomocí předběžných zkoušek [13].

Na obrázku 3-19 je uveden diagram o vlivu doby a teploty boridování na tloušťku boridové vrstvy běžných ocelí.





Obrázek 3-19: Kinetika růstu vrstev bórových v zásypu [12]

Porovnání dosahovaných tloušťek vrstev různými způsoby boridování je uvedeno v tabulce 2. Jak vyplývá z tabulky 2, probíhá boridování v práškovém zásypu, které je však pro většinu provozů nejpříjemnější, protože je technicky nejjednodušší [12].

Tabulka 2: Průměrný minutový přírůstek boridové vrstvy na oceli při různých způsobech bórování ( $t = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T = 180 \text{ min}$ ) [12]

Technologická charakteristika	Přírůstek vrstvy [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]
práškový zásyp na bázi $\text{B}_4\text{C}$	0,58 - 0,89
roztavený borax se 30 % $\text{B}_4\text{C}$	0,66 - 0,83
plynné médium	1,12 - 1,38
elektrolýza	1,5
plasma	11,8
pasta nanesená na vf. - ohřívání součástí	38,8

Protože síly boridové vrstvy přes 100  $\mu\text{m}$  spíše představují výjimku, tak zůstávají změny rozměrů všeobecně v rozsahu pod 10  $\mu\text{m}$ .

Pro díly citlivé na deformaci doporučujeme před posledním mechanickým obráběním provést žihání na odstranění pnutí. K dosažení optimální kvality vrstvy je potřeba používat jemně broušené povrchy s výškou nerovností do 2 - 4  $\mu\text{m}$ . Leštění se používá jen u slabých boridových vrstev. U silnějších vrstev není tento pracovní krok účelný, protože boridování zde vede ke stejné hodnotě drsnosti povrchu jako v případě broušeného výchozího stavu (hodnoty  $R_a$  asi 3 - 5  $\mu\text{m}$  při síle vrstvy 100  $\mu\text{m}$ ) [13].

Součástky při boridování v tuhém prostředí se vloží do kontejneru, ve kterém je prášková směs tvořená 60 % ferobóru nebo karbidu chrómu, 2 - 4 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (chlorid amonný) a mletého šamotu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (oxid hlinitý), případně křemičitého písku. Kontejner se vloží do pece. Technologie je nenáročná na investice, avšak proces není možné ovládat a vyžaduje maximální pracnost [8].

Rozpustnost bóru v železe je prakticky nulová. Bór vytváří se železem dvě intermediární fáze -  $\text{Fe}_2\text{B}$  a  $\text{FeB}$ . Fáze  $\text{Fe}_2\text{B}$  je obsahuje 8,33 % B a fáze  $\text{FeB}$  16 % B. Při růstu boridovaných vrstev dochází k redistribuci obsahu uhlíku, protože rozpustnost uhlíku v obou boridech je nepatrná. Uhlík se tak hromadí v oblastech materiálu pod sloučeninovou

vrstvou boridu. V průběhu austenitizace na standardní teplotu (po boridování je nutno oceli tepelně zpracovat) se nestačí rozpustit přebytek karbidu pod boridovanou vrstvou a tyto karbidy zůstávají nerozpuštěny, přestože v jádře oceli došlo k úplnému rozpuštění karbidu. Obvyklé legující prvky ledeburitických ocelí - Cr, V, Mo, W se v boridovaných vrstvách rozpouštějí, avšak současně zpomalují růst vrstev. Proto jsou vrstvy na vysokolegovaných ocelích výrazně tenčí než na ocelích nízkolegovaných a uhlíkových. Kromě boridu železa se mohou v důsledku rozpouštění legur tvořit i směsné boridy, nejčastěji s chromem, a to zejména v ledeburitických ocelích s vysokým obsahem tohoto prvku [14].

Fáze FeB je tvrdší, ale křehčí, než fáze Fe<sub>2</sub>B. Pro tvrdost boridu FeB na ledeburitických ocelích byly naměřeny obvykle hodnoty mikrotvrdosti převyšující 2000 HV. Pod oblastí FeB (pokud se tato vytvoří) se nachází vrstva Fe<sub>2</sub>B, která je obvykle o něco měkčí a méně křehká. Hodnoty tvrdosti u těchto vrstev se pohybovaly v rozmezí 1500 - 1700 HV 0,1 pro různé chromové a chrom-vanadové ledeburitické oceli. Vytvoří-li se obě tyto sloučeninové podvrstvy na materiálu, vykazuje vrchní vrstva FeB tahová pnutí a podvrstva Fe<sub>2</sub>B pnutí tlaková. Na rozhraní těchto vrstev pak dochází k napjatostní diskontinuitě, která může vést až ke vzniku trhlin. K napjatostní diskontinuitě přispívá i rozdílná teplotní roztažnost obou boridických fází. Odolnost proti šíření lomu v boridovaných vrstvách je velmi nízká. Různí autoři uvádějí lomovou houževnatost pro vrstvu Fe<sub>2</sub>B v rozmezí 2,2 - 4,8 MPa.m<sup>1/2</sup> pro chromové ledeburitické oceli, 2,85 - 4,16 MPa.m<sup>1/2</sup> pro vrstvu Me<sub>2</sub>B na chromové bílé litině a 2,1 MPa.m<sup>1/2</sup> pro ocel typu M<sub>2</sub>. Pro srovnání - lomová houževnatost ledeburitické oceli X210Cr12 se pohybuje v kaleném a popuštěném stavu na sekundární tvrdost kolem 25 MPa.m<sup>1/2</sup>. Zkoušky houževnatosti na Charpyho tělískách o rozměrech 7x10x55 potvrdily výrazné snížení houževnatosti boridovaných vzorků ve srovnání se vzorky bez boridovaných vrstev. Hodnoty spotřebované nárazové práce u neboridovaného materiálu byly více než 300 J, u boridovaného materiálu poklesly až na 12,4 J. Lomová plocha boridovaného vzorku se vyznačuje transkrystalickým štěpným charakterem, přestože v neboridovaném stavu vykazovala houževnatý charakter. Ukazuje se tedy, že nízká lomová houževnatost boridovaných vrstev je jedním z rozhodujících faktorů přispívajících k celkovému zkřehnutí materiálu [14].

Difúzně bórované vrstvy mají zcela jiný charakter než vrstvy vzniklé konvenčními způsoby zpracování. Od matrice oceli je difúzně bórovaná vrstva oddělená ostrým fázovým rozhraním, na kterém se složení i vlastnosti fází mění skokem. Nejdůležitější předností, jíž se vyznačuje povrch bórované oceli je výrazné zvýšení tvrdosti a tím ořezuvzdornosti. Nitridace zvyšuje tvrdost běžně na HV 10 ~ 100, v případě speciálních nitridačních ocelí až na HV 10 ~ 1200, pak bórováním lze dosáhnout povrchové tvrdosti HV 10 ~ 1800 ~ 2100 [12].

Dalším je i stav základního materiálu. Po boridování se musí oceli kalit a popouštět, zpravidla za podmínek, kdy se dosahuje hodnot tvrdosti odpovídajících sekundární tvrdosti. V tomto stavu mají ledeburitické i subledeburitické, např. oceli pro práci za tepla relativně nejnižší pevnost ve statickém ohybu, odolnost proti iniciaci křehkého porušení i lomovou houževnatost. Ve srovnání se stejným materiálem po plasmové nitridaci je pak pokles houževnatosti významnější – u plasmově nitridovaných vrstev se podařilo najít podmínky procesu, kdy byl pokles houževnatosti pouze poloviční, tj. na cca 160 J [14].



## 4 Návrh a realizace experimentálního programu

V praktické části diplomové práce byly použity „hlavní“ ocel pro strojní zbraně 32CrMoV12-10 a středně legovaná ušlechtilá chrom-molybden-vanadová ocel 31CrMoV9, ze kterých byly vyrobeny vzorky.

Ocel 32CrMoV12-9 byla dodána z České zbrojovky a.s. Uherský Brod ([www.czub.cz](http://www.czub.cz)), kde je používána na výrobky kovových součástek do útočné pušky CZ BREN 2, mimo jiné na plynovou trubici (obrázek 4-1) a píst (obrázek 4-2).

Nitridační ocel 31CrMoV9 byla vybrána pro obdobné složení, mechanické vlastnosti, snazší dostupnost a především nižší cenu. V případě lepších výsledků by mohla být doporučena pro výrobu komponentů.



Obrázek 4-1: Plynová trubice ÚP CZ BREN 2 [CZUB a.s.]



Obrázek 4-2: Píst ÚP CZ BREN 2 [CZUB a.s.]

Na vzorcích s vytvořenými povrchovými vrstvami byly provedeny tyto zkoušky a testy:

- zkouška tvrdosti jádra metodou podle Vickerse ČSN EN ISO 6507-1 HV30. Zkoušky tvrdosti patří mezi základní zkoušky kovových materiálů.
- zkouška tvrdosti povrchové a difúzní vrstvy na vzorcích metodou podle Vickerse ČSN EN ISO 6507-1 HV0,1.
- zkouška lomové houževnatosti povrchové vrstvy vtláčováním zkušebního diamantového tělíčka s tvarem pravidelného čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem 136°, kdy byl měřen odpor vůči vzniku a šíření trhliny ve vytvořené povrchové vrstvě. Zkouška imituje tlak plynů ze shořelé zápalné složky v hlavni a plynové trubici při výstřelu.
- tribologická zkouška metodou PIN-on-DISC. Zkouška imituje činnost pístu v plynové trubici, kdy po výstřelu dochází tlakem plynů ze shořelé zápalné složky k jeho přímočarému vratnému pohybu a tím pádem ke tření mezi pístem a plynovou trubicí.

- impact test, kterým byla zjišťována odolnost proti lokálnímu rázovému zatížení. Zkouška imituje účinky nárazu zadní části pístu na nosič závorníku. K tomuto nárazu dochází při přímočarém pohybu pístu vzad.
- zkouška korozivzornosti, která napodobovala klimatické podmínky panující v džungli, jelikož právě velká teplota a vlhkost mají největší podíl na vznik a rozvoj koroze.

Cílem práce je, vhodným porovnáním výsledků z uvedených experimentů, zvolit takovou povrchovou úpravu, která by při pokojové teplotě měla, u komponentů vyráběných do útočných pušek CZ BREN 2, zajistit nejlepší mechanické a fyzikální vlastnosti, případně navrhnout nový materiál pro výrobu komponent zbraní.

#### 4.1 Příprava dodaného materiálu

Na obrázku 4-3 jsou vzorky, které byly vyrobeny z bezešvé trubky oceli 32CrMoV12-10 a kruhové tyče oceli 31CrMoV9. Na těchto vzorcích probíhaly zkoušky a testy. Materiál byl dodán s rozměry uvedenými v tabulce 3. Na délku vzorků nebyly kladeny žádné požadavky.

Tabulka 3: Rozměry dodaného materiálu

Materiál	Měřený rozměr	Rozměr [mm]
32CrMoV12-10	Vnější průměr	15,00
31CrMoV9	Průměr	34,00



Obrázek 4-3: Vzorek z oceli 32CrMoV12-10 (vlevo) a z oceli 31CrMoV9 (vpravo)

K dělení materiálu na požadované velikosti metalografických vzorků, jak v dodaném stavu, tak i po provedených povrchových úpravách, byla použita metalografická pila Struers Discolom-6. Pro snazší a bezpečnější manipulaci, přesnější přípravu výbrusů a zkoušku tvrdosti povrchových vrstev byly vzorky zalité v zapékacím lisu Struers CitoPress-10. Zalité vzorky byly broušeny a leštěny na přístroji Struers LaboPol-30 + LaboForce-100. Pro pozorování a určení struktury materiálu, měření úhlopříček vtisků pro vypočtení tvrdosti jádra a tvrdosti vrstvy materiálu, měření tloušťky vytvořené vrstvy, měření šířky drážky zjištěných z tribologických zkoušek a měření trhlin při zkoušce houževnatosti povrchové vrstvy, byl použit metalografický mikroskop s možností přenosu obrazu na připojený monitor.

V tabulce 4 je uvedeno tzv. normativní chemické složení v hm.% a chemické složení tavby oceli 32CrMoV12-10, v tabulce 5 je uvedeno chemické složení v hm.% a chemické složení tavby oceli 31CrMoV9.

Tabulka 4: Chemické složení v hm.% a složení tavby oceli 32CrMoV12-10 [Data ČZUB a.s.]

Chem. složení v hm. %	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	P	S
	0,29 - 0,36	0,10 - 0,40	0,40 - 0,70	2,80 - 3,30	max 0,30	0,70 - 1,20	0,15 - 0,35		
Chem. složení tavby	0,31	0,25	0,46	3,13	0,19	0,81	0,26	0,02	0,02

Tabulka 5: Chemické složení v hm.% a složení tavby oceli 31CrMoV9 [Data ZČU Plzeň]

Chem. složení v hm. %	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	P	S
	0,27- 0,34	max 0,40	0,40 - 0,70	2,30 - 2,70	0,15 - 0,25	0,10 - 0,20	max 0,025	max 0,035
Chem. složení tavby	0,32	0,25	0,59	2,68	0,18	0,12	0,017	0,017

V ocelích se nachází doprovodné prvky škodlivé (S, P), doprovodné prvky prospěšné (Mn, Si) a prvky legující (Cr, Mo, V a Ni).

Síra negativně ovlivňuje svařitelnost a korozní odolnost, příznivě působí na obrobiteľnosť a třecí vlastnosti.

Fosfor zvyšuje pevnost a tvrdost, zvyšuje křehkost feritu a současně přechodovou teplotu.

Mangan vyloučením sulfidů snižuje jejich nepříznivé působení na houževnatost oceli a tranzitní teplotu. Zvyšuje pevnost, tvrdost a houževnatost při zachování plastických vlastností.

Křemík zvyšuje pevnost, mez kluzu a odolnost popouštění.

Chrom vytváří tvrdé a vůči opotřebením odolné karbidy, zvyšuje pevnost a tvrdost při zachování vyhovující houževnatosti, zvyšuje prokalitelnost, korozivzdornost v agresivním prostředí a žárupevnost. Při nitridování vytváří nitridy CrN a Cr<sub>2</sub>N.

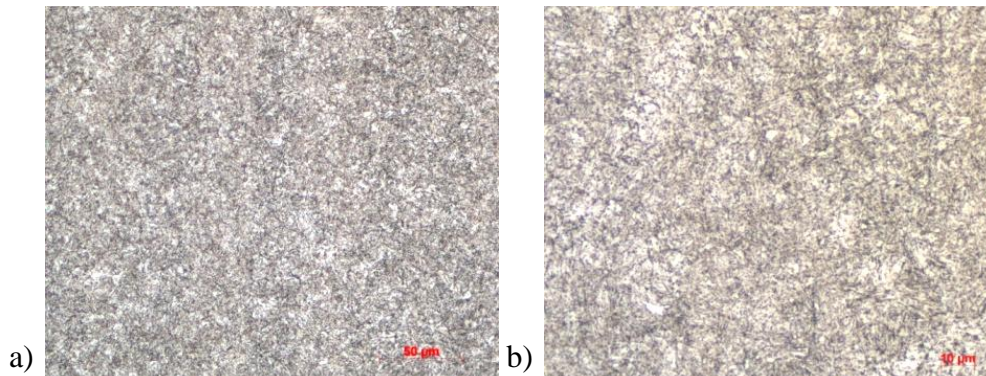
Molybden vytváří tvrdé a vůči opotřebením odolné karbidy, zvyšuje pevnost a tvrdost při zachování vyhovující houževnatosti, zvyšuje prokalitelnost, korozivzdornost v agresivním prostředí a žárupevnost. Při nitridování vytváří nitridy MoN a Mo<sub>2</sub>N.

Vanad vytváří tvrdé a vůči opotřebením odolné karbidy, zvyšuje pevnost a tvrdost při zachování vyhovující houževnatosti, zvyšuje prokalitelnost a žárupevnost. Při nitridování vzniká nitrid VN, který je velmi stálý, má vysokou pevnost a s nitridem CrN je isomorfní.

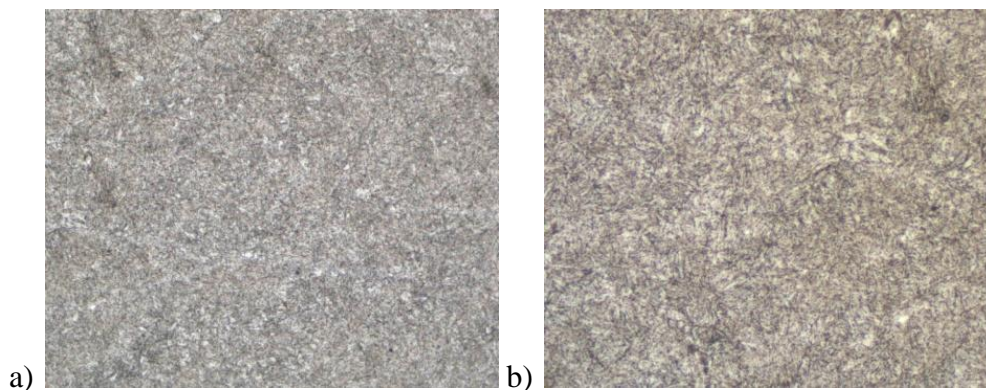
Nikl zvyšuje mechanické vlastnosti, zejména pevnost a tvrdost při zachování vyhovující houževnatosti, zvyšuje prokalitelnost a korozivzdornost v agresivním prostředí [23].

## 4.2 Kontrola struktury

Po naleptání metalografických vzorků ocelí v dodaném stavu v 3% roztoku Nitalu (roztok kyseliny dusičné HNO<sub>3</sub> v etanolu C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) lze pozorovat, že jádra ocelí 32CrMoV12-10 (obrázek 4-4) a 31CrMoV9 (obrázek 4-5) mají strukturu popouštěného martenzitu.



Obrázek 4-4: Struktura oceli 32CrMoV12-10 (a/ zvětšeno 500x, b/ zvětšeno 1000x)



Obrázek 4-5: Struktura dodané oceli 31CrMoV9 (a/ zvětšeno 500x, b/ zvětšeno 1000x)

Na vznik struktury dodaných vzorků ocelí má vliv přítomnost karbidotvorných prvků, které při popouštění obohacují cementit.

### 4.3 Kontrola tvrdosti

Dosažením zatěžující síly  $F$  [N] a změřených délek úhlopříček  $d_1$  a  $d_2$  [mm] do rovnice 28 byla vypočtena, metodou podle Vickerse ČSN EN ISO 6507-1 HV30, tvrdost jádra vzorků dodaného materiálu.

$$HV = \frac{0,189 \cdot F}{\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2} \quad [ - ] \quad (28)$$

Měření tvrdosti probíhalo při zatížení 30 kg, aby se minimalizoval vliv elastických deformací materiálu. Vypočtená tvrdost HV30 byla převedena na běžněji používanou tvrdost HRC. Hodnoty tvrdosti byly dále převedeny dle ČSN EN ISO 18265 na pevnost materiálu. Norma nenahrazuje přímé měření, doporučuje se ji používat jen jako orientační údaj. Zjištěné hodnoty byly zaznamenány do tabulky 6.

Materiál byl dodán v žíhaném stavu, lze tedy předpokládat, že struktura a tvrdost jsou v celém objemu materiálu stejné. Za tvrdost povrchu dodaného materiálu budeme považovat zjištěné hodnoty tvrdosti jádra.

Tabulka 6: Výsledky měření tvrdosti HV30 jádra oceli v dodaném stavu

	<b>32CrMoV12-10</b>	<b>31CrMoV9</b>
<b>Měření č. 1</b>	458	373
<b>Měření č. 2</b>	459	369
<b>Měření č. 3</b>	459	371
<b>Tvrdość HV30</b>	459 ± 1	371 ± 2
<b>Tvrdość HRC</b>	46	38
<b>Mez pevnosti dle ČSN EN ISO 18265 [MPa]</b>	1482	1198

## 5 Povrchové úpravy

Na povrchu vzorků ocelí byly elektrochemickým procesem a chemicko-tepelným zpracováním vytvořeny vrstvy:

- chromováním,
- boridováním,
- nitridováním.

### 5.1 Chromování

Chromová vrstva byla na vzorcích vytvořena ve spolupráci s firmou Buzuluk s.r.o. technologií tvrdého chromování v tvrdé chromové pokovovací lázni s katalyzátorem Heef25. Parametry techniky tvrdého chromování, které dodala firma, jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7: Parametry chromovací lázně (Data Buzuluk, s.r.o.)

<b>Složení lázně [g.l<sup>-1</sup>]</b>	<b>Chromovací katalyzátor</b>	<b>Proudová hustota [A.dm<sup>-2</sup>]</b>	<b>Teplota lázně [°C]</b>
250 CrO <sub>3</sub> 2,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Heef25	50	55

Chromované vzorky byly přeměřeny, zjištěné rozměry byly porovnány s rozměry naměřenými na dodaném materiálu a zaznamenány do tabulky 8.

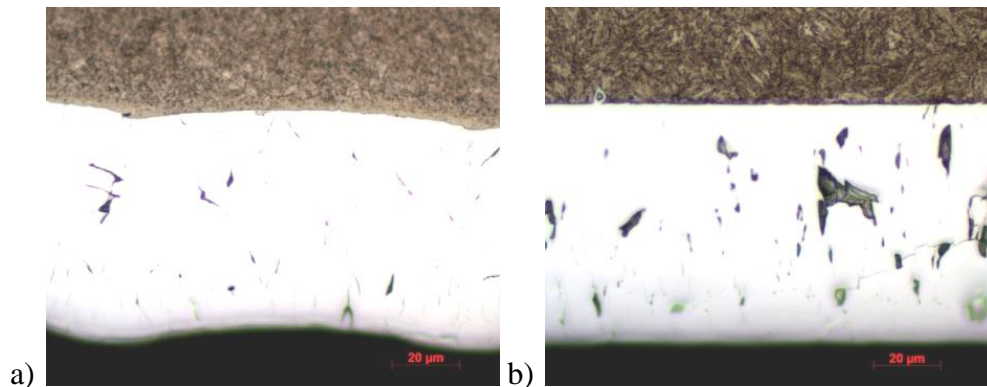
Tabulka 8: Rozměry součástek po chromování

<b>Materiál</b>	<b>Měřený rozměr</b>	<b>Rozměr [mm]</b>	<b>Změna rozměru vzhledem k základnímu rozměru [mm]</b>
<b>32CrMoV12-10</b>	Vnější průměr	15,12	0,060
<b>31CrMoV9</b>	Průměr	34,14	0,070

Na zhotovených metalografických vzorcích byla, po naleptání povrchu v 3% roztoku Nitalu, pozorována a zdokumentována struktura povrchové vrstvy a jádra.

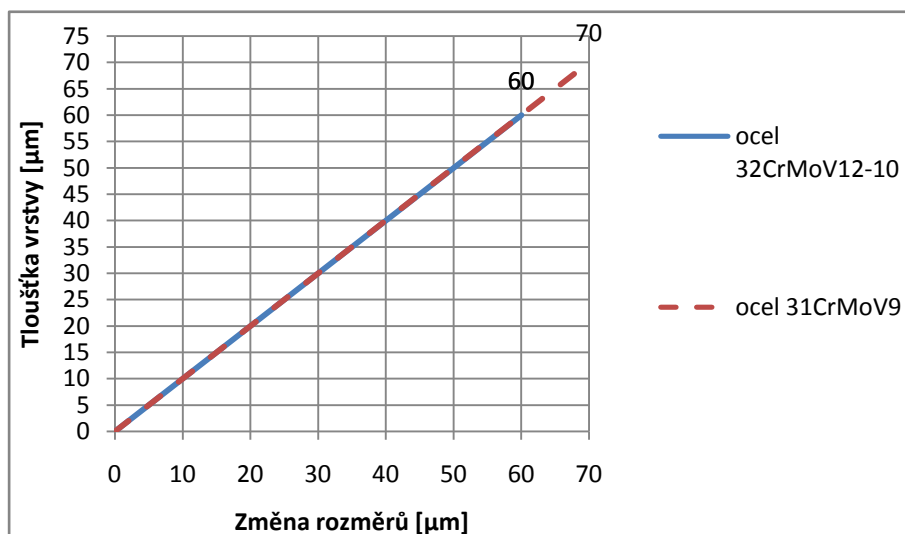
Na vzorku 32CrMoV12-10 se vytvořila chromová vrstva o tloušťce 60  $\mu\text{m}$  (obrázek 5-1a), ve které jsou zřetelné mikrotrhliny s minimálním počtem pórů, rozloženými v celé tloušťce vrstvy až k základnímu materiálu.

Na vzorku 31CrMoV9 se vytvořila chromová vrstva o tloušťce 70  $\mu\text{m}$  (obrázek 5-1b), ve které jsou zřetelné póry v celé tloušťce vrstvy až k základnímu materiálu.



Obrázek 5-1: Struktura povrchové vrstvy po chromování při 1000 násobném zvětšení (a/ ocel 32CrMoV12-10, b/ ocel 31CrMoV9)

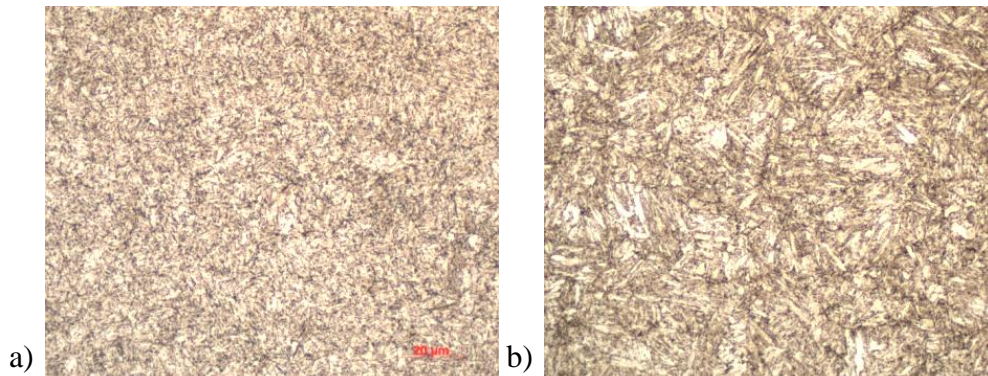
V grafu na obrázku 5-2 je lze pozorovat nárůst rozměrů v souladu s tloušťkou vrstvy.



Obrázek 5-2: Závislost změny rozměrů a tloušťky chromované vrstvy

Jádro ocelí 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 má po provedené povrchové úpravě strukturu popuštěného martenzitu (obrázek 5-3), která je totožná se strukturou materiálu v dodaném stavu.

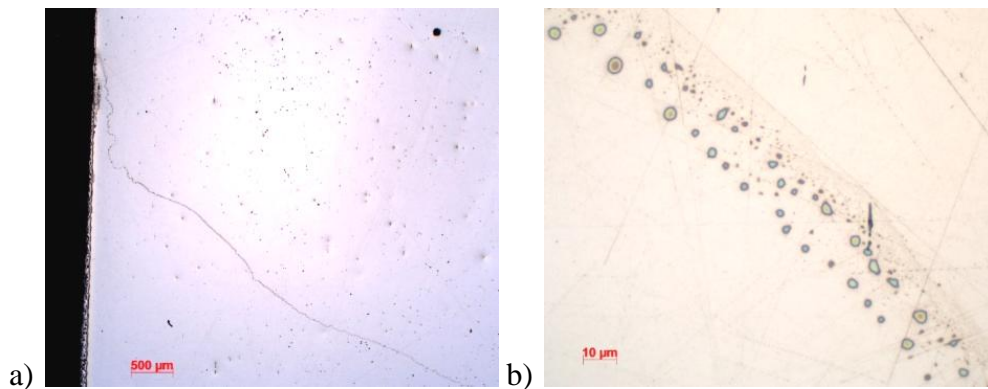




Obrázek 5-3: Struktura jádra po chromování při 1000 násobném zvětšení (a/ ocel 32CrMoV12-10, b/ ocel 31CrMoV9)

Při srovnání struktur jádra je v případě oceli 31CrMoV9 patrná hrubší struktura popuštěného martenzitu orientovaného podle původních martenzitických jehlic (obrázek 5-3b).

Jako následek elektrolytické reakce v chromovací lázni byla ve struktuře metalografického vzorku oceli 31CrMoV9 zjištěna pravděpodobně difúze vodíku (obrázek 5-4). Přítomnost vodíku by mohla naznačovat, že po chromování nebylo provedeno odvodňování.



Obrázek 5-4: Pravděpodobná přítomnost vodíku ve struktuře oceli 31CrMoV9 (a/ zvětšeno 100x, b/ zvětšeno 1000x)

### 5.1.1 Měření tvrdosti

Dosazením naměřených délek úhlopříček vtisků v jádrech chromovaných vzorků ocelí 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 do rovnice 28 byla vypočtena tvrdost HV30 a orientačně převedena na tvrdost HRC. Zjištěné hodnoty byly zaneseny do tabulky 9.

