



## **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

## **Poděkování**

Velké poděkování patří v první řadě vedoucímu diplomové práce Ing. Jiřímu Hájkovi, Ph.D. za ochotu, vedení, načasování a cenné rady, které byly potřebné pro vypracování práce. Dále bych ráda poděkovala konzultantovi této práce Ing. Vojtěchu Průchovi za pomoc a podporu při psaní práce, Ing. Davidovi Bricínovi a dalším zaměstnancům fakulty.

Za psychickou podporu děkuji celé své rodině, především své mamince.

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“.

## ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	Příjmení Formanová	Jméno Ludmila	
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	3911T016 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“		
<b>VEDOUCÍ PRÁCE</b>	Příjmení (včetně titulů) Ing. Hájek, Ph.D.	Jméno Jiří	
<b>PRACOVIŠTĚ</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<del><b>BAKALÁŘSKÁ</b></del>	<b>Nehodící se škrtněte</b>
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Vliv kryogenního zpracování na vlastnosti nitridační vrstvy		

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2018
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

### POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	65	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	58	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	7
---------------	----	---------------------	----	--------------------------	---

<b>STRUČNÝ POPIS</b>	Cílem práce je docílit využitím procesů kryogenního zpracování vyšší disperzity vyloučených nitridů a tím zvýšit oteřuvzdornost povrchu, odolnost proti korozi, zvýšit houževnatost nitridační vrstvy i její tvrdost. Zařazením hlubokého zmrazování do procesu tepelného zpracování snížit množství zbytkového austenitu a tím zvýšit rozměrovou stálost, snížit vnitřní pnutí. Práce popisuje vliv zařazení kryogenního zpracování do jednotlivých částí tepelného procesu s ohledem na vlastnosti nitridační vrstvy.
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>	kryogenní zpracování, hluboké zmrazování, zbytkový austenit, nitridační vrstva, nitridace, tribologie, opotřebení, tření, koroze, houževnatost

## SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

<b>AUTHOR</b>	Surname Formanová	Name Ludmila	
<b>FIELD OF STUDY</b>	3911T016 „Materials Engineering and Engineering Metallurgy“		
<b>SUPERVISOR</b>	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Hájek, Ph.D.	Name Jiří	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KKS		
<b>TYPE OF WORK</b>	<b>DIPLOMA</b>	<b>BACHELOR</b>	<b>Delete when not applicable</b>
<b>TITLE OF THE WORK</b>	The effect of cryogenic treatment on the properties of the nitriding layer		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	KMM	<b>SUBMITTED IN</b>	2018
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

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

<b>TOTALLY</b>	65	<b>TEXT PART</b>	58	<b>GRAPHICAL PART</b>	7
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

<b>BRIEF DESCRIPTION</b>  <b>TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	Aim of this master's thesis is to create higher dispersion of formed nitrides by use of cryogenic treatment in nitriding process. This should lead to better wear resistance, corrosion resistance a better toughness and hardness of nitriding layer. Use of cryogenic heat treatment should lead to lesser content of retained austenite, better dimensional stability and lower residual stress. This thesis describes influence of cryogenic treatment on individual steps of heat treatment and covers properties of nitriding layer.
<b>KEY WORDS</b>	cryogenic treatment, deep cryogenic treatment, CT, DCT, residual austenite, nitriding, nitriding layer, tribology, wear, friction, corrosion, toughness

## Obsah

TEORETICKÁ ČÁST.....	4
1. Historie .....	4
2. Technologie kryogenního zpracování .....	5
2.1. Definice kryogenního zpracování.....	5
2.2. Výroba a plyny používané v DCT.....	6
2.3. Zařízení pro DCT .....	7
3. Obecný popis procesu DCT .....	9
3.1. Základní pochody, k nimž dochází při CT.....	9
3.2. Mechanismy při kryogenním zpracování .....	12
4. Využití kryogenního zpracování v průmyslu .....	13
5. Nitridace .....	15
5.1. Historie .....	15
5.2. Nitridační proces [17].....	16
5.3. Vznik nitridační vrstvy [17] .....	18
5.4. Strukturní složení nitridační vrstvy na oceli .....	19
5.5. Vliv prvků [17].....	20
5.6. Praktické využití nitridování .....	21
PRAKTICKÁ ČÁST .....	21
6. Charakteristika experimentálního materiálu .....	21
6.1. Výchozí stav materiálu.....	22
7. Postup tepelného zpracování .....	23
7.1. Obecný popis postupu: kalení-popouštění-kryogenní zpracování-nitridace .....	23
7.1.1. Popis nitridační pece CHTZ15/65 .....	24
8. Měření hloubky nitridační vrstvy – Nht (z něm. Nitrierhärtetiefe).....	26
9. Měření tloušťky bílé vrstvy .....	28
10. Měření povrchové tvrdosti .....	30
11. Měření houževnatosti nitridační vrstvy .....	31
12. Korozní zkoušky .....	34

13. Tribologické zkoušky – PIN on DISC .....	36
13.1. Určení koeficientu tření.....	37
13.2. Hodnocení velikosti opotřebení .....	38
14. Zhodnocení z hlediska struktury .....	42
14.1. Makroskopický pohled.....	42
14.2. Světelná mikroskopie .....	42
14.2.1. Struktura povrchové vrstvy .....	42
14.2.2. Struktura jádra .....	44
14.3. SEM analýza .....	45
Diskuse výsledků.....	56
Závěr.....	58
OBRAZOVÁ ČÁST .....	59
Měření tloušťky nitridační vrstvy - Nht .....	62
Citovaná literatura .....	66

## **Seznam zkratk**

CT – kryogenní zpracování

DCT – hluboké zmrazování

HBW – zkouška tvrdosti dle Brinella (indentor z tvrdokovu)

$M_f$  – teplota konce martenzitické přeměny [K]

$M_s$  – teplota začátku martenzitické přeměny [K]

TZ = tepelné zpracování

V – hodnota úběru (v oblasti tribologie) [ $m^3$ ]

W – opotřebení (v oblasti tribologie) [ $m^3/N.m$ ]

$\mu$  – koeficient tření [-]



## TEORETICKÁ ČÁST

### 1. Historie

Nízkoteplotní zpracování bylo po desítky let jedno z nejlépe uchovávaných tajemství při zpracování kovů. Existují příběhy o švýcarských hodinářích ukládající vyrobené díly do sněhu, protože bylo ve společnosti známo, že by se měly součástky dávat v zimě ven či do jeskyní, ale pořád nevěděli, proč dosahují lepších vlastností. [1]

V roce 1940 bylo provedeno několik experimentů, které ovšem nepotvrdily žádné podstatné výhody kryogenního zpracování. Navzdory tomu se i nadále objevovaly zprávy o podstatných výhodách tepelného zpracování ocelových nástrojů tekutým dusíkem (-196 °C). Druhá světová válka vnesla kryogenní zpracování do zbrojního průmyslu, bylo dosaženo lepších vlastností materiálů. Například zmrazování hlavní zbraní výrazně zlepšilo a ustálilo přesnost střelby (díky eliminaci zbytkového austenitu). Nejpoužívanější metodou bylo uložení součástí do nádob s alkoholem a suchým ledem, zkoušelo se i ponoření do kapalného dusíku. Při těchto procesech však z důvodu vysokého teplotního spádu docházelo k praskání a deformacím materiálu. Sovětští vědci zjistili, že kryogenní zpracování rychlořezné oceli umožňuje dosáhnout vyšší řezné rychlosti. Ve Spojených státech byl používán režim tepelného zpracování zahrnující zmrazování (doba i několik dní) a popuštění na teplotu 150 až 300 °C s hodinovou výdrží na této teplotě a to z důvodu snížení křehkosti oceli, praskání oceli bylo tedy omezeno. [2,3,4]

Po 2. světové válce byly zkoušeny i jiné metody než tekutý dusík, jednalo se o postřik součástí či jejich zavěšení těsně nad hladinu dusíku. Nevýhodou všech těchto metod byla vysoká cena a nízká produktivita, kromě toho neustále hrozilo praskání a změny rozměrů oceli, chyběla kontrola a opakovatelnost procesu.

V případě zpracování ledeburitických ocelí se názory ohledně kryogenního zpracování značně lišily. Rapatz roku 1962 uvedl, že tento způsob zpracování nepřináší žádné výhody. Naopak Berns tento názor vyvrátil, neboť dospěl k závěru, že okamžitým zmrazením po kalení je možné zvýšit tvrdost materiálu.

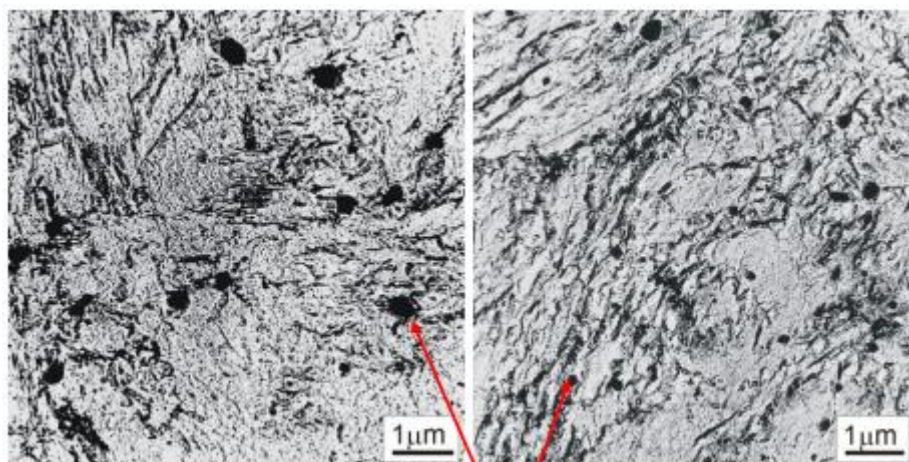
O 4 roky později založil Ed Busch firmu Cryotech, která používala ke zmrazování suchou páru tekutého dusíku LN<sub>2</sub>. Proces se stal, co se týče teploty snáze říditelným a kontrolovatelným. [2,3,4]

Experimenty zaměřené na kryogenní zpracování byly provedeny rovněž u kovacích zápuštěk. Bylo prokázáno zvýšení životnosti o 40 % v porovnání se zušlechťením bez kryogenního zpracování.

V 90. letech se mikrostrukturními jevy souvisejícími s nízkoteplotním zpracováním zabýval Collins, který taktéž shrnul změny martenzitu při nízkých teplotách.

V minulých letech byly dřívější výzkumy obohaceny o zlepšení vlastností některých ledeburitických ocelí – u tohoto typu materiálu bylo zaznamenáno výrazné zlepšení odolnosti vůči abrazi, v některých případech byl zjištěn nárůst otěruvzdornosti až o 817 % [5].

V současnosti byly prováděny analýzy u rychlořezných ocelí, které po hlubokém zmrazování obsahovaly vysoké množství martenzitu s nízkou tetragonality a jemnějšími dvojčatovými strukturami. Uvedená struktura vykazuje vyšší otěruvzdornost, což je zřejmě zapříčiněno precipitací velkého množství karbidů při popuštění. Snímky struktury na obr.1 popisují vliv tepelného zpracování na velikost karbidů.



Obr.1: Morfologie karbidů (tmavé částice) v oceli X37CrMoV5-1 po klasickém zušlechťení (vlevo) a po kryogenním zpracování (vpravo) [6]

V oblasti kryogenního zpracování se stále nachází široká oblast, jež nebyla probádána. V dostupné literatuře jsou uvedeny doporučené postupy, které vedou k dosažení daných vlastností materiálu. Nelze ovšem popsat obecný postup, který by mohl být aplikován na široké chemické složení, neboť každý materiál se při kryogenním zpracování chová jinak.

Obecně lze říci, že kryogenní zpracování má příznivý vliv na tvrdost, pevnost a otěruvzdornost při dodržení daných postupů.

## 2. Technologie kryogenního zpracování

### 2.1. Definice kryogenního zpracování

V úvodu teoretické části práce jsou popsány základní pojmy související se samotným kryogenním zpracováním. Především vysvětlení pojmu kryogenika a základní princip a cíl kryogenního zpracování.

**Kryogenika** je fyzikální obor, který se zabývá studiem vlivu velmi nízkých teplot na různé typy materiálů. Kryogenní zpracování se ve strojírenství nejvíce využívá pro ovlivnění struktury oceli. Při aplikaci kryogenního podchlazení bezprostředně po zakalení dochází ve struktuře k úplnému rozpadu zbytkového austenitu a ke zjemnění martenzitu. Tímto způsobem zpracovaný materiál vykazuje rovněž vyšší odolnost vůči opotřebení a životnost. [1]

*Kryogenní zpracování* je charakteristické pro zpracování materiálu při teplotách nižších než  $-150^{\circ}\text{C}$ . V České republice se používá termín hluboké zmrazování – z anglického Deep Cryogenic Treatment (DCT). Tato teplota neoznačuje žádný konkrétní bod, při němž by docházelo k určitému fyzikálnímu ději. Jedná se pouze o „číslo“. Vzhledem k tomu je nutné připomenout, že tzv. klasické zmrazování například nástrojových ocelí z důvodu snížení množství zbytkového austenitu s využitím  $\text{CO}_2$ , není možné považovat za kryogenní zpracování.

Cílem hlubokého zmrazování je snížit obsah zbytkového austenitu, který na materiál působí nežádoucími účinky – např. dochází ke snižování tvrdosti, tepelné vodivosti a taktéž trvanlivosti řezných nástrojů. Samovolná přeměna austenitu v martenzit, která je možná i za pokojových teplot, vede ke změnám objemu a tím ke vzniku vnitřních pnutí, která v konečném důsledku způsobují deformace a změny rozměrů. Množství zbytkového austenitu se zvyšuje se snižující se teplotou  $M_f$ . Zbytkový austenit nelze zcela eliminovat, ovšem zpracováním materiálu pod teploty  $M_f$  je možné jeho obsah částečně přeměnit.

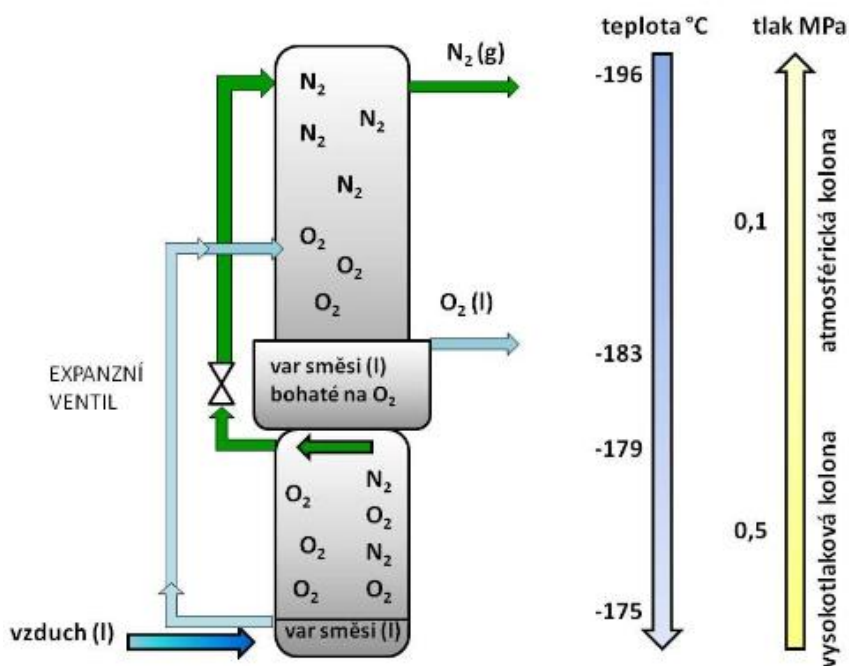
Další důležitou charakteristikou DCT je čas zpracování. V případě DCT trvá obvykle ochlazování na požadované kryogenní teploty čtyři až dvanáct hodin. Následuje prodleva trávající minimálně čtyři až dvacet čtyři hodin. [7]

## 2.2. Výroba a plyny používané v DCT

Dusík je nejvíce zastoupeným prvkem v naší atmosféře. Je bezbarvý, bez zápachu, nehořlavý, netoxický. V podstatě stejné vlastnosti má kapalný dusík, pouze se vyskytuje v jiné formě. Kapalný dusík se získává kondenzací atmosférického plynu. Kyslík, který je druhým nejvíce zastoupeným plynem v atmosféře se separuje během zkapalnění. *Kryogenika* může být definována jako technika pracující s nízkými teplotami, nižšími než  $-70^{\circ}\text{C}$ . Kryogenní zpracování je charakteristické prací se zkapalněnými plyny. Od teploty kapalného oxidu uhličitého ( $-78,5^{\circ}\text{C}$ ) po kapalně helium ( $-268,9^{\circ}\text{C}$ ). V našem případě teplota zkapalněného dusíku odpovídá  $-195,8^{\circ}\text{C}$ .

Základní **proces výroby kapalného dusíku** vyžaduje stlačování, chlazení, čištění, zkapalnění a destilaci vzduchu, ke které dochází při kryogenních teplotách. Zjednodušené schéma oddělování složek kapalného vzduchu je znázorněno na obr.2.

Vzduch obsahuje přibližně 78% dusíku. Pochopitelně ve vzduchu se vyskytuje i určité množství vody, oxidu uhličitého, vzácných plynů a další nečistoty ve velmi malých množstvích. Ve své nejjednodušší formě je stlačený a zchlazený vzduch vyčištěn a ochlazen na teplotu pro zkapalnění během několika průchodů tepelným výměníkem. Nečistoty, jako například stopová množství  $\text{CO}_2$  nebo uhlovodíků přenášené vzduchem, jsou odstraňovány před zavedením do kolony. Produkované kryogenní kapaliny neobsahují prvky, které by mohly spustit proces koroze. Stlačený vzduch při teplotě zkapalnění je poté destilován v koloně. Kolona a související procesní zařízení rozkládají vzduch na jeho hlavní prvky, které jsou následně odčerpávány jako plynné a kapalně produkty. Tyto produkty jsou velice chladné, dosahují vysoké čistoty a díky povaze procesu neobsahují vodní výpary. [8]



Obr. 2: Zjednodušené schéma oddělování složek kapalného vzduchu [9]

### 2.3. Zařízení pro DCT

Ve všech případech se jedná v podstatě o tepelně izolovaný kontejner doplněný o zařízení pro extrakci latentního tepla tak, aby došlo k dosažení požadované teploty. Nejpoužívanějšími materiály pro izolace jsou polyuretanová vlákna, aerogel, skelná vlákna. Při návrhu izolace je nutné mít na paměti, že rozdíl mezi vnitřní a vnější stěnou je více než 200°C. Tyto druhy izolací jsou hojně využívány pro svou nízkou cenu, ovšem všechny mají jednu zásadní nevýhodu. Každý pracovní cyklus vytváří teplotní gradient, což způsobuje rozdílnou kontrakci materiálu. Kontrakce má za následek tepelnou únavu a v konečném důsledku vede k praskání izolačního materiálu. Tím se zvyšují výdaje na energii potřebnou k udržení potřebné teploty. Eliminace tohoto problému je možná pomocí tzv. vakuové izolace. Díky vakuu ( $10^{-4}$  Pa) je teplotní gradient a tím i únavové poškození prakticky eliminováno.

**Zařízení je možné rozdělit do těchto kategorií:**

1) Mrazicí boxy využívající tuhý  $\text{CO}_2$ , kapalný  $\text{N}_2$ , resp. jiná média

2) Průmyslová zařízení většinou v kaskádovém uspořádání

1) Nejrozšířenějšími zařízeními jsou mrazicí boxy používané firmou Linde resp. pracující na obdobném principu. Zařízení využívá ke zmrazování kapalný dusík. Výrobky se vkládají do zmrazovacího boxu. V samotném boxu je umístěna tzv. rozprašovací lišta, pomocí níž se vstříkuje kapalný dusík. Odpařující se kapalný dusík spotřebovává výparné teplo a plynná fáze o teplotě varu kapalného dusíku (cca  $-196^\circ\text{C}$ ) se s pomocí ventilátoru smíchá s přítomným vzduchem. Takto se dosáhne postupně požadované teploty v komoře. Doba na dosažení požadované teploty závisí na charakteru vsázky. Plynný dusík se rozpíná a uniká do ovzduší. Obliba tohoto zařízení spočívá v jeho jednoduchosti. Investiční náklady u tohoto typu zařízení jsou relativně malé. Otázkou zůstávají relativně vysoké náklady na provoz. Zařízení jsou primárně určena pro teploty nižší než  $-80^\circ\text{C}$ . Do těchto teplot je možné využít chlazení s pomocí tuhého  $\text{CO}_2$  s použitím popouštěcí pece. Příklad mrazicího boxu je uveden na obr. 4.