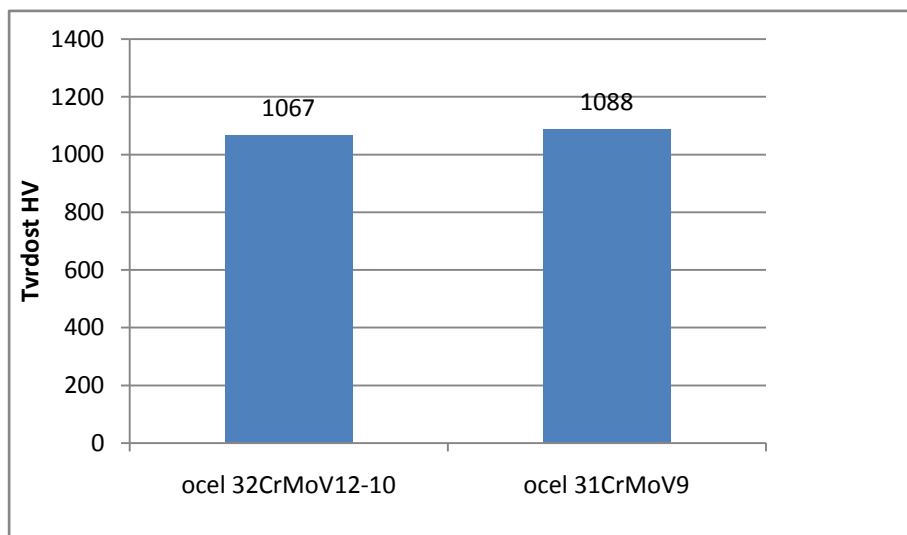
Tabulka 9: Výsledky měření tvrdosti HV30 jádra chromované oceli

	32CrMoV12-10	31CrMoV9
Měření č. 1	507	411
Měření č. 2	479	416
Měření č. 3	468	411
Tvrdost HV30	485 ± 17	413 ± 3
Tvrdost HRC	48	42

Dále byla, dosazením naměřených délek úhlopříček vtisků do rovnice 28, vypočtena tvrdost HV<sub>0,1</sub> chromové vrstvy vzorků ocelí 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 a orientačně převedena na tvrdost HRC. Zjištěné hodnoty tvrdosti byly zaneseny do tabulky 10 a do grafu na obrázku 5-5.

Tabulka 10: Tvrdost HV<sub>0,1</sub> chromové vrstvy oceli

	32CrMoV12-10	31CrMoV9
Měření č. 1	1083	1168
Měření č. 2	1027	1021
Měření č. 3	1091	1076
Tvrdost HV <sub>0,1</sub>	1067 ± 28	1088 ± 61
Tvrdost HRC	(68)	(68)



Obrázek 5-5: Tvrdost chromové vrstvy

Jak je patrné z grafu, tvrdosti povrchové vrstvy jsou v obou případech prakticky totožné.

## 5.2 Boridování

Vzorky určené pro úpravu povrchu boridováním byly vloženy do krabice z nízkouhlíkové oceli a zasypány boridovacím práškem Durborid. Víko krabice bylo, pro zamezení přístupu vzduchu během difúzního procesu, utěsněno speciální hmotou.

Krabice se vzorky byla vložena do studené elektrické komorové pece (obrázek 5-6) a ohřívána s rychlým nárůstem teploty (10 °C/min). Boridování probíhalo bez ochranné atmosféry při teplotě 900 °C po dobu 12 hodin. Následovalo ochlazování krabice, do teploty 700 °C, v peci, poté byla krabice z pece vyndána a ochlazování probíhalo na volném vzduchu.





Obrázek 5-6: Elektrická komorová pec

Při teplotě cca 100 °C bylo víko krabice odklopeno, vzorky z krabice vyjmuty a očištěny od připečeného prášku. Na volném vzduchu došlo k dochlazení součástek na pokojovou teplotu. Vzorky byly dále rozděleny do dvou skupin:

- 1. skupina, ve které byly vzorky ponechány v boridovaném stavu bez následného tepelného zpracování,
- 2. skupina, ve které byly vzorky po boridování dále tepelně zpracovány - kaleny a popouštěny.

### 5.2.1 Boridování bez tepelného zpracování

Boridované vzorky 1. skupiny, u kterých nedošlo k následnému tepelnému zpracování, byly přeměřeny, zjištěné rozměry byly porovnány s rozměry naměřenými na dodaném materiálu a zaznamenány do tabulky 11.

Tabulka 11: Rozměry součástek po boridování bez tepelného zpracování

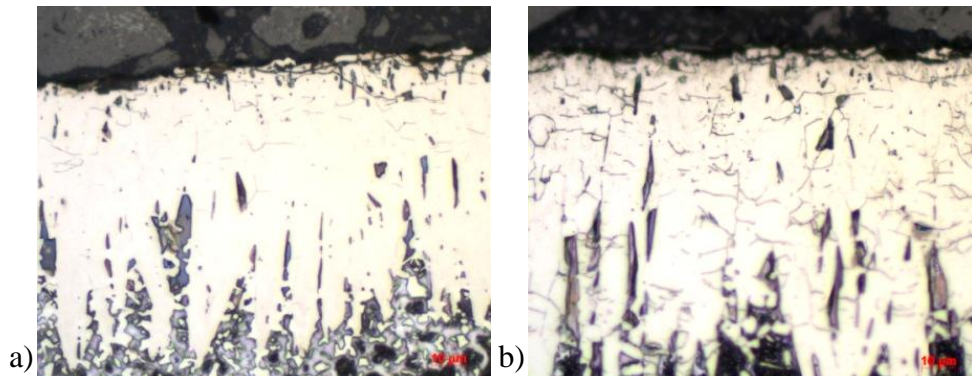
Materiál	Měřený rozměr	Rozměr [mm]	Změna rozměru vzhledem k základnímu rozměru [mm]
32CrMoV12-10	Vnější průměr	15,05	0,025
31CrMoV9	Průměr	34,04	0,020

Na zhotovených metalografických vzorcích byla, po naleptání povrchu v 3% roztoku Nitalu, pozorována a zdokumentována struktura povrchové vrstvy, difúzní vrstvy a jádra.

Na vzorku 32CrMoV12-10 se vytvořila boridová vrstva  $Fe_2B$  s klínovitou strukturou se střední tloušťkou 75  $\mu m$  (obrázek 5-7a). Ve vrstvě  $Fe_2B$  jsou zřejmé, rovnoběžně s povrchem, trhliny do hloubky 40  $\mu m$  od vytvořeného povrchu.

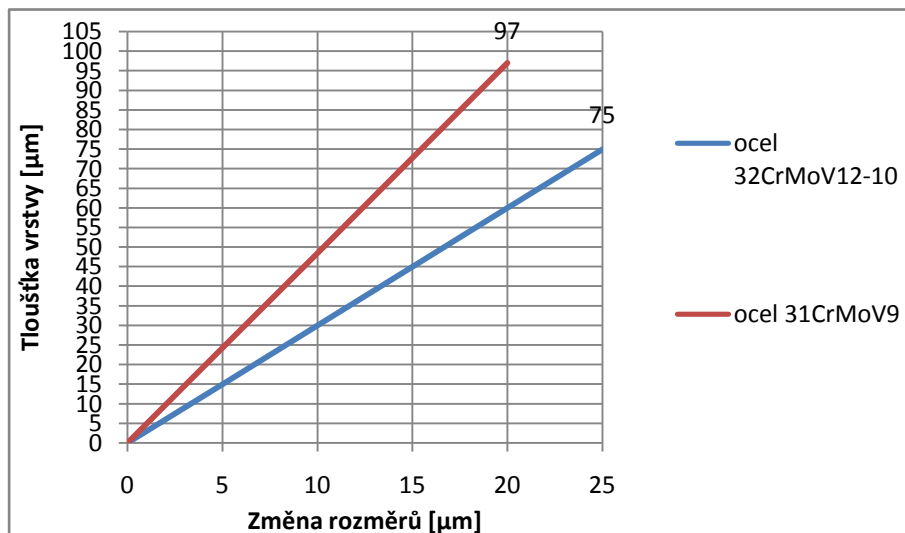
Na vzorku 31CrMoV9 se vytvořila povrchová boridová vrstva  $FeB$  o tloušťce 7  $\mu m$ , která přechází ve vrstvu  $Fe_2B$  s klínovitou strukturou se střední tloušťkou 90  $\mu m$  (obrázek 5-7b). Ve vrstvě  $Fe_2B$  jsou zřetelné trhliny, které se vyskytují v celé tloušťce vrstvy.

Jednou z příčin výskytu povrchových trhlin může být dělení vzorků na metalografické pile.



Obrázek 5-7: Struktura povrchové vrstvy po boridování bez následného tepelného zpracování při 1000 násobném zvětšení (a/ ocel 32CrMoV12-10, b/ ocel 31CrMoV9)

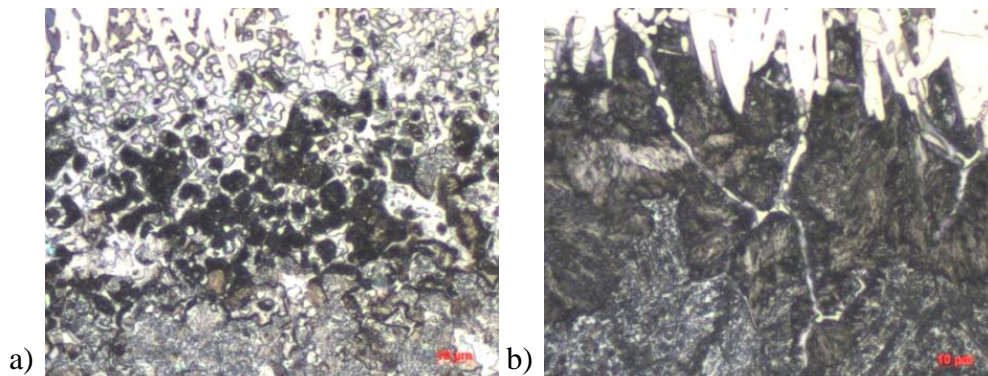
V grafu na obrázku 5-8 je zobrazena závislost změny rozměrů a tloušťky boridové vrstvy bez tepelného zpracování. Je zřejmé, že dochází k nárůstu rozměrů, které odpovídají cca 33 % tloušťky vrstvy u oceli 32CrMoV12-10 a 20 % tloušťky vrstvy u oceli 31CrMoV9.



Obrázek 5-8: Závislost změny rozměrů a tloušťky boridové vrstvy bez tepelného zpracování

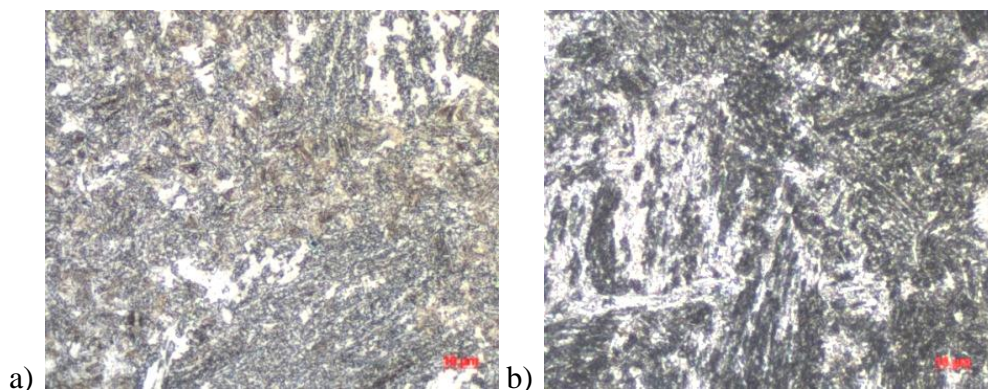
U vzorku 32CrMoV12-10 se pod boridovou vrstvou vytvořila oblast s tloušťkou od 60 μm do 80 μm se znatelně odlišným chemickým složením od samotného jádra (obrázek 5-9a). Ke vzniku této vrstvy došlo pravděpodobně v důsledku difúze legujících prvků směrem do vrstvy. Nejmenší naměřená tvrdost je 260 HV<sub>0,1</sub> v hloubce 110 μm.

U vzorku 31CrMoV9 se pod boridovou vrstvou rovněž chemicky odlišná oblast s tloušťkou od 45 μm do 75 μm. V této oblasti je patrné síťové boridů s Fe<sub>2</sub>B na hranicích původně vytvořených austenitických zrn (obrázek 5-9b). Nejmenší naměřená tvrdost je 348 HV<sub>0,1</sub> v hloubce 125 μm.



Obrázek 5-9: Struktura oblasti pod boridovou vrstvou po boridování bez následného tepelného zpracování při 1000 násobném zvětšení (a/ ocel 32CrMoV12-10, b/ ocel 31CrMoV9)

Jádro ocelí 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 má strukturu spíše perlitickou (obrázek 5-10), která odpovídá kinetice ochlazování.



Obrázek 5-10: Struktura jádra oceli po boridování bez následného tepelného zpracování při 1000 násobném zvětšení (a/ ocel 32CrMoV12-10, b/ ocel 31CrMoV9)

### 5.2.1.1 Měření tvrdosti

Dosazením naměřených délek úhlopříček vtisků v jádrech boridovaných vzorků ocelí 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 do rovnice 28 byla vypočtena tvrdost HV30 a orientačně převedena na tvrdost HRC. Zjištěné hodnoty byly zaneseny do tabulky 12.

Tabulka 12: Výsledky měření tvrdosti HV30 jádra boridované oceli bez tepelného zpracování

	32CrMoV12-10	31CrMoV9
Měření č. 1	375	372
Měření č. 2	380	384
Měření č. 3	377	383
Tvrdost HV30	377 ± 2	379 ± 6
Tvrdost HRC	39	39

Dále byla, dosazením naměřených délek úhlopříček vtisků do rovnice 28, vypočtena tvrdost HV0,1 povrchové a „difúzní“ vrstvy ocelí 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 a orientačně

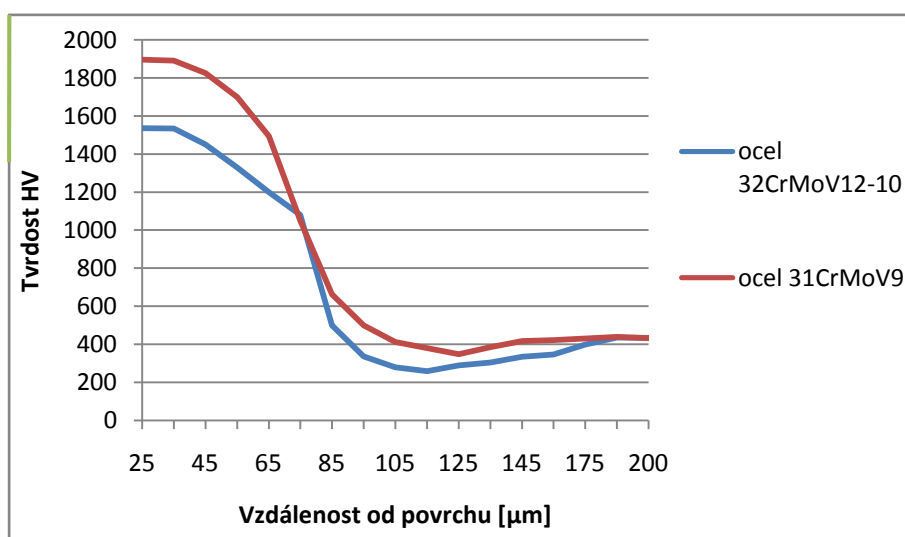
převedena na tvrdost HRC. Zjištěné hodnoty tvrdosti byly zaneseny do tabulek 13 a 14 a do grafu na obrázku 5-11.

Tabulka 13: Tvrdost HV0,1 boridové vrstvy oceli 32CrMoV12-10

Hloubka vtisku [μm]	Tvrdost HV0,1	HRC
30	1534	(68)
50	1329	(68)
70	1080	(68)
90	338	34
110	260	24
130	305	30
150	347	35
180	437	44
210	435	44

Tabulka 14: Tvrdost HV0,1 boridové vrstvy oceli 31CrMoV9

Hloubka vtisku [μm]	Tvrdost HV0,1	HRC
25	1897	(68)
45	1827	(68)
65	1494	(68)
85	663	59
105	412	42
125	348	36
145	417	42
175	434	44
205	433	44



Obrázek 5-11: Tvrdost boridové a difúzní vrstvy

Z grafu je patrný průběh tvrdosti do jádra. U vzorků byla v difúzní vrstvě naměřena tvrdost pod hodnotami tvrdosti jádra, kdy příčinou nízké tvrdosti je pravděpodobně difúze legujících prvků z této vrstvy.

### 5.2.2 Boridování s tepelným zpracováním

Parametry tepelného zpracování:

#### Kalení:

- kalicí teplota 920 °C
- doba výdrže na teplotě 40 minut
- ochlazení olejová lázeň, bez cirkulace média, o teplotě prostředí

#### Popouštění:

- popouštěcí teplota 620 °C
- doba výdrže na teplotě 90 minut
- ochlazení na volném vzduchu

Ohřev na kalicí teplotu probíhal při normálním režimu ohřevu v elektrické laboratorní muflové peci (obrázek 5-12) bez ochranné atmosféry. Pro minimalizaci oxidace byly, před vložením do vyhřáté pece na teplotu 900 °C, vzorky zabaleny do kalicí fólie. Po 40-ti minutách byly vzorky z pece vyjmuty a ochlazeny v oleji, bez cirkulace média. Po ochlazení byly vzorky z kalicí fólie vybaleny a odmaštěny.



Obrázek 5-12: Elektrická laboratorní muflová pec

Po kalení následovalo popouštění při normálním režimu ohřevu v elektrické laboratorní muflové peci (obrázek 5-13) bez ochranné atmosféry při teplotě 620 °C po dobu 90 minut.

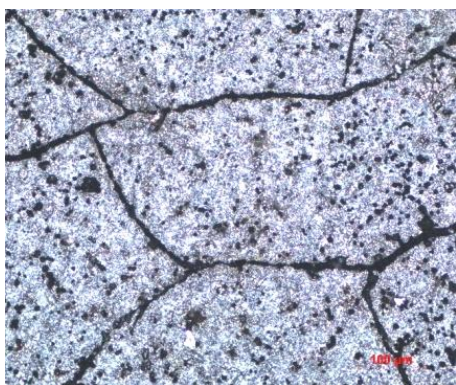




Obrázek 5-13: Elektrická laboratorní muflová popouštěcí pec

Vzorky byly opět před vložením do pece vyhřáté na popouštěcí teplotu zabaleny do kalící fólie. Ochlazení součástek proběhlo mimo pec na klidném vzduchu.

Na povrchu válečku 31CrMoV9 je po tepelném zpracování zřetelné popraskání (obrázek 5-14) povrchové boridové vrstvy, které bylo způsobeno strukturálním napětím vznikajícím jak při kalení, tak při popouštění.



Obrázek 5-14: Popraskání povrchové vrstvy boridované oceli 31CrMoV9 po tepelném zpracování (zvětšeno 200x)

Vzorky byly po provedeném tepelném zpracování přeměřeny, zjištěné rozměry byly porovnány s rozměry naměřenými na dodaném materiálu a zaznamenány do tabulky 15.

Tabulka 15: Rozměry součástek po boridování s tepelným zpracováním

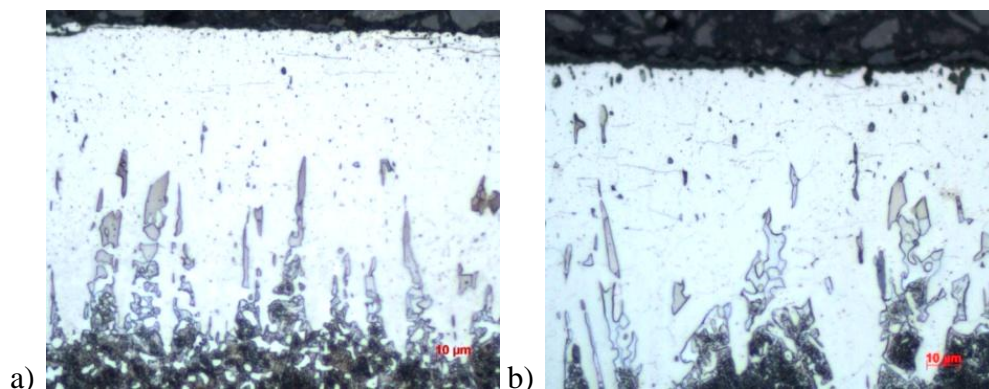
Materiál	Měřený rozměr	Rozměr [mm]	Nárůst rozměru vzhledem k základnímu rozměru [mm]
32CrMoV12-10	Vnější průměr	15,10	0,050
31CrMoV9	Průměr	34,10	0,050

Na zhotovených metalografických vzorcích byla, po naleptání povrchu v 3% roztoku Nitalu, pozorována a zdokumentována struktura povrchové vrstvy, difúzní vrstvy a jádra.

Na vnějším i vnitřním průměru trubičky 32CrMoV12-10 se vytvořila boridová vrstva  $Fe_2B$  s klínovitou strukturou se střední tloušťkou 90  $\mu m$  (obrázek 5-15a), se zřetelnými trhlinami sahajícími do hloubky 30  $\mu m$  od vytvořeného povrchu.

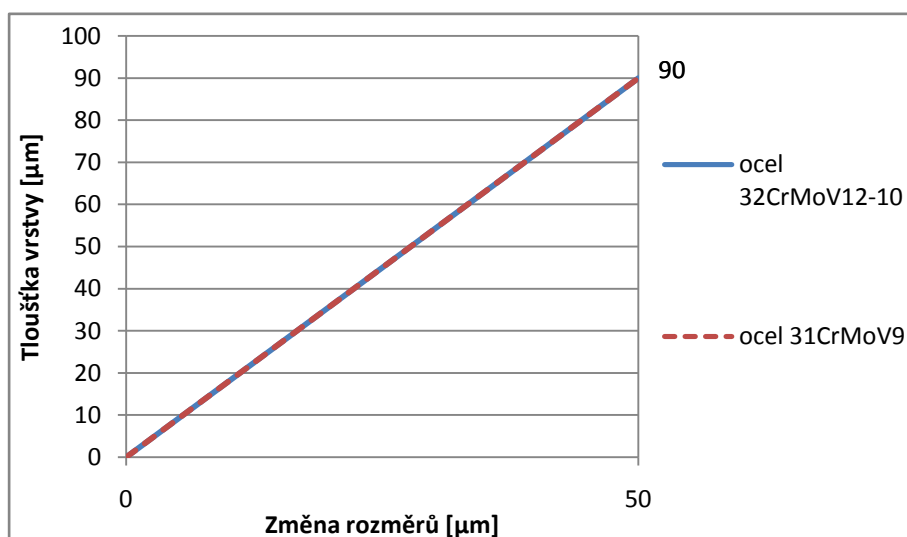
Na válečku 31CrMoV9 se vytvořila boridová vrstva  $Fe_2B$  s klínovitou strukturou se střední tloušťkou 90  $\mu m$  (obrázek 5-15b), se zřetelnými trhlinami sahajícími do hloubky 50  $\mu m$  od vytvořeného povrchu.

Jednou z příčin výskytu povrchových trhlin může být dělení vzorků na metalografické pile.



Obrázek 5-15: Struktura povrchové vrstvy po boridování s tepelným zpracováním při 1000 násobném zvětšení (a/ ocel 32CrMoV12-10, b/ ocel 31CrMoV9)

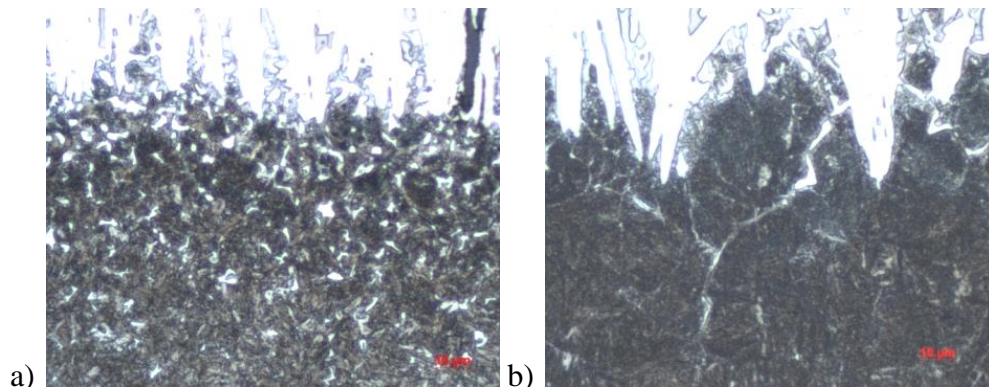
V grafu na obrázku 5-16 je zobrazena závislost změny rozměrů a tloušťky boridové vrstvy s tepelným zpracováním. Je zřejmé, že dochází k nárůstu rozměrů, které odpovídají cca 55 % tloušťky vrstvy jak u oceli 32CrMoV12-10, tak u oceli 31CrMoV9.



Obrázek 5-16: Závislost změny rozměrů a hloubky boridové vrstvy s tepelným zpracováním

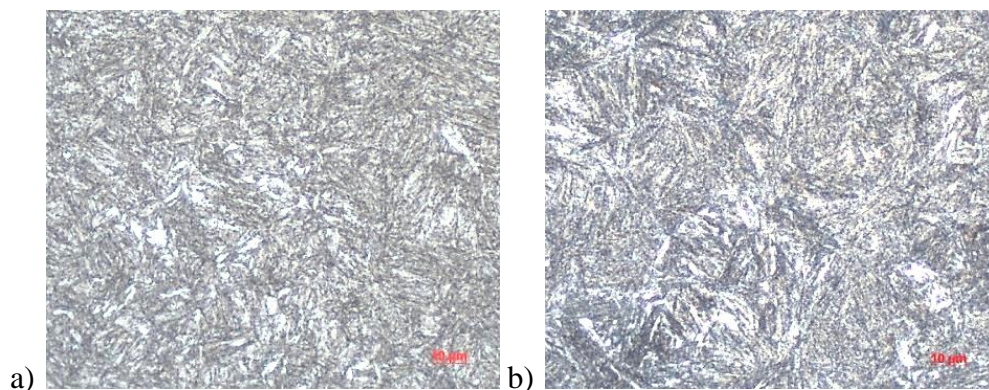
U vzorku 32CrMoV12-10 se pod boridovou vrstvou vytvořila oblast o tloušťce 80 - 100  $\mu m$ , tvořená rovnoměrným rozmištěním  $Fe_2B$  v martenzitické struktuře (obrázek 5-17a).

U vzorku 31CrMoV9 se pod boridovou vrstvou vytvořila oblast o tloušťce 45 - 90  $\mu\text{m}$ , tvořená martenzitickou strukturou s  $\text{Fe}_2\text{B}$  na hranicích původně vytvořených austenitických zrn (obrázek 5-17b).



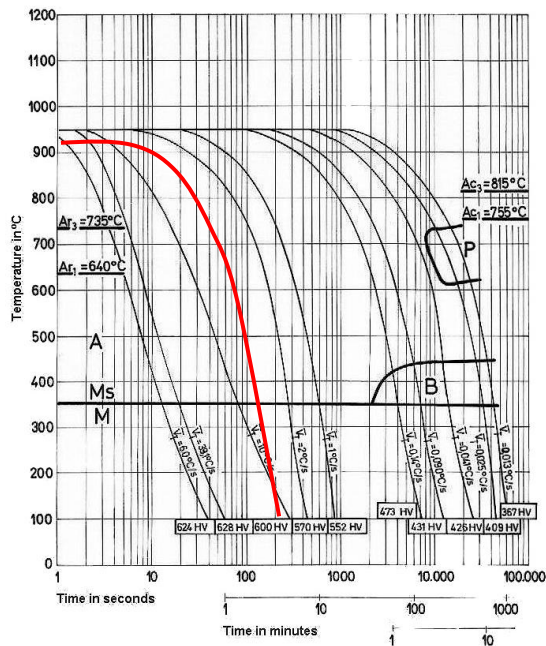
Obrázek 5-17: Struktura difúzní vrstvy po boridování s tepelným zpracováním při 1000 násobném zvětšení (a/ ocel 32CrMoV12-10, b/ ocel 31CrMoV9)

Jádro oceli 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 je tvořeno strukturou popuštěného martenzitu (obrázek 5-18), s patrným směrem původních útvarů martenzitu. Tato struktura vznikla při ochlazení v oleji. Struktury vytvořené během kalení jsou zakresleny do ARA diagramů (obrázek 5-19 a obrázek 5-20) příslušných ocelí.

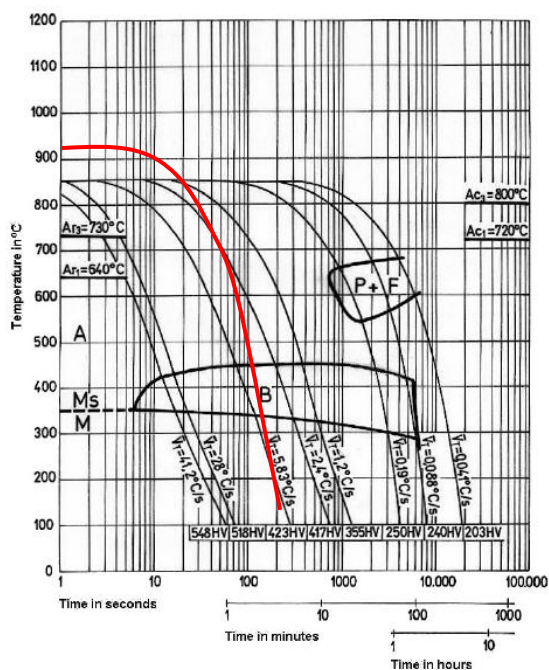


Obrázek 5-18: Struktura jádra oceli po boridování s tepelným zpracováním při 1000 násobném zvětšení (a/ ocel 32CrMoV12-10, b/ ocel 31CrMoV9)





Obrázek 5-19: ARA diagram jádra oceli 32CrMoV12-10 po kalení a ochlazování v oleji



Obrázek 5-20: ARA diagram jádra oceli 31CrMoV9 po kalení a ochlazování v oleji

### 5.2.2.1 Měření tvrdosti

Dosazením naměřených délek úhlopříček vtisků v jádrech boridovaných vzorků ocelí 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 do rovnice 28 byla vypočtena tvrdost HV30 a orientačně převedena na tvrdost HRC. Zjištěné hodnoty byly zaneseny do tabulky 16.