2) Využívají podobného principu, který známe z kompresorové ledničky. Obvykle jsou uspořádány kaskádovitě. To znamená, že kondenzátor prvního stupně je ochlazován ve výparníku druhého stupně apod. Tato kaskáda chladicích systémů zajistí nejprve pokles teploty z pokojové na  $-80^\circ\text{C}$  a následně s využitím kapalného dusíku až na  $-195^\circ\text{C}$  resp. k teplotám těsně nad teplotu zkapalnění dusíku. To znamená, že součástky nepřichází do kontaktu s kapalným dusíkem a tím je minimalizována možnost velkých teplotních gradientů. Po návratu k pokojovým teplotám následuje přemístění do oddělené pece, kde probíhá popouštění. Důležité je pamatovat na to, že při procesu zmrazování mohou být výrobky těsně u sebe. V případě popouštění však musí být zajištěny dostatečné mezery pro proudění atmosféry a tím i správný ohřev. Investice do vlastního zařízení tohoto typu dává smysl v případě, že zpracováváný objem výroby bude vyšší než 225 kg za měsíc (dle informací výrobce těchto zařízení). Příklady kaskádovitého uspořádání jsou znázorněny na obr. 3 a obr. 5.



Obr. 3: Zařízení firmy 300 Below. Firma používá kaskádu kompresorů až do teploty  $-75^{\circ}\text{C}$ , následně plynný dusík. Izolace je provedena polyuretanovou pěnou [10]



Obr. 4: Zařízení firmy MEI využívající pouze plynného dusíku. Minerální izolace [11]



Obr. 5: Zařízení firmy Applied Cryogenics využívající vakuové izolace. Umožňuje následné popouštění do  $250^{\circ}\text{C}$ . Spotřeba cca  $7\text{LN}_2/\text{hod}$ . [11]

Nejčastěji používanými **materiály pro výrobu kryogenických nádob** je hliník a jeho slitiny, měď a její slitiny, austenitická nerezová ocel. Tyto materiály jsou odolné proti jemným prasklinám při nízkých provozních teplotách a rovněž jsou odolnější proti korozi než ostatní materiály používané pro běžné nádoby. Vlastnosti mechanické pevnosti v tahu výše uvedených materiálů se zvyšují se snižující se teplotou.

Zkušenosti z praxe v posledních letech upřednostňují spíše zařízení kaskádového typu pro jejich nižší provozní náklady. Rovněž se upřednostňují oddělená zařízení pro popouštění a zmrazování.

### 3. Obecný popis procesu DCT

Pokud se zamyslíme nad podstatou kryogenního zpracování jako jedna z prvních otázek, která se nabízí: Proč je zvolena teplota  $-185^{\circ}\text{C}$ , je možné docílit nějakých dalších výhod, pokud bychom pokračovali s poklesem teploty až k absolutní nule ( $-273^{\circ}\text{C}$ ) s využitím kapalného helia? Je možné říci, že ano. Difúzní proces se natolik zpomalí a následkem tohoto jevu je výsledná struktura tvořena pouze martenzitem. Veškeré děje v materiálu budou probíhat velmi pomalu, a tedy setrvání na této teplotě musí být mnohem delší než v případě kapalného dusíku (byl by potřeba cca 1 měsíc). Dále je nutné si uvědomit, že cena kapalného helia je velmi vysoká. Cena za zpracování 1 kg vsázky se blíží 150 000 Kč. Existuje určitá hranice teplot, kdy je tento proces ekonomicky přínosný.

Po dlouhou dobu byla v 50. a 60. letech touto hranicí teplota  $-78^{\circ}\text{C}$ , omezena především používáním suchého ledu ( $\text{CO}_2$ ) a lihu. Důvodem tohoto teplotního omezení bylo především obtížné a nákladné získávání kapalného dusíku. Díky možnosti jej získat ze vzduchu se cena za litr výrazně snížila a dnes je ekonomicky příznivou hranicí teplota cca  $-196^{\circ}\text{C}$ . V praxi se nejčastěji využívá kryoboxů, ve kterých se zmrazuje na teploty cca  $-185^{\circ}\text{C}$ , čili se pracuje s dusíkem v plynné fázi. Důvodem použití plynného dusíku je výměna tepla.

Zpracovávané součásti by se neměly ukládat přímo do kapalného dusíku, neboť by docházelo k výrazným teplotním změnám a jejich následkem by se v materiálu vytvářelo vnitřní pnutí. Pokud je součást vložena přímo do kapalného dusíku, dojde k extrémně rychlému ochlazení vnějšího průměru, který se smrští, zatímco vnitřní část bude mít stále velký objem, neboť bude mít dosud pokojovou teplotu a tím dochází ke vzniku významných napětí, která mohou plasticky deformovat příslušnou součást.

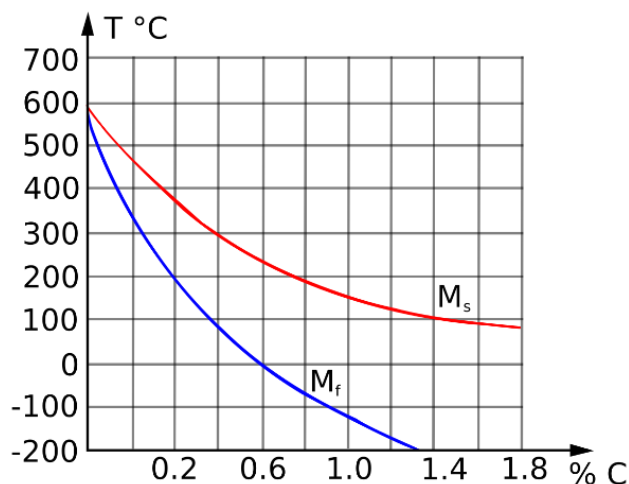
#### 3.1. Základní pochody, k nimž dochází při CT

Během kryogenního zpracování dochází v materiálu ke čtyřem základním pochodům. Tyto pochody jsou označovány počátečními písmeny **MCSC**, které znamenají následující: **M** představuje martenzit, **C** označuje karbidy (z angl. carbides), **S** představuje uvolnění napětí (z angl. stress relief) a **C** označuje koherenci (z angl. coherence).

##### ***M - Martenzit***

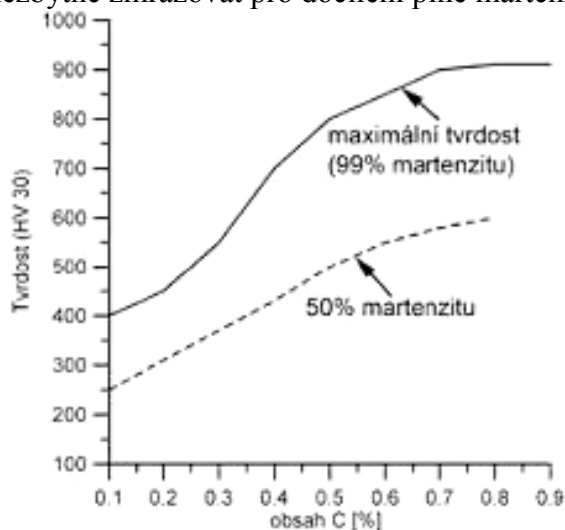
Při kalení součásti obvykle dochází k několika negativním jevům, které je potřeba brát v úvahu. V případě nevhodně rozměrově navržené kalící lázně je obtížné udržet konstantní teplotu během kalení objemných vsázek. Často se stává, že jsou součásti kaleny do oleje, který byl ohřátý již z předchozí operace. Ochlazování končí při teplotě o něco vyšší a to může

v konečném důsledku vést ke vzniku určitého podílu zbytkového austenitu. Zjednodušeně řečeno kalení neproběhlo kompletně.



Graf 1: Závislost  $M_f$  na teplotě a obsahu uhlíku

Graf 1 znázorňuje závislost teploty  $M_f$  a  $M_s$  na teplotě a obsahu uhlíku. Jak je patrné z následujících křivek: čím obsahuje ocel více uhlíku, tím je nižší teplota potřebná pro dosažení plně martenzitické struktury ( $M_f$ ). Z grafu jednoznačně vyplývá, že pro oceli, které mají více než 0,4% uhlíku je nutné pro dokončení transformace tzv. zmrazovat. Pokud je kalena ocel s 0,5% až 0,6 %C dá se předpokládat, že struktura nebude plně martenzitická, jelikož vyžaduje teploty pod bodem mrazu. Můžeme tedy usuzovat, že pro všechny oceli, které obsahují více než 0,4 %C je nezbytné zmrazovat pro docílení plně martenzitické struktury.



Graf 2: Závislost výskytu martenzitické struktury na tvrdosti a množství uhlíku

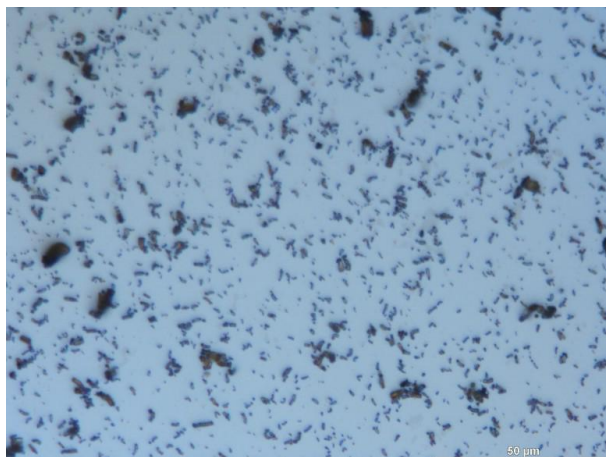
Na grafu 2 je zachycena závislost tvrdosti na množství uhlíku pro plně martenzitickou strukturu a pro 50 % martenzitu ve struktuře. Je zřejmé, že zmrazováním se hodnoty tvrdostí zvýší přibližně o 1,5 násobek, ve srovnání s ocelí, která obsahuje 50% martenzitu.

### **Precipitace karbidů**

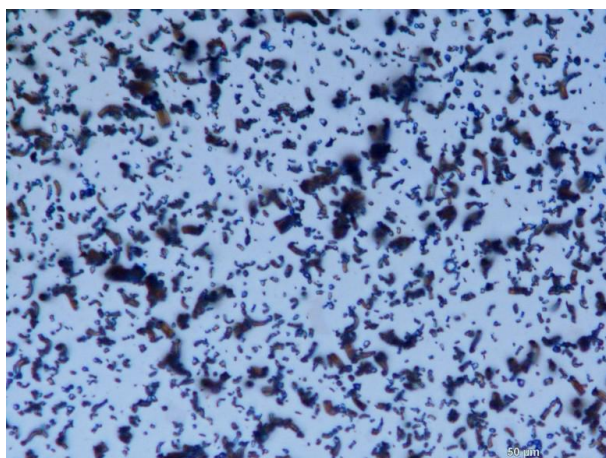
Precipitace karbidů je typická pro oceli obsahující karbidotvorné legující prvky (Cr, W, Mo, atd.). V těchto případech nepřispívá substituční zpevnění k tak výraznému zvýšení tvrdosti.

Naopak zvýšení tvrdosti resp. otěruvzdornosti je zapříčiněno především vznikem vysocepevné struktury – martenzitem a karbidy.

Jakým způsobem ovlivňuje kryogenní zpracování velikost a rozložení karbidů? Lze říci, že kryogenní zpracování má příznivý vliv – v případě oceli AISI A2 (ČSN 41 9571) bylo zjištěno, že hlubokým zmrazováním a následným popouštěním se zvýšil počet karbidů z 35 000 – 40 000 na 83 000 na čtvereční milimetr [12], (pozn. výskyt a rozložení karbidů je v tomto případě vyjádřeno jako počet karbidů na plochu  $-1 \text{ mm}^2$ ). Takto významná precipitace karbidů napomáhá k odolnosti proti abrazi. Porovnání struktur po klasickém tepelném zpracování a zmrazování je na obr. 6 a obr. 7.



Obr. 6: Precipitace karbidů v oceli AISI A2 po TZ [12]



Obr. 7: Precipitace karbidů, AISI A2 po zmrazování [12]

Vliv na precipitaci při kryogenním zpracování byl rovněž zaznamenán u hliníkové slitiny 2024-T35 [12]. Materiál byl podroben kryogennímu zpracování a již po 6 hodinách vykazoval oproti tepelně nezpracovanému vzorku mnohem méně defektů. Z pohledu zrnitosti byl zpracovaný materiál tvořen jemnější strukturou. Díky pravidelnějšímu uspořádání precipitátů a jejich menší velikosti se tento materiál vyznačuje vyššími hodnotami pevnosti a výrazně lepšími tahovými vlastnostmi.

### **Uvolnění napětí**

Hluboké zmrazování napomáhá k uvolnění napětí a s ním spojené koherenci struktury. Je nutné si uvědomit, že tyto jevy nelze zcela jednoznačně kvantifikovat. Po tomto procesu je rovněž požadována koherence teplot mezi povrchem a jádrem. Při procesu hlubokého zmrazová-



ní je proto velmi důležitým parametrem dodržení minimálního teplotního gradientu. Během DCT dochází k přerozdělení částic struktury do rovnovážných poloh, čímž dochází k uvolnění veškeré energie, která je „uvězněna“ v materiálu. Tím jak se částice přesouvají do správného umístění, dochází ke zvýšení houževnatosti. Energie povrchu je rovněž po DCT procesu nižší.

Měření **zbytkových napětí** se řadí mezi obtížně měřitelné veličiny, i přesto byly provedeny analýzy, při nichž se docílilo překvapivých výsledků. Zbytková napětí byla měřena ve slitině Al 2024 [13] nejprve na kryogenně nezpracovaném vzorku a poté během procesu CT v daných časových intervalech. Na zpracovaném vzorku byl zaznamenán pokles zbytkového napětí a rovněž došlo k mírnému nárůstu tlakových napětí. Materiál po CT vykazoval vyšší hodnoty pevnosti a meze kluzu. Závěrem lze říci, že již po 2 hodinách kryogenního zpracování se tahová zbytková pnutí přeměnila na tlaková, jejichž hodnota se s následujícím časem zvyšovala. Analýza zbytkových pnutí je shrnuta v tabulce 1.

Čas kryogenního zpracování [hod.]	Hodnota zbytkového napětí [MPa]
0	26
2	-9
4	-13
6	-8
8	-11
12	-13

Tab. 1: Výsledky měření zbytkových napětí v hliníkové slitině 2024 [13]

Přítomnost zbytkového austenitu ve struktuře je považována ve většině případů za nepříznivý jev. Bývá činitelem vedoucím ke snížení tvrdosti, na druhou stranu dochází ke snížení napětí, deformace a sklonu k tvorbě trhlin. Např. u oceli HS 6-5-2 (19 830) byl aplikován postup, který vedl ke snížení zbytkového austenitu a tím k dosažení vyššího množství martenzitu. Byl proveden ohřev na austenitizační teplotu 1210 °C, poté zakalení do oleje, dvojnásobné zmrazování při teplotě -196 °C po dobu 1 hodiny a následně trojnásobné popouštění při teplotě 560°C po dobu 1,5 hodiny. Tímto zpracováním bylo zajištěno snížení obsahu zbytkového austenitu z 28 % na méně než 2%, přičemž hodnoty tvrdosti zůstaly nezměněny [14].

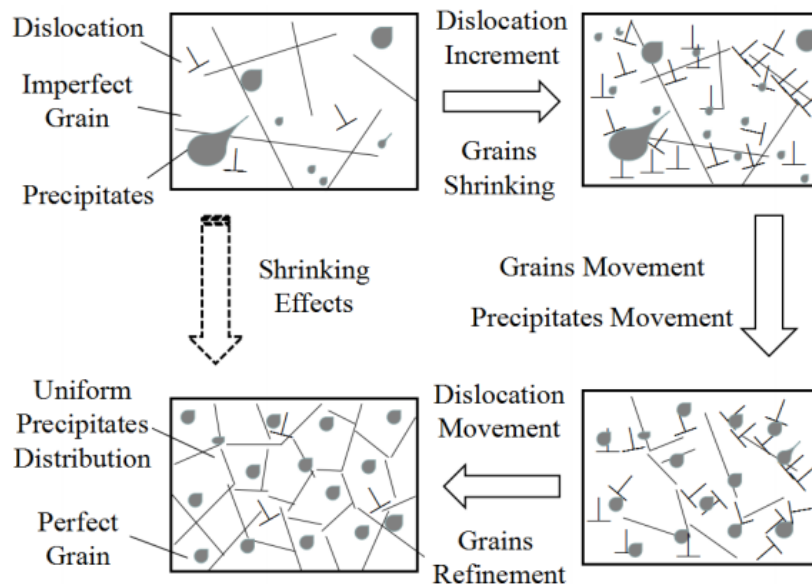
### 3.2. Mechanismy při kryogenním zpracování

Existuje několik dogmat popisujících děje, ke kterým dochází při kryogenním zpracování. Teorie, jež je v práci prvně zmíněna byla popsána v návaznosti na materiál Al 2024-T351, zatímco popis stádií během CT je možné chápat v obecném měřítku.

#### 1. teorie

Během CT dochází k pochodům, které jsou blíže popsány na obr 8. Struktura **před zpracováním** vykazuje značnou neuspořádanost, velikost precipitátů je rozdílná, precipitáty jsou rozmístěny nahodile. Během kryogenního procesu začne vzrůstat hustota dislokací, rovněž je umožněn pohyb hranic zrn a precipitátů. Pohyb dislokací je podpůrným elementem pro pohyb

hranic zrn a přerozdělení precipitátů. Během CT dochází ke smrštění materiálu. Po aplikaci kryogenního zpracování je **výsledná struktura** tvořena jemnějšími a pravidelnějšími zrny, taktéž rozložení precipitátů je v konečném stádiu uspořádanější. Díky pravidelné struktuře a jemným zrnům jsou zvýšeny tahové vlastnosti.



Obr. 8: Schéma pochodů při CT [13]

## 2. teorie

Collins naopak předpokládá, že je pohyb dislokací během kryogenního procesu méně pravděpodobný a tím podle něho dochází ke zpevňování materiálu [15]. Některé práce rozdělují zpracování do dvou stádií.

První stadium představuje teplota přibližně  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kdy dochází k transformaci austenitu na martenzit, zřejmě podobným způsobem jako je tomu při ochlazování v běžných kalících médiích, avšak martenzit se může v tomto případě odlišovat svými mřížkovými parametry [16].

Ve druhém stádiu, které probíhá za teploty  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , což je mj. teplota kapalného dusíku, probíhá časově závislý rozpad primárního martenzitu. Meng i Collins objevili, že z martenzitu precipitují nanočástice karbidů, zřejmě  $\text{M}_3\text{C}$ , které sice mírně snižují tvrdost martenzitu, ale jsou koherentní s martenzitickou mřížkou, a proto mohou vést ke zvýšení ořezavosti. Collins navíc dodává, že s delší výdrží na nízké teplotě roste počet precipitujících nanočástic. Dokonalejší formování těchto nanočástic karbidů lze ovlivnit volbou ještě nižších teplot – teplotou kapalného hélia tzn.  $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 4. Využití kryogenního zpracování v průmyslu

Zásadní otázkou je: ve kterých průmyslových aplikacích je ekonomicky výhodné zařadit tento druh zpracování?