Tabulka 16: Výsledky měření tvrdosti HV30 jádra boridované oceli s tepelným zpracováním

	32CrMoV12-10	31CrMoV9
Měření č. 1	369	308
Měření č. 2	369	309
Měření č. 3	367	308
Tvrdość HV30	369 ± 1	308 ± 1
Tvrdość HRC	38	31

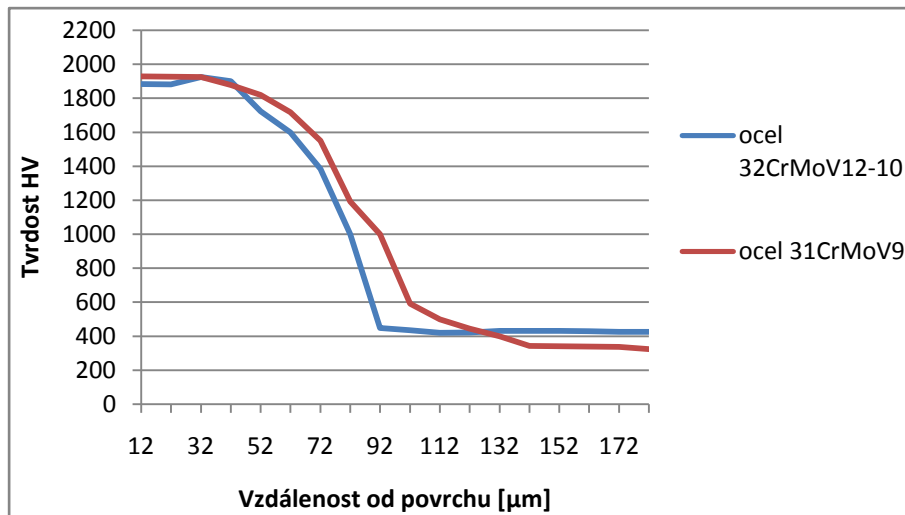
Dále byla, dosazením naměřených délek úhlopříček vtisků do rovnice 28, vypočtena tvrdost HV0,1 povrchové a „difúzní“ vrstvy ocelí 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 a orientačně převedena na tvrdost HRC. Zjištěné hodnoty tvrdosti byly zaneseny do tabulek 17 a 18 a do grafu na obrázku 5-21.

Tabulka 17: Hodnoty tvrdosti HV0,1 boridové vrstvy oceli 32CrMoV12-10

Hloubka vtisku [μm]	Tvrdość HV0,1	HRC
12	1884	(68)
32	1925	(68)
52	1724	(68)
72	1385	(68)
92	449	45
112	420	43
132	431	44
152	432	44
172	426	43

Tabulka 18: Hodnoty tvrdosti HV0,1 boridové vrstvy oceli 31CrMoV9

Hloubka vtisku [μm]	Tvrdość HV0,1	HRC
30	1927	(68)
50	1878	(68)
70	1718	(68)
90	1192	(68)
110	592	55
130	446	45
150	343	35
170	341	35
190	325	33



Obrázek 5-21: Tvrdosti boridové a difúzní vrstvy

Z grafu je patrné, že tvrdost povrchových vrstev ocelí 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 je po tepelném zpracování srovnatelná. Vytvořená „difúzní“ vrstva ocelí vykazuje hodnoty tvrdosti srovnatelné s tvrdostí jádra, kdy tepelným zpracováním po boridování došlo v této vrstvě k rovnoměrnému rozložení karbidů legujících prvků.

### 5.3 Nitridování

Vzorky oceli 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 určené k nitridování byly umístěny na ocelový vázací drát na ocelovém rámu (obrázek 5-22) a vloženy do studené nitridační pece. Nitridování proběhlo v plynné atmosféře v nitridační peci (obrázek 5-23) při teplotě 495 °C po dobu 20 hodin.



Obrázek 5-22: Vzorky připravené na nitridaci

Následovalo plynulé ochlazování v pecní atmosféře do teploty 100°C, poté byly vzorky z pece vyjmuty a dochlazení proběhlo na volném vzduchu.



Obrázek 5-23: Nitridační pec

Nitridované vzorky byly přeměřeny, zjištěné rozměry byly porovnány s rozměry naměřenými na dodaném materiálu a zaznamenány do tabulky 19.

Tabulka 19: Rozměry nitridovaných součástek

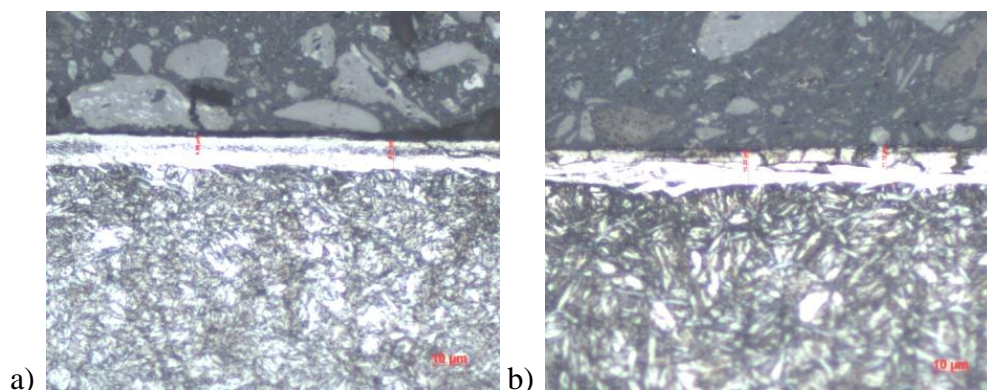
Materiál	Měřený rozměr	Rozměr [mm]	Nárůst rozměru vzhledem k základnímu rozměru [mm]
32CrMoV12-10	Vnější průměr	15,02	0,010
31CrMoV9	Průměr	34,015	0,0075

Na zhotovených metalografických vzorcích byla, po naleptání povrchu v 3% roztoku Nitalu, pozorována a zdokumentována struktura povrchové vrstvy (nazývané též bílá vrstva), difúzní vrstvy a jádra.

Na vzorku 32CrMoV12-10 se vytvořila bílá vrstva o tloušťce cca 9  $\mu\text{m}$  (obrázek 5-24a).

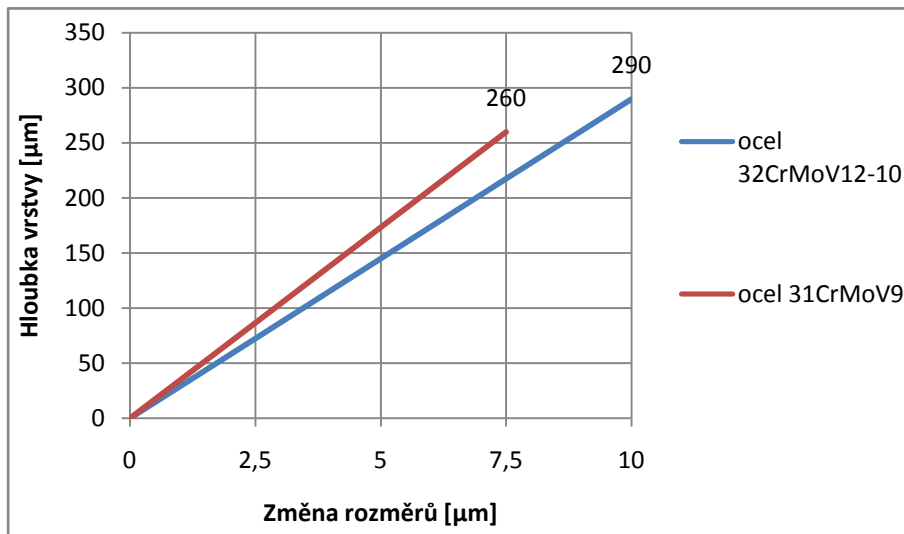
Na vzorku 31CrMoV9 se vytvořila bílá vrstva tloušťku cca 10  $\mu\text{m}$ , ve které jsou zřetelné trhliny v podélném směru v celé šířce vrstvy (obrázek 5-24b).

Jednou z příčin výskytu povrchových trhlin může být dělení vzorků na metalografické pile.



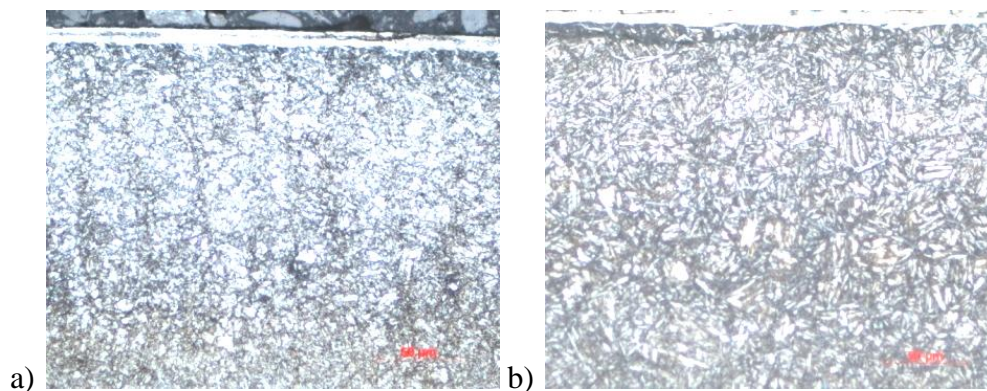
Obrázek 5-24: Struktura bílé vrstvy po nitridování při 1000 násobném zvětšení (a/ ocel 32CrMoV12-10, b/ ocel 31CrMoV9)

V grafu na obrázku 5-25 je zobrazena závislost změny rozměrů a hloubky nitridové vrstvy. Je zřejmé, že dochází k nárůstu rozměrů, které odpovídají cca 3,5 % tloušťky vrstvy u oceli 32CrMoV12-10 a cca 3 % u oceli 31CrMoV9.



Obrázek 5-25: Závislost změny rozměrů a hloubky nitridové vrstvy

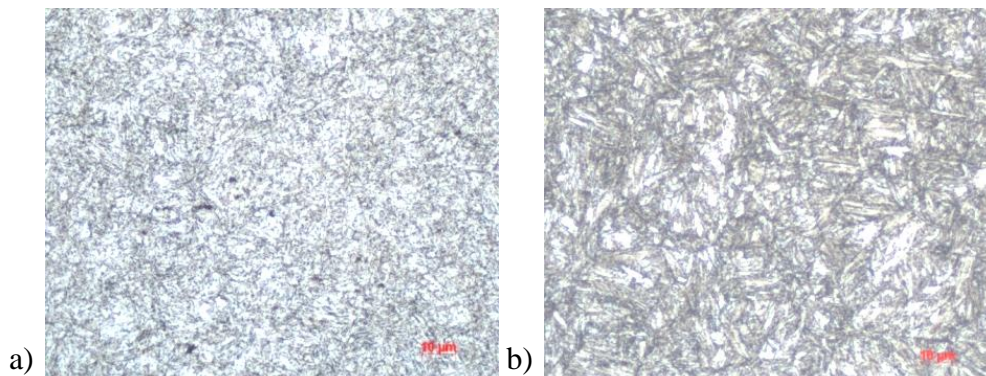
V difúzní vrstvě oceli 32CrMoV12-10 a oceli 31CrMoV9 lze pozorovat rovnoměrně rozložené nitridy v zušlechtněné struktuře (obrázek 5-26).



Obrázek 5-26: Struktura difúzní vrstvy při 1000 násobném zvětšení (a/ ocel 32CrMoV12-10, b/ ocel 31CrMoV9)

Struktura jádra je nitridačním procesem prakticky nezměněna. Jedná se o struktury popouštěného martenzitu (obrázek 5-27), kdy především u oceli 31CrMoV9 je patrný směr původních martenzitických útvarů (obrázek 5-27b).





Obrázek 5-27: Struktura jádra oceli po nitridování při 1000 násobném zvětšení (a/ ocel 32CrMoV12-10, b/ ocel 31CrMoV9)

### 5.3.1 Měření tvrdosti

Dosazením naměřených délek úhlopříček vtisků v jádrech nitridovaných vzorků ocelí 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 do rovnice 28 byla vypočtena tvrdost HV30 a orientačně převedena na tvrdost HRC. Zjištěné hodnoty byly zaneseny do tabulky 20.

Tabulka 20: Výsledky měření tvrdosti HV30 jádra nitridované oceli

	32CrMoV12-10	31CrMoV9
Měření č. 1	459	396
Měření č. 2	463	393
Měření č. 3	458	391
Tvrdost HV30	460 ± 2	393 ± 2
Tvrdost HRC	46	40

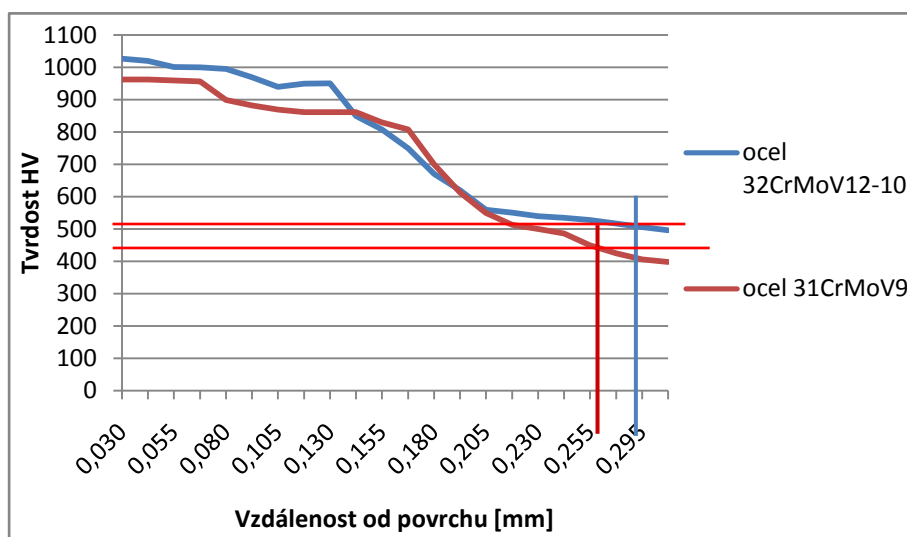
Určení hloubky nitridované vrstvy bylo provedeno podle normy DIN 50 190-4. Změřené délky úhlopříček vtisků byly dosazeny do rovnice 28 a vypočtená tvrdost HV0,1 zanesena do tabulek 21 a 22 a do grafu na obrázku 5-28.

Tabulka 21: Hodnoty tvrdosti HV0,1 nitridované oceli 32CrMoV12-10

Hloubka vtisku [µm]	Tvrdost HV0,1	HRC
30	1027	(68)
55	1001	(68)
80	995	(68)
105	940	68
130	951	(68)
155	808	64
180	670	59
205	559	53
230	540	52
255	528	51
275	517	50
295	507	49

Tabulka 22: Hodnoty tvrdosti HV0,1 nitridované oceli 31CrMoV9

Hloubka vtisku [μm]	Tvrdost HV0,1	HRC
35	963	(68)
60	957	(68)
85	883	67
110	862	66
135	862	66
160	808	64
185	613	56
210	513	50
235	486	48
260	445	45
275	425	43
295	406	42



Obrázek 5-28: Hloubka nitridované vrstvy oceli 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9

V grafu na obrázku 5-28 byly z průsečíků, které vznikly protnutím spojnic naměřených tvrdostí a limitních tvrdostí jednotlivých vzorků, vedeny kolmice na vodorovnou osu. V místech, kde kolmice protnuly vodorovnou osu, byla zjištěna tloušťka nitridovaných vrstev. U oceli 32CrMoV12-10 s limitní tvrdostí 510 HV odpovídá tloušťka nitridované vrstvy 0,29 mm a u oceli 31CrMoV9 s limitní tvrdostí 443 HV odpovídá hloubka nitridované vrstvy 0,26 mm.

### 5.3.2 Průnik do nitridované vrstvy

Vytvořená nitridovaná vrstva dosahuje tvrdosti mezi 1000 - 1200 HV. Nedestruktivní metoda, při které se zjišťuje, zda došlo k vytvoření nitridované vrstvy, aniž by bylo nutné odebrat metalografické vzorky ke zjištění vytvoření nitridované vrstvy je popsána v knize *Nitridování, povrchové tvrzení oceli dusíkem* od Ing. Dr. Jana Koreckého.

V tabulce 23 jsou, podle metody měření daným tvrdoměrem při určitém zatížení, hodnoty hloubky vtisků v nitrídané vrstvě o tvrdosti 1000 HV.

Tabulka 23: Hloubky proniknutí zkušebních tělísek do nitrídané vrstvy [24]

Přístroj	Zkušební tělísko	Zatížení kg	Proniknutí v nitrídané vrstvě v mm o tvrdosti 1000 HV
Rockwell	diamantový kužel	60	0,031
Superficial Rockwell	diamantový kužel	45 30 15	0,026 0,018 0,009
Vickers	diamantová pyramida	30 10 5 1 0,1	0,033 0,019 0,014 0,006 0,002
Herbertovo kyvadlo	1 mm diamantová kulička	4	0,003

Do vzorků s nitrídanou povrchovou úpravou bylo vlačováno zkušební tělísko metodou podle Vickerse při zatížení 5 kg. Po odlehčení byly změřeny úhlopříčky vtisků v nitrídané vrstvě. Dosazením změřených úhlopříček  $d_1$ ,  $d_2$  a poloviny hodnoty vrcholového úhlu čtyřbokého diamantového jehlanu byla rovnice

$$h = \frac{(d_1+d_2)}{4 \tan 68^\circ} \text{ [mm]} \quad (29)$$

vypočtena hloubka vtisku a hodnoty zaneseny do tabulky 24.

Tabulka 24: Zjištěné hodnoty pro výpočet průniku zkušebního tělíska do nitrídané vrstvy

Materiál	$d_1$ [mm]	$d_2$ [mm]	$(d_1+d_2)/4$ [mm]	Průnik do hloubky při HV5 [mm]
32CrMoV12-10 trubička	0,0993	0,0981	0,0494	0,020
	0,0937	0,0962	0,0475	0,019
	0,0945	0,0950	0,0474	0,019
31CrMoV9 váleček	0,1077	0,1024	0,0525	0,021
	0,1023	0,1028	0,0513	0,021
	0,1054	0,1041	0,0524	0,021

Dle tabulky 23 měla být u vzorku 32CrMoV12-10 naměřena hloubka vtisku okolo 14  $\mu\text{m}$ , jelikož zjištěná tvrdost nitrídané vrstvy dosahuje 1000 HV až do hloubky 55  $\mu\text{m}$  (tabulka 21). Při měření bylo zjištěno proniknutí zkušebního tělíska v nitrídané vrstvě do hloubky 20  $\mu\text{m}$  (tabulka 24), což zcela neodpovídá použité metodě měření.



U vzorku 31CrMoV9 tvrdost nitrídané vrstvy nedosahuje 1000 HV (tabulka 22), tudíž nelze použít porovnání s metodou uvedenou v této kapitole.

## 6 Tribologické zkoušky

Zkouška byla prováděna na zařízení (obrázek 6-1) metodou Pin-on-Disc, za účelem zjištění hodnoty ztráty objemu povrchové vrstvy při vtlačování kuličky do vytvořených povrchů na zkušebních vzorcích, které byly upevněny na rotující upínací desce.



Obrázek 6-1: Zařízení na tribologické zkoušky

Na zkušebních vzorcích vznikla kruhová stopa opotřebení a podle normy ASTM 99 byla vypočtena ztráta objemu „V“ rovnicí

$$V = \frac{\pi \cdot r_d \cdot s^3}{6 \cdot r_k} \quad [\text{mm}^3], \text{ kde} \quad (30)$$

$r_d$  ..... poloměr dráhy [mm],

$s$  ..... šířka stopy [mm],

$r_k$  ..... poloměr kuličky [mm].

Po dosazení vypočtených hodnot ztráty objemu z rovnice 30 byl vypočten koeficient opotřebení „W“ rovnicí

$$W = \frac{V}{\text{celková dráha} \cdot F} \quad [\text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}], \text{ kde} \quad (31)$$

$V$  ..... ztráta objemu [mm<sup>3</sup>],

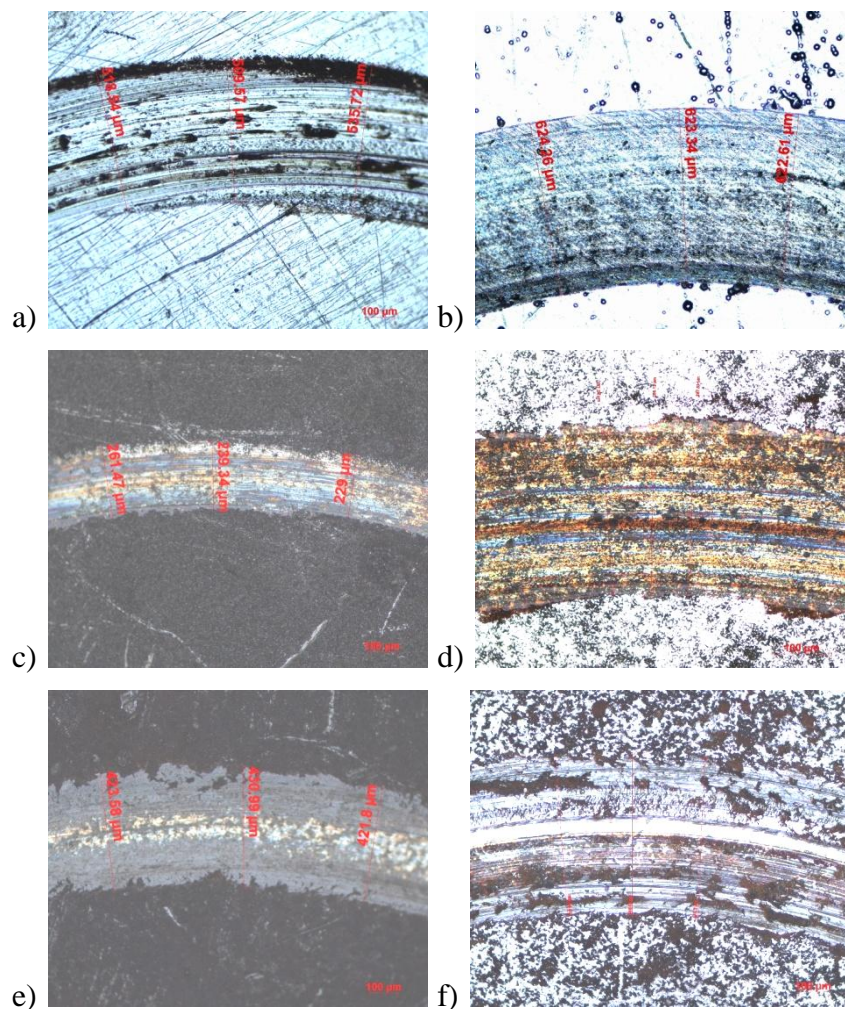
$F$  ..... zatěžující síla [N].

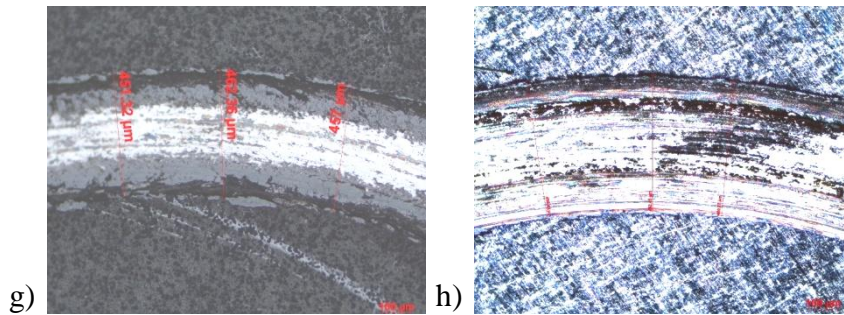
Jako protikus byla použita kulička ze safiru (monokrystal  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), parametry zkoušky jsou uvedeny v tabulce 25.

Tabulka 25: Parametry tribologické zkoušky

Otáčky za min	Počet cyklů	Čas trvání [s]	Průměr kuličky [mm]	Průměr dráhy [mm]	Zatížení [N]	Délka dráhy [m]	Teplota [°C]
154	10000	3896	6	6	9,81	188,49556	20

Na 12-ti místech byla mikroskopem změřena šířka stopy opotřebení na vytvořených vrstvách (obrázek 6-2) a zjištěné hodnoty byly dosazeny do rovnice 30 a následně do rovnice 31.



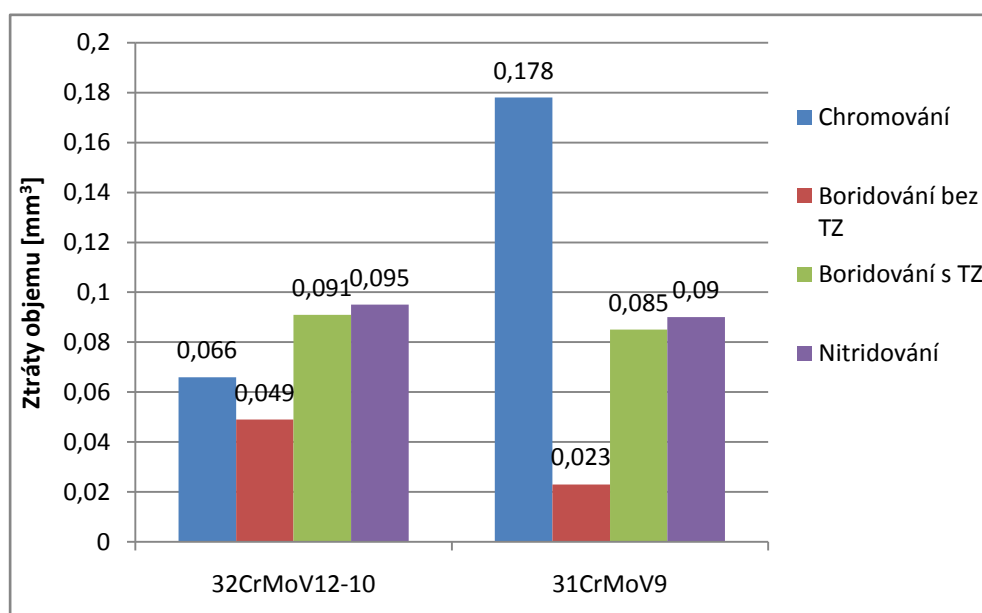


Obrázek 6-2: Vybroušená stopa opotřebení na povrchových vrstvách (a/ chromová vrstva oceli 32CrMoV12-10, b/ chromová vrstva oceli 31CrMoV9, c/ boridová vrstva bez TZ oceli 32CrMoV12-10, d/ boridová vrstva bez TZ oceli 31CrMoV9, e/ boridová vrstva s TZ oceli 32CrMoV12-10, f/ boridová vrstva s TZ oceli 31CrMoV9, g/ nitridová vrstva oceli 32CrMoV12-10, h/ nitridová vrstva oceli 31CrMoV9)

Vypočtené hodnoty ztráty objemu na vytvořených povrchových vrstvách vzorků a koeficientu opotřebení jsou zaneseny do tabulky 26 a do grafu na obrázku 6-3.