Velký význam hlubokého zmrazování je v **oblasti řezných nástrojů**. Ať už se jedná o slinuté karbidy, rychlořezné oceli, povlakované či nepovlakované nástroje. O kolik procent se zvýší životnost nástroje, závisí na několika faktorech. Jedním z podstatných faktorů je volba samotného tepelného zpracování a správné broušení nástroje. Pokud je broušení nástroje provedeno

nesprávně, vliv DCT na prodloužení životnosti nástroje je zanedbatelný. O zvýšení životnosti rovněž rozhoduje volba řezných podmínek. V případě slinutých karbidů DCT podstatně ovlivňuje pojivo, které slouží k zachycení jednotlivých zrn v příslušné pozici. Vydrolení karbidů je jedním z nejčastějších problémů tohoto typu řezných nástrojů. Kryogenní zpracování zvyšuje odolnost proti vytrhávání karbidů z daných míst. Dalším faktorem, který přispívá k vyšší životnosti nástroje, je snížení napětí v nástroji. Samotné broušení se doporučuje provádět až po kryogenním zpracování. Nicméně DCT nemá prakticky žádný vliv na tvrdost ani broušení samotné. [7]

Velký přínos DCT je v eliminaci zbytkových napětí. Tato eliminace je pozorována u odlitků, tvářených železných i neželezných kovů, ale i u polymerů a kompozitních materiálů. DCT za účelem snížení napětí se provádí například u forem a to opakovaně (někteří výrobci provádí toto zpracování každé tři měsíce). DCT se s úspěchem zařazuje například u měděných elektrod [11], kdy takto zpracované elektrody mohou pracovat s nižšími proudy. Tímto procesem se rovněž zpracovávají podavače drátu, trubičkové dráty, kontaktní špičky a plynové hubice atd. V papírenském průmyslu, kde dochází k extrémním případům abrazivního opotřebení je proces DCT velmi často využíván. Diskové mlýny používané na mletí vlákniny ve vodní suspenzi, jsou typickým příkladem. Velká část špičkových hudebních nástrojů se rovněž takto zpracovává z důvodu lepšího zvuku. Důvodem je opět uvolnění napětí v makro (způsobených samotnou výrobou tažením atd.) i mikro objemech (množství vakancí atd.). Napětí, která zůstávají ve strunách, pak způsobí obtíže pro dosažení potřebných tónů. Zjednodušeně se dosahuje vyšší rezonance nástroje.

Širokou oblastí využívající DCT je **zbrojařský průmysl**. Kryogenní zpracování provedené správným způsobem eliminuje mnoho problémů spojených se změnou rozměrů hlavní, např. dochází ke zvýšení přesnosti a snížení prodloužení u pušek, pistolí, brokovnic a dalších typů zbraní. U zbraní se často využívá proces, který trvá 72 hodin. Zbytkové napětí způsobuje u hlavní ohýbání nebo kroucení - k těmto jevům dochází vlivem postupného ohřevu při opakované palbě. Toto kroucení způsobí nežádoucí efekty při střelbě samotné (výrazný rozptyl při střelbě určité dávky). Firmy využívající toto zpracování referují o snazším čištění a údržbě takto zpracovaných zbraní. Mnoho zbraní u vojenských posádek (jako například kulomet) je výrazně ohříváných při opakované střelbě, nebo po déle trvající rychlopalbě. Jsou pak tedy více náchylné k chybám z důvodu výrazného přehřátí hlavně. Toto může vést k trvalému poškození zbraně. Proces uvolnění vnitřního napětí u hlavní střelných zbraní probíhá v rozsahu cca 340°C. Cyklus probíhá na celé hlavní pušky velmi pomalu. Nejprve je hlaveň zmrazena na -185°C, je provedena výdrž při této teplotě a postupný ohřev zpět na vyšší teploty. Uvolnění napětí je prováděno tzv. suchým kryogenním procesem, což znamená, že nedochází ke kontaktu hlavně s kapalným dusíkem. Eliminace teplotních šoků je podstatná pro zamezení vzniku trhlinek ve zbraní. Tento tepelný cyklus má za následek stabilizaci struktury oceli. Během procesu dochází k tvorbě  $\eta$  („eta“) karbidů o velikosti menší než jeden mikrometr a ke zvýšení jejich koherence. Je prokázáno, že procesem dochází ke snížení koeficientu tření materiálu.

Využití DCT je rovněž v železničním průmyslu. **Kolejnice** jsou měněny z důvodu únavového opotřebení – obvykle hlava kolejnice (v příp. přímých kolejnic). HAL test ukazuje, že opotřebení, deformace a únavová odolnost jsou velmi závislé na tvrdosti a mikrostruktuře oceli kolejnice. Pro speciální komponenty na tratích, které mají odolávat vysokým zatížením, je nezbytné používat „prémiové“ oceli. Používají se oceli ve zušlechťeném stavu s tvrdostí cca 340 HBW. V takto zpracovaném stavu je vhodné zařadit kryogenní zpracování.

## 5. Nitridace

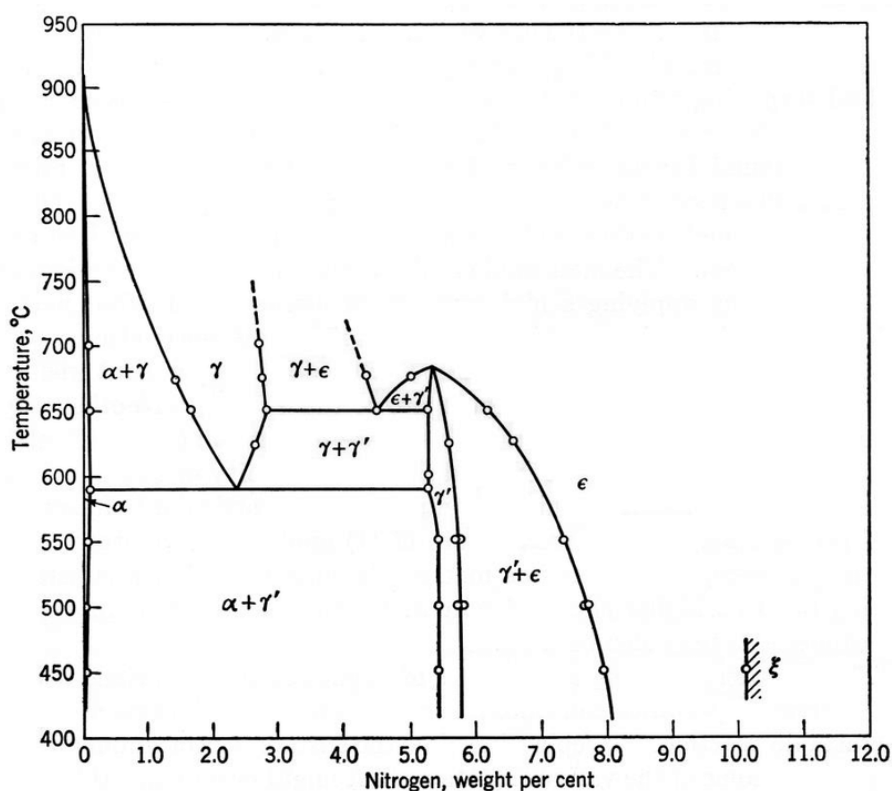
### 5.1. Historie

Nitridací rozumíme povrchové chemicko-tepelné zpracování, jež vede ke zvýšení tvrdosti povrchu – jedná se o sycení povrchu dusíkem. První zmínky o dusíku v oceli jsou datovány na počátku 18. století (přesněji rok 1905). Následovně je roku 1913 vyroben ruským metalurhem N.P. Čiževskijem čistý nitrid  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Ten se dále zabýval výzkumem vlastností dalších nitridů nacházejících se v železe.

Složení nitridů se zabývala řada dalších badatelů, kteří se snažili o popis přesné skladby a vyjádření složení chemickými vzorci. Důležitý poznatek ve vědě, který posunul proces nitridace o krok dál, spočíval ve vlivu atomárního dusíku, pomocí něhož byly tvořeny nitridy.

V rámci bádání byly blíže specifikovány soustava dusík – železo, vliv dusíku při elektrickém svařování a jeho význam v austenitických ocelích. První diagram soustavy Fe-N byl sestaven Sawyerem a Fryem, jejichž popis byl velmi neúplný a nepřesný. Při sestavení diagramu vycházeli z magnetických a metalografických poznatků při nitridaci čistého železa za různých teplot. O další podrobnější popis se zasloužil Epstein a s významnějším úspěchem Eisenhut-Kaupp, Hägg a Lehrer, kteří využívali již v té době modernějších metod zkoumání – a to rentgen a magnetometrii. [17]

**Diagram Fe-N** ve výsledné podobě, v jaké ho známe dnes znázorňuje obr. 9.



Obr. 9: Rovnovázný diagram Fe-N [18]

Podle diagramu se nacházejí v soustavě Fe-N následující fáze: [17,19]

- **α** – tuhý roztok dusíku v železa  $\alpha$ , dusíkový ferit

- obsahuje max. 0,10 % dusíku při teplotě 590 °C. Má krystalovou mřížku identickou se železem  $\alpha$ , tj. kubickou prostorově středěnou
- $\gamma$  – tuhý roztok dusíku v železe  $\gamma$ , dusíkový austenit
  - fáze  $\gamma$  vzniká nad teplotou 590°C, s max. hodnotou 2,8 % dusíku. Mřížka je stejně jako u uhlíkového austenitu, kubická plošně středěná.
- $\gamma'$  - tuhý roztok dusíku v železe, nitrid  $\text{Fe}_4\text{N}$ , jehož koncentrace se pohybují v rozmezí 5,3-5,75 %N. Tato fáze se přibližuje k čistému nitridu a bývá rovněž označována čistým nitridem. Fáze  $\gamma'$  je stálá do teploty 672 °C. Tvoří kubickou plošně středěnou mřížku, přičemž od dusíkového austenitu se liší hodnotou mřížkového parametru. Čistá  $\gamma'$  fáze se vyznačuje maximální otěruvzdorností, má nejvyšší tvrdost a je relativně houževnatá.
- $\epsilon$  – tuhý roztok dusíku v železe, nitrid  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Koncentrace dusíku v této fázi se pohybuje mezi 4,35-11 %N. Fáze  $\epsilon$  je specifická hexagonální mřížkou s nejtěsnějším uspořádáním atomů, je proto snadno zjištělná rentgenograficky. Je důležitá při tvorbě nitridační vrstvy. Charakteristickými vlastnostmi fáze  $\epsilon$  jsou velmi nízký koeficient tření, nižší otěruvzdornost a je křehkost, na druhou stranu má vysokou odolnost proti korozi.
- $\xi$  – nitrid  $\text{Fe}_2\text{N}$ , který krystalizuje v ortorombické mřížce.

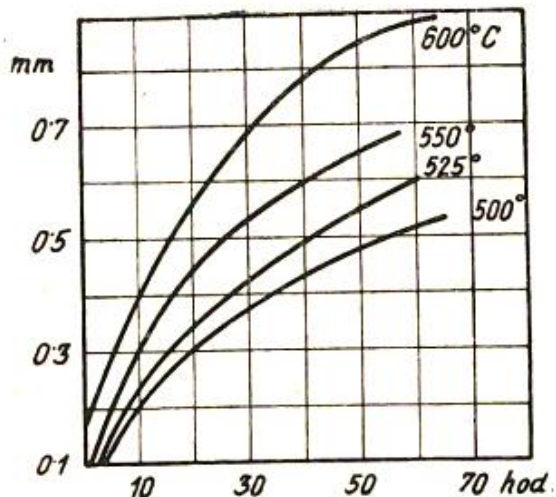
V diagramu Fe-N se nachází kromě fází také eutektoid nazývaný jako braunit. Obsah dusíku v braunitu je 2,35 %, eutektoidní teplota 590 °C. Odpovídá rozpadu fáze  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ . Druhý eutektoid obsahuje 4,5 %N, vzniká při teplotě 650 °C a rozpad odpovídá  $\epsilon \rightarrow \gamma + \gamma'$ . Část diagramu vymezená koncentracemi 0-2,8 %N se velmi podobá části s 0-1,75 %C v uhlíkovém diagramu. Jelikož jsou krystalografické poměry v obou případech velmi podobné, lze předpokládat, že bude docházet k nerovnovážným jevům. Při ochlazení se část vrstvy skládající se z braunitu přemění na jehlicovitou strukturu – označovanou jako dusíkový martenzit. Ten je možné rovněž popouštět v jemnozrnnou strukturu – podobnou sorbitu.

## 5.2. Nitridační proces [17]

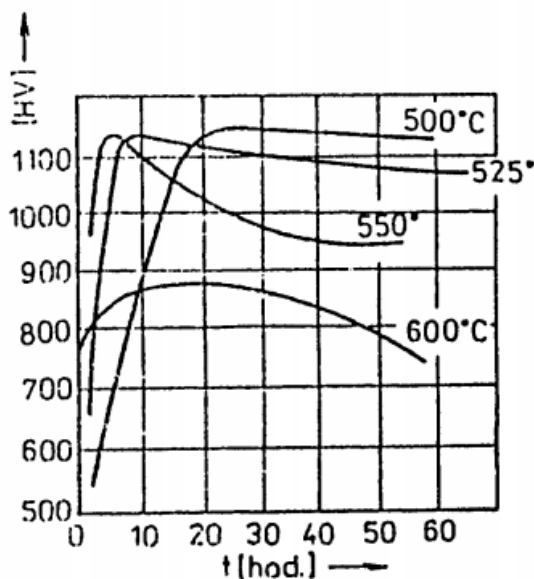
Na konečné vlastnosti vrstvy má značný vliv samotná volba oceli, především její chemické složení. Oceli pro nitridaci jsou charakteristické legujícími prvky, které zajistí tvrdost nitridační vrstvy – tedy společně s dusíkem tvoří stabilní tvrdé nitridy. Nitridační oceli obvykle obsahují 0,2-0,6% uhlíku, hliník v rozmezí 0,5-1,5%, chrom 1-3,5%, molybden 0,25% - 1%, vanad v max. množství 0,5%, nikl 1-3,5%. Přísadovými prvky jsou rovněž wolfram, který ve vyšších množstvích zvyšuje tvrdost, totéž platí v případě titanu.

Neméně důležitými činiteli ovlivňující kvalitu nitridační vrstvy jsou teplota, čas, tepelné zpracování, disociace amoniaku, čistota amoniaku a tlak. V některých případech jsou měněny pracovní podmínky, příp. je amoniak obohacen o přísady. U běžného procesu se pracovní teplota pohybuje mezi 480 a 530 °C, používá se čistého  $\text{NH}_3$  a je dodržován stupeň disociace 20-30% rozloženého plynu v odcházejícím amoniaku. Proces trvá 12-96 hodin, v častějších případech 24-72 hod. Tenkých vrstev je možné docílit již po 12 hodinách nitridace.

Při požadavku vysokých hodnot tvrdosti nitridační vrstvy volíme nízkou teplotu nitridace. Naopak při nastavení vysokých teplot je získána vrstva vysoké tloušťky. Je důležité myslet na to, že při volbě vyšších teplot se dosahuje větší hloubky vrstvy, ale tato vrstva je měkčí a křehčí. Naopak při nižších teplotách je vrstva tvrdší až při delších časech nitridace. Proto je vhodnější při požadavku tenkých a tvrdých vrstev zvolit teplotu nižší a delší čas, než krátkou dobu a vyšší teplotu (viz graf 3,4).



Graf 3: Vliv času a teploty na tloušťku nitridační vrstvy [17]



Graf 4: Průběhy tvrdostí v závislosti na čase při dané teplotě [19]

Graf 3 popisuje zvyšování tloušťky nitridační vrstvy v závislosti na čase a teplotě. Graf 4 znázorňuje průběhy tvrdostí v závislosti na čase, kterých je možné dosáhnout při daných teplotách nitridace. Je zřejmé, že s rostoucími teplotami se snižuje tvrdost vrstvy. Nejvyšší pokles tvrdostí byl zaznamenán při nitridační teplotě 550 °C.

### *Volba nitridačních teplot*

Pro chromvanadové oceli volíme pracovní teploty do max. 500 °C, neboť mají vyšší sklon k přesycení dusíkem. Pro oceli chromhliníkové se teploty pohybují mezi 500-525 °C. Obecně lze říci, že teplota vhodná pro většinu nitridačních ocelí nepřesahuje 500 °C.

### *Vliv tepelného zpracování*

K nitridaci je vhodná ocel ve zušlechtěném stavu, jejíž předností je především dosažení houževnatější vrstvy. Co se týče vlivu popouštěcích teplot, bylo zjištěno, že s nízkými popouštěcími teplotami bylo dosaženo vyšších tvrdostí.

### *Vliv disociace amoniaku*

Amoniak se rozkládá při nitridační teplotě za vzniku směsi vodíku s dusíkem. Objemové množství směsi, které je přítomné v odcházejícím plynu označujeme jako **stupeň disociace**. Pamatujme na to, že teplota má ve srovnání s disociací stále větší vliv na charakteristiku nitridační vrstvy. V případě nízké disociace (tzn. plyn obohacený amoniakem) je vrstva přesycena dusíkem a vzniká reakční vrstvička (označovaná  $F_{lo}e^{235}$ ). Vysoká disociace (tzn. chudý plyn) má na nitridaci menší vliv, jelikož směs vzniklá během procesu zabraňuje rozkladu nitridu. Je doporučeno dodržovat disociaci na hodnotách 20-30%. Velké kolísání hodnot je nežadoucí.

### *Vliv čistoty amoniaku*

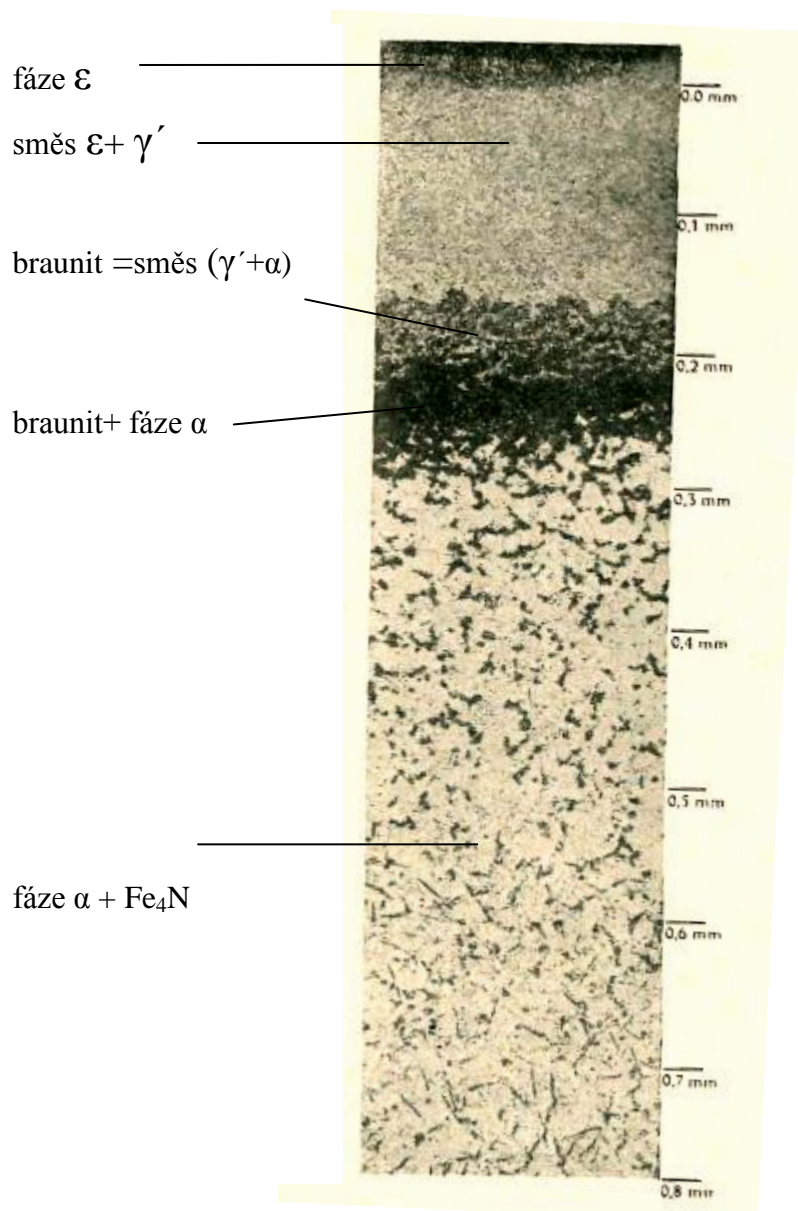
Dosažení čistoty amoniaku je poměrně snadné. Amoniak je suchý a neobsahuje více než několik setin procent nečistot. Uvádí se, že malá vlhkost plynu není závadná. Nebezpečnější jsou olejové páry a uhlovodíky, které mají za následek znečišťování odpadního potrubí sazelemi či dehtem. Rovněž sloučeniny síry jsou považovány za škodlivé, neboť vedou ke snížení tvrdosti vrstvy.

## **5.3. Vznik nitridační vrstvy [17]**

Při nitridaci dochází k rozkladu čpavku na povrchu ohřátého kovu. Dusík v atomární podobě se slučuje na povrchu s hliníkem, chromem a železem. Vzniká tak povrchová vrstva velmi bohatá na dusík. Z vrstvy difunduje dusík do mřížky železa  $\alpha$ . Při nitridační teplotě jsou vznikajícími strukturami pouze sorbit či perlit, z tohoto důvodu je aktivní difúze pouze ferit. Cementit potlačuje difúzi, čím je jemnější, tím je brzdící účinek znatelnější. Proto probíhá difúze snadněji v ocelích žíhaných, než v zušlechtěných. S jednoznačností lze říci, že s vyšším množstvím legujících prvků se snižuje rychlost difuze.

Na povrchu nitridované oceli se střídají všechny fáze (dle rovnovážného diagramu Fe-N) v závislosti na sycení kovu dusíkem. Na rozdělení fází a jejich výskyt má vliv teplota.

Struktura měkké oceli nitridovaná při 680 °C po dobu 30 hodin je znázorněna na obrázku 10. Na povrchu se za teplot vyšších než 600 °C vytvoří vrstva zrnité fáze  $\epsilon$ , následující je směs  $\epsilon + \gamma'$ , pásmo braunitu ( $\gamma' + \alpha$ ), dále směs braunitu a fáze  $\alpha$  a poté fáze  $\alpha$  tvořená jehličkami nitridu  $Fe_4N$  (fáze  $\gamma'$ ).



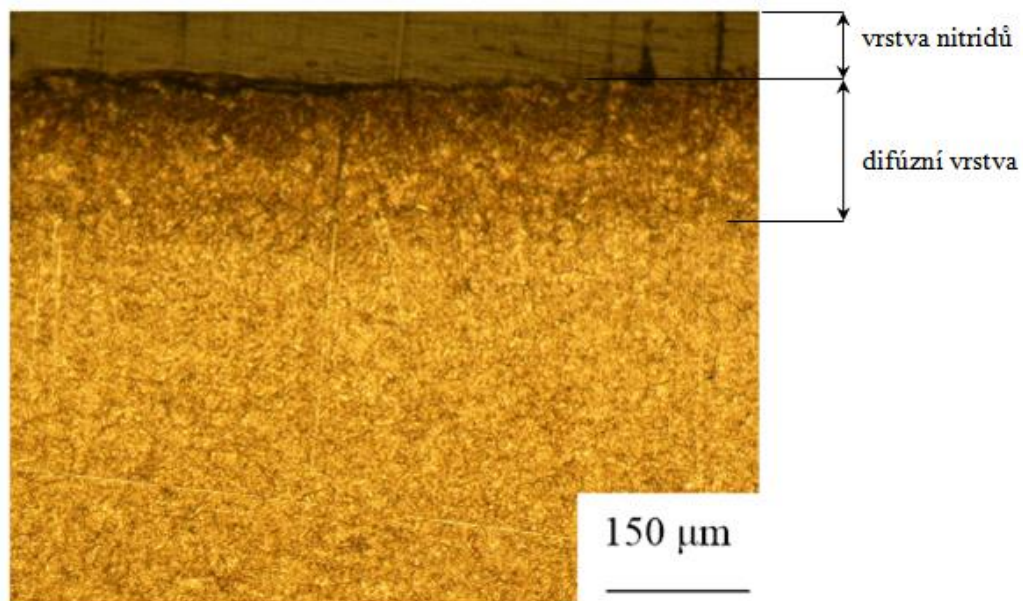
Obr. 10: Struktura oceli nitridované při  $680^\circ\text{C}/30$  hodin [17]

#### 5.4. Strukturní složení nitridační vrstvy na oceli

Na metalografickém výbrusu lze zaznamenat tři základní oblasti, které jsou spjaty s nitridací – jsou to bílá vrstva, která je na povrchu oceli, difúzní vrstva a přechodová vrstva, která tvoří přechod mezi difúzní vrstvou. Jádro je tvořeno již původní neovlivněnou strukturou.

Snímek mikrostruktury nitridované oceli je na obr. 11. Pojmem „vrstva nitridů“ rozumíme bílou vrstvu.





Obr. 11: Metalografie vrstvy nitridované při 470°C po dobu 7,5 hod. [20]

- Bílá vrstva - je bohatá na dusík. Skládá se z nitridů obsahujících fázi  $\gamma'$  či hexagonální fázi  $\epsilon$  nebo směs obou fází ( $\epsilon + \gamma'$ ), tloušťka obvykle nepřesahuje 0,01 mm. Bílá vrstva dosahuje vysoké tloušťky v případě, že je nízká disociace amoniaku v peci. Vrstva je velmi křehká a z funkčních ploch hotových výrobků se odstraňuje broušením. U oduhličené oceli může být vrstva silná a následným zvýšením objemu dusíku se může odlupovat.
- Difúzní vrstva – Obsahuje fáze  $\gamma'$  a  $\alpha$ . Dusík ve formě tuhého roztoku, či sloučeného se železem a legujícími prvky – v tomto případě se tvoří síťoví nitridů po hranicích zrn nebo se N vyloučí ve formě nitridů uvnitř zrn. Ve srovnání s bílou vrstvou je tato vrstva měkčí, vykazuje nižší otěruvzdornost, má ale výbornou houževnatost a odolnost vůči lomu. Tloušťka difúzní vrstvy bývá od několika setin do desetin milimetru. [19]

### 5.5. Vliv prvků [17]

*Hliník* tvoří s dusíkem nitrid  $\text{AlN}$ , který snadno vzniká a je stálý, na rozdíl od nitridu železa.  $\text{AlN}$  se rozkládá v rozmezí teplot 1500-1700 °C. Krystalizuje v šesterečné mřížce nejtěsnějšího uspořádání, což je jedním z důvodů vysokých tvrdostí nitridačních ocelí. Při obsahu Al nad 1,7% dochází ke zvýšení tvrdosti vrstvy.

*Chrom* - Dusík tvoří s chromem nitridy  $\text{CrN}$  a  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Nitridy chromu se vyznačují nižší stálostí (ve srovnání s  $\text{AlN}$ ), rozkládají se při 900°C. Chrom rovněž přispívá ke zvyšování tvrdosti vrstvy.

*Vanad* - Nitrid vanadu je velmi stálý a přispívá k vyšším tvrdostem vrstvy.

Pro zvýšení tvrdosti se přidávají i další legující prvky jako jsou titan, tantal, niob, molybden a wolfram.

## 5.6. Praktické využití nitridování

Nitridace našla v technické praxi široké uplatnění. Využívá se pro svou tvrdost, stálost proti opotřebení, únavě či korozi a pro své výborné adhezivní vlastnosti. Oblastí aplikace jsou např. klikové hřídele, nitridují se válce motorů, ozubená kola, pístní čepy, ventily, součásti pneumatických strojů, čerpadel, vodních či parních armatur. Součásti určené k nitridaci se vyrábějí z oceli chromhliníkových, chrom-molybdenových či chromvanadových. Tyto oceli jsou typické svou dobrou prokalitelností, vysokými pevnostmi po zušlechtnění a houževnatostí.

Nitridace našla uplatnění v oblasti metrologie – např. u měrek a kalibrů byla zaznamenána vyšší trvanlivost, tvrdost a stálost rozměrů. Nitridace se provádí v tomto případě do hloubky 0,4 – 0,7 mm, předbrušuje se a broušení následuje i po nitridování.

## PRAKTICKÁ ČÁST

### 6. Charakteristika experimentálního materiálu

Pro experiment byly zvoleny vzorky z materiálu 31CrMoV9 a 34CrAlNi7. Jedná se o středně legované oceli určené k nitridaci.

Ocel 34CrAlNi7 se vyznačuje vyšší pevností a houževnatostí ve stavu po zušlechtnění. Ocel je vhodné díky své vysoké prokalitelnosti použít na rozměrnější strojní díly. Nitridovaná vrstva dosahuje tvrdosti 950 až 1000 HV1, je vysoce odolná proti opotřebení a korozi v méně agresivních prostředích. Ocel se často využívá k výrobě forem s nitridovaným povrchem. Nitridovaná vrstva oceli 31CrMoV9 dosahuje tvrdosti 800 HV1. Vrstva je odolná proti opotřebení a korozi v méně agresivních prostředích. Nitridací je při střídavém namáhání zvýšena mez únavy povrchové vrstvy.

Chemické složení pro výše zmíněné oceli, které jsou uvedeny v materiálových listech (viz tab.2)

Materiál	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%V	%Ni	%Al
<b>31CrMoV9</b>	0,25- 0,36	max. 0,43	0,36- 0,74	max. 0,030	max. 0,040	2,20- 2,80	0,12- 0,28	0,08- 0,22	-	-
<b>31CrAlNi7</b>	0,28- 0,39	max. 0,43	0,36- 0,74	max. 0,030	max. 0,040	1,45- 1,85	0,12- 0,28	-	0,80- 1,20	0,70- 1,30

Tab. 2: Chemické složení oceli 31CrMoV9, 31CrAlNi7 dle materiálových listů [21]

U obou z uvedených materiálů byla provedena chemická analýza. Zastoupení chemických prvků odpovídá normovaným hodnotám. Chemické složení je uvedeno v tab.3

Materiál	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%Al	%V
<b>34CrAlNi7-10</b>	0,3	0,68	0,28	0,0203	0,0008	1,69	0,883	0,224	0,944	-
<b>31CrMoV9</b>	0,27	0,619	0,293	0,0265	0,0158	2,89	-	0,22	-	0,12

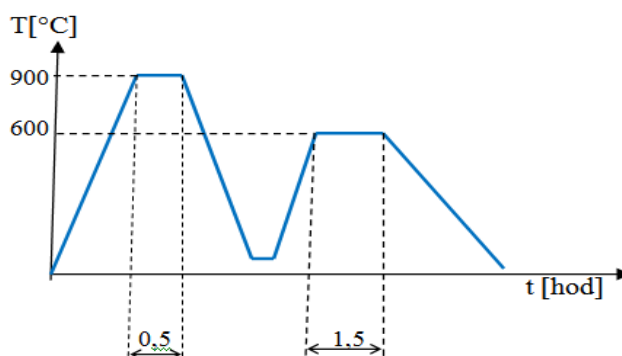
Tab. 3: Chemické složení materiálů 34CrMoV9, 34CrAlNi7-10 [22]

Tyto materiály byly zpracovány odlišným technologickým postupem tepelného zpracování. Výchozí stav materiálu je ve stavu kaleném a popuštěném – tzn. v zušlechtěném stavu, přičemž kryogenní zpracování je zařazeno po kalení, popouštění a nitridaci. V tabulce 4 je zaznamenán rozpis experimentu.

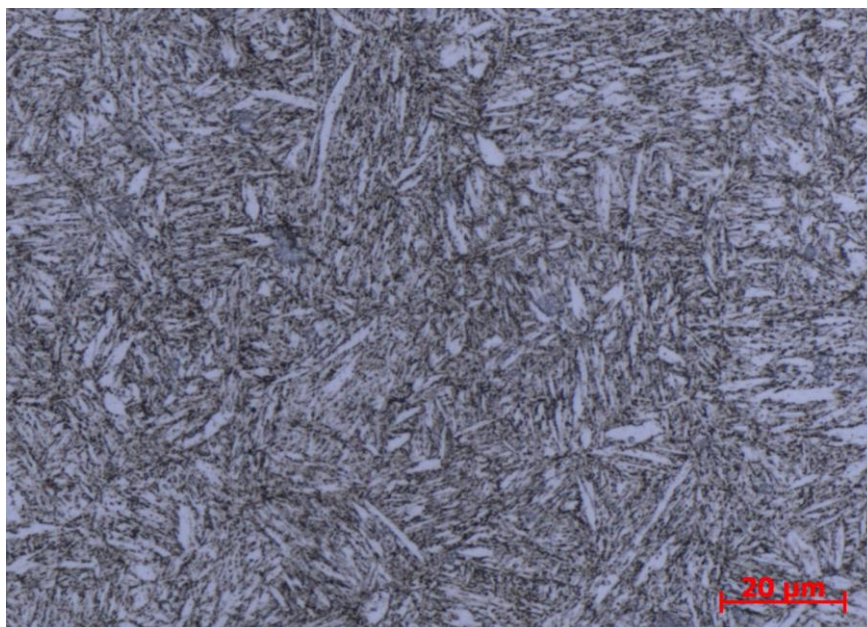
## 6.1. Výchozí stav materiálu

Tvar materiálu nadále zpracovaného je v podobě tzv. disku (nařezaná tyčovina o rozměrech cca  $\varnothing$  25mm; h=10mm).

Oba materiály byly zušlechtěny, v této práci je tento způsob označen jako výchozí (původní) stav materiálu. Struktura obou ocelí je identická, jedná se o sorbitickou strukturu – feriticko-cementitickou (viz obr. 12). Ferit představuje bílé jehlice, jemné tmavé části ve struktuře jsou karbidy. Ze snímku struktury je zřejmé, že jehlice kopírují tvar původních martenzitických zrn. Schéma postupu zušlechtění je znázorněn na grafu 5.



Graf 5: Postup zušlechtění – původní stav materiálu



Obr. 12: Mikrostruktura oceli 34CrAlNi7 po zušlechtění, 500x zvětšeno

postup	sled jednotlivých druhů tepelného zpracování				
1.	kalení	kryogenní zpracování	popouštění	broušení	nitridace
2.	kalení	popouštění	kryogenní zpracování	broušení	nitridace
3.	kalení	popouštění	broušení	nitridace	kryogenní zpracování
4.	kalení	popouštění	broušení	nitridace	-
<b>výchozí stav</b>	kalení	popouštění	broušení	-	-

Tab. 4: Rozpis experimentu

Běžný postup tepelného zpracování, kterého se u nitridačních ocelí používá je kalení s následným popouštěním, jemným obráběním a nitridací (viz postup 4 v tab. 4). Zařazením operace broušení před nitridací je zajištěna požadovaná kvalita povrchu. Základem pro dosažení kvalitní nitridační vrstvy je čistý odmaštěný povrch z důvodu dosažení dostatečného počtu tzv. aktivních míst pro nitridaci.

Kryogenní zpracování následující po kalení (viz postup 1 v tab.4) vede primárně ke snížení zbytkového austenitu a k dosažení jemnějšího vyloučení karbidů při následném popouštění. Při volbě kryogenního zpracování po zušlechtní (viz postup 2 v tab. 4) je předpoklad díky přeuspořádání substruktury k vytvoření disperzních jemných nitridů při nitridaci. Pokud struktura před nitridačním pochodem obsahuje vyšší množství příhodných míst pro precipitaci nitridů, pak bude i výsledná struktura tvrdší s vysokým obsahem jemných nitridů.

V případě zařazení kryogenního zpracování po nitridaci (viz postup 3 v tab. 4) je uvolněno napětí v nitridační vrstvě, a tím se dá očekávat vyšší hodnota houževnatosti vrstvy při zachování stejné tvrdosti. Navíc dochází k poklesu povrchového napětí, což přispívá ke zlepšení frikčních vlastností vrstvy.

## 7. Postup tepelného zpracování

V rámci experimentu byly voleny výše teplot v rozmezí doporučených teplot dle materiálových listů pro výše uvedený materiál. Oba materiály byly zpracovány z časových a ekonomických důvodů při souhlasných parametrech (teplota, doba zpracování). Např. nitridace oceli 31CrMoV1 by měla ideálně probíhat při teplotě do 500 °C.

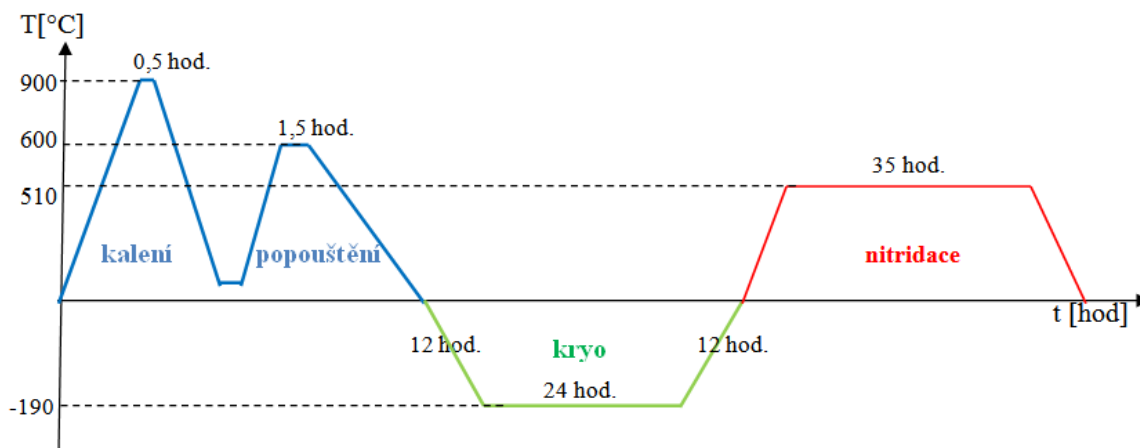
### 7.1. Obecný popis postupu: kalení-popouštění-kryogenní zpracování-nitridace

U materiálu byl proveden ohřev na teplotu 900 °C, výdrž na teplotě 30 minut, poté následovalo ochlazení do vody. V případě popouštění byla zvolena teplota ohřevu 600 °C po dobu 1,5 hodiny, následně byly vzorky vyjmuty z pece a ochlazeny na vzduchu. Po popouštění byl povrch namořen v kyselině chlorovodíkové, pro dosažení požadované jakosti povrchu, kyselinou byly odstraněny okuje z povrchu vzorků. Kryogenní zpracování probíhalo při teplotě -

190 °C po dobu 24 hodin – přičemž ochlazení na tuto teplotu trvalo 12 hodin, z této teploty návrat na původní teplotu opět 12 hodin. Před nitridačním procesem byl povrch materiálu očištěn v acetonu, poté pomocí ultrazvuku a následně vložen do pece. Ohřev pece na teplotu 510 °C po dobu 35 hodin, poté dochlazení na vzduchu. Souhrn podmínek pro jednotlivé druhy tepelného zpracování a technologii broušení jsou v tab. 5, grafické znázornění tepelného postupu: kalení-popouštění-kryogenní zpracování-nitridace je v grafu 6.

materiál	technologie/TZ	teplota [°C]	doba [hod.]	pozn.
<b>31CrMoV9;</b> <b>34CrAlNi7</b>	kalení	900	-	austenitizace 20 [min], prohřev 10 [min]
	popouštění	600	1,5	dochlazení na vzduchu
	nitridace	510	35	v plynu
	broušení	-	-	0,1 mm z každé strany vzorku

Tab. 5: Volba parametrů TZ



Graf 6 Schéma tepelného zpracování: kalení-popouštění-kryogenní zpracování-nitridace