Tabulka 26: Hodnoty ztrát objemu a koeficientu opotřebení u tribologických zkoušek

Povrchová úprava	Materiál	V	W
		[mm <sup>3</sup> ]	[mm <sup>3</sup> .m <sup>-1</sup> .N <sup>-1</sup> ]
Chromování	32CrMoV12-10	0,066	34,791.10 <sup>-5</sup>
	31CrMoV9	0,178	94,478.10 <sup>-5</sup>
Boridování bez TZ	32CrMoV12-10	0,049	25,952.10 <sup>-5</sup>
	31CrMoV9	0,023	12,215.10 <sup>-5</sup>
Boridování s TZ	32CrMoV12-10	0,091	48,368.10 <sup>-5</sup>
	31CrMoV9	0,085	45,040.10 <sup>-5</sup>
Nitridování	32CrMoV12-10	0,095	50,248.10 <sup>-5</sup>
	31CrMoV9	0,090	47,602.10 <sup>-5</sup>

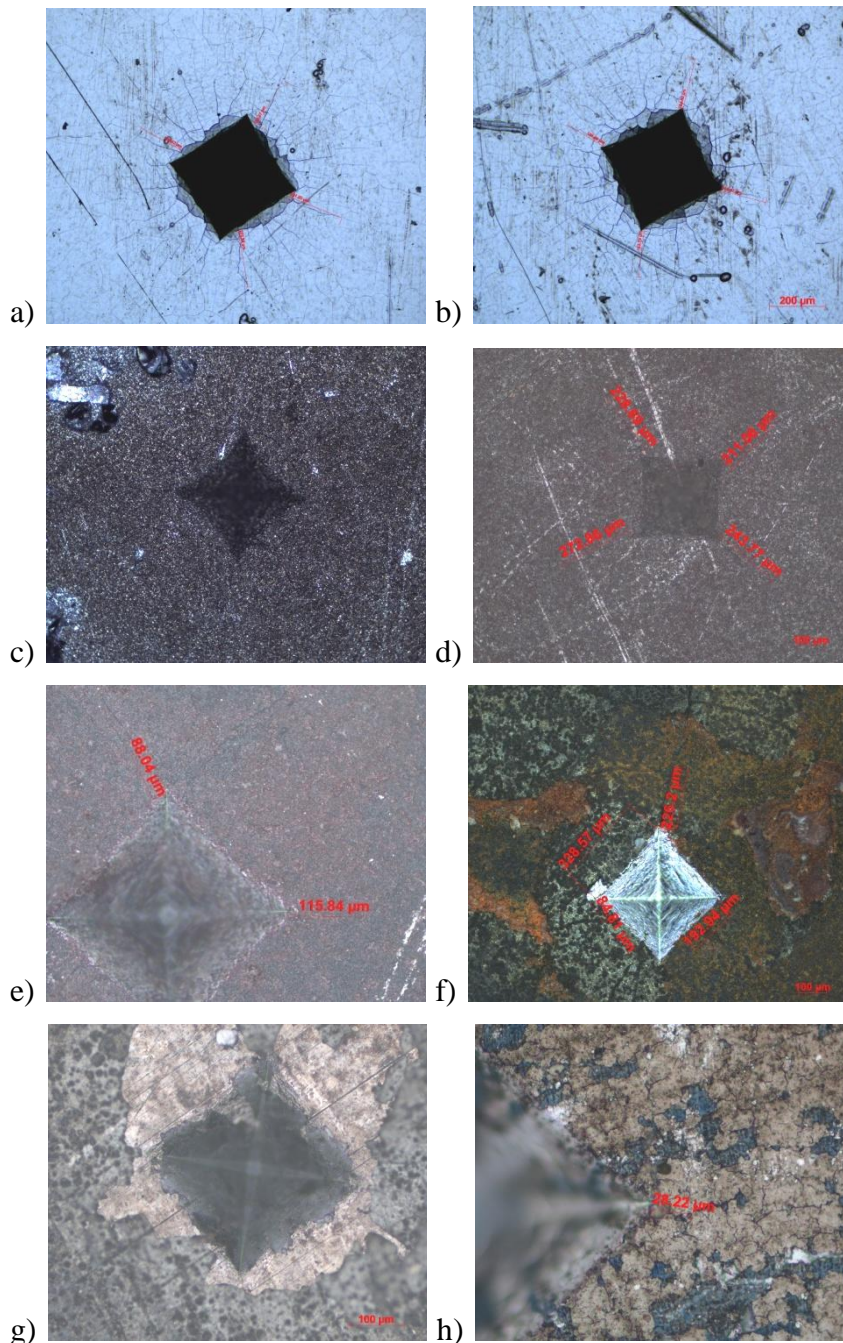


Obrázek 6-3: Hodnoty ztrát objemu povrchových vrstev



## 7 Kontrola lomové houževnatosti

Při kontrole lomové houževnatosti byly měřeny délky trhlin (obrázek 7-1) způsobené vtláčováním čtyřbokého diamantového jehlanu s vrcholovým úhlem  $136^\circ$  při zatížení 50 kg do vytvořených povrchových vrstev.



Obrázek 7-1: Vytvoření trhlin na povrchových vrstvách (a/ chromová vrstva oceli 32CrMoV12-10, b/ chromová vrstva oceli 31CrMoV9, c/ boridová vrstva bez TZ oceli 32CrMoV12-10, d/ boridová vrstva bez TZ oceli 31CrMoV9, e/ boridová vrstva s TZ oceli 32CrMoV12-10, f/ boridová vrstva s TZ oceli 31CrMoV9, g/ nitridová vrstva oceli 32CrMoV12-10, h/ nitridová vrstva oceli 31CrMoV9)

U vytvořené chromové a boridové vrstvy bez tepelného zpracování dochází k delaminaci vytvořených tvrdých vrstev, které nejsou podepřeny dostatečně pevným substrátem.

Trhliny, které vznikly vtláčováním zkušebního tělesa, jsou mělké (Palmqvistovy). Podle normy ČSN ISO 28079 byla vypočtena lomová houževnatost rovnicí podle Palmqvista

$$W_k = 0,0028 \cdot \sqrt{HV} \cdot \sqrt{W_g}, \text{ kde} \quad (32)$$

$$W_g = \sqrt{\frac{F}{\Sigma L}}.$$

$W_k$  ..... Lomová houževnatost podle Palmqvista [NM/m<sup>3/2</sup>],

$W_g$  ..... Palmqvistova houževnatost [N/mm],

HV ..... Tvrdost podle Vickerse [-],

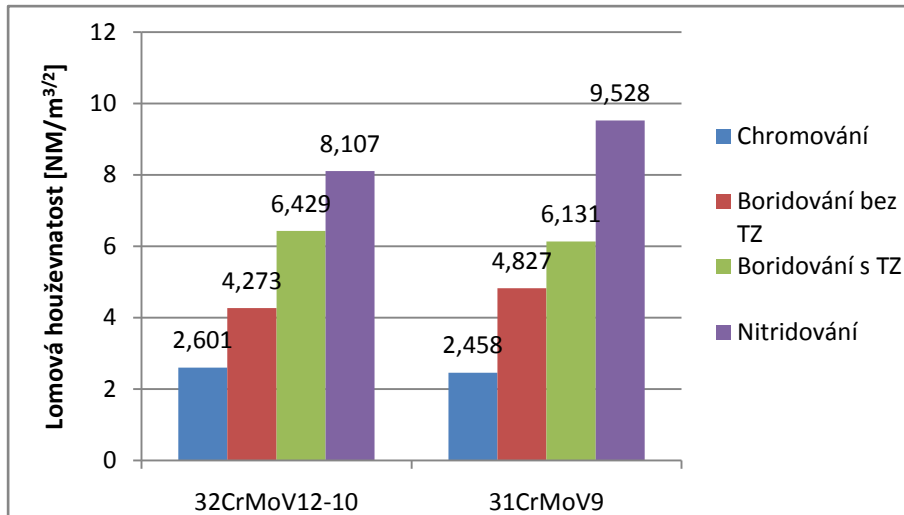
F ..... Zatížení [kg],

$\Sigma L$  ..... průměr naměřených délek trhlín [mm].

Zjištěné a vypočtené hodnoty byly zaneseny do tabulky 27, lomová houževnatost je zobrazena v grafu na obrázku 7-2.

Tabulka 27: Délky trhlín povrchových vrstev

Povrchová úprava	Materiál	Vtisk č. 1 [μm]	Vtisk č. 2 [μm]	Vtisk č. 3 [μm]	Aritmetický průměr [μm]	Lomová houževnatost podle Palmqvista [NM/m <sup>3/2</sup> ]
Chromování	32CrMoV12-10	596,93	911,43	312,2	606,85	2,601
	31CrMoV9	657,74	746,80	672,66	692,40	2,458
Boridování bez TZ	32CrMoV12-10	278,38	357,18	333,50	323,02	4,273
	31CrMoV9	309,37	311,14	318,79	313,10	4,827
Boridování s TZ	32CrMoV12-10	195,88	162,35	0,00	179,11	6,429
	31CrMoV9	143,64	239,74	208,13	197,17	6,131
Nitridování	32CrMoV12-10	56,95	60,02	65,77	60,91	8,107
	31CrMoV9	44,32	45,36	32,69	40,79	9,528



Obrázek 7-2: Lomová houževnatost povrchových vrstev podle Palmqvista

## 8 Impact test

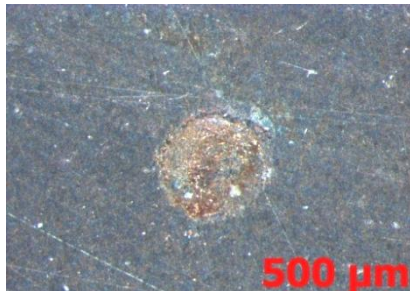
Impact testem se kontrolovaly na přístroji (obrázek 8-1) povrchové vrstvy na únavovou pevnost. Princip testu spočíval na definovaném opakovaném rázovém zatížení povrchu pomocí karbidové kuličky, která opakovaně narážela do vytvořené vrstvy materiálu a vytvářela tzv: impact kráter.



Obrázek 8-1: Přístroj měření únavové pevnosti při impact testu

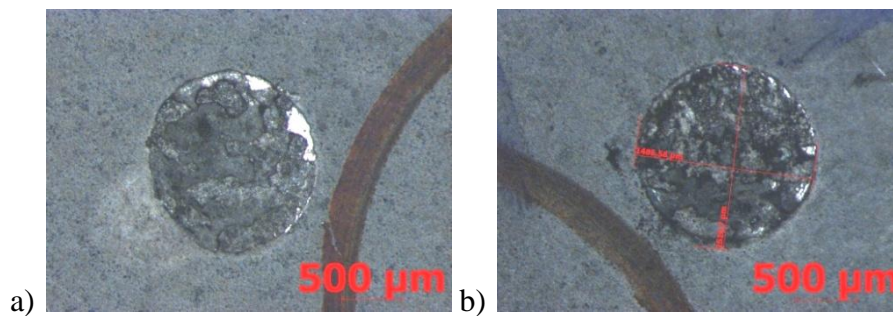
Zkouška byla založena na porovnání mezi jednotlivými vzorky, lze tedy říci, že vzorek, v němž byl vytvořen menší impact kráter za stejných podmínek je odolnější, než ten, v němž byl vytvořen kráter větší.

U vzorku oceli 31CrMoV9 s nitridovou vrstvou (obrázek 8-2) jsou vzniklé krátery jednoznačně nejmenší. Okraje kráteru nevykazují velké trhliny.



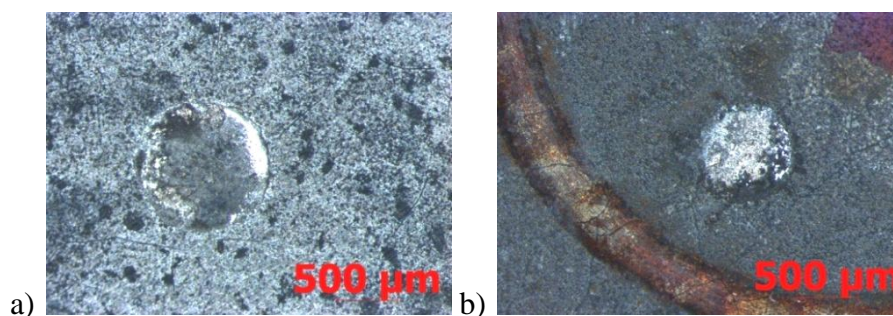
Obrázek 8-2: Ocel 31CrMoV9 s nitridovou vrstvou (5000 cyklů, zatížení 1200 daN, 20x zvětšení)

U vzorků oceli 31CrMoV9 s boridovou vrstvou bez tepelného zpracování (obrázek 8-3) jsou vytvořené krátery jednoznačně největší. Povrch v okolí kráteru není příliš narušen, okraj kráteru je čistý, nevykazující trhliny. Toto je zřejmě způsobeno vysokou houževnatostí základního materiálu.



Obrázek 8-3: Ocel 31CrMoV9 s boridovou vrstvou bez tepelného zpracování (a/ 5000 cyklů, zatížení 1200 daN, 30x zvětšení; b/ 100000 cyklů, zatížení 700 daN, 30x zvětšení)

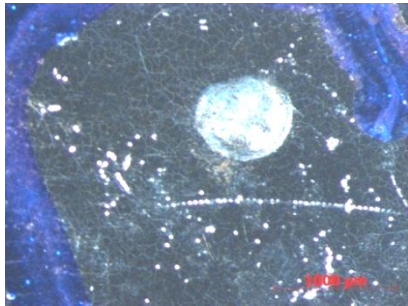
Vzorky oceli 31CrMoV9 s boridovou vrstvou po tepelném zpracování (obrázek 8-4) a chromovou vrstvou (obrázek 8-5) jsou, co se týče odolnosti proti rázovému zatížení, srovnatelné. U boridované vrstvy s tepelným zpracováním jsou patrné trhliny v celém povrchu.



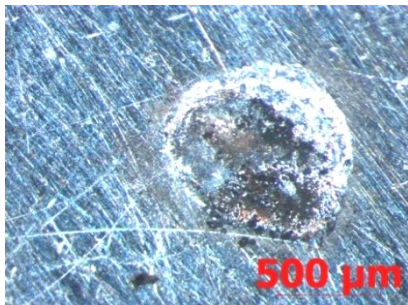
Obrázek 8-4: Ocel 31CrMoV9 s boridovou vrstvou s tepelným zpracováním (a/ 5000 cyklů, zatížení 1200 daN, 30x zvětšení; b/ 100000 cyklů, zatížení 700 daN, 20x zvětšení)



Vzorek oceli 31CrMoV9 s chromovou vrstvou je odolnější než vzorky oceli 31CrMoV9 s boridovou vrstvou po tepelném zpracování a oceli 32CrMoV12-10 s chromovou vrstvou (obrázek 8-6). Na povrchu je zde patrná síť mikrotrhlin.

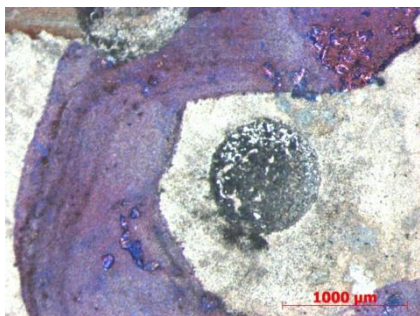


Obrázek 8-5: Ocel 31CrMoV9 s chromovou vrstvou (100000 cyklů, zatížení 700 daN, 20x zvětšení)



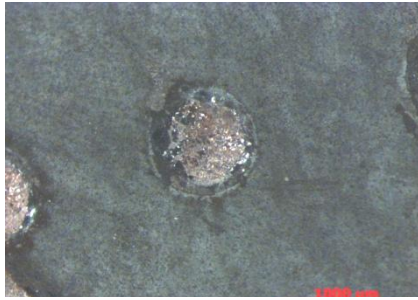
Obrázek 8-6: Ocel 32CrMoV12-10 s chromovou vrstvou (10000 cyklů, zatížení 1200 daN, 30x zvětšení)

Vzorky oceli 32CrMoV12-10 s boridovou vrstvou bez tepelného zpracování (obrázek 8-7) a nitridovou vrstvou (obrázek 8-8) odpovídají průměrné hodnotě. U boridované vrstvy bez tepelného zpracování nebyly nalezeny žádné trhliny a okraj vytvořeného kráteru, jenž byl velmi „čistě“ vytvořen.



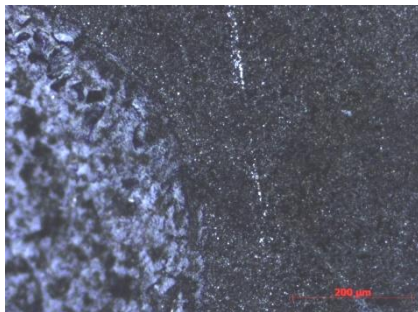
Obrázek 8-7: Ocel 32CrMoV12-10 s boridovou vrstvou bez tepelného zpracování (100000 cyklů, zatížení 700 daN, 20x zvětšení)





Obrázek 8-8: Ocel 32CrMoV12-10 s nitridovou vrstvou (5000 cyklů, zatížení 1200 daN, 20x zvětšení)

U vzorku oceli 32CrMoV12-10 s boridovou vrstvou s tepelným zpracováním (obrázek 8-9) se vytvořily trhliny, což značí nižší houževnatost.



Obrázek 8-9: Ocel 32CrMoV12-10 s boridovou vrstvou s tepelným zpracováním (100000 cyklů, zatížení 700 daN, 200x zvětšení)

Parametry a hodnoty průměrů vytvořených impact kráterů jsou uvedeny v tabulce 28 a 29 a zaneseny do grafu na obrázku 8-10.

Tabulka 28: Výsledky impact testu oceli 32CrMoV12-10

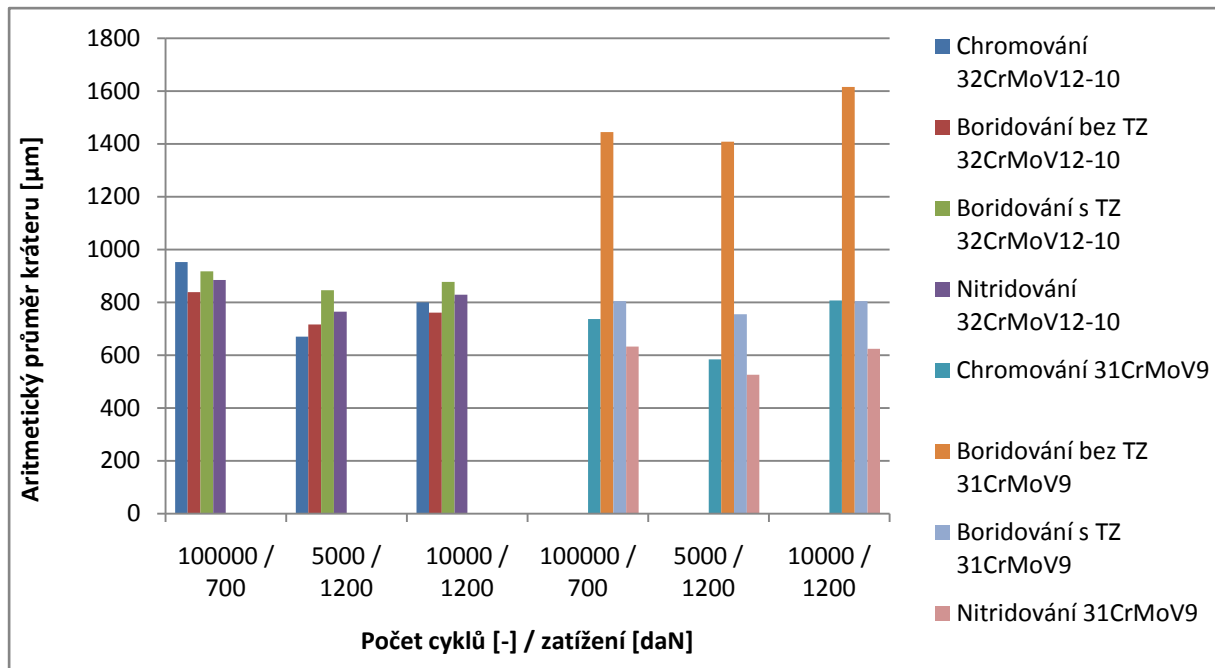
Vzorek	Počet cyklů	Zatížení [daN]	1. rozměr [μm]	2. rozměr [μm]	průměr kráteru [μm]	odchylka [μm]	Aritmetický průměr kráteru [μm]
Cr_32	100000	700	947	911	929	25	952,25
			981	970	976	8	
	5000	1200	638	693	666	39	669,75
			656	692	674	25	
	10000	1200	820	868	844	34	800
			762	750	756	8	
B_32 bez TZ	100000	700	791	858	824,5	33,5	839,25
			855	853	854	1	
	5000	1200	708	734	721	13	716,75
			726	699	712,5	13,5	
	10000	1200	744	773	758,5	14,5	761
			777	752	764,5	12,5	

Pokračování tabulky 28 na stránce 79

Pokračování tabulky 28 ze stránky 78							
B_32 s TZ	100000	700	905	918	911,5	6,5	917,5
			912	935	923,5	11,5	
	5000	1200	856	853	854,5	1,5	846,5
			842	835	838,5	3,5	
	10000	1200	890	853	871,5	18,5	877,75
			875	893	884	9	
N_32	100000	700	889	870	879,5	9,5	884,25
			892	886	889	3	
	5000	1200	779	766	772,5	6,5	765
			739	776	757,5	18,5	
	10000	1200	798	813	805,5	7,5	828,5
			862	841	851,5	10,5	

Tabulka 29: Výsledky impact testu oceli 31CrMoV9

Vzorek	Počet cyklů	Zatížení [daN]	1. rozměr [μm]	2. rozměr [μm]	průměr krátera [μm]	odchylka [μm]	Aritmetický průměr krátera [μm]
Cr_31	100000	700	752	765	759	9	737
			702	729	716	19	
	5000	1200	590	616	603	18	584,75
			579	554	567	18	
	10000	1200	804	793	799	8	807,5
			829	804	817	18	
B_31 bez TZ	100000	700	1485	1516	1501	22	1445
			1392	1387	1390	4	
	5000	1200	1457	1401	1429	40	1409
			1392	1386	1389	4	
	10000	1200	1597	1636	1617	28	1615,25
			1609	1619	1614	7	
B_31 s TZ	100000	700	800	777	789	16	804,25
			874	766	820	8	
	5000	1200	787	766	777	15	755,25
			745	723	734	16	
	10000	1200	710	781	746	50	804,75
			880	848	864	23	
N_31	100000	700	640	630	635	7	633,25
			636	627	632	6	
	5000	1200	530	521	526	6	526,5
			536	519	528	12	
	10000	1200	608	639	624	22	624,5
			634	617	626	12	



Obrázek 8-10: Výsledky impact testu povrchových vrstev

## 9 Korozní zkoušky

Test korozivzdornosti na součástkách oceli 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 byl proveden v cyklické korozní komoře ClimaCORR CC 1000-TL FR (40/80) (obrázek 9-1). Parametry zkoušky jsou uvedeny v tabulce 30.



Obrázek 9-1: Korozní komora

Tabulka 30: Parametry korozní zkoušky

Korozní médium	Vlhkost [%]	Teplota v komoře [°C]	Doba testu [hod]
Demineralizovaná voda	100	40	96

Na vzorcích proběhlo po vizuální kontrole (obrázek 9-2), na základě stanovení stupně  $R_A$  podle plochy A korozních vad (tabulka 31), vyhodnocení zkoušky, jejíž výsledek je zanesen do tabulky 32.



Obrázek 9-2: Korozie povrchu vzorků oceli 32CrMoV12-10 (vlevo) a 31CrMoV9 (vpravo), (řazeno zleva - originální vzorek, chromová vrstva, boridová vrstva bez TZ, boridová vrstva s TZ, nitridová vrstva)

Tabulka 31: Tabulka pro stanovení stupně korozní odolnosti

Plocha vad A (%)	Stupeň $R_p$ nebo $R_A$
Bez vad	10
$0 < A \leq 0,1$	9
$0,1 < A \leq 0,25$	8
$0,25 < A \leq 0,5$	7
$0,5 < A \leq 1,0$	6
$1,0 < A \leq 2,5$	5
$2,5 < A \leq 5,0$	4
$5,0 < A \leq 10$	3
$10 < A \leq 25$	2
$25 < A \leq 50$	1
$50 < A$	0

Tabulka 32: Výsledky korozních zkoušek

Povrchová úprava	Materiál	Plocha vad A [%]	Stupeň [ $R_A$ ]
Bez povrchové úpravy	32CrMoV12-10	$2,5 < A \leq 5$	4
	31CrMoV9	$25 < A \leq 50$	1
Chromování	32CrMoV12-10	Bez vad	10
	31CrMoV9	$2,5 < A \leq 5$	4
Boridování bez TZ	32CrMoV12-10	$A > 50$	0
	31CrMoV9	$A > 50$	0
Boridování s TZ	32CrMoV12-10	$10 < A \leq 25$	2
	31CrMoV9	$25 < A \leq 50$	1
Nitridování	32CrMoV12-10	$0 < A \leq 0,1$	9
	31CrMoV9	$0 < A \leq 0,1$	9

Ze získaných výsledků lze vyhodnotit pro ocel 32CrMoV12-10 chromovou a nitridovou povrchovou vrstvu jako nejodolnější. V případě oceli 31CrMoV9 vykazuje nejvyšší odolnost nitridovaná povrchová vrstva, následuje chromová povrchová úprava. Boridové vrstvy se u ocelí 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 jeví jako nedostatečné, kdy byl pokryt téměř celý povrch korozí.

## Vyhodnocení výsledků

Při vytváření povrchových vrstev dochází ke zvětšení základních rozměrů, což je nutné zohlednit v technologii výroby součástek. Nejvíce narůstají rozměry při elektrochemické depozici chromu, kdy dochází pouze k růstu vrstvy vně základního materiálu. Při boridování a nitridování dochází jak k difúzi prvků do základního materiálu, tak k růstu vrstvy vně základního materiálu, tudíž je změna rozměrů menší než v případě chromování. Pokud tedy chceme dosáhnout u součástek, po nanesení různých povrchových vrstev, stejných vnějších rozměrů, musíme při chromování počítat s menšími rozměry základního materiálu než při boridování a nitridování.

Chromované vzorky mají od tvrdé povrchové vrstvy, která dosahuje tvrdosti mezi 1027 - 1091 HV<sub>0,1</sub>, skokový přechod tvrdosti z vrstvy do jádra, jelikož při elektrochemické depozici dochází pouze k nanášení chromu na povrch základního materiálu. Vlivem okamžitého přechodu z tvrdého povrchu na houževnatý základní materiál dochází při zatížení k prolomení vytvořené vrstvy na povrchu materiálu.

Boridované vzorky mají od tvrdé povrchové vrstvy, která dosahuje nejvyšší tvrdosti okolo 1900 HV<sub>0,1</sub>, relativně strmý gradient tvrdosti směrem do jádra. Při boridování bez dalšího tepelného zpracování dochází vlivem difúze legujících prvků v „difúzní“ vrstvě ke snížení tvrdosti pod hodnoty tvrdosti jádra. Velký rozdíl tvrdosti jádra a „difúzní“ vrstvy má zásadní vliv na vlastnosti materiálu, kdy je jádro houževnaté a povrch velmi tvrdý. Toto může vést při velkém zatížení až k prolomení boridové vrstvy.

Nitridované vzorky mají od tvrdé povrchové vrstvy, která dosahuje tvrdosti okolo 1000 HV<sub>0,1</sub>, až po tvrdost jádra plynulý pokles tvrdosti, což má kladný účinek na pevnost povrchové vrstvy při zatěžování materiálu.

Při tribologických zkouškách byl hodnocen opotřebený objem vrstvy materiálu vyjádřený koeficientem opotřebení. Při zkouškách lomové houževnatosti se sledovala odolnost vrstev proti vytváření trhlin a jejich šíření. Impact testem se kontrolovala odolnost vrstev proti únavové pevnosti. Zkouškou korozní odolnosti byla zjišťována u jednotlivých vrstev odolnost proti vzniku koroze. Zjištěné výsledky ze zkoušek a testů jsou vyhodnoceny známkami 1 - 4 (1 - nejlepší, 4 - nejhorší) v tabulce 33.

V pravém sloupci tabulky 33 jsou sečteny známky ze zkoušek a testů, kdy nejmenší hodnota udává u daného typu oceli nejlepší povrchovou úpravu.

Tabulka 33: Výsledky zkoušek

		Tribologie	Lomová houževnatost	Impact test	Korozní zkoušky	Výsledky
<b>32CrMoV12-10</b>	<b>Chromování</b>	2	4	2	1	<b>9</b>
	<b>Boridování bez TZ</b>	1	3	1	4	<b>9</b>
	<b>Boridování s TZ</b>	3	2	4	3	<b>12</b>
	<b>Nitridování</b>	4	1	3	2	<b>10</b>
<b>31CrMoV9</b>	<b>Chromování</b>	4	4	2	2	<b>12</b>
	<b>Boridování bez TZ</b>	1	3	4	4	<b>12</b>
	<b>Boridování s TZ</b>	2	2	3	3	<b>10</b>
	<b>Nitridování</b>	3	1	1	1	<b>6</b>

Při tribologických zkouškách dosáhla nejlepších výsledků odolnosti proti opotřebení boridová povrchová vrstva. Boridováním se dosahuje významně vyšších hodnot tvrdosti povrchových vrstev než chromováním nebo nitridováním. Tvrdost a drsnost povrchu má, při vzájemném kontaktu povrchů, zásadní vliv na jeho opotřebování a tím na životnost jednotlivých komponent.

Při zkouškách lomové houževnatosti docházelo po vtlačení zkušebního tělíska do povrchové vrstvy jak ke vzniku trhlin, tak i k delaminaci povrchových vrstev. Při chromování, kdy byla nanesena tvrdá vrstva chromu na základní materiál, způsobil okamžitý přechod tvrdosti delaminaci vrstvy. U vrstev vzniklých boridováním docházelo rovněž k delaminaci vrstvy. Při zatěžování nitridových vrstev dochází pouze k vytvoření trhlin.

Při impact testu byly mezi jednotlivými povrchovými vrstvami oceli 32CrMoV12-10 naměřeny hodnoty s minimálními rozdíly, kdy nejhorších výsledků dosahoval vzorek s boridovou vrstvou s tepelným zpracováním. U oceli 31CrMoV9 byly u boridové vrstvy bez tepelného zpracování naměřeny téměř dvojnásobné hodnoty oproti ostatním vytvořeným vrstvám.