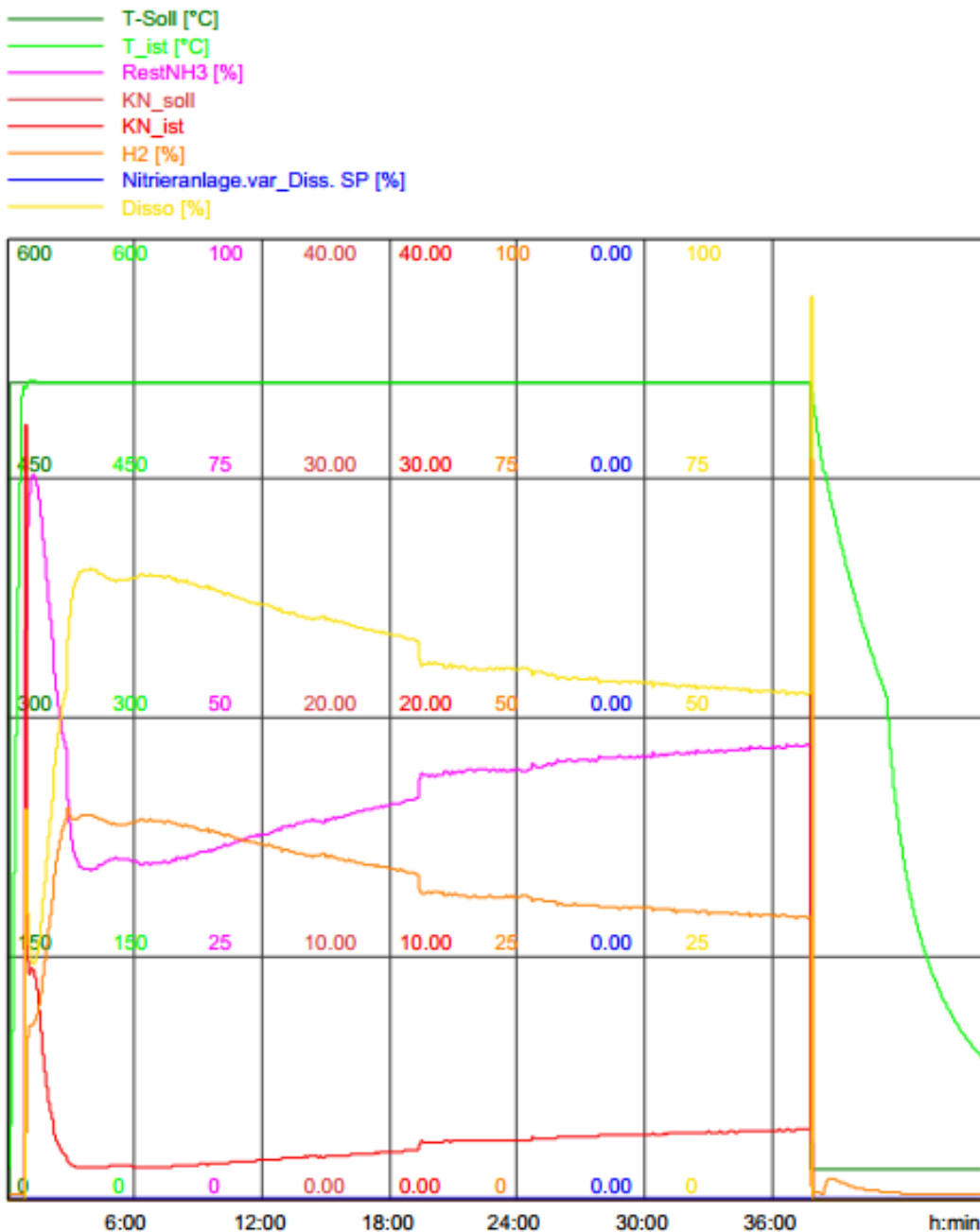
### 7.1.1. Popis nitridační pece CHTZ15/65

Nitridační pec je tvořena rámem z konstrukční oceli, má ocelovou žáruvzdornou retortu, v níž dochází k nucené cirkulaci atmosféry a jež je hlídána na přetlak z důvodu zabránění vniku okolní atmosféry do pece. Maximální dovolená teplota v peci je 650 °C, vsázka je omezena na hmotnost 15 kg. Na bocích a ve dně pece jsou umístěny topné spirály, které se nacházejí na keramických trubkách. Izolace pece je řešena pomocí keramických vláken a lehčených izolačních cihel. Přívod plynů je realizován přes zadní stěnu. Pec má nepřímý systém chlazení – jedná se o suchý chladič GSHSD085. Pec je řízena řídicím systémem, který vyhodnocuje signály z vodíkové sondy. [23]

Před zahájením nitridace byla v peci vyčerpána okolní atmosféra, čímž byla zajištěna bezpečnost procesu. Z interiéru pece byl odstraněn vzduch, který s NH<sub>3</sub> tvoří výbušnou směs, kyslík způsobuje oxidaci materiálu. Při teplotě 510 °C byl pročištěn pecní prostor argonem. Následoval 2hodinový proplach čpavkem a ustálení nitridační atmosféry. Poté byla zahájena nitri-

dace, přibližně v polovině času nitridace byl zvýšen průtok čpavku, čímž byla ovlivněna disociace čpavku - tento úkon neovlivní vlastnosti ani tloušťku nitridační vrstvy. Při závěru nitridace je prostor opět čištěn a chlazen. Pod teplotou 150 °C je množství čpavku sníženo, vzorky jsou dochlazeny v peci, následně pak na vzduchu.

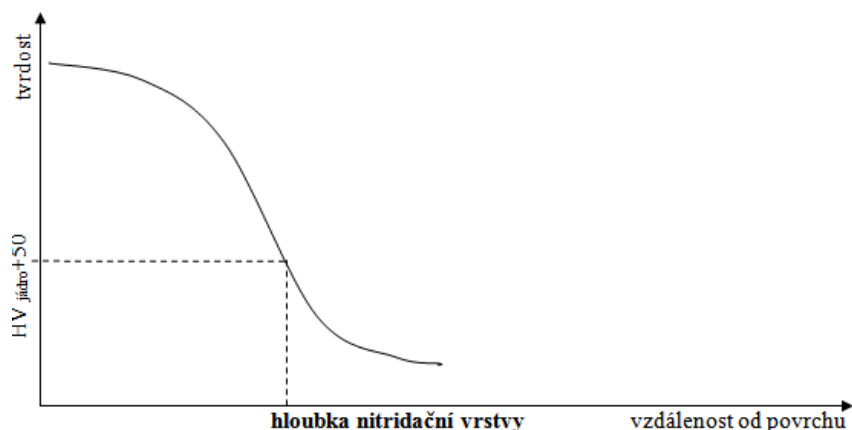
Nitridační proces je znázorněn na grafu 7. Fialovou barvou je vyznačeno množství  $\text{NH}_3$  v peci, žlutě stupeň disociace, světle zelenou teplota nitridace. Nitridace probíhala v plynné atmosféře, celkový čas procesu nitridace byl 45 hodin (včetně proplachů, ohřevu a ochlazování).



Graf 7 Závislost teploty a množství nitrid. plynů na čase

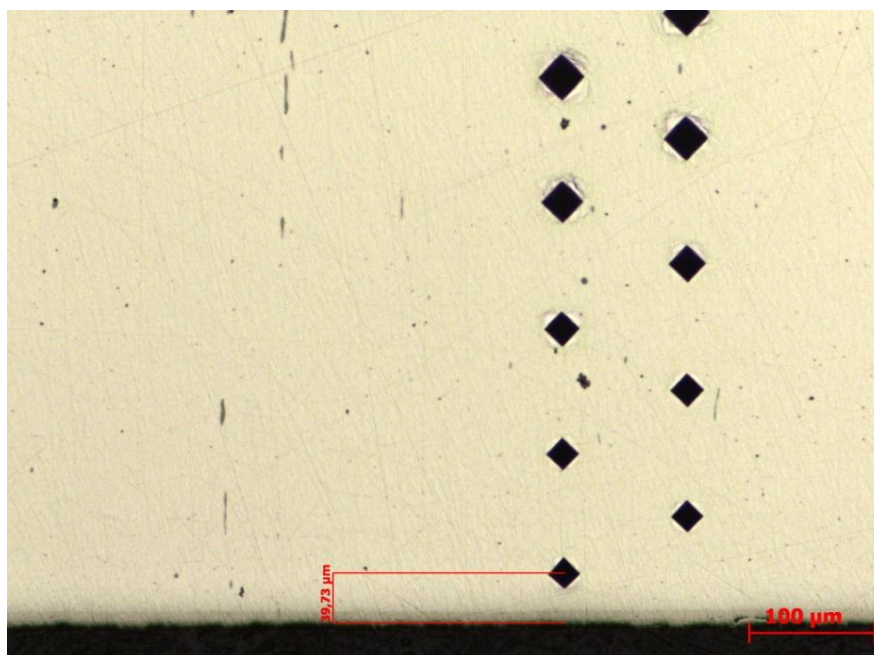
## 8. Měření hloubky nitridační vrstvy – Nht (z něm. Nitrierhärteiefe)

Měření bylo prováděno na základě normy DIN 50 190, která označuje hloubku nitridační vrstvy jako kolmou vzdálenost od povrchu nitrudované součásti až do bodu, kdy hodnoty tvrdosti odpovídají stanovené mezní hodnotě (tj. tvrdosti jádra +50 HV). Metoda určení hloubky nitridační vrstvy je znázorněna v grafu 8. Křivka znázorňuje průběh tvrdostí získaných z jednotlivých řad vtisků. Hodnota tvrdosti jádra + 50 HV je vynesena do grafu a z průsečíku s křivkou průběhu tvrdosti byla odečtena hloubka nitridační vrstvy.



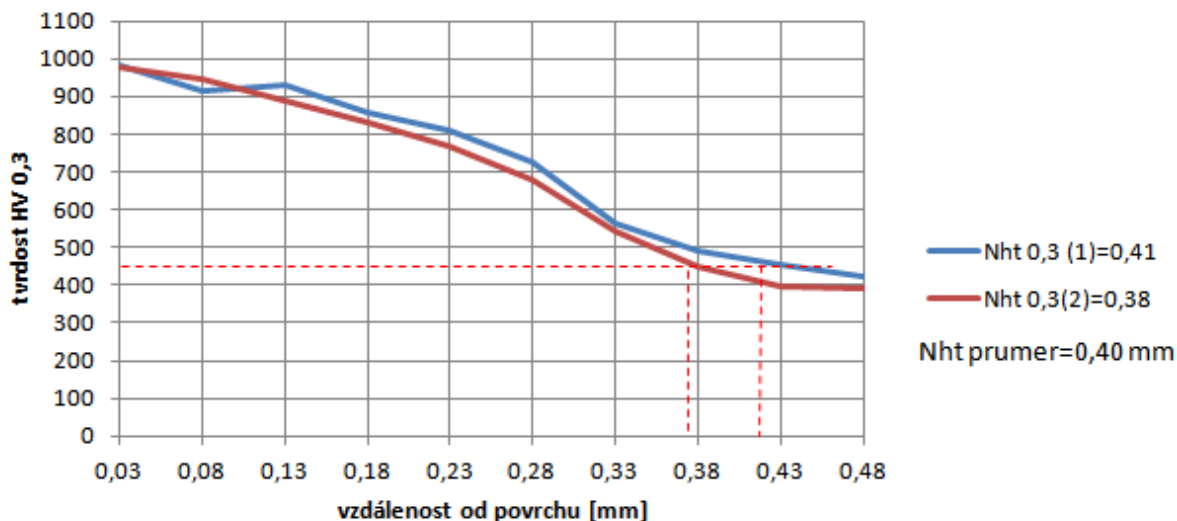
Graf 8 Určení hloubky nitridační vrstvy

V rámci experimentu byla Nht zjištěna následujícím způsobem. Měření bylo prováděno na rovnoběžných površích vzorku, přičemž na každé straně povrchu byla zhotovena řada o deseti vtiscích metodou HV 0,3 (viz obr.13), na každém vzorku byly provedeny 2 řady vtisků. Vtisky byly od sebe vzdáleny minimálně o 2,5 násobek středního rozměru úhlopříčky (dle doporučení normy). Pro zjištění mezní hodnoty byly naměřeny tvrdosti v jádře (3 hodnoty, z nichž byla vypočtena výsledná průměrná hodnota).



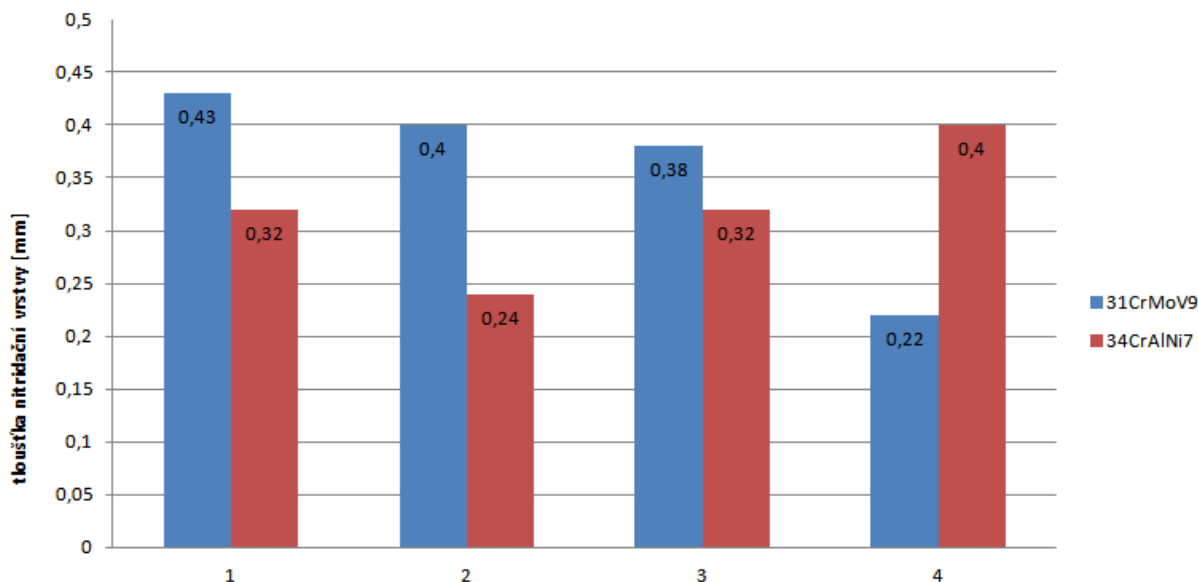
Obr. 13: Měření Nht, průběh jedné řady vtisků HV 0,3

Ukázka praktického měření je znázorněna v grafu 9. V tomto případě se jedná o materiál 31CrMoV9 zpracovaný postupem: kalení-popouštění-kryogenní zpracování-broušení-nitridace. Každá z křivek představuje průběh tvrdosti pro jednu řadu vtisků. Mezní hodnota byla v tomto případě stanovena na 450 HV, výsledná hloubka nitridační vrstvy je 0,40 mm (v tomto případě je uvažován aritmetický průměr z obou křivek – tzn. průměr z hodnot 0,41mm a 0,38 mm).



Graf 9 Způsob vyhodnocení Nht -31CrMoV9-kalení-popouštění-kryo-nitridace

Výsledné hodnoty ze všech měření byly zaznamenány do sloupcového grafu (viz graf 10). Hloubka nitridační vrstvy pro oba materiály se pohybuje v rozmezí 0,3-0,4 mm.



- 1 - kalení-kryo-popouštění-broušení-nitridace
- 2 - kalení-popouštění-kryo-broušení-nitridace
- 3- kalení-popouštění-broušení-nitridace-kryo
- 4- kalení-popouštění-broušení-nitridace

Graf 10 Výsledné hodnoty měření Nht



Z výsledných hodnot je patrné, že vyšší tloušťky nitridační vrstvy bylo dosaženo u materiálu 31CrMoV9. Odlišnost v tloušťkách nitridačních vrstev je dána obsahem a druhem legujících prvků, resp. jejich superpozicí.

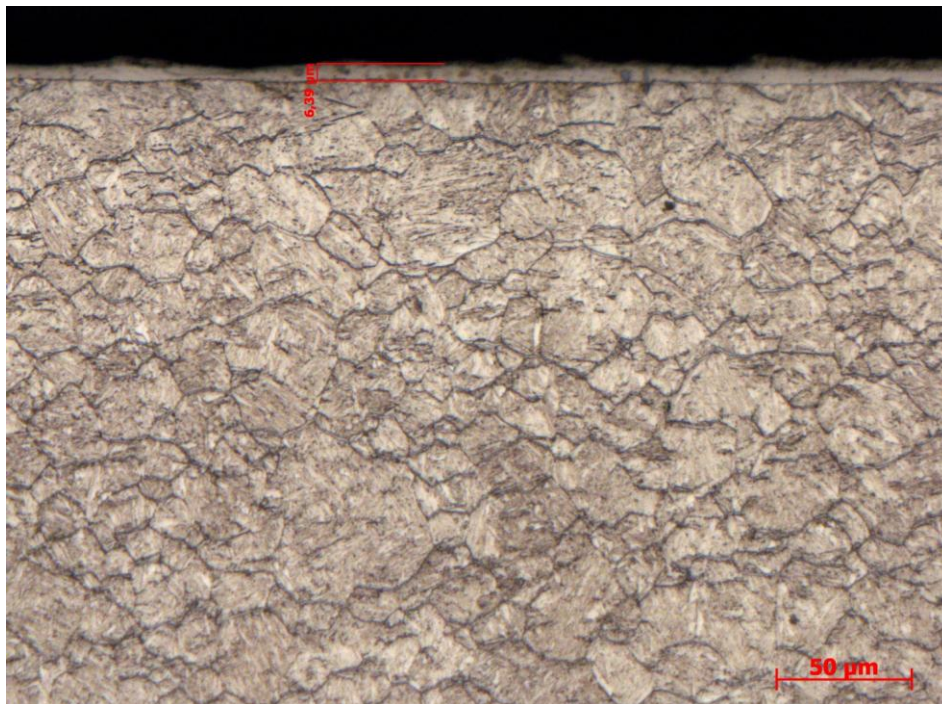
Lze říci, že vliv kryogenního zpracování na tloušťku nitridační vrstvy je zanedbatelný, neboť významnějšími je stále volba parametrů při nitridačním procesu. Hlavními ukazateli, které ovlivňují tloušťku vrstvy jsou čas, teplota nitridace, chemické složení oceli resp. kombinací parametrů je možné docílit vrstvy s požadovanými vlastnostmi. Pro získání tenké vrstvy s vysokou tvrdostí je doporučováno volit nižší teploty nitridace a delší časy. Obecně nejoptimálnější nitridační teplota pro získání vysoké tvrdosti vrstvy je 500 °C. Nedoporučují se teploty nad 550°C, neboť dochází k výraznému poklesu tvrdosti nitridační vrstvy. Obecně lze konstatovat, že kryogenní zpracování přispívá ke zvýšení tloušťky nitridační vrstvy z důvodu snížení množství bodových poruch a tím i zvýšení rychlosti přestupu hmoty. Toto je ovšem velmi obtížné prokazovat.

## 9. Měření tloušťky bílé vrstvy

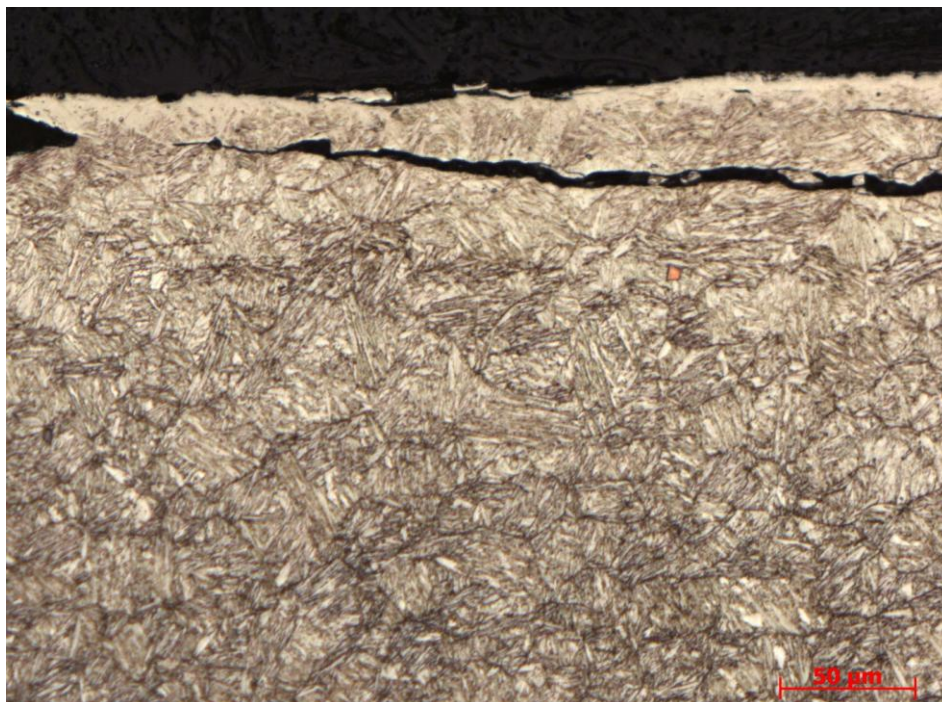
V rámci experimentálního programu bylo provedeno měření tloušťky bílé vrstvy. Ačkoli má bílá vrstva dobré třecí a kluzné vlastnosti, ve většině případů je z povrchu odstraněna, neboť snižuje tvrdost povrchu. Tvrdost nitridační vrstvy je dána difúzní vrstvou, která se nachází na povrchu pod bílou vrstvou.