Ze zkoušky korozní odolnosti vyplývá, že u oceli 32CrMoV12-10 dosahuje nejlepších výsledků povrchová úprava chromováním, zatímco nejhorší výsledky jsou v případě boridové vrstvy bez tepelného zpracování. U oceli 31CrMoV9 dosahuje nejlepších výsledků povrchová

úprava nitridováním, zatímco nejhorší výsledky má opět boridová vrstva bez tepelného zpracování. Nitridová vrstva dosáhla výborných výsledků u obou druhů ocelí, což ukazuje na kvalitní protikorozní odolnost.

## Závěr

Cílem práce bylo zjistit, zda lze technologii chromování nahradit boridováním.

Bylo zjištěno, že při ponechání povrchů bez konečné úpravy **nelze doporučit** náhradu chromové povrchové úpravy boridovou povrchovou úpravou. Důvodem je zjištění, že boridováním se dosahují horší výsledky při zkouškách opotřebování povrchu a i při korozních zkouškách.

Chromová povrchová úprava má výbornou protikorozní odolnost, ale důsledkem horší lomové houževnatosti povrchové vrstvy při vyšších tlacích **nelze doporučit** tuto povrchovou úpravu používat u součástí, u kterých může působit velký tlak na jejich povrchu.

Boridování **lze doporučit** jako možnou náhradu chromování při využití konečných úprav povrchů, kdy by mohlo dojít (například leštěním k minimalizování opotřebování třením a černěním ke zlepšení korozní odolnosti) ke zlepšení vlastností povrchové boridové vrstvy.

Při srovnání chromových, boridových a nitridových povrchových vrstev měly výsledky u oceli 32CrMoV12-10 srovnatelné hodnoty, přesto nejlepší povrchová úprava byla chromováním a boridováním bez tepelného zpracování. U oceli 31CrMoV9 vykazovala nejlepší výsledky nitridovaná povrchová úprava.

Při experimentech vykazovala ocel 31CrMoV9 s nitridovou povrchovou úpravou lepší výsledky než ocel 32CrMoV12-10 s nitridovou povrchovou úpravou. Na základě těchto zjištění bych **navrhl**, vyrobit komponenty do útočných pušek CZ BREN 2 z oceli 31CrMoV9 a provést řadu testů, pro ověření spolehlivosti a funkčnosti zbraní při porovnání s komponenty vyráběných z oceli 32CrMoV12-10. Výhodou oceli 31CrMoV9 je také lepší dostupnost na trhu a pořizovací cena.

Dále bych u nitridovaných vrstev ocelových komponentů zbraní, což je mimo plynovou trubici a píst i vývrt hlavně a nosič závorníku, doporučil zaměřit se na **vylepšení** nebo **minimalizování** třecích vlastností. U pohybujících se částí (plynová trubice, píst, nosič závorníku) bych se zaměřil na možnost zlepšení třecích vlastností např. leštěním povrchu, u vývrtu hlavně bych se zaměřil na minimalizaci tření, což lze např. namísto drážkovaného vývrtu použít polygonální vývrt. Výroba je sice náročnější, ale snížením tření se zvýší životnost hlavně a také úst'ová rychlost střel.

## Zdroje

- [1] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-7082-668-1
- [2] KUDĚLKA, Vladimír. KREJČÍ, Stanislav. DOLÁK, František. *Povrchové úpravy materiálů, jejich účel a provádění*. Konstrukce [online]. Květen - červen 2016, 3 [cit. 18. 5. 2019]. ISSN 1803-843326. Dostupné z: <http://www.konstrukce.cz/clanek/povrchove-upravy-materialu-jejich-ucel-a-provadeni/>
- [3] KULVEITOVÁ, Hana. *Chemie II*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2007. ISBN 978-80-248-1322-6
- [4] MUDROCH, Otakar. *Chromování, tvrdé a porosní povlaky*, 1. vyd. Praha: SNTL, 1959. Typové číslo L 13-BI-3-II/2368
- [5] LAUSMANN, G. A., UNRUH, J. N. M., *Die galvanische Verchromung*, 1. Auflage, Bad Saulgau, Eugen G. Leuze Verlag, 1998, Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, ISBN 3-87480-141-1
- [6] LAUSMANN, G. A., *Chromium Plating*, 1st ed., Eugen G Leuze Verlag, Bad Saulgau, 2007, ISBN 3-87480-228-0
- [7] LAUSMANN, G. A., *Electrolytically deposited hardchrome*, Surface and Coatings Technology 86 - 87, Elsevier, 1996, p. 814 – 820,
- [8] HAZLINGER, Marián, MORAVČÍK, Roman. *Chemicko-tepelné spracovanie materiálov*. Bratislava: STU, 2013. ISBN 978-80-227-3924-5
- [9] ZAHÁLKA, František a ENŽL, Radek. *Progresivní řešení náhrady tvrdého chromování*. MM Průmyslové spektrum [online]. 2005, 4, 80 [cit. 18. 5. 2019]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/progresivni-reseni-nahrady-tvrdeho-chromovani.html>
- [10] Definice a druhy chemicko-tepelného zpracování ocelí [online]. TumliKOVO: © 2010 [cit. 18. 5. 2019]. Dostupné z: <http://www.tumlikovo.cz/rubriky/procesy/chemicko-tepelne-zpracovani-kovu/chemicko-tepelne-zpracovani-obecne/>
- [11] KRAUS, Václav. *Tepelné zpracování a slinování*. 3. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2013. ISBN 978-80-261-0260-1
- [12] Kurz tepelného zpracování: učební texty. Praha: Ecosond, 2009. ISBN 978-80-904462-1-2
- [13] TRAUTMANN, Frank. *Boridování s použitím produktů Durferrit DURBORID®* [online]. Mannheim: Durferrit GmbH, [cit. 18. 5. 2019]. Dostupné z: <files.azprokal.cz/ek56a4j6bi01/Boridování%20příručka.pdf?download>
- [14] *Metal2009: 18. mezinárodní konference metalurgie a materiálů: Červený zámek, Hradec nad Moravicí, 19. - 21. 5. 2009*. Hradec nad Moravicí: Červený zámek, 2009. ISBN 978-80-87294-03-1
- [15] Kolektiv autorů. *Ocelový svět* [online]. Comtes FHT a.s. [cit. 18. 5. 2019]. Dostupné z: <http://ebook.veda-hrou.cz/cms/15-kapitola-5-zkouseni-vlastnosti-oceli.html>
- [16] *Oddělení povrchového inženýrství* [online]. Plzeň: © 2005 [cit. 18. 5. 2019]. Dostupné z [www: www.opi.zcu.cz/Zkousky\\_tvrdosti.pdf](http://www.opi.zcu.cz/Zkousky_tvrdosti.pdf)



- [17] ČSN EN ISO 4516 (038159), 2003. Kovové a jiné anorganické povlaky - Zkoušky mikrotvrdomosti podle Vickerse a podle Knoopu, Praha: Český normalizační institut
- [18] *Tvrdomost* [online]. Ostrava: Proinex Instruments, © 2005 [cit. 18. 5. 2019]. Dostupné z: <http://www.merenitvrdomosti.cz/tvrdomost.html>
- [19] KŘÍŽ, Antonín, ed. *Hodnocení vlastností systémů tenká vrstva-substrát evaluation of properties of thin film-substrate systems: III. Mezinárodní konference: Plzeň, 21. – 22. 01. 2009*. Plzeň: 2009.
- [20] VALEŠ, Miroslav. *Zkoušení povrchových úprav a ochran*. MM Průmyslové spektrum [online]. 2011, 4, 60 [cit. 18. 5. 2019]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/zkouseni-povrchovych-uprav-a-ochran.html>
- [21] BENEŠOVÁ, Jaroslava. *Klimatické a korozní zkoušky* [online]. Praha: SVÚOM, © 2012 [cit. 18. 5. 2019]. Dostupné z: [http://www.svuom.cz/images/tnostatnizk/klimaticke\\_zkousky.pdf](http://www.svuom.cz/images/tnostatnizk/klimaticke_zkousky.pdf)
- [22] *Klimatické a korozní zkoušky* [online]. Brno: Strojírenský zkušební ústav, © 2018 [cit. 18. 5. 2019]. Dostupné z: <https://www.szutest.cz/klimaticke-a-korozni-zkousky/>
- [23] PTÁČEK, Luděk a kolektiv. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.
- [24] KORECKÝ, Jan. *Nitridování, povrchové tvrzení oceli dusíkem*. Praha: vydalo Průmyslové vydavatelství za spolupráce Československých hutí a spojených oceláren, n. p., 1951. Knižnice hutnického průmyslu, svazek 5.

## Seznam obrázků

Obrázek 2-1: Diagram oblastí různých druhů chromových povlaků .....	17
Obrázek 2-2: Schéma přípravků pro tvrdé chromování .....	21
Obrázek 3-1: Druhy chemicko-tepelného zpracování.....	22
Obrázek 3-2: Binární diagram Fe-N.....	24
Obrázek 3-3: Postupnost vzniku fází v povrchové vrstvě při nitridování ocele pod teplotou 592 °C.....	25
Obrázek 3-4: Schematické znázornění účinku nitridační atmosféry a teploty při tvorbě fází v procesu nitridace .....	27
Obrázek 3-5: Hloubka nitridační vrstvy, pro různé typy ocelí, v závislosti od teploty a času nitridace. Nitridace v plynné atmosféře .....	28
Obrázek 3-6: Složení nitridované vrstvy.....	28
Obrázek 3-7: Smýšená GP - zóna, substitučně rozpuštěné atomy legujících prvků s intersticiálními atomy dusíku a uhlíku .....	29
Obrázek 3-8: Smíšená GP zóna, tvořená segregovanými atomy legujících prvků a intersticií dusíku, případně uhlíku .....	30
Obrázek 3-9: Schéma tvorby spojitě vrstvy v průběhu procesu nitridování .....	31
Obrázek 3-10: Schéma iontové nitridace .....	34
Obrázek 3-11: Porovnání kinetiky růstu nitridační vrstvy .....	35
Obrázek 3-12: Vliv legujících prvků na tvrdost nitridované vrstvy.....	35
Obrázek 3-13: Binární diagram Fe-B.....	37
Obrázek 3-14: Schéma typické boridované vrstvy nelegované oceli, klínovité rozhraní boridů FeB a Fe <sub>2</sub> B .....	38
Obrázek 3-15: Mikrostruktura boridované oceli S235JRG1, 900°C/2 h/vzduch.....	38
Obrázek 3-16: Mikrostruktura boridované oceli 17MnCr5, 890 °C/1 h/vzduch .....	39
Obrázek 3-17: Tloušťka boridové vrstvy v závislosti na čase, pro různé materiály boridované v tuhém prostředí při stejných podmínkách boridování.....	40
Obrázek 3-18: Zvětšení rozměrů, různých druhů ocelí, v závislosti na tloušťce boridované vrstvy.....	41
Obrázek 3-19: Kinetika růstu vrstev bórovaných v zásypu .....	44
Obrázek 4-1: Plynová trubice ÚP CZ BREN 2.....	46
Obrázek 4-2: Píst ÚP CZ BREN 2.....	46
Obrázek 4-3: Vzorek z oceli 32CrMoV12-10 a z oceli 31CrMoV9 .....	47
Obrázek 4-4: Struktura oceli 32CrMoV12-10 .....	49
Obrázek 4-5: Struktura dodané oceli 31CrMoV9 .....	49
Obrázek 5-1: Struktura povrchové vrstvy po chromování při 1000 násobném zvětšení .....	51
Obrázek 5-2: Závislost změny rozměrů a tloušťky chromované vrstvy .....	51
Obrázek 5-3: Struktura jádra po chromování při 1000 násobném zvětšení .....	52
Obrázek 5-4: Pravděpodobná přítomnost vodíku ve struktuře oceli 31CrMoV9 .....	52
Obrázek 5-5: Tvrdost chromové vrstvy .....	53
Obrázek 5-6: Elektrická komorová pec.....	54
Obrázek 5-7: Struktura povrchové vrstvy po boridování bez následného tepelného zpracování při 1000 násobném zvětšení .....	55
Obrázek 5-8: Závislost změny rozměrů a tloušťky boridové vrstvy bez tepelného zpracování .....	55

Obrázek 5-9: Struktura oblasti pod boridovou vrstvou po boridování bez následného tepelného zpracování při 1000 násobném zvětšení.....	56
Obrázek 5-10: Struktura jádra oceli po boridování bez následného tepelného zpracování při 1000 násobném zvětšení.....	56
Obrázek 5-11: Tvrdost boridové a difúzní vrstvy .....	57
Obrázek 5-12: Elektrická laboratorní muflová pec .....	58
Obrázek 5-13: Elektrická laboratorní muflová popouštěcí pec.....	59
Obrázek 5-14: Popraskání povrchové vrstvy boridované oceli 31CrMoV9 po tepelném zpracování .....	59
Obrázek 5-15: Struktura povrchové vrstvy po boridování s tepelným zpracováním při 1000 násobném zvětšení.....	60
Obrázek 5-16: Závislost změny rozměrů a hloubky boridové vrstvy s tepelným zpracováním .....	60
Obrázek 5-17: Struktura difúzní vrstvy po boridování s tepelným zpracováním při 1000 násobném zvětšení.....	61
Obrázek 5-18: Struktura jádra oceli po boridování s tepelným zpracováním při 1000 násobném zvětšení.....	61
Obrázek 5-19: ARA diagram jádra oceli 32CrMoV12-10 po kalení a ochlazování v oleji.....	62
Obrázek 5-20: ARA diagram jádra oceli 31CrMoV9 po kalení a ochlazování v oleji .....	62
Obrázek 5-21: Tvrdosti boridové a difúzní vrstvy .....	64
Obrázek 5-22: Vzorky připravené na nitridaci.....	64
Obrázek 5-23: Nitridační pec .....	65
Obrázek 5-24: Struktura bílé vrstvy po nitridování při 1000 násobném zvětšení.....	65
Obrázek 5-25: Závislost změny rozměrů a hloubky nitridové vrstvy .....	66
Obrázek 5-26: Struktura difúzní vrstvy při 1000 násobném zvětšení.....	66
Obrázek 5-27: Struktura jádra oceli po nitridování při 1000 násobném zvětšení.....	67
Obrázek 5-28: Hloubka nitridované vrstvy oceli 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 .....	68
Obrázek 6-1: Zařízení na tribologické zkoušky .....	70
Obrázek 6-2: Vybroušená stopa opotřebení na povrchových vrstvách.....	72
Obrázek 6-3: Hodnoty ztrát objemu povrchových vrstev .....	72
Obrázek 7-1: Vytvoření trhlin na povrchových vrstvách.....	73
Obrázek 7-2: Lomová houževnatost povrchových vrstev podle Palmqvista .....	75
Obrázek 8-1: Příklad měření únavové pevnosti při impact testu .....	75
Obrázek 8-2: Ocel 31CrMoV9 s nitridovou vrstvou.....	76
Obrázek 8-3: Ocel 31CrMoV9 s boridovou vrstvou bez tepelného zpracování .....	76
Obrázek 8-4: Ocel 31CrMoV9 s boridovou vrstvou s tepelným zpracováním.....	76
Obrázek 8-5: Ocel 31CrMoV9 s chromovou vrstvou .....	77
Obrázek 8-6: Ocel 32CrMoV12-10 s chromovou vrstvou.....	77
Obrázek 8-7: Ocel 32CrMoV12-10 s boridovou vrstvou bez tepelného zpracování.....	77
Obrázek 8-8: Ocel 32CrMoV12-10 s nitridovou vrstvou .....	78
Obrázek 8-9: Ocel 32CrMoV12-10 s boridovou vrstvou s tepelným zpracováním .....	78
Obrázek 8-10: Výsledky impact testu povrchových vrstev .....	80
Obrázek 9-1: Korozní komora.....	80
Obrázek 9-2: Koroze povrchu vzorků oceli 32CrMoV12-10 a 31CrMoV9 .....	81

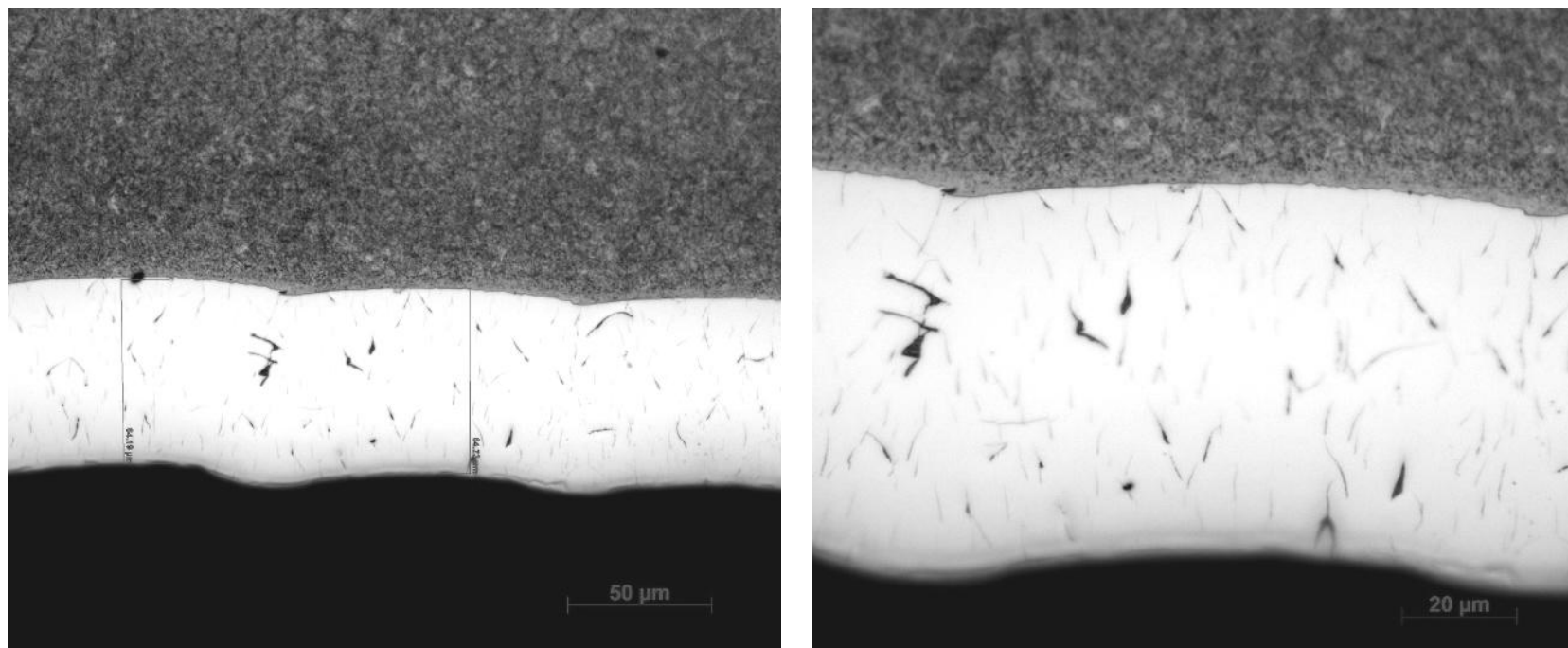
## Seznam tabulek

Tabulka 1: Porovnání katodových výtěžků u lázní pro funkční chromování .....	18
Tabulka 2: Průměrný minutový přírůstek boridové vrstvy na oceli při různých způsobech borození.....	44
Tabulka 3: Rozměry dodaného materiálu .....	47
Tabulka 4: Chemické složení v hm.% a složení tavby oceli 32CrMoV12-10 .....	48
Tabulka 5: Chemické složení v hm.% a složení tavby oceli 31CrMoV9 .....	48
Tabulka 6: Výsledky měření tvrdosti HV30 jádra oceli v dodaném stavu .....	50
Tabulka 7: Parametry chromovací lázně.....	50
Tabulka 8: Rozměry součástek po chromování .....	50
Tabulka 9: Výsledky měření tvrdosti HV30 jádra chromované oceli.....	52
Tabulka 10: Tvrdost HV0,1 chromové vrstvy oceli.....	53
Tabulka 11: Rozměry součástek po boridování bez tepelného zpracování .....	54
Tabulka 12: Výsledky měření tvrdosti HV30 jádra boridované oceli bez tepelného zpracování .....	56
Tabulka 13: Tvrdost HV0,1 boridové vrstvy oceli 32CrMoV12-10.....	57
Tabulka 14: Tvrdost HV0,1 boridové vrstvy oceli 31CrMoV9 .....	57
Tabulka 15: Rozměry součástek po boridování s tepelným zpracováním .....	59
Tabulka 16: Výsledky měření tvrdosti HV30 jádra boridované oceli s tepelným zpracováním .....	63
Tabulka 17: Hodnoty tvrdosti HV0,1 boridové vrstvy oceli 32CrMoV12-10.....	63
Tabulka 18: Hodnoty tvrdosti HV0,1 boridové vrstvy oceli 31CrMoV9 .....	63
Tabulka 19: Rozměry nitridovaných součástek .....	65
Tabulka 20: Výsledky měření tvrdosti HV30 jádra nitridované oceli .....	67
Tabulka 21: Hodnoty tvrdosti HV0,1 nitridované oceli 32CrMoV12-10.....	67
Tabulka 22: Hodnoty tvrdosti HV0,1 nitridované oceli 31CrMoV9 .....	68
Tabulka 23: Hloubky proniknutí zkušebních tělísek do nitridované vrstvy .....	69
Tabulka 24: Zjištěné hodnoty pro výpočet průniku zkušebního tělíška do nitridované vrstvy.....	69
Tabulka 25: Parametry tribologické zkoušky.....	71
Tabulka 26: Hodnoty ztrát objemu a koeficientu opotřebení u tribologických zkoušek .....	72
Tabulka 27: Délky trhlin povrchových vrstev.....	74
Tabulka 28: Výsledky impact testu oceli 32CrMoV12-10 .....	78
Tabulka 29: Výsledky impact testu oceli 31CrMoV9.....	79
Tabulka 30: Parametry korozní zkoušky.....	80
Tabulka 31: Tabulka pro stanovení stupně korozní odolnosti .....	81
Tabulka 32: Výsledky korozních zkoušek .....	81
Tabulka 33: Výsledky zkoušek .....	83

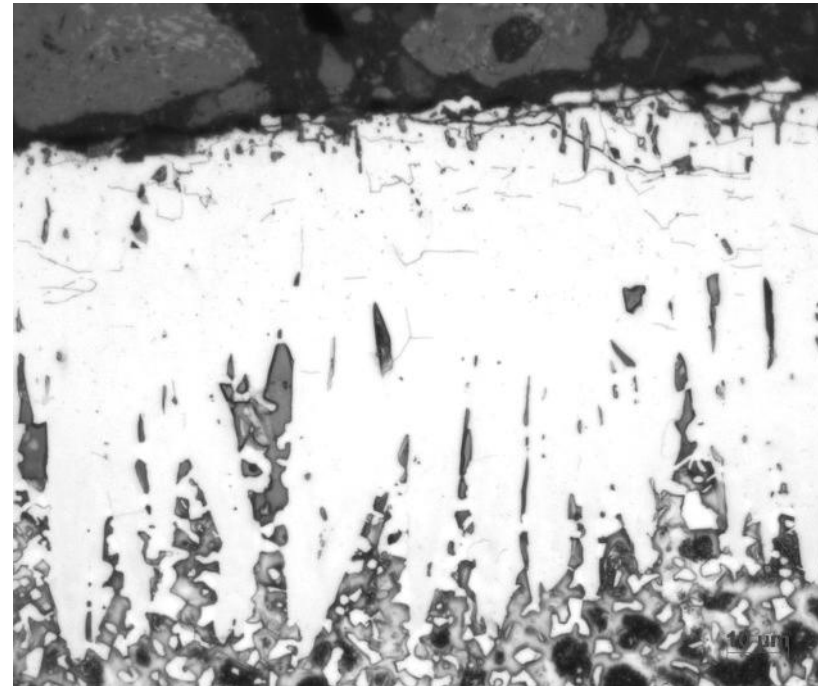
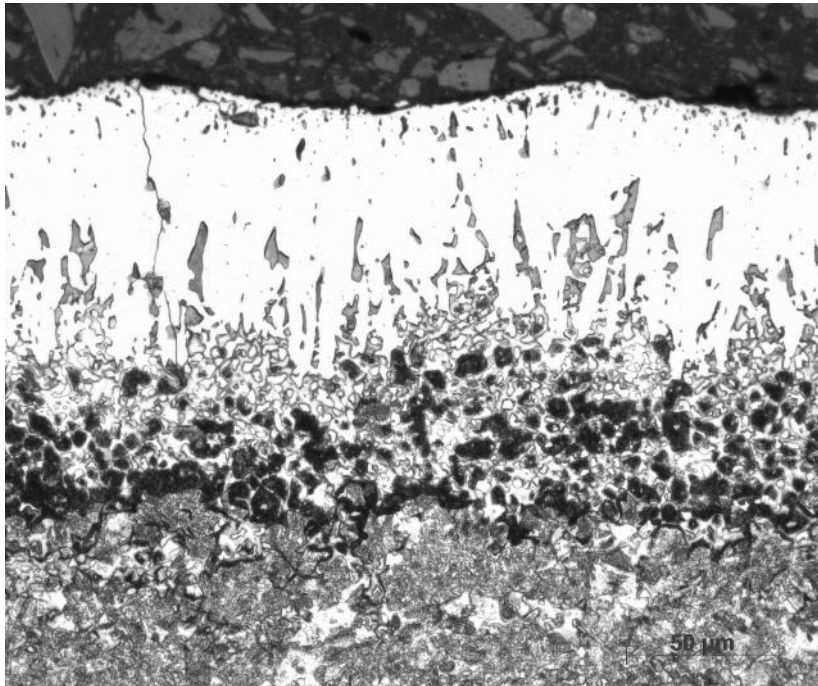
## **Obrazová příloha**

## PŘÍLOHA č. 1

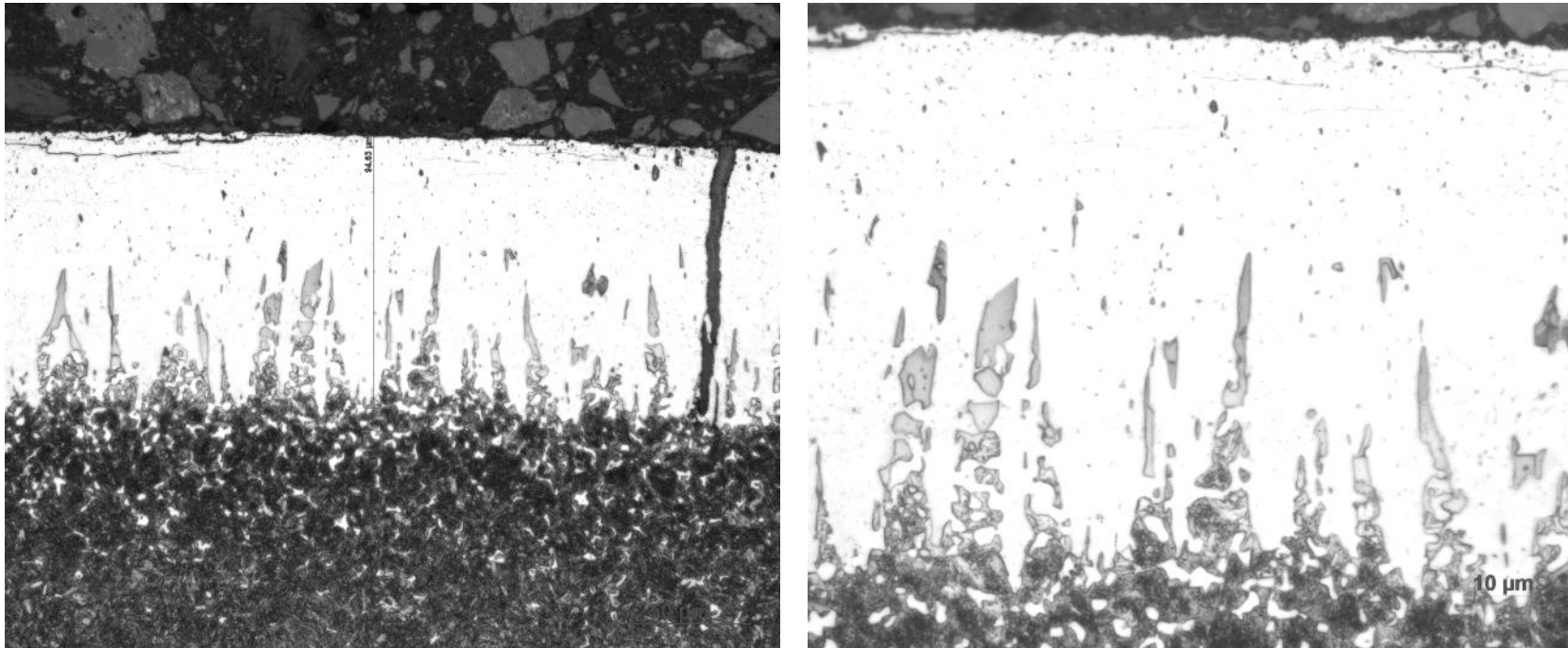
### Struktura povrchové vrstvy oceli 32CrMoV12-10 po provedených povrchových úpravách