Měřeními bylo zjištěno, že zařazením kryogenního procesu do tepelného zpracování je docíleno kompaktní a soudržné bílé vrstvy, ovšem přednostní je vliv umístění vsázky v peci během nitridačního procesu.

Při běžném technologickém postupu tzn. kalení-popouštění-broušení-nitridace, byla v našem případě bílá vrstva méně sourodá, vyznačovala se rozdíly tloušťek a nízkou houževnatostí. Porovnání bílé vrstvy při aplikaci „krya“ a klasickém postupu tzn. kalení-popouštění-broušení-nitridace, jsou na obr. 14-15.



Obr. 14: Snímek bílé vrstvy materiálu 31CrMoV9 zpracovaného způsobem kalení-popouštění-broušení-nitridace-kryogenní zpracování

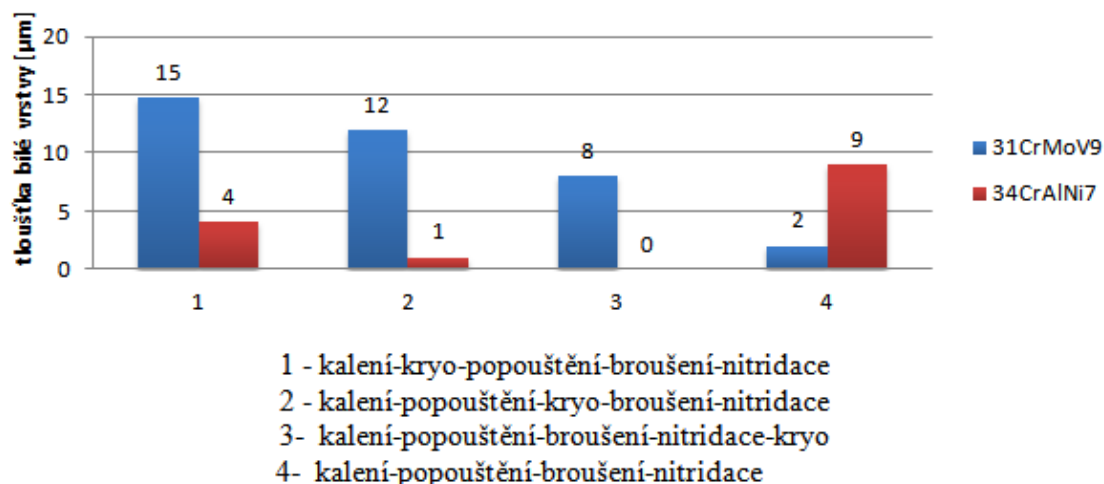


Obr. 15: Snímek bílé vrstvy materiálu 34CrAlNi7 bez kryogenního zpracování

Tloušťka bílé vrstvy byla měřena na vzorku naleptaném 3% Nitalem, následně pozorována metodou světelné mikroskopie. Hodnota tloušťky bílé vrstvy je určena jako aritmetický průměr ze tří měření prováděných na každém vzorku. Výsledné hodnoty tloušťky bílé vrstvy jsou znázorněny na grafu 11. U materiálu 34CrAlNi7 zpracovaného postupem 3 nebyla na povrchu zaznamenána bílá vrstva. V následujících případech byla bílá vrstva velmi slabá (tloušťka pod 1 μm) – u 34CrAlNi7 zpracovaného postupem 2 a u 31CrMoV9 zpracovaného postupem 4.

Z hlediska souvislosti vrstvy a konstantní tloušťky vyhovoval nejvíce materiál 31CrMoV9 zpracovaný postupem 1 a 3.

V tomto případě nelze jednoznačně říci, že zařazení kryogenního zpracování má vliv na tloušťku bílé vrstvy, zásadní je opět průběh nitridačního procesu.



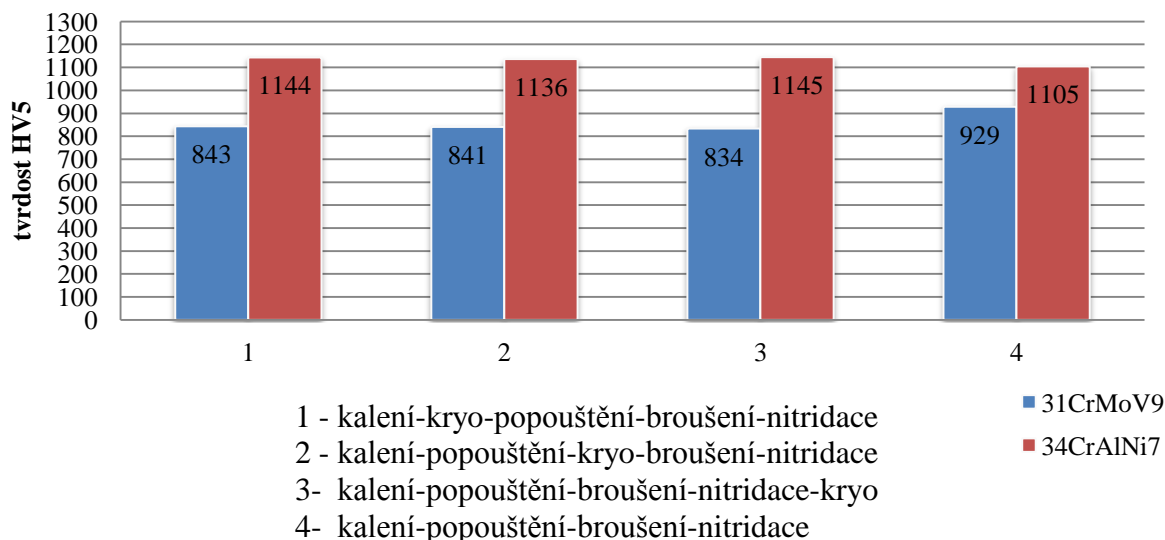
Graf 11 Tloušťka bílé vrstvy

## 10. Měření povrchové tvrdosti

Vliv kryogenního zpracování na nitridační vrstvu byl rovněž zjišťován metodou měření povrchové tvrdosti. Povrch materiálu byl ručně broušen mokřým způsobem na brusném papíru o zrnitosti 800 µm po dobu jedné minuty, jemně broušen na papíru o zrnitosti 1200 µm opět po dobu jedné minuty a dokončovací broušení na brusném papíře se zrnitostí 2000 µm po dobu 30 sekund. Tímto postupem byly sjednoceny podmínky pro následné měření. Povrchová tvrdost byla měřena metodou dle Vickerse při zatížení 5 N, na každém vzorku byly provedeny 3 vtisky, z nichž výslednou hodnotou byl aritmetický průměr z těchto tří měření.

Měřením povrchové tvrdosti materiálu 34CrAlNi7-10 byla potvrzena skutečnost, že aplikací kryogenního zpracování v kterékoliv části technologického procesu tepelného zpracování je zvýšena tvrdost povrchu. K nárůstu tvrdosti dochází v souvislosti s vyšší disperzitou nitridů (nižší rozptyl, jemnější nitridy, pravidelněji rozmístěné v nitridační vrstvě). Oproti klasickému postupu tepelného zpracování (tzn. zušlechťení s následnou nitridací) vzrostly hodnoty tvrdosti při zařazení kryogenního zpracování o 40HV .

Zajímavé je zjištění vyplývající pro materiál 31CrMoV9, kdy hodnoty povrchové tvrdosti i po opakovaném měření vycházely naprosto opačně ve srovnání s materiálem 34CrAlNi7 . Povrchové tvrdosti při zařazení kryogenního zpracování dosahují výrazně nižších hodnot ve srovnání s klasickým tepelným zpracováním (tj. bez zařazení kryogenního postupu), hodnoty se liší o přibližně 90 HV. Výsledná měření povrchové tvrdosti pro materiál 31CrMoV9 jsou v grafu 12. Důvod je pak vysvětlen při pozorování na SEM, kdy v případě oceli 31CrMoV9 dochází k tvorbě segregátu nitridu chromu při námi zvolené teplotě nitridace. Dá se očekávat vyšší přínos kryogenního zpracování při teplotě nitridace oceli 31CrMoV9 při teplotách pod 500°C resp. při iontové nitridaci.

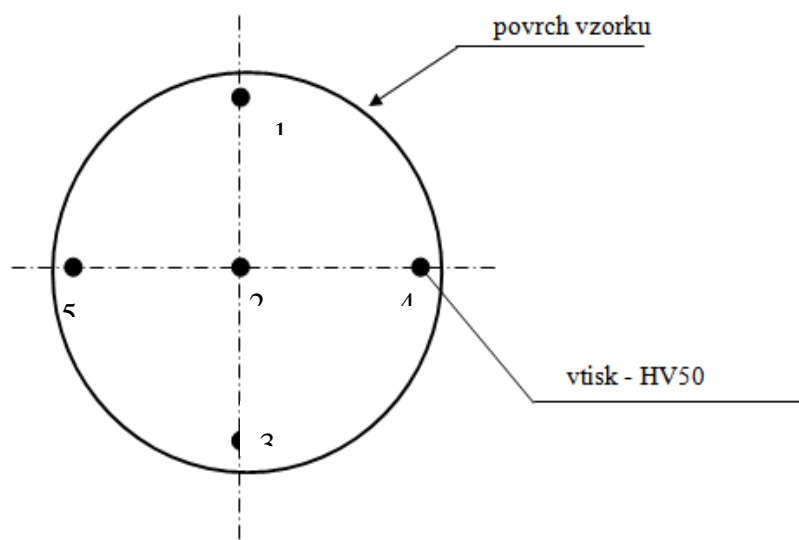


Graf 12: Povrchová tvrdost materiálu 31CrMoV9

Tato skutečnost může být rovněž vysvětlena následovně: Jemnost nitridů a celkově jemnost struktury ovlivňuje tvrdost materiálu. U obou materiálů byly pořízeny snímky z řádkovacího elektronového mikroskopu (podrobněji dále). U materiálu s nižší povrchovou tvrdostí při zařazení kryogenního zpracování byly zjištěny odlišnosti ve velikosti vyloučených nitridů, struktura je tvořena hrubými a masivními feritickými jehlicemi. Tyto jevy mohou zapříčinit dosažení nižších hodnot tvrdosti. Ovšem v tomto případě byla pro měření tvrdosti zvolena velmi nízká zatížení, určitý vliv na tvrdost má tloušťka nitridační vrstvy, velikost úběru bílé vrstvy při přípravě metalografického výbrusu. Skutečným faktorem, který vedl k dosažení různých tvrdostí povrchu i přesto, že se jednalo o totožný postup tepelného zpracování je dosažení rozdílné teploty v jednotlivých místech pece během nitridace. Díky tomuto vlivu byl materiál nasycen různou měrou dusíkem a nitridační vrstva i v rámci téhož zpracování má rozdílnou tloušťku nitridační vrstvy.

## 11. Měření houževnatosti nitridační vrstvy

Houževnatost nitridační vrstvy byla měřena metodou HV50 na původním povrchu materiálu. Umístění vtisků na povrchu vzorku zobrazuje obr. 16. Na každém vzorku bylo vytvořeno 5 vtisků – jeden vtisk se nacházel vždy v ose vzorku a ostatní po obvodu. Při takto vysokých zatíženích se ve většině případů vytvořila od místa vtisku trhlinka, která představuje odolnost nitridační vrstvy vůči mechanickému poškození.



Obr. 16: Umístění vtisků při měření houževnatosti nitridační vrstvy

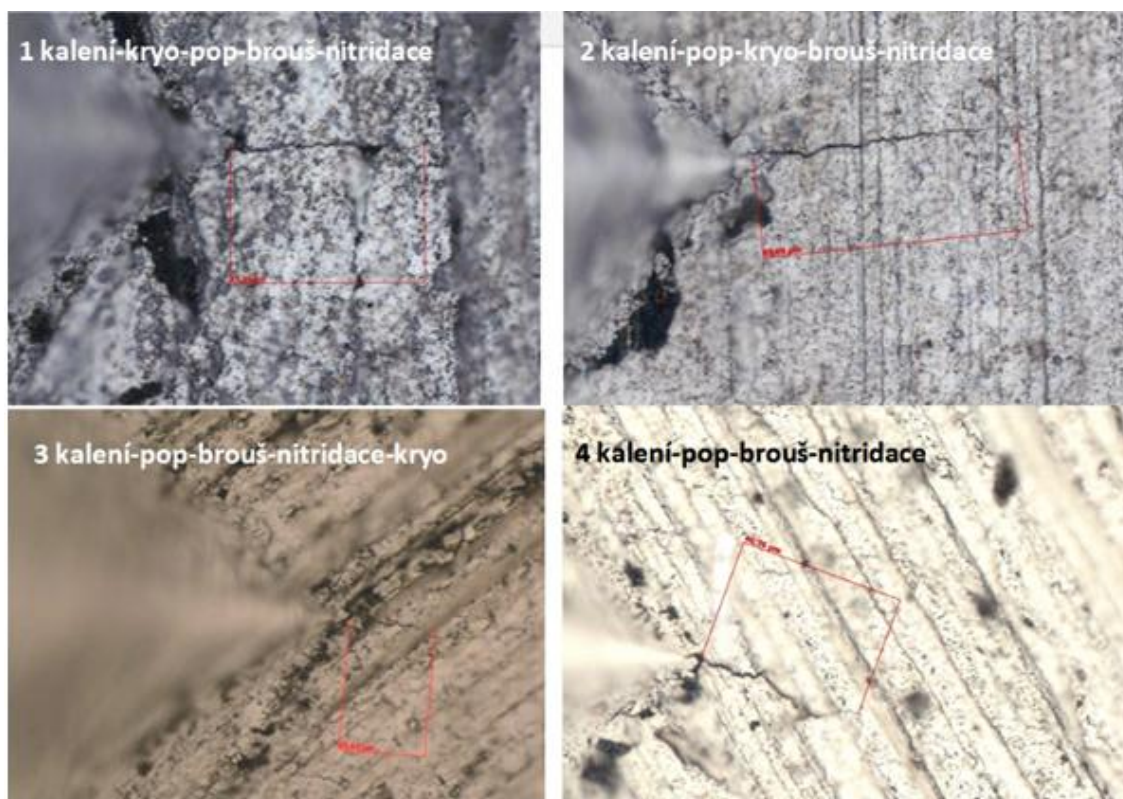
Na každém vzorku bylo prováděno 5 vtisků, které jsou na obr. 16 znázorněny body. U každého vtisku byly naměřeny délky trhlin a následně vypočten aritmetický průměr a směrodatná odchylka pro každý vzorek. Z důvodu vyloučení hrubých chyb a odchylek byla jednotlivá měření prováděna na 3 vzorcích od téhož tepelného zpracování i materiálu. V místech, kde nebylo možné rozlišit trhlinu – především z důvodu odloupení vrstvy, nebyla tato měření započítána do výsledků měření. Způsob vyhodnocení vzorku pro dané tepelné zpracování je znázorněn v tab. 6. V tabulce jsou uvedena jednotlivá měření délek trhlin platná pro jeden vzorek. Pro oba dva druhy materiálu a každý typ tepelného zpracování byla získána výsledná průměrná hodnota, která byla vynesena do grafu (viz graf 13).

	1.vtisk	2.vtisk	3.vtisk	4.vtisk	5.vtisk		
1. úhlopříčka [ $\mu\text{m}$ ]	49,40	37,59	53	55,3	50,41		
2. úhlopříčka [ $\mu\text{m}$ ]	60,88	37,98	29,91	51,76	59,86		
3. úhlopříčka [ $\mu\text{m}$ ]	46,69	39,69	47,13	46,62	46,45		
4. úhlopříčka [ $\mu\text{m}$ ]	57,87	44,84	43,4	48,5	47,93		
aritmetický průměr [ $\mu\text{m}$ ]	53,7	40,0	43,4	50,5	51,2	průměr výsl. [ $\mu\text{m}$ ]	<b>47,8</b>
směrodatná odchylka [ $\mu\text{m}$ ]	5,8	2,9	8,5	3,3	5,2	sm.odchylka výsl. [ $\mu\text{m}$ ]	<b>7,6</b>

Tab. 6: Způsob vyhodnocení houževnatosti nitridační vrstvy, materiál 34CrAlNi7-10, metoda zpracování: kalení-popouštění-kryogenní zpracování-broušení nitridace

Obecně lze říci, že materiál s vysokou houževnatostí bude mít malou délku trhliny. Měření ukázala, že kryogenní zpracování příznivě ovlivňuje houževnatost vrstvy. Materiál, který nebyl kryogenně zpracován se vyznačoval nízkou houževnatostí – nitridační vrstva se v místech vtisku odlupovala. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u materiálu s kryogenním zpracová-

ním, které bylo zařazeno na konci tepelného procesu. Délky trhlin se pohybovaly v rozmezí 0-několik  $\mu\text{m}$ .



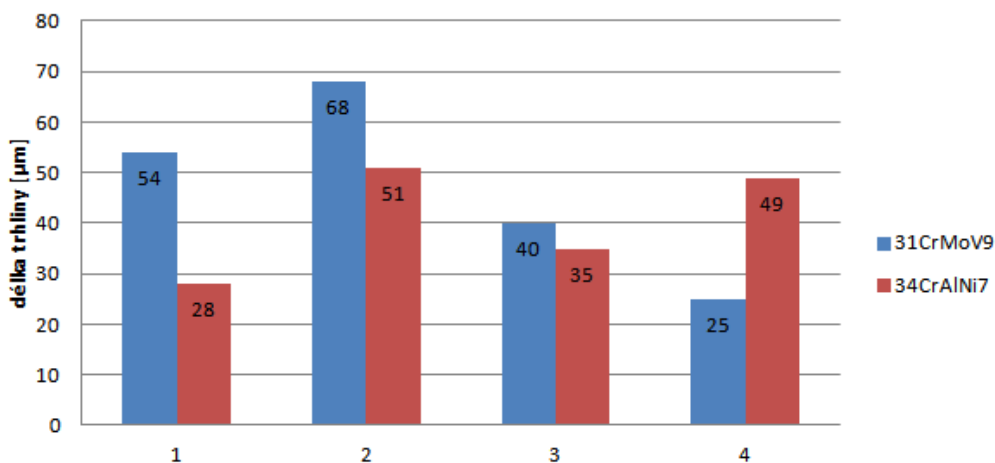
Obr.17: Délky trhlin naměřené na materiálech zpracovaných odlišnými postupy TZ

Na obr. 17 jsou zachyceny vtisky dle Vickerse (levá část snímku) a trhlina šířící se od kraje vtisku (pravá část snímku). V tomto případě se jedná o materiál 31CrMoV9. Při porovnání jednotlivých snímků, které představují rozdílná tepelná zpracování je zřejmé, že nejdelší trhlina byla naměřena v případě 2 (kalení-popouštění-kryo-broušení-nitridace) a nejmenší velikost trhliny je v případě 3 (kalení-popouštění-broušení-nitridace-kryogenní zpracování).

Velký vliv na hodnotu houževnatosti nitridační vrstvy má kvalita povrchu, především jeho drsnost. Špatně zbrúšený povrch může ovlivnit směr růstu trhliny.

Výsledná měření houževnatosti jsou zobrazena na grafu 13. Jedná se pouze o orientační hodnoty, houževnatost nebyla přepočítávána dle početních vztahů, byla hodnocena pouze velikost trhlin. Nutno podotknout, že tato metoda nebere v potaz odlupování vrstvy, což je v podstatě nejvýraznější způsob poškození.

Závěrem lze říci, že nejhouževnatější nitridační vrstva byla u materiálu 34CrAlNi7 zpracovaného postupem 1 (viz graf 13), naopak nejnižší houževnatost byla zjištěna u materiálu 31CrMoV9 zpracovaného postupem 2, kdy délka trhlin dosahovala v průměru 68  $\mu\text{m}$ .