Chromová vrstva oceli 32CrMoV12-10 (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)

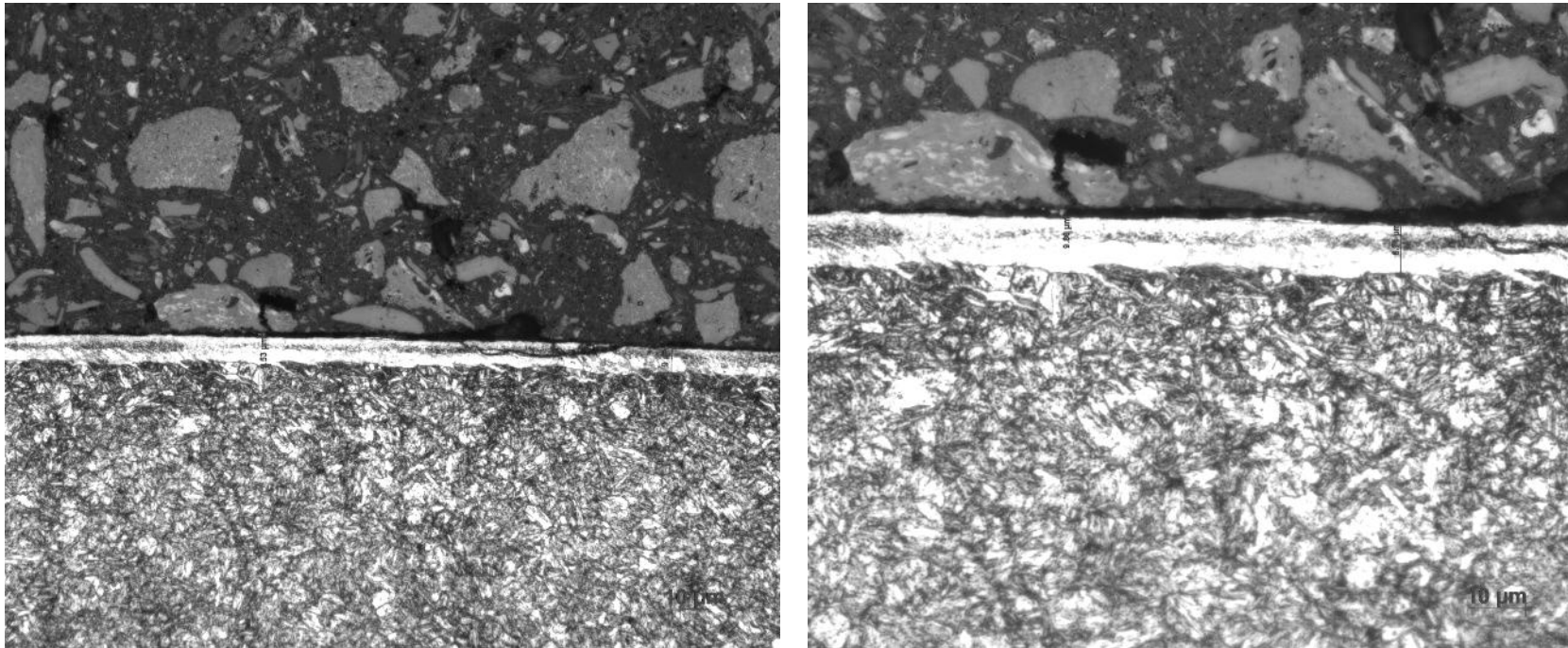


Boridová vrstva oceli 32CrMoV12-10 bez tepelného zpracování (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)



Boridová vrstva oceli 32CrMoV12-10 s tepelným zpracováním (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)

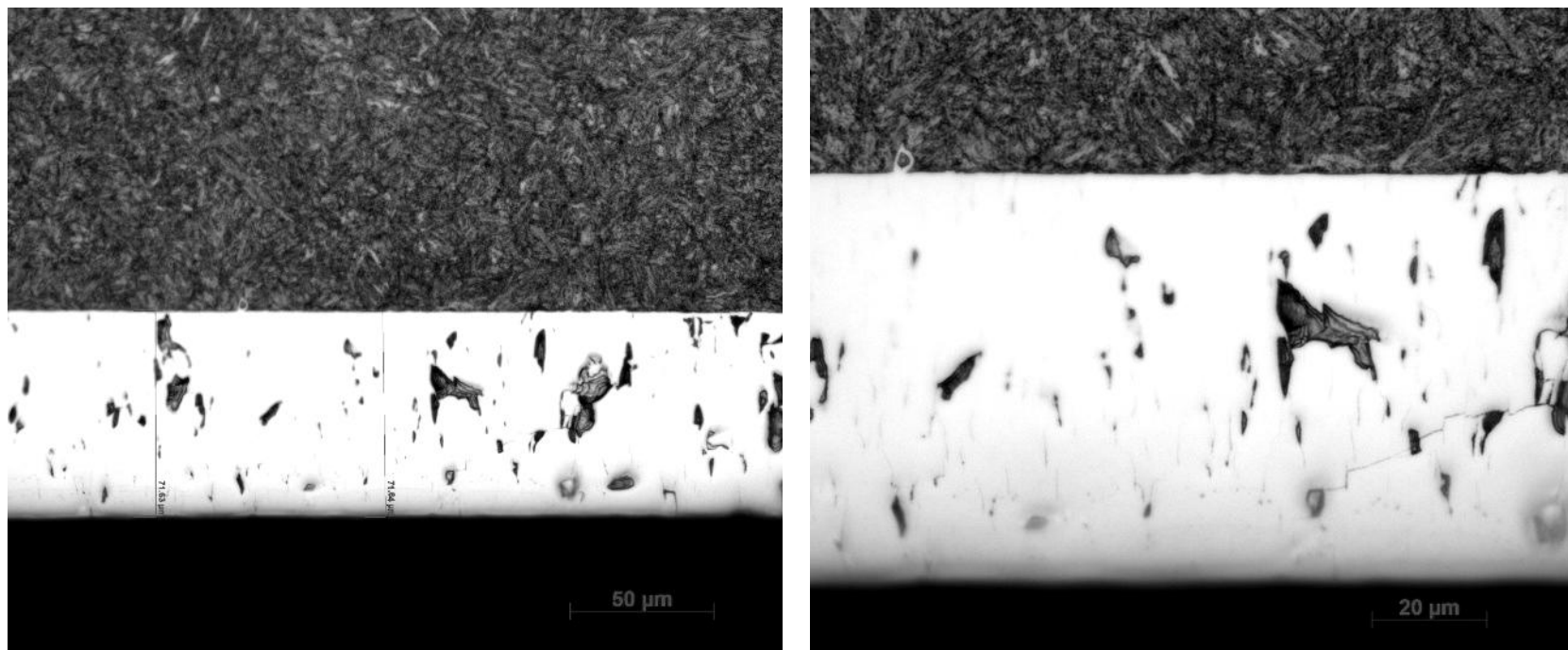




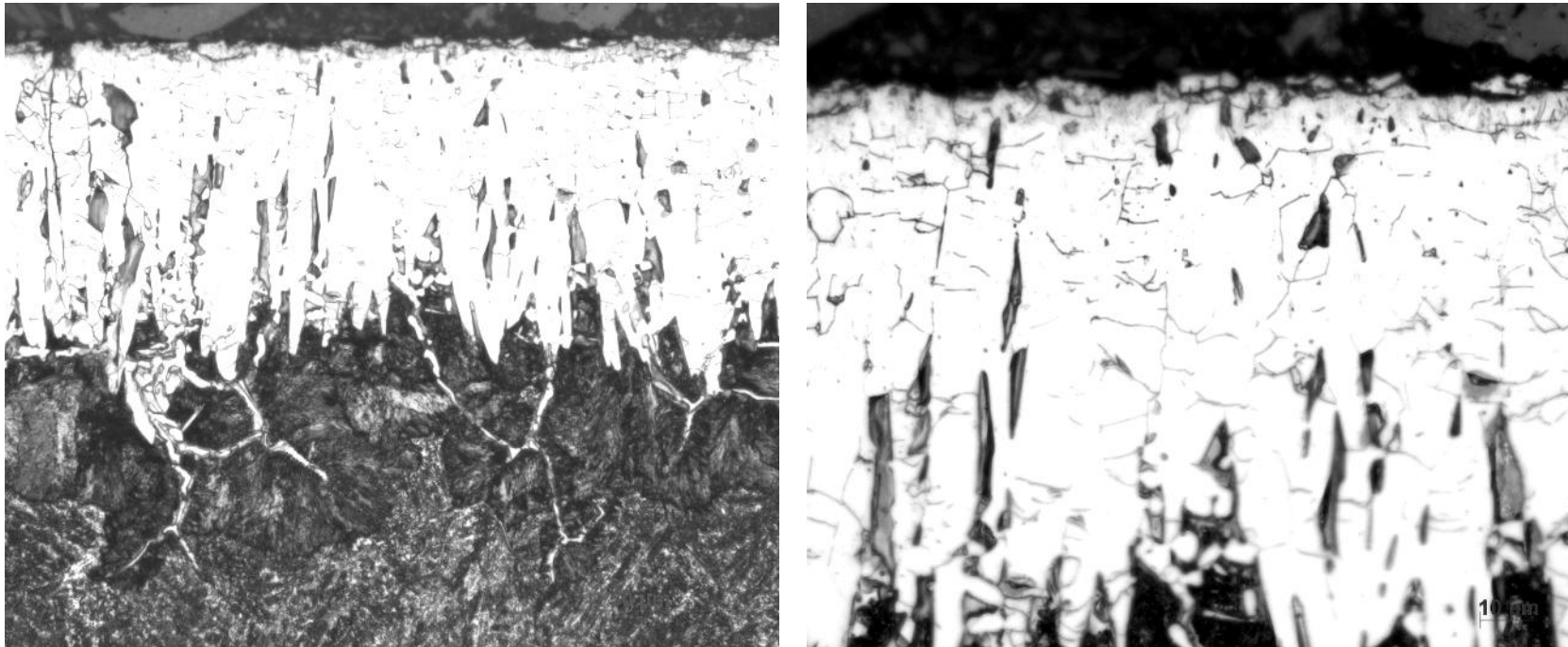
Bílá vrstva nitridování oceli 32CrMoV12-10 (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)

## PŘÍLOHA č. 2

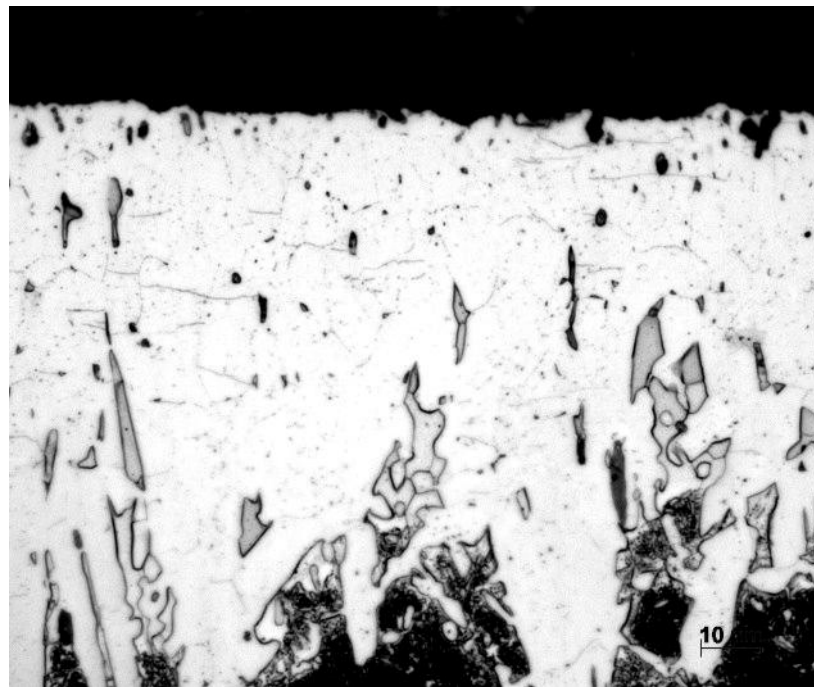
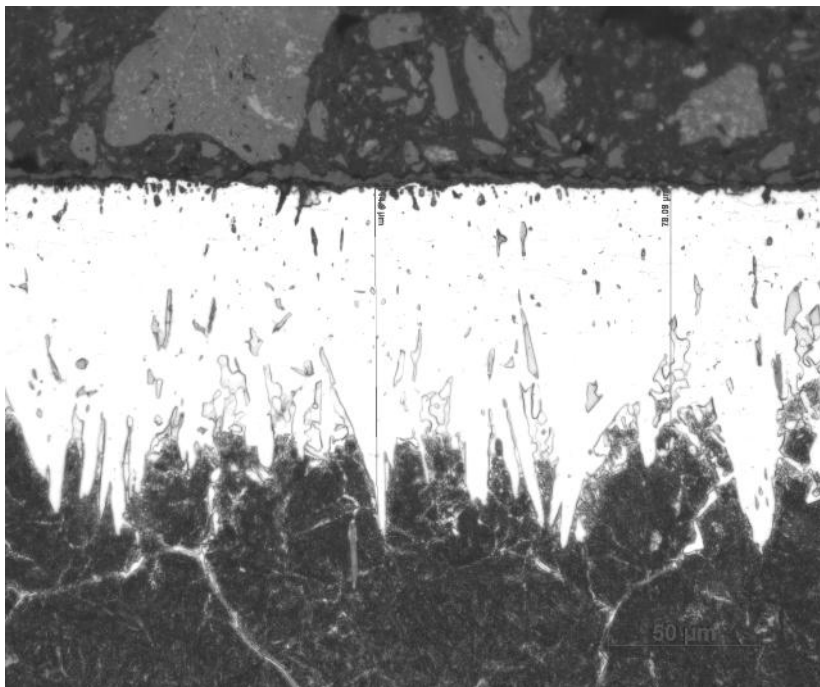
### Struktura povrchové vrstvy oceli 31CrMoV9 po provedených povrchových úpravách



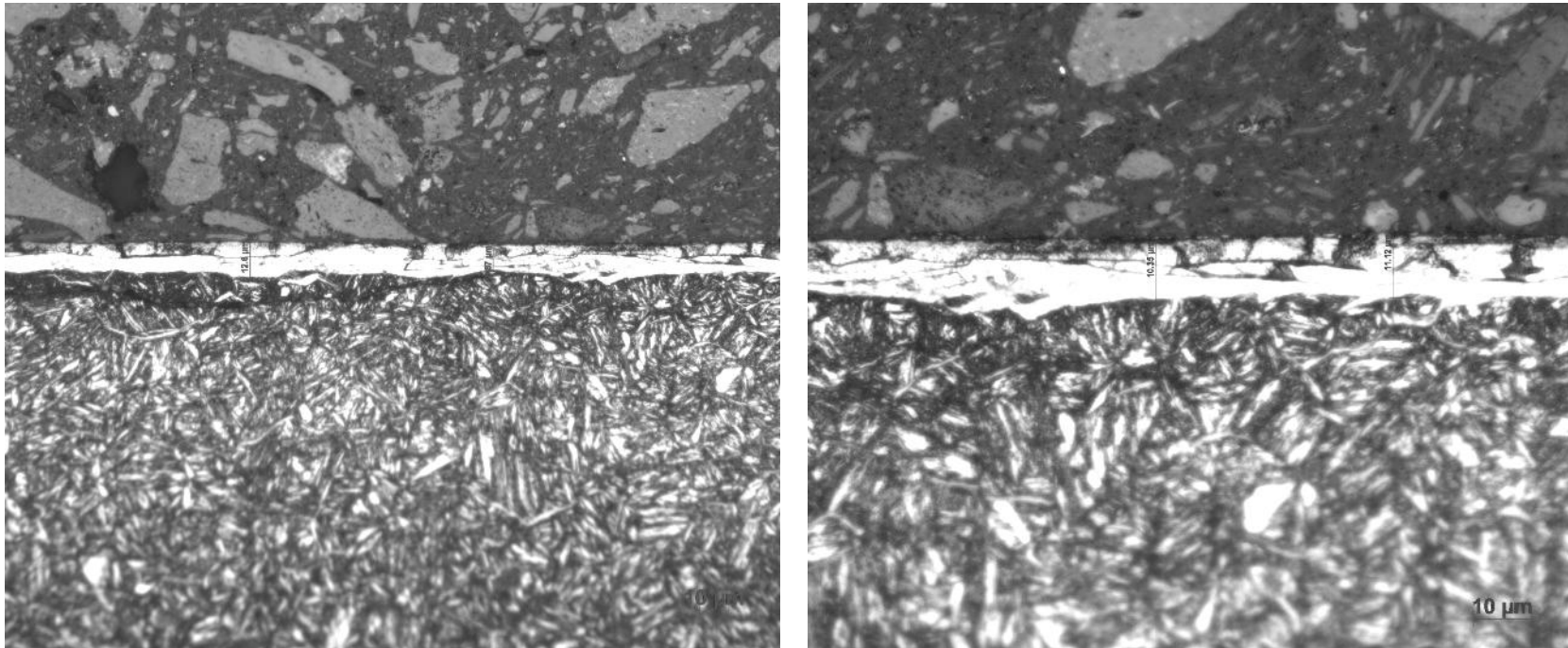
Chromová vrstva oceli 31CrMoV9 (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)



Boridová vrstva oceli 31CrMoV9 bez tepelného zpracování (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)



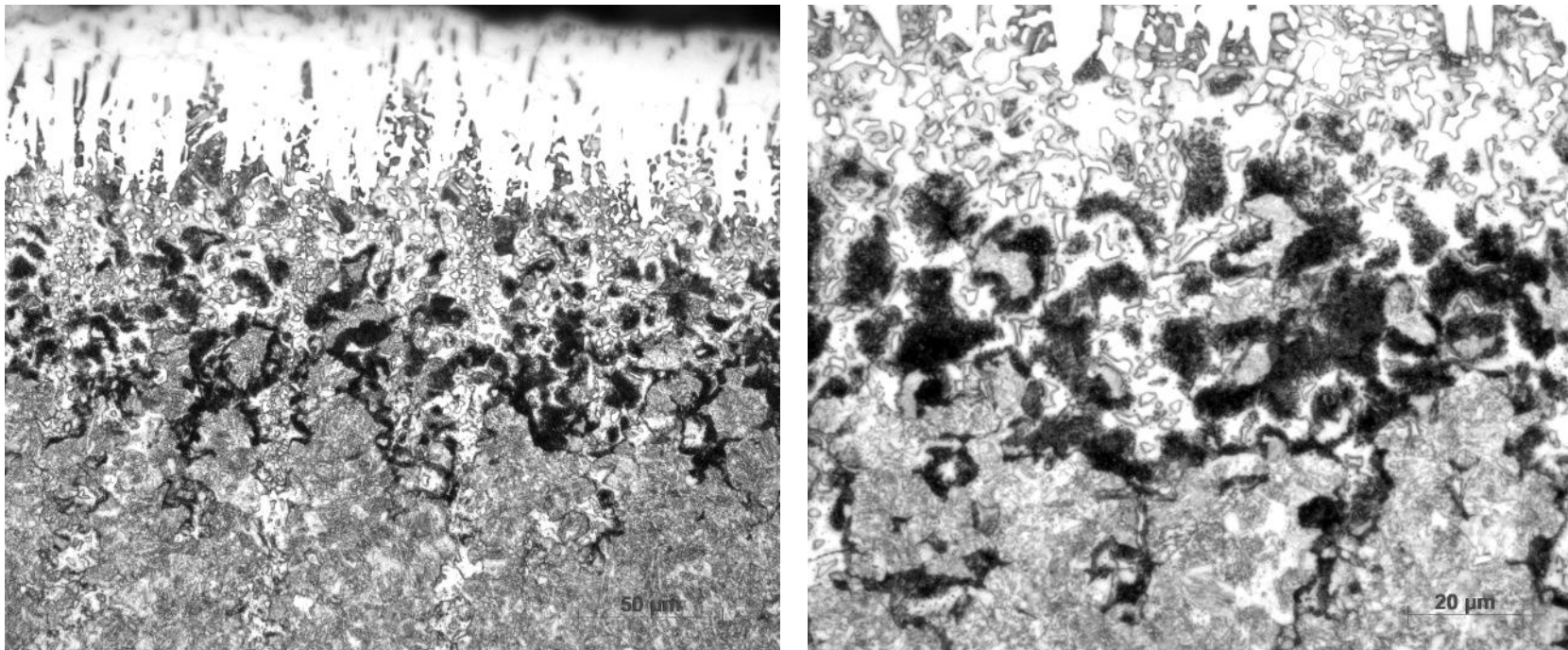
Boridová vrstva oceli 31CrMoV9 s tepelným zpracováním (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)



Bílá vrstva nitridované oceli 31CrMoV9 (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)

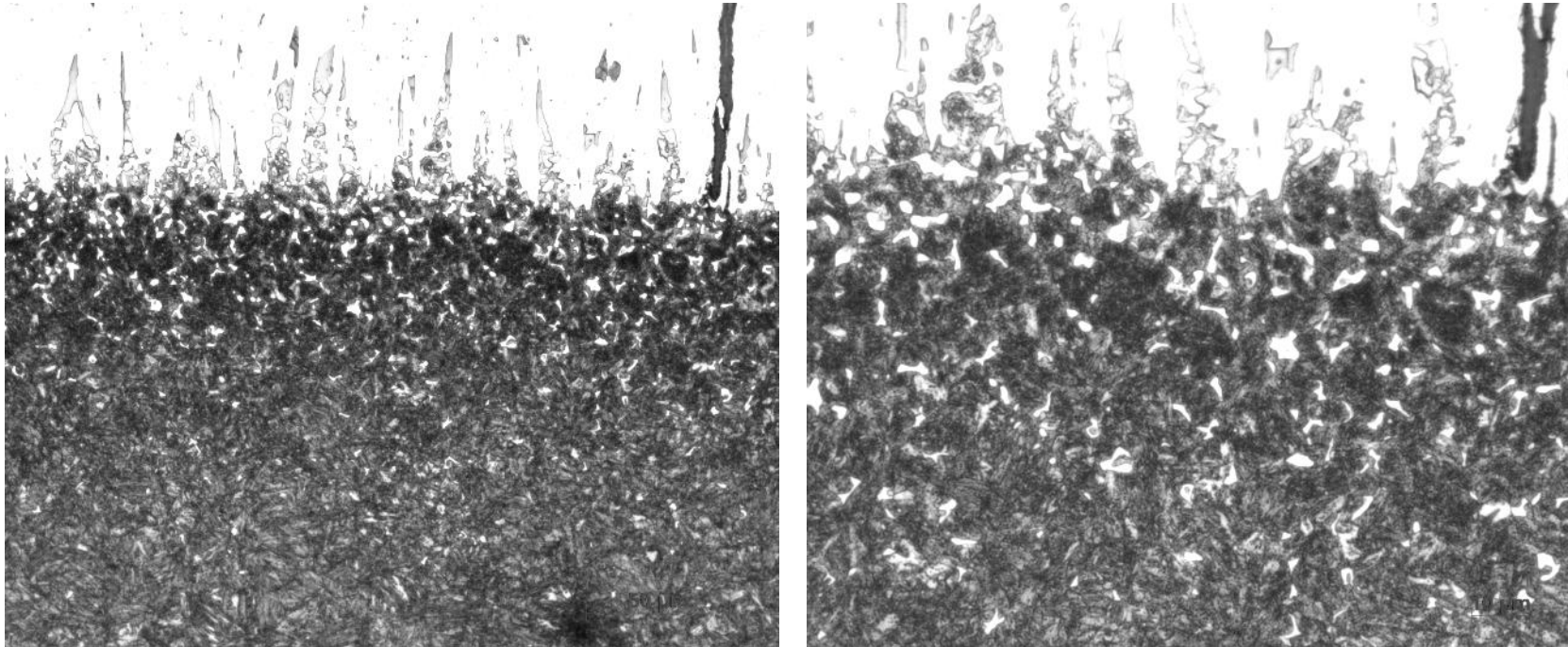
### PŘÍLOHA č. 3

## Struktura difúzní vrstvy oceli 32CrMoV12-10 po provedených povrchových úpravách



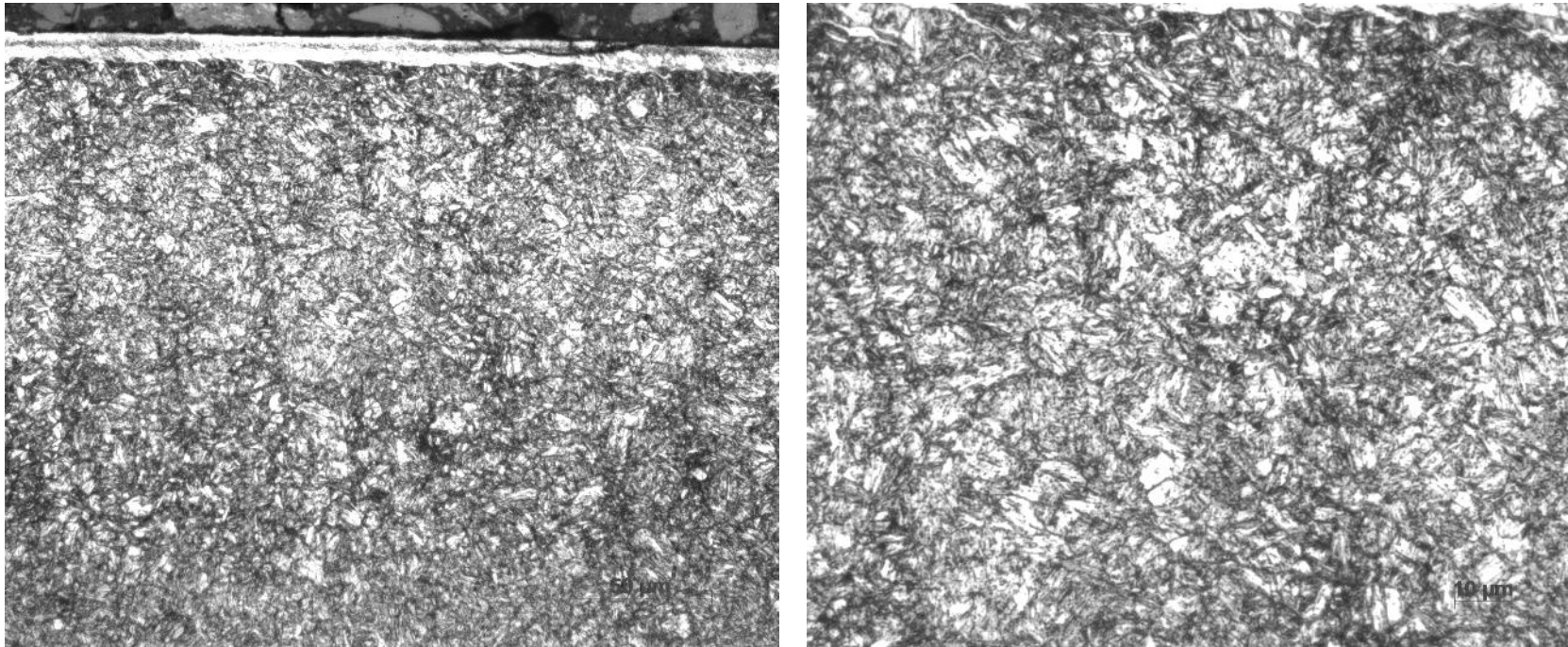
Difúzní vrstva boridované oceli 32CrMoV12-10 bez tepelného zpracování (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)





Difúzní vrstva boridované oceli 32CrMoV12-10 s tepelným zpracováním (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)