- 1 - kalení-kryo-popouštění-broušení-nitridace
- 2 - kalení-popouštění-kryo-broušení-nitridace
- 3 - kalení-popouštění-broušení-nitridace-kryo
- 4 - kalení-popouštění-broušení-nitridace

Graf 13: Houževnatost nitridační vrstvy

## 12. Korozní zkoušky

Nitridační vrstva na oceli odolává mnohem lépe korozi než oceli bez nitridační vrstvy. Účelem korozních zkoušek bylo zjistit, zda se aplikací kryogenního zpracování změní korozní odolnost.

Experimentální materiály byly podrobeny kondenzačnímu testu, který byl proveden dle normy ISO 6270-2. Zkušební vzorky byly umístěny do korozní komory VLM Clima CORR TL FR 1000, od každého tepelného zpracování byly pro korozní zkoušení vybrány 2 vzorky. Vzorky byly umístěny do jedné řady tak, aby se nepřekrývaly (znázorněno na obr.18). Ve všech místech korozní komory bylo dosaženo stejných zkušebních podmínek. Zkouška byla prováděna v atmosféře se 100% vlhkostí po dobu 8 hodin, po následujících 8 hodinách až do konce testu byla v komoře okolní vlhkost. Parametry testu jsou uvedeny v tab. 7.

čas testu [hod.]	vlhkost [%]	teplota v komoře [°C]
<b>8</b>	100	40
<b>16</b>	vlhkost okolí	23

Tab. 7: Parametry kondenzačního testu

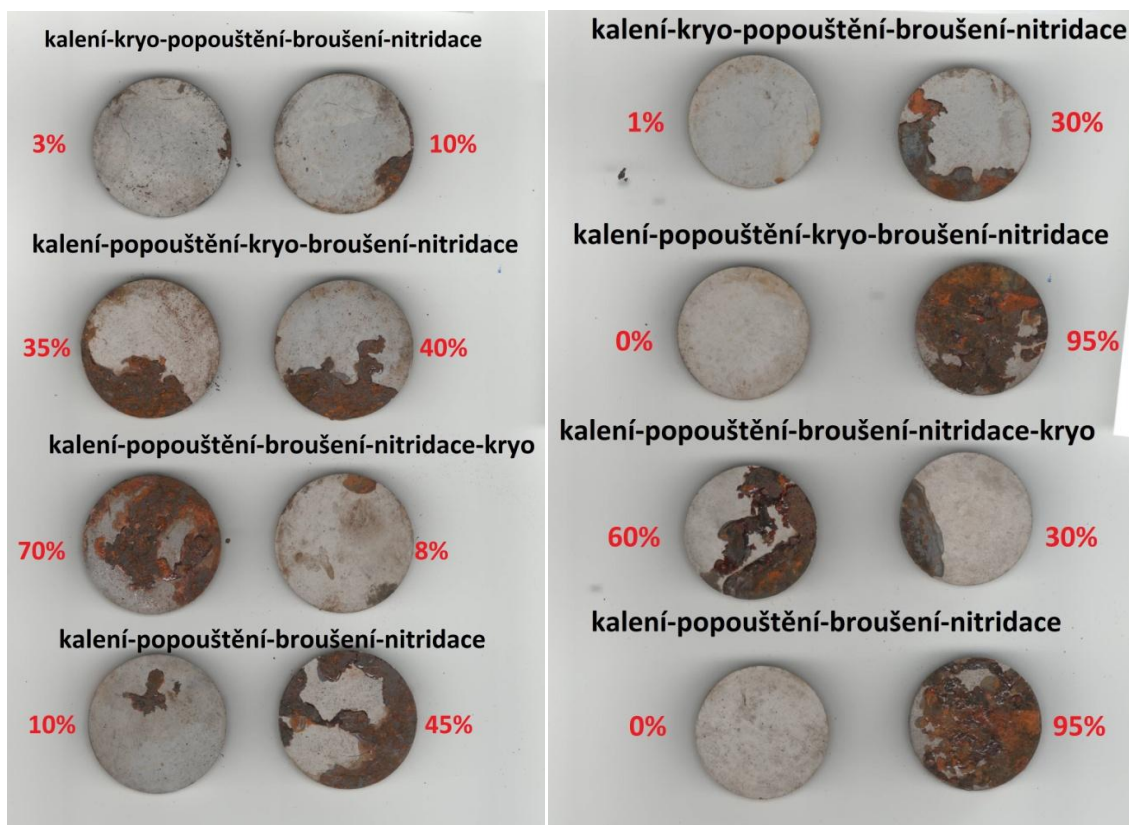
Celková doba korozního testu byla 504 hodin, což představuje 21 dní. Po vyjmutí vzorků z komory bylo provedeno vizuální hodnocení koroze napadeného povrchu. Jednotlivé vzorky byly porovnávány navzájem mezi sebou. V případě, že byla koroze napadená celá čelní strana zkušební vzorku, jednalo se o korozi 100%. Hodnocena byla pouze jedna plocha zkušebních vzorků. Vyhodnocení napadeného povrchu muselo být provedeno bez přestávek pozorovatele, neboť toto by mohlo vést k ovlivnění subjektivního vnímání a výsledky by vycházely rozdílně.



Obr. 18: Umístění vzorků v korozní komoře

Stav vzorků po korozním testu a procentuelní napadení povrchu jsou zobrazené na obr. 19. Lze říci, že nejlepších výsledků bylo dosaženo u materiálu 31CrMoV9 při volbě tepelného zpracování v tomto sledu: kalení-kryogenní zpracování-popouštění-broušení-nitridace, kdy napadení koroze bylo téměř nulové. V případě téhož materiálu a volbě tepelného zpracování: kalení-popouštění-kryo-broušení nitridace dosahovala úroveň korozního napadení přibližně stejných hodnot pro oba dva vzorky – tzn. 35-40%. V ostatních případech se hodnoty korozního napadení v rámci stejného tepelného postupu lišily dokonce o 95%.

Rozdíly v korozní odolnosti mohou být způsobeny rozdílnými vlastnostmi bílé vrstvy. Vyšší ochranu proti korozi poskytuje vrstva, která je bez známek porušení, jednotvárná, kompaktní a dosahuje stejné tloušťky po celém povrchu vzorku.



Obr. 19: 31CrMoV9 (vlevo), 34CrAlNi7-10 (vpravo) – korozní test



### 13. Tribologické zkoušky – PIN on DISC

Odolnost vůči opotřebení a koeficient tření nitridační vrstvy byly zjišťovány pomocí tribologických zkoušek prováděných za pokojových teplot.

Měření bylo prováděno metodou PIN on DISC. Jedná se o nejrozšířenější metodu měření tribologických vlastností. Princip je velmi jednoduchý. Vzorek je připevněn na unášecí desku, která se otáčí předem definovanými otáčkami. Do povrchu zkušebního vzorku je současně vtlačována kulička. Kulička je uchycena ve speciálním přípravku, neotáčí se a je zatěžována předem určenou silou, kterou vyvodíme pomocí závaží, které se ukládá na elastické rameno. Přípravek s kuličkou je uchycen k elastickému rameni. Před měřením je důležitá kontrola kolmosti ramene k povrchu vzorku, aby bylo dosaženo rovnoměrného zatížení.

Zařízení pro měření metodou PIN on DISC je znázorněn na obr.20. Nejdůležitější části přístroje jsou: 1 – závaží, 2- elastické rameno, 3- přípravek s kuličkou, 4- vzorek, který je upnut na otočné desce.



Obr. 20 Zařízení pro měření metodou PIN on DISC

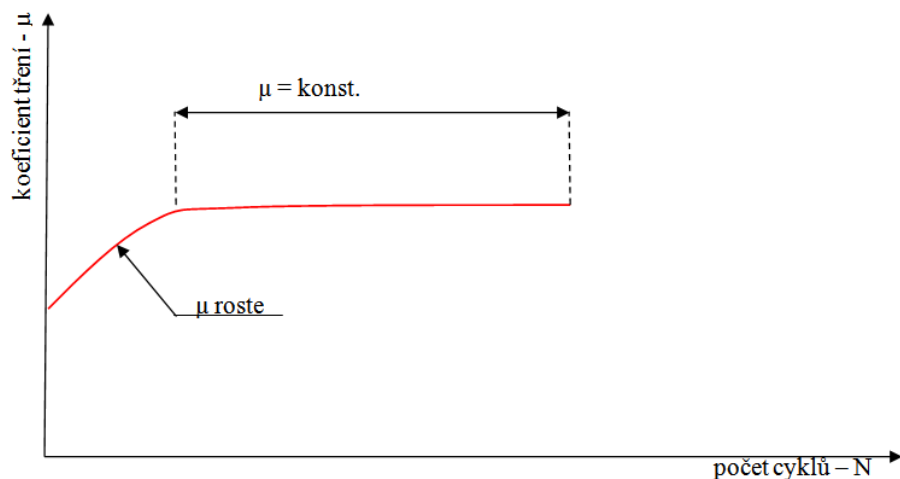
Parametry pro tribologické zkoušky jsou uvedeny v tab. 8. Zvolené hodnoty byly vybrány na základě zkušeností získaných při testech s podobnými povrchy. Zkoušky se liší velikostí zatížení, rychlostí otáček a materiálem tělíska, který byl vtlačován do materiálu. Při určení koeficientu tření se jednalo o materiál používaný pro kuličky do ložisek – 100Cr6, v případě zjištění opotřebení byla použita korundová kulička.

parametry zkoušek	koeficient tření – $\mu$ [-]	opotřebení – $W$ [ $\text{mm}^3/\text{N.m}$ ]
<b>zatížení</b>	5 [N]	10 [N]
<b>rychlost otáček</b>	2,5 [cm/s]	154 [ot/min]
<b>počet cyklů</b>	500	10 000
<b>materiál protikusů</b>	100Cr6	$\text{Al}_2\text{O}_3$
<b>poloměr tělíska</b>	3 [mm]	3 [mm]
<b>poloměr stopy</b>	8 [mm]	1 [mm]

. Tab. 8: Parametry tribologických zkoušek

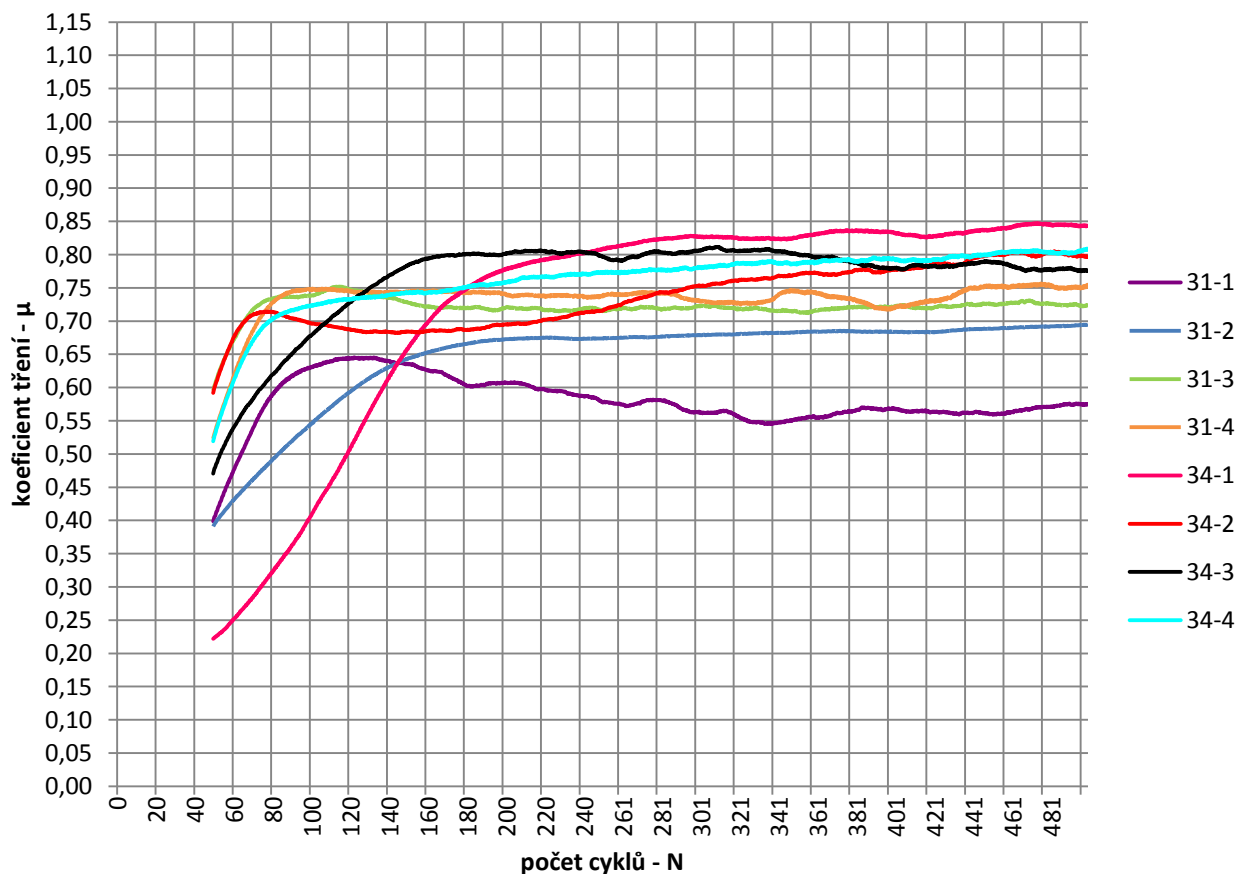
### 13.1. Určení koeficientu tření

V počátečním stádiu testu dochází ke zvyšování koeficientu tření -  $\mu$ . Tento jev je způsoben odíráním bílé vrstvy. Jakmile je bílá vrstva odstraněna, koeficient tření se ustálí a dosahuje konstantní hodnoty. Při  $\mu = \text{konst.}$  dochází k úběru v oblasti difúzní oblasti nitridační vrstvy (viz graf 14).



Graf 14: Otěr nitrídační vrstvy

Výstupem ze zkoušky jsou průběhy koeficientu tření v závislosti na počtu cyklů pro daný postup tepelného zpracování (viz graf 15).



**Legenda:**

- 31-1,34-1 - kalení-kryo-popouštění-broušení-nitridace
- 31-2,34-2 - kalení-popouštění-kryo-broušení-nitridace
- 31-3,34-3- kalení-popouštění-broušení-nitridace-kryo
- 31-4,34-4- kalení-popouštění-broušení-nitridace

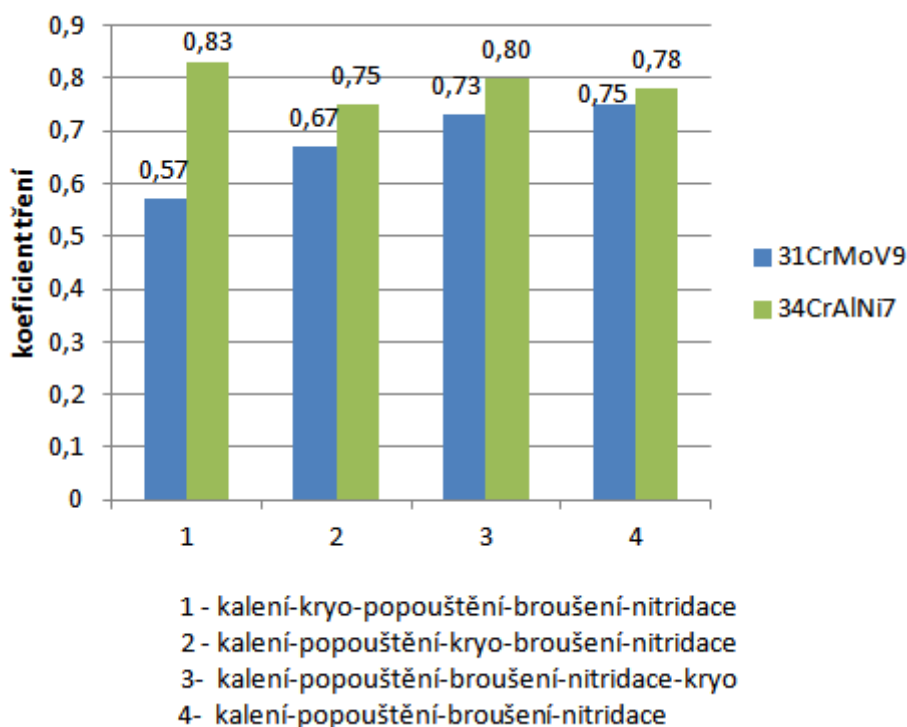
Graf 15: Průběh koeficientu tření pro dané postupy tepelného zpracování

Hodnoty koeficientu tření byly porovnány mezi jednotlivými materiály, byla hodnocena konstantní část každé z křivek průběhu koeficientu tření. Nejlepších výsledků dosahoval materiál, který měl nejnižší koeficient tření – v tomto případě se jedná o 31-1 (viz graf 15).

Je zřejmé, že se jednotlivé materiály liší především počátečními náběhy. Nejvyšší pokles během náběhu byl zaznamenán u materiálu 34CrAlNi7 zpracovaného postupem: kalení-kryogenní zpracování-popouštění-broušení-nitridace (křivka 34-1). Při porovnání konstantní větve křivky 34-1 jsou hodnoty tření nejvyšší ze všech experimentu podrobených materiálů. Toto chování je dáno hlinitanými ve struktuře, které jsou charakteristické vysokou tvrdostí, a z tohoto důvodu dochází i k velkému tření na povrchu. Je zřejmé, že u materiálu 34CrAlNi7 docházelo ve většině případů k vyššímu tření ve srovnání s 31CrMoV9.

Pro přehlednost jsou výsledné hodnoty koeficientu tření vyneseny do grafu 16, z něhož plyne, že u postupu 1 bylo dosaženo diametrálně odlišných hodnot. Pro materiál 31CrMoV9 je koeficient tření roven hodnotě 0,57, zatímco pro 34CrAlNi7 je koeficient tření 0,83. Tyto hodnoty jsou zároveň maximem a minimem celého měření.

Z hlediska výběru technologie tepelného zpracování se jeví nejlepší možností postup 2, kdy je nižší hodnota koeficientu tření dána jemnými nitridy ve struktuře.

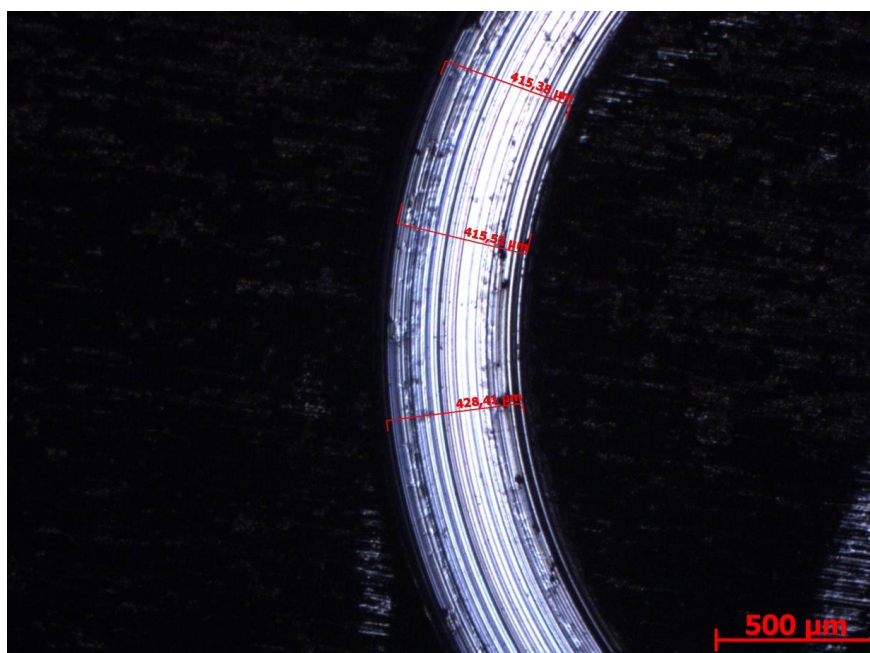


Graf 16: Hodnoty koeficientu tření 31CrMoV9, 34CrAlNi7 pro jednotlivé technologie TZ

### 13.2. Hodnocení velikosti opotřebení

Povrch vzorků byl před měřeními vyčištěn pomocí ultrazvuku a odmaštěn lihem. Aceton s materiálem reagoval agresivně, způsobil naleptání vrstvy a měření byla zkeslena (výsledná stopa měla větší tloušťku a vyšší velikost úběru), tento způsob se neosvědčil a proto byl k očištění povrchu zvolen denaturovaný líh. Poté byl spuštěn test a na povrchu každého vzorku byly vytvořeny kuličkou z  $Al_2O_3$  dvě tribologické stopy. Po ukončení testu byla měřena

šířka stop pomocí světelné mikroskopie. Tribologická stopa byla měřena na čtyřech místech, kdy byla stopa rozdělena po 90° a v každém oblasti byla provedena tři měření (viz obr. 21).