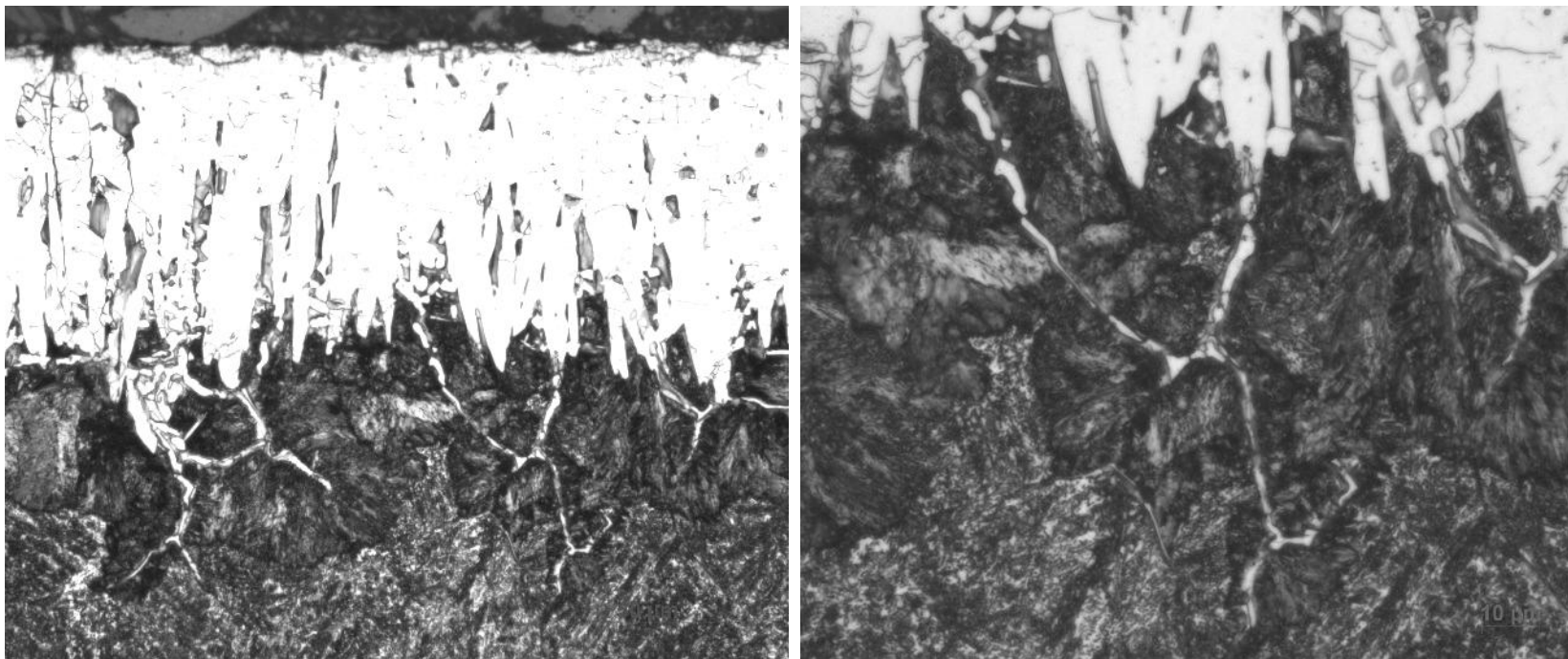




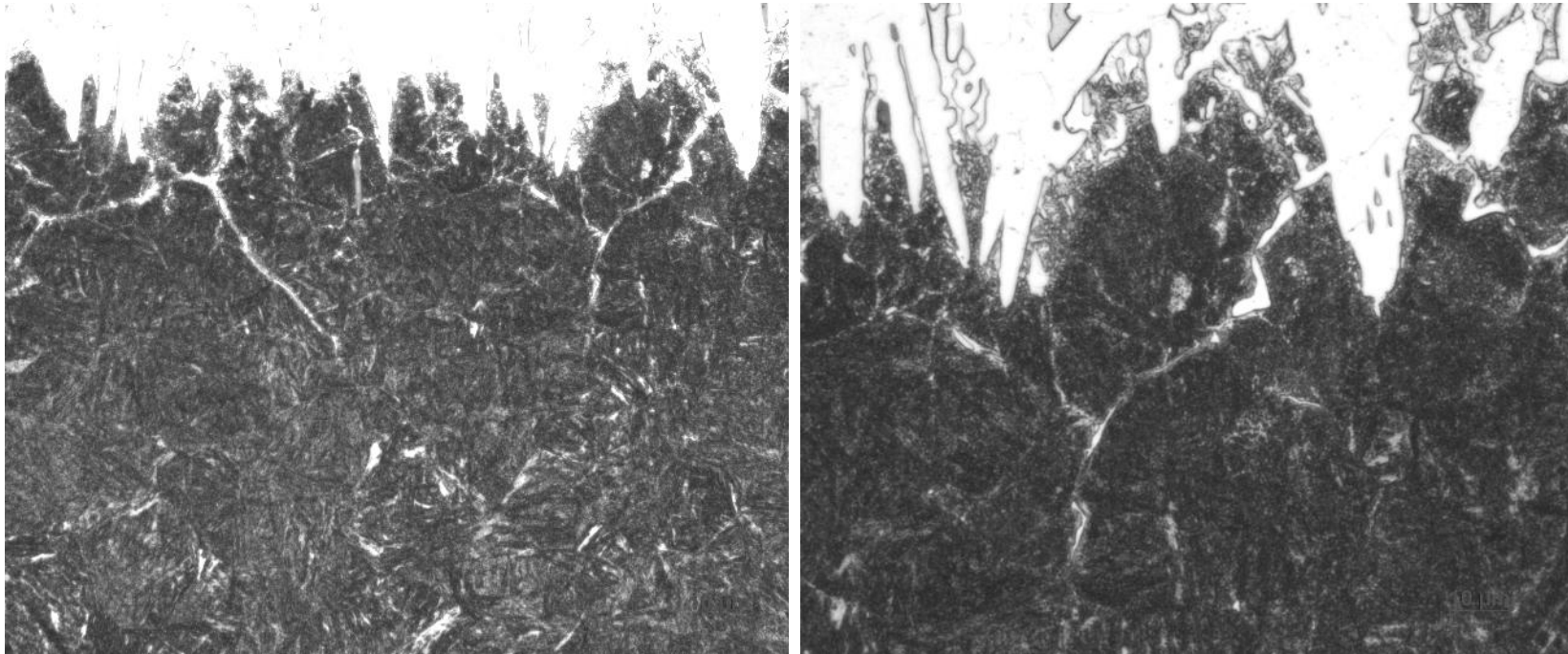
Difúzní vrstva nitridované oceli 32CrMoV12-10 (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)

## PŘÍLOHA č. 4

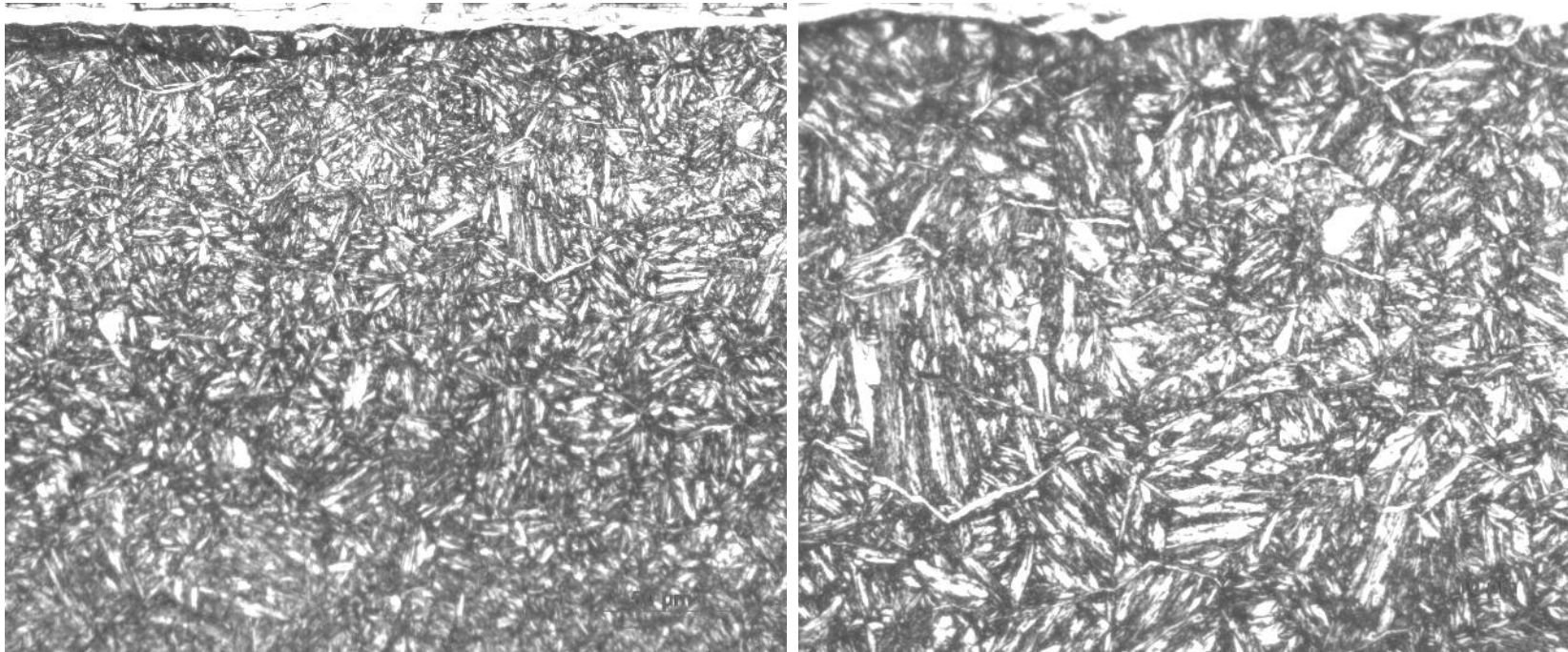
### Struktura difúzní vrstvy oceli 31CrMoV9 po provedených povrchových úpravách



Difúzní vrstva boridované oceli 31CrMoV9 bez tepelného zpracování (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)



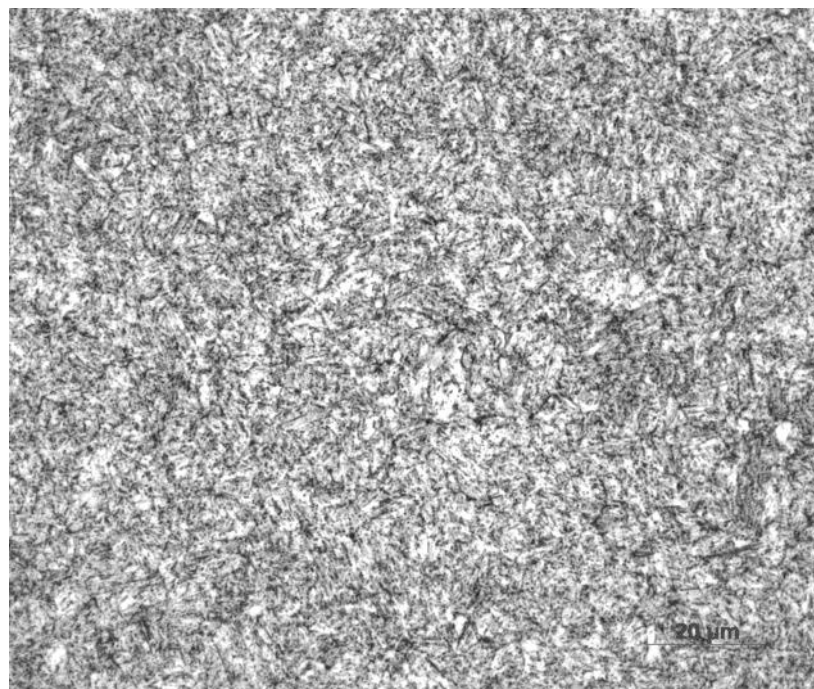
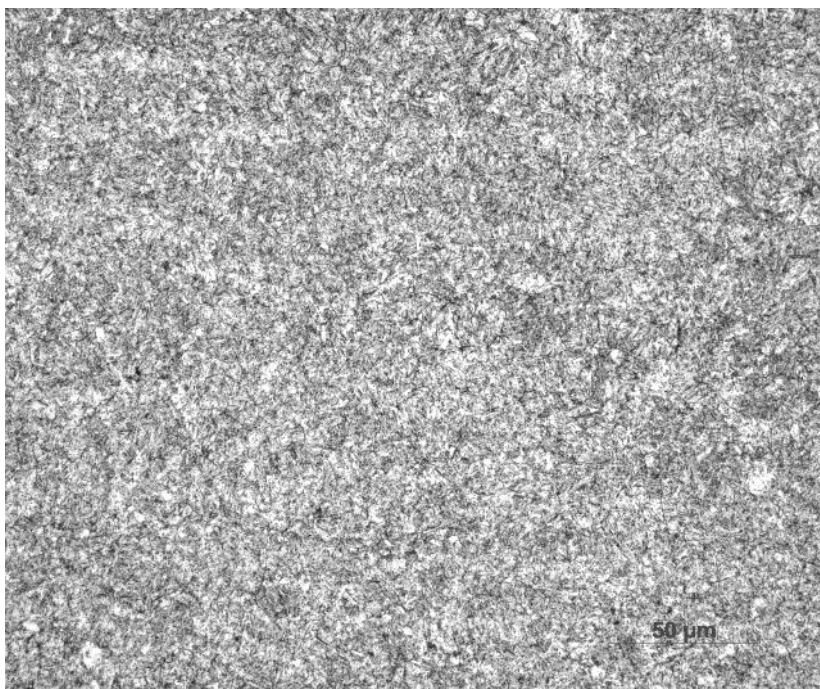
Difúzní vrstva boridované oceli 31CrMoV9 s tepelným zpracováním (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)



Difúzní vrstva nitridované oceli 31CrMoV9 (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)

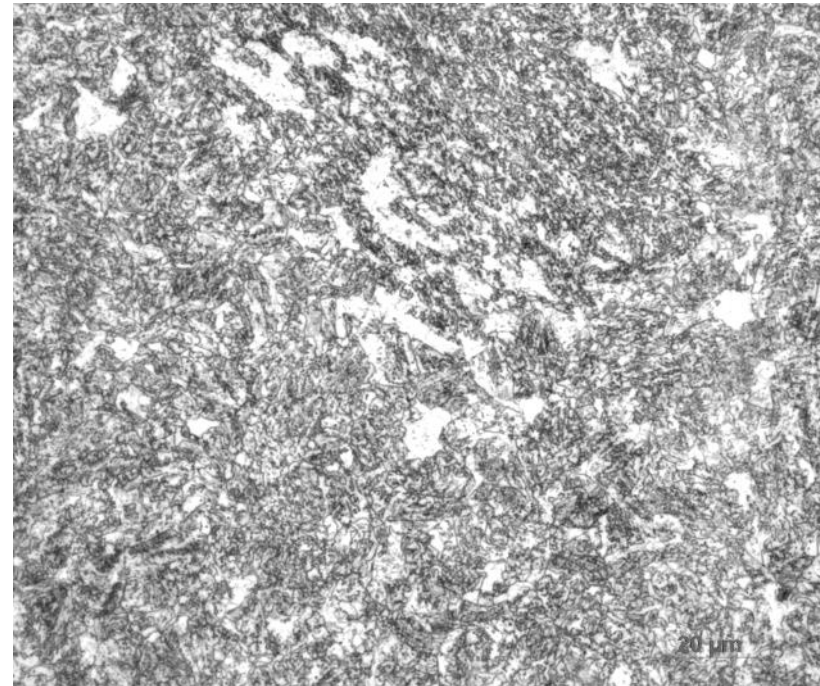
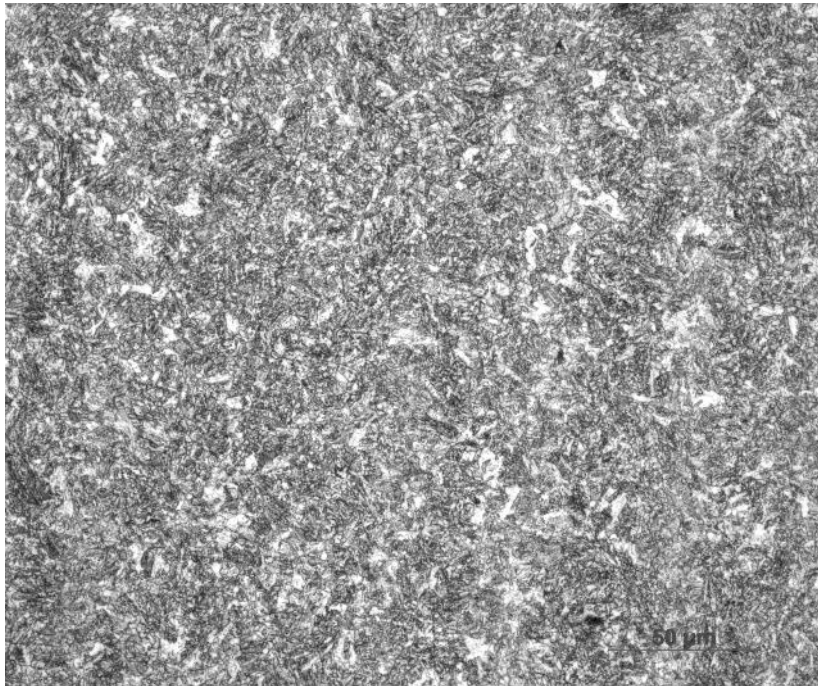
## PŘÍLOHA č. 5

### Struktura jádra oceli 32CrMoV12-10 po provedených povrchových úpravách

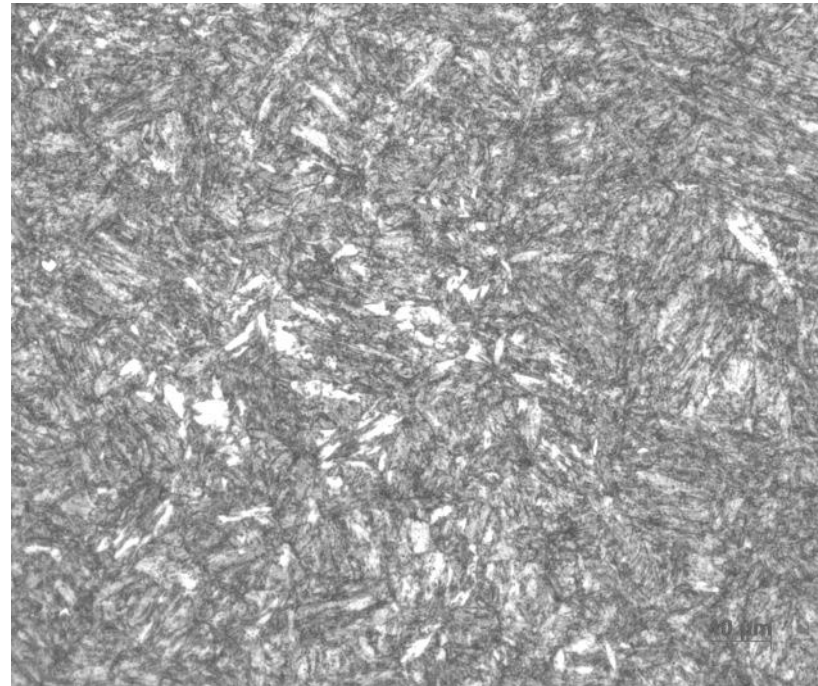
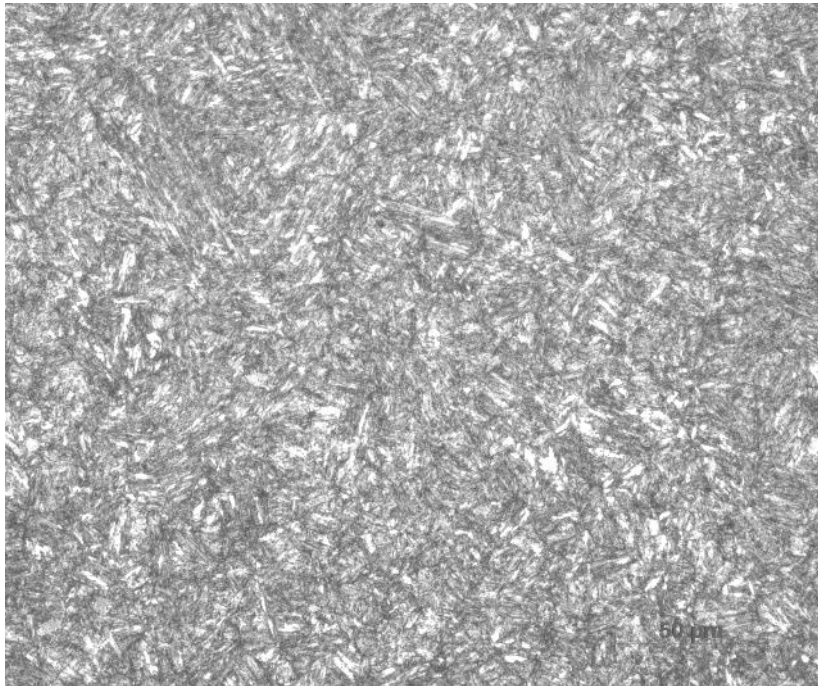


Jádro chromované oceli 32CrMoV12-10 (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)



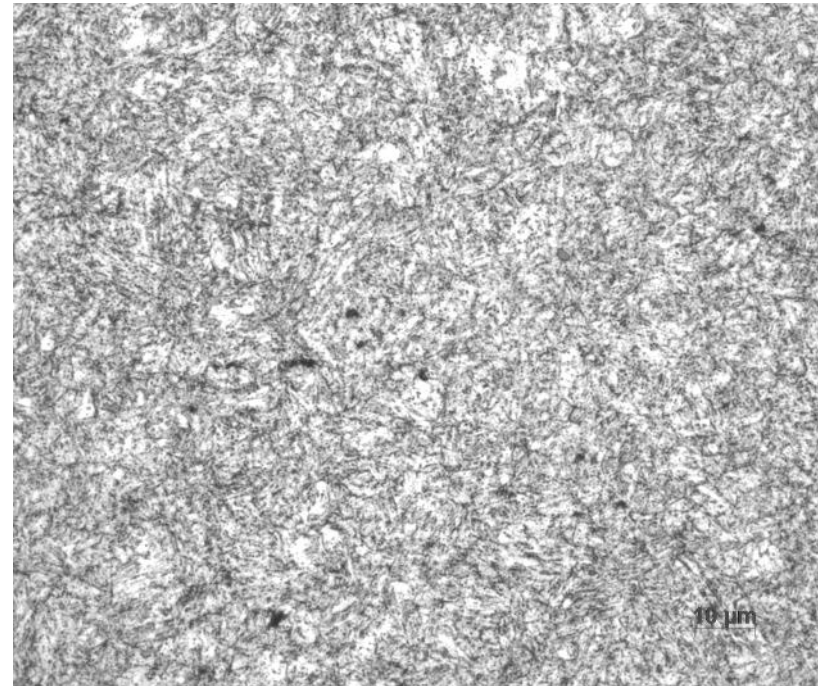
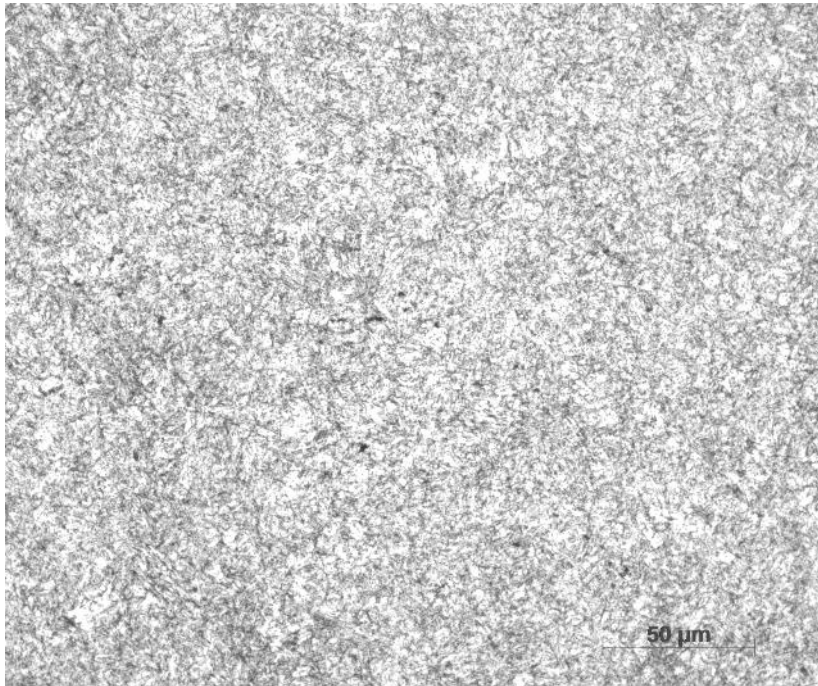


Jádro boridované oceli 32CrMoV12-10 bez tepelného zpracování (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)



Jádro boridované oceli 32CrMoV12-10 s tepelným zpracováním (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)

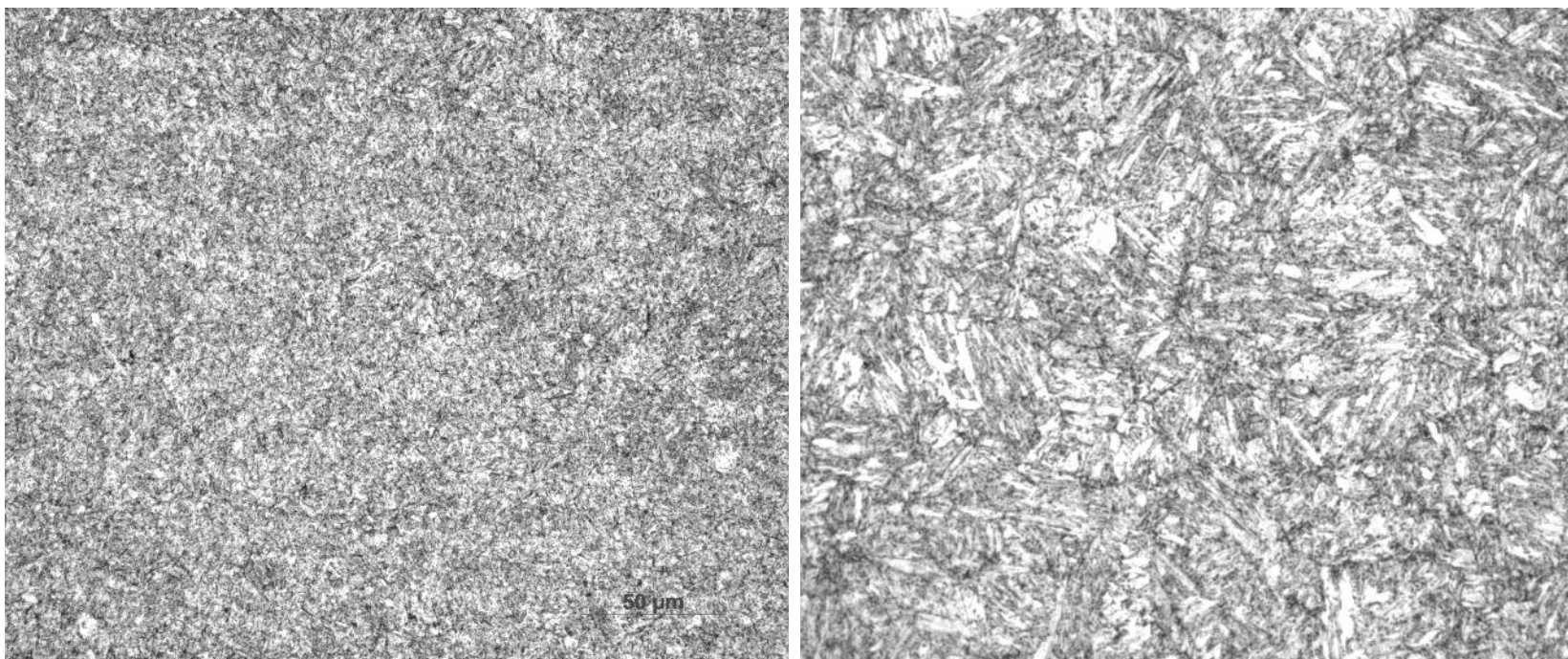




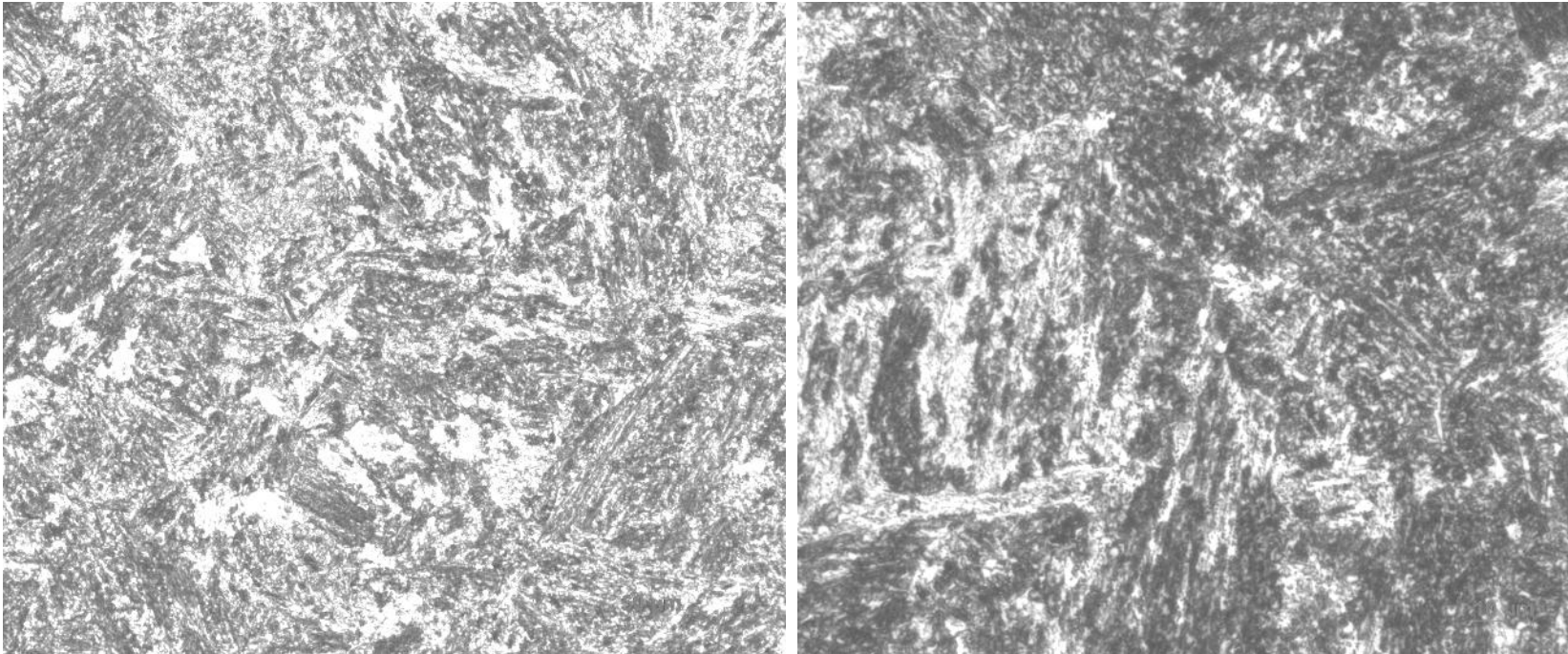
Jádro nitridované oceli 32CrMoV12-10 (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)

## PŘÍLOHA č. 6

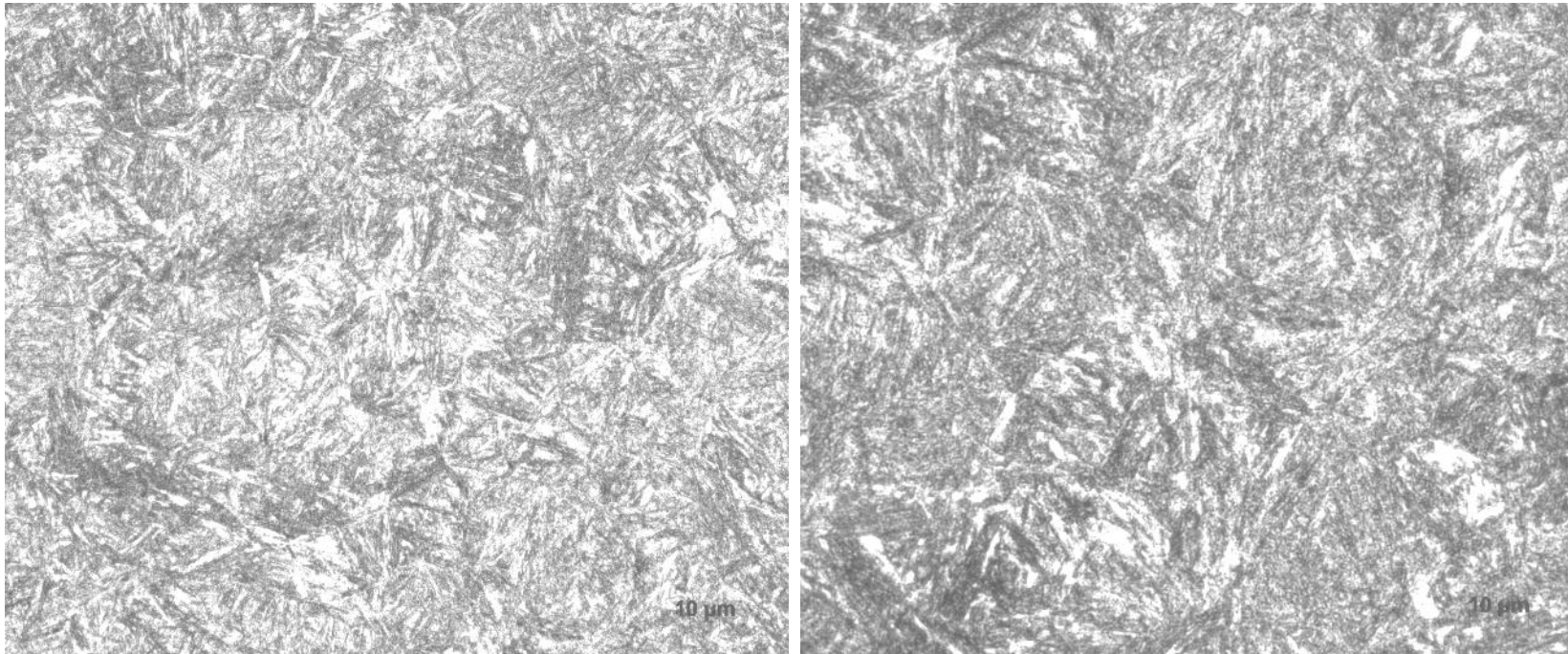
### Struktura jádra oceli 31CrMoV9 po provedených povrchových úpravách



Jádro chromované oceli 31CrMoV9 (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)

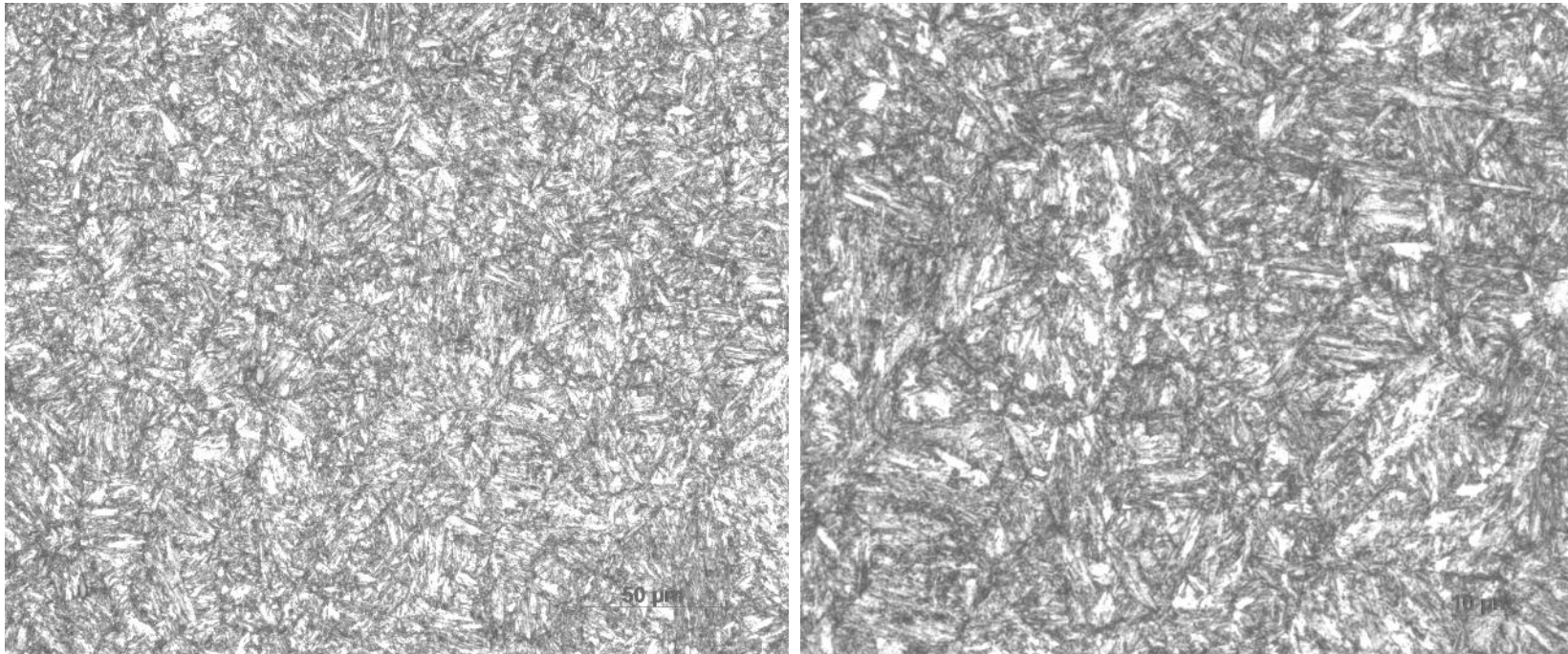


Jádro boridované oceli 31CrMoV9 bez tepelného zpracování (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)



Jádro boridované oceli 31CrMoV9 s tepelným zpracováním (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)



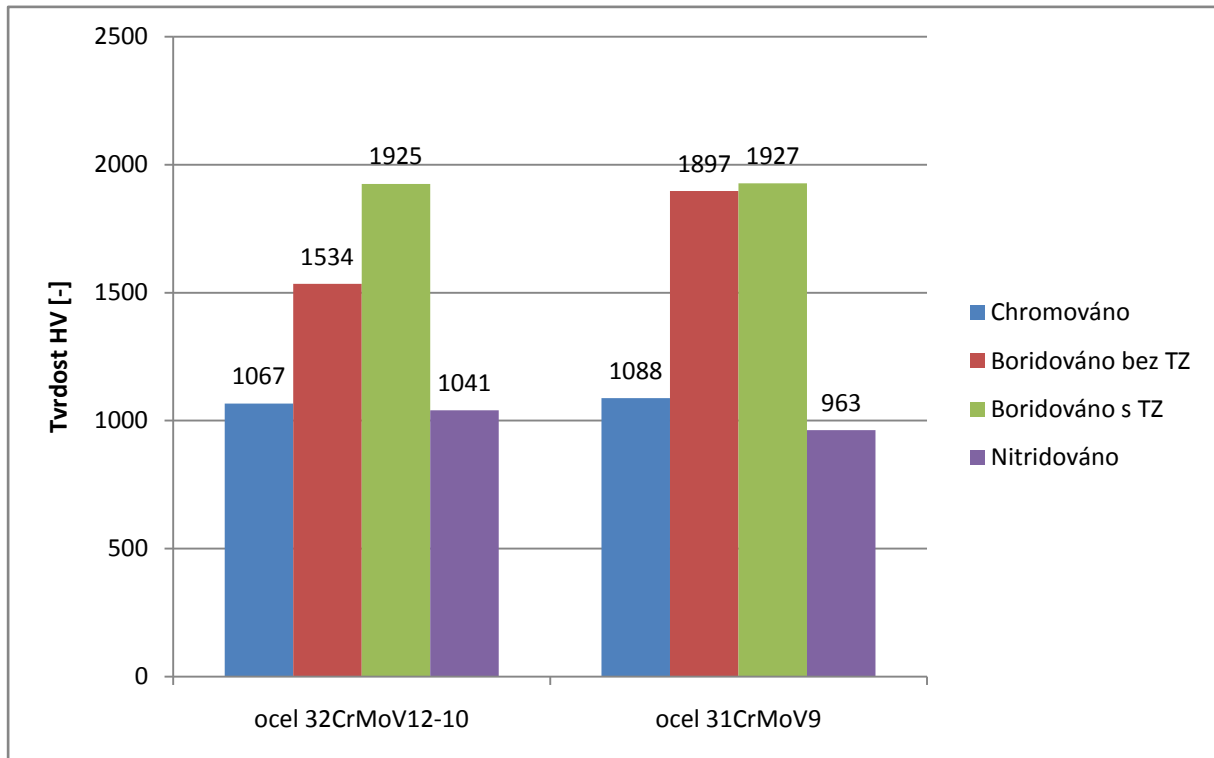


Jádro nitridované oceli 31CrMoV9 (vlevo - zvětšeno 500x, vpravo - zvětšeno 1000x)

## **Grafická příloha**

## PŘÍLOHA č. 7

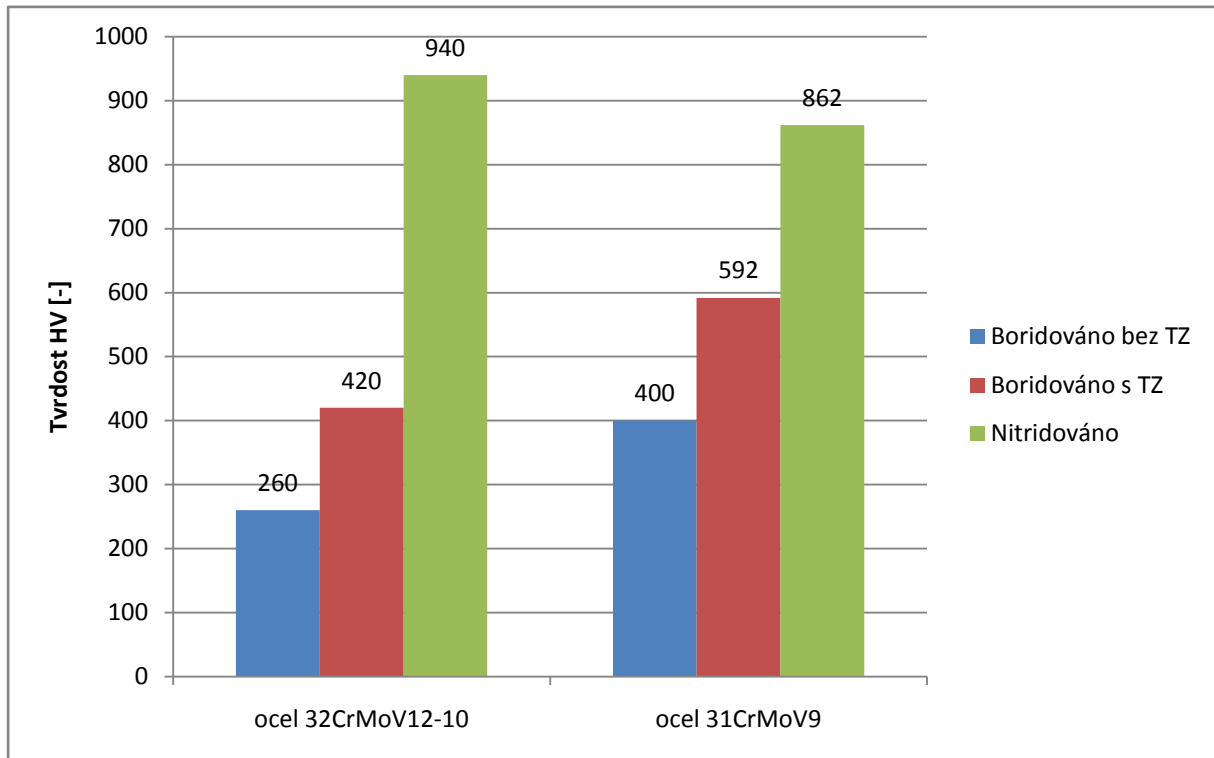
### Tvrdość povrchové vrstvy





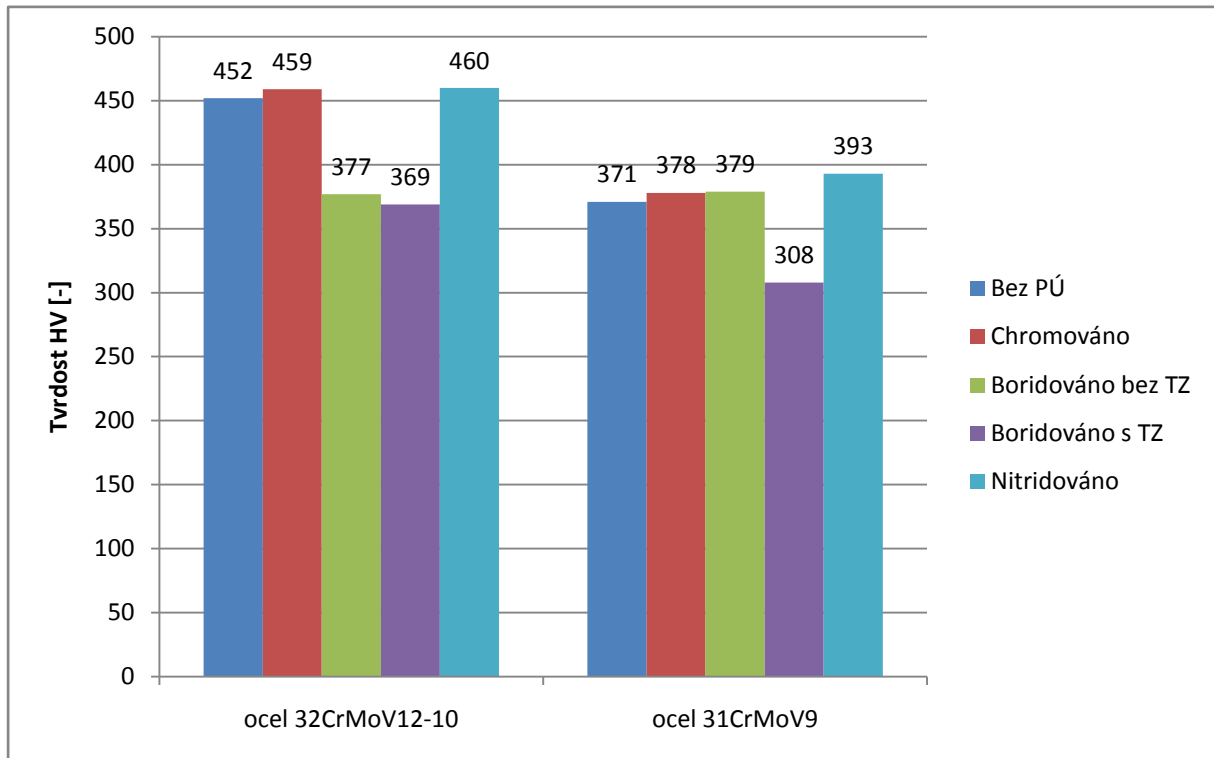
## PŘÍLOHA č. 8

### Tvrdość difúzní vrstvy v hloubce 110 $\mu\text{m}$ od povrchu



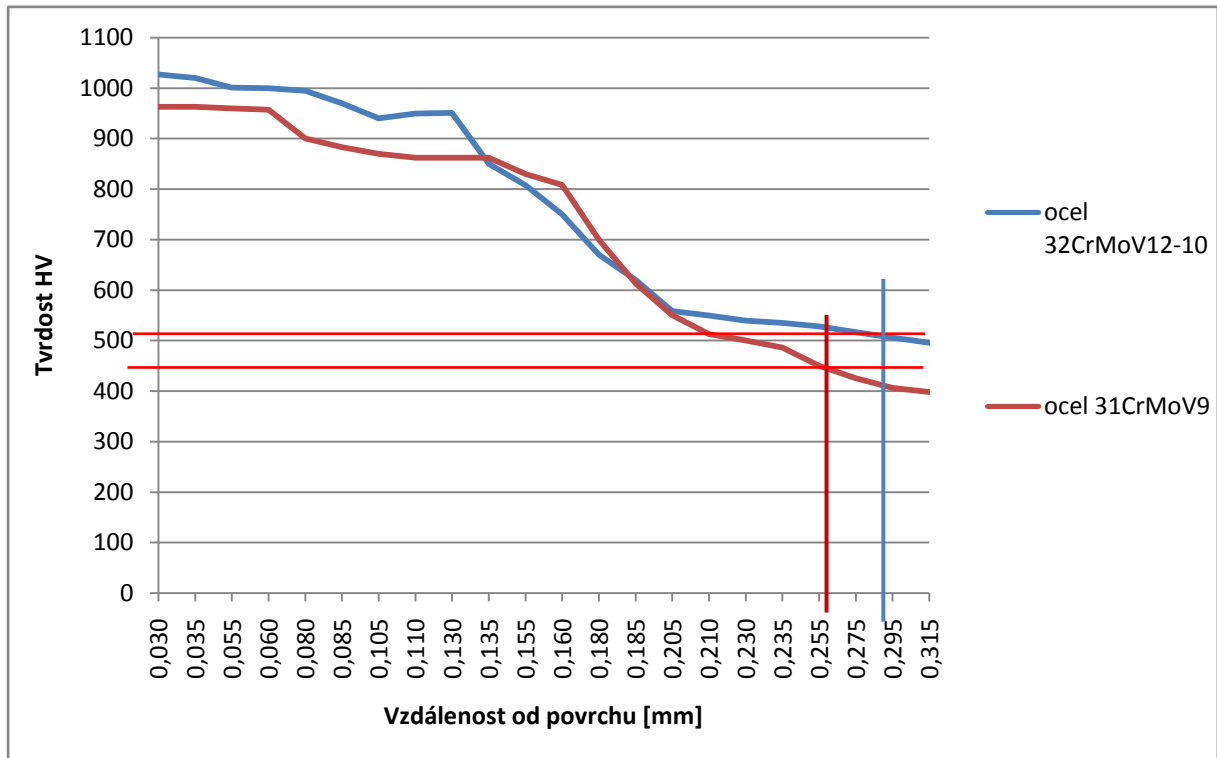
## PŘÍLOHA č. 9

### Tvrdość v jádře



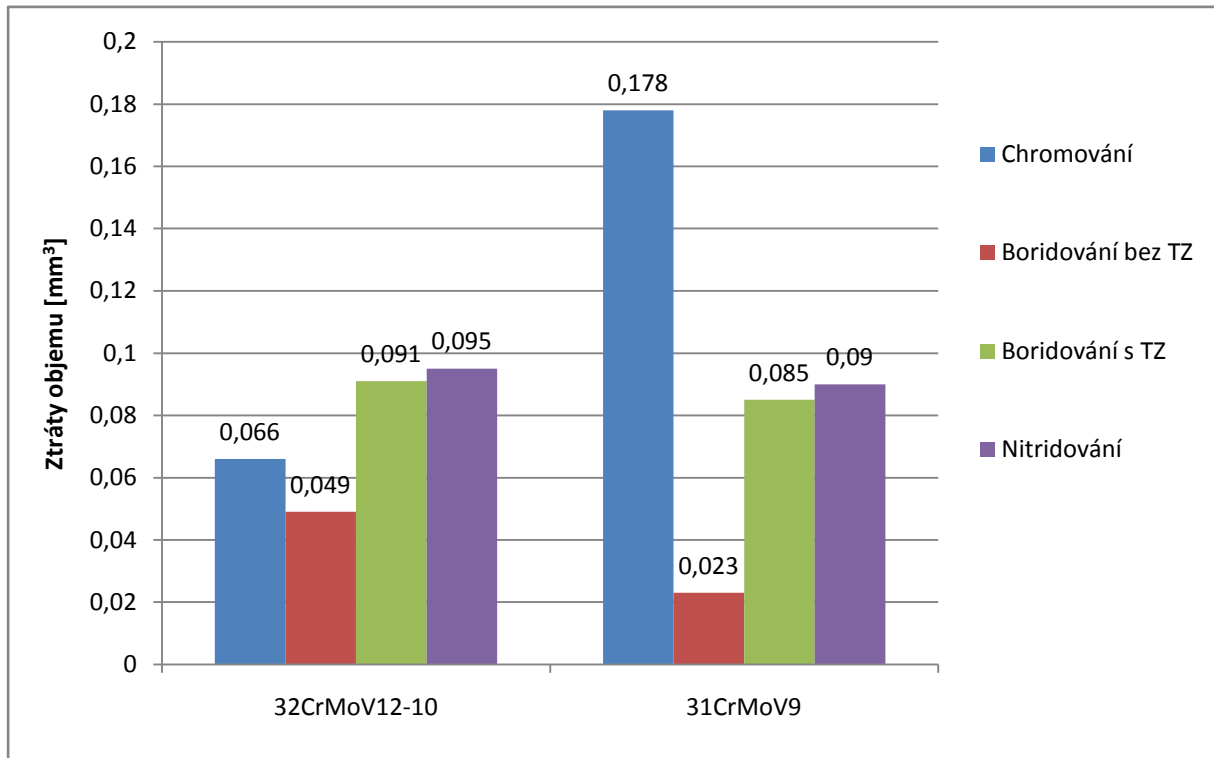
## PŘÍLOHA č. 10

### Hloubka nitrídané vrstvy



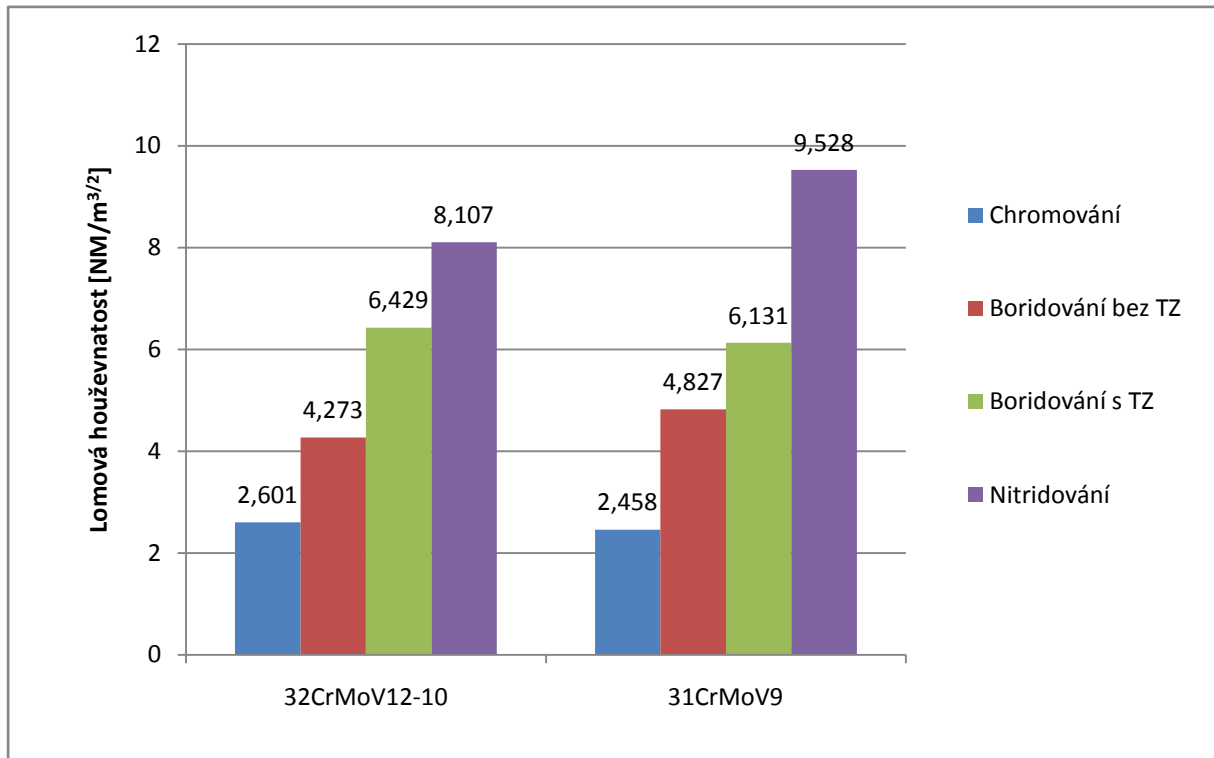
## PŘÍLOHA č. 11

### Ztráty objemu při tribologických zkouškách



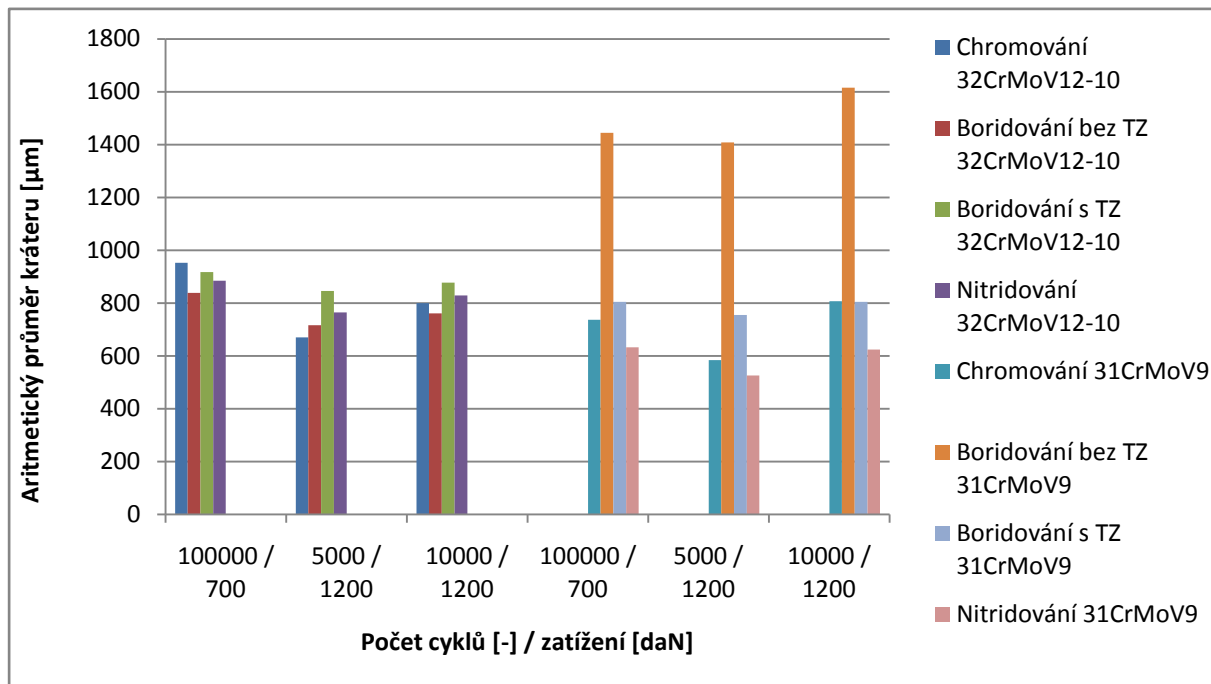
## PŘÍLOHA č. 12

### Lomová houževnatost povrchových vrstev podle Palmqvista



## PŘÍLOHA č. 13

### Impact test povrchových vrstev



## PŘÍLOHA č. 14

### Test korozní odolnosti povrchových vrstev