Obr. 21: Měření stopy na 3 místech pro určení hodnoty opotřebení

**Velikost opotřebení** je možné určit 3 základními metodami:

1) *měřením drsnosti povrchu*: Stopu je možné změřit profilometrem, kdy je zjištěn úběr stopy pomocí hloubkového profilu, který je následně zintegrován a vyhodnocen. Tímto zařízením katedra nedisponuje, proto musela být zvolena jiná metoda vyhodnocení.

2) *určením rozdílů hmotností*: Velikost opotřebení je zjištěna jako rozdíl změny hmotnosti vzorku před a po měření. Z důvodu vysoké hmotnosti vzorků a malého měřicího rozsahu váhy nebylo možné aplikovat tuto metodu.

3) *dle normy*: (V rámci práce byla pro měření použita tato metoda.)

Opotřebení je možné určit na základě pokynů normy ASTM G99. Je měřena šířka stop a na základě nich je určena velikost úběru, následně je dle velikosti zatížení a známé dráhy určeno opotřebení. Při měření je zohledňována úroveň opotřebení testovacího tělíska. V případě velkého opotřebení testovacího tělíska tato norma ztrácí platnost a ze vzorců pro výpočet nelze vycházet. Při měření bylo opotřebení tělísek zanedbatelné a v celém rozsahu mohly být aplikovány vzorce z normy.

Šířky stop z každého vzorku byly zprůměrovány a dosazeny do vztahu pro výpočet úběru materiálu:

$$V = \frac{\pi * \text{poloměr kružnice [mm]} * \text{šířka stopy [mm]}^3}{6 * \text{poloměr testovacího tělíska [mm]}} \text{ [mm}^3\text{]}. \quad [24]$$

Hodnota úběru byla dosazena do vztahu pro určení koeficientu opotřebení:

$$W = \frac{V}{F * \text{celková dráha}} \left[ \frac{\text{mm}^3}{\text{N} * \text{m}} \right], \quad [24]$$

kde:

$W$  = koeficient opotřebení [ $\text{mm}^3/\text{N.m}$ ]

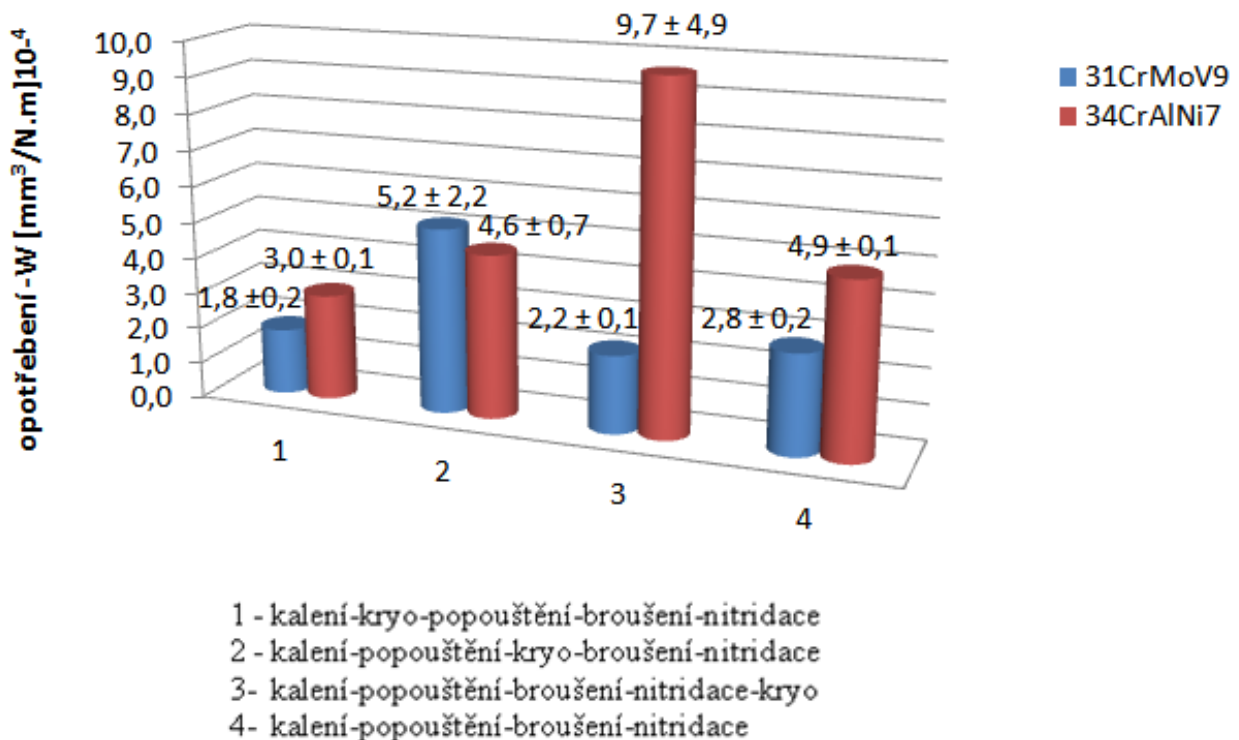
$V$  = úběr [ $\text{mm}^3$ ]

$F$  = zatížení [N]

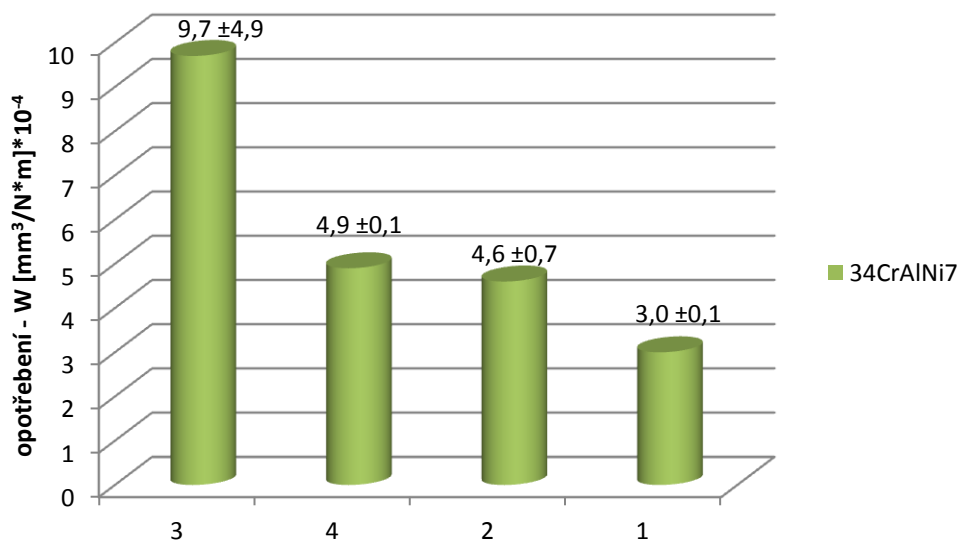
Výsledné hodnoty koeficientu opotřebení ( $W$ ) byly sledovány pomocí statistického ukazatele - směrodatné odchylky. Bylo zjištěno, že hodnoty vyhovují, jelikož v žádném z případů nepřekročila hodnota odchylky 30%. Z tohoto důvodu byly veškeré získané výsledky zpracovány dále.

Získané hodnoty velikosti opotřebení byly porovnávány vzájemně mezi sebou, nejdříve v závislosti na technologii tepelného zpracování, v rámci každého materiálu zvlášť a nakonec komplexně seřazeny od nejvyšších hodnot po nejnižší nezávisle na materiálu či technologii tepelného zpracování. Materiál s nejnižší hodnotou opotřebení byl v testu hodnocen jako nejlepší.

V porovnání jednotlivých technologií bylo nejnižších hodnot opotřebení dosaženo při zařazení kryogenního zpracování ihned po kalení, kdy je opotřebení rovno hodnotě 1,8 [ $\text{mm}^3/\text{N.m}$ ]. Pokud se zaměříme na odolnost vůči opotřebení z hlediska materiálu, vhodnější je volba oceli 31CrMoV9, která ve všech případech tepelného zpracování, až na postup 2, dosahuje nižší hodnoty a tím je vůči opotřebení odolnější.

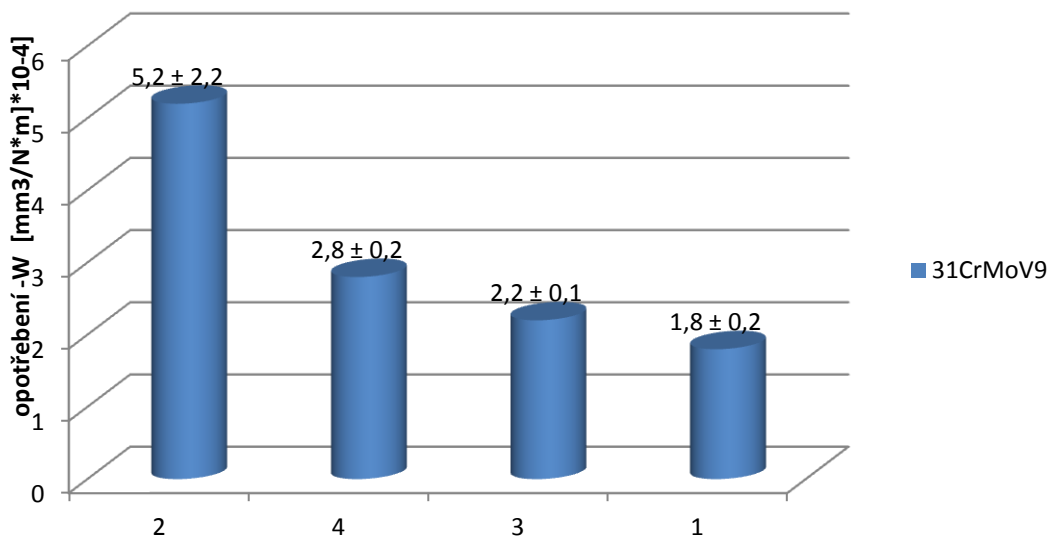


Graf 17: Hodnoty opotřebení pro dané technologie tepelného zpracování



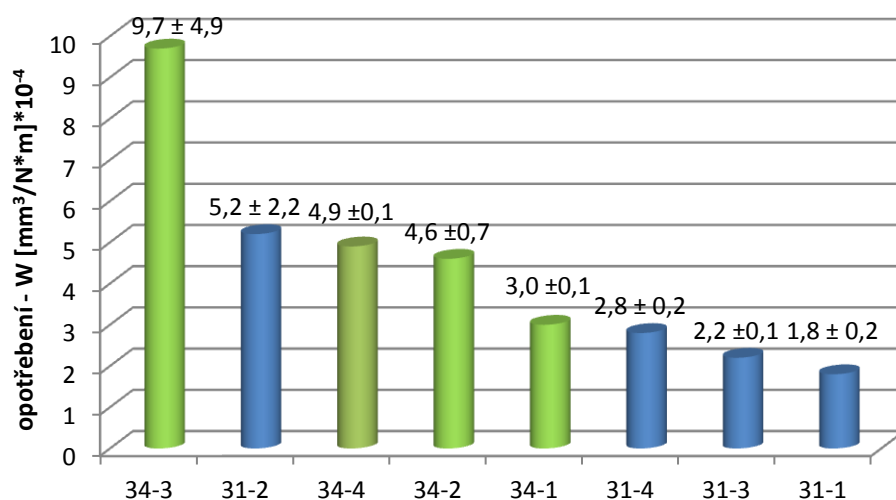
- 1 - kalení-kryo-popouštění-broušení-nitridace
- 2 - kalení-popouštění-kryo-broušení-nitridace
- 3- kalení-popouštění-broušení-nitridace-kryo
- 4- kalení-popouštění-broušení-nitridace

Graf 18: Velikost opotřebenění 34CrAlNi7



- 1 - kalení-kryo-popouštění-broušení-nitridace
- 2 - kalení-popouštění-kryo-broušení-nitridace
- 3- kalení-popouštění-broušení-nitridace-kryo
- 4- kalení-popouštění-broušení-nitridace

Graf 19: Hodnoty opotřebenění 31CrMoV9



31-1,34-1 - kalení-kryo-popouštění-broušení-nitridace  
31-2,34-2-kalení-popouštění-kryo-broušení-nitridace  
31-3,34-3 - kalení-popouštění-broušení-nitridace-kryo  
31-4,34-4 - kalení-popouštění-broušení-nitridace  
31-1÷4=31CrMoV9  
34-1÷4=34CrAlNi7

Graf 20: Shrnutí výsledků – určení koeficientu opotřebení

## 14. Zhodnocení z hlediska struktury

### 14.1. Makroskopický pohled

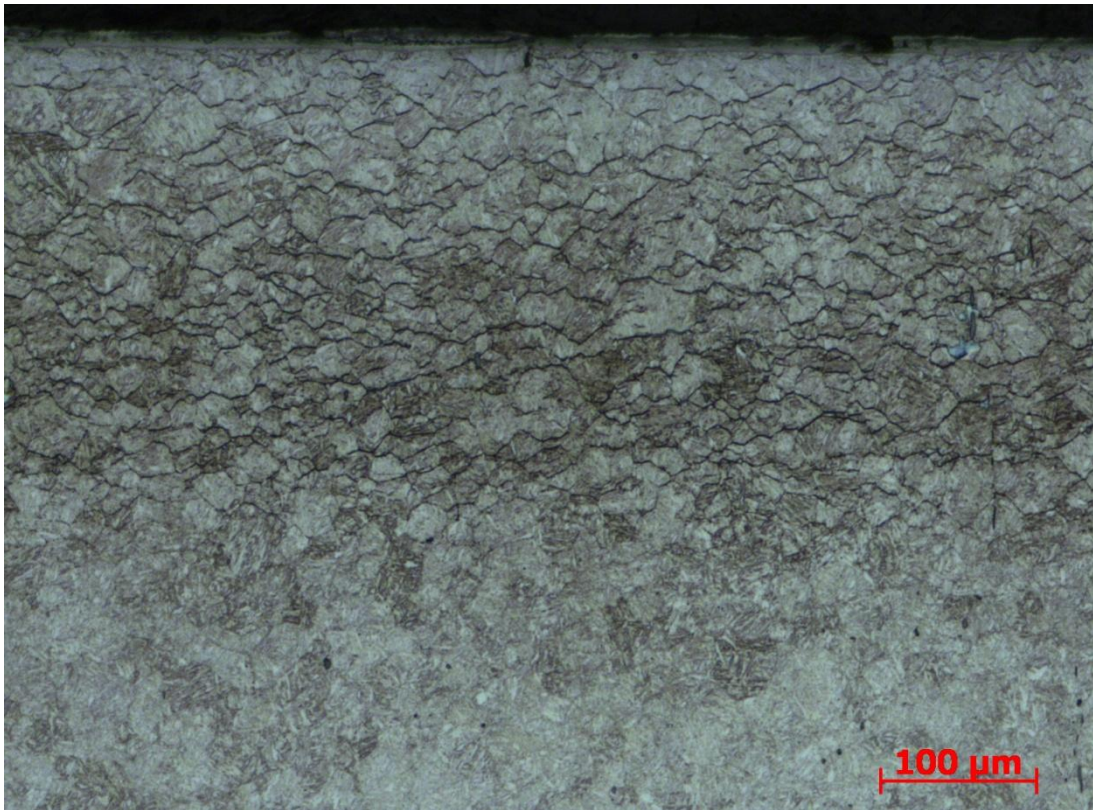
Při prvním pohledu na vzhled vzorků je patrná jejich šedá barva bez přítomnosti odlišných barevných skvrn. Toto svědčí o rovnoměrném a nízkém parciálním tlaku kyslíku po celou dobu nitridace. Pokud se objevují na povrchu barevné odstíny, jedná se o vniknutí kyslíku do pecního prostoru a na výrobcích se pak mohou objevit popouštěcí barvy. Toto v našem případě nenastalo a vzhled je velmi dobrý.

### 14.2. Světelná mikroskopie

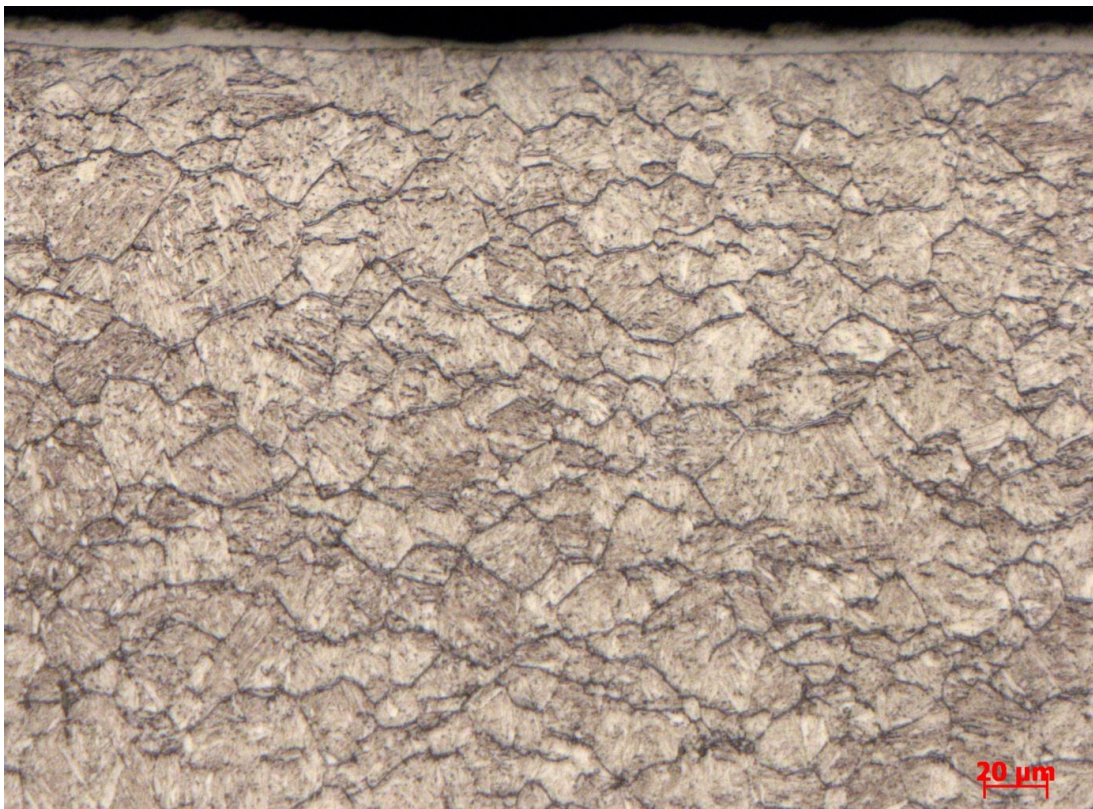
#### 14.2.1. Struktura povrchové vrstvy

Při pohledu na snímky ze světelného mikroskopu je patrná tzv. sloučeninová vrstva. Její tloušťka v žádném z měřených vzorků nepřesahuje 10  $\mu\text{m}$ . Toto je obvyklý požadavek v případě komerční nitridace. Na povrchu je velmi tenká vrstva epsilon fáze s hexagonální těsně uspořádanou mřížkou. V této vrstvě bohaté na dusík jsou v tuhém roztoku pravděpodobně přítomny i hexagonální nitridy chromu eventuelně hliníku v případě oceli 34CrAlNi7-10. Právě z důvodu přítomnosti těchto prvků je obtížné tuto vrstvu chemicky naleptat. Kromě dusíku lze v této vrstvičce předpokládat výskyt uhlíku. Z povrchové vrstvy vybíhají dále směrem k jádru jehlicovité útvary fáze  $\gamma'$ . Dále se pod touto sloučeninovou vrstvou vyskytuje pouze fáze  $\alpha$  obohacená dusíkem bez jehlic fáze  $\gamma'$ . Jelikož se jedná o oceli chromové je pro tuto ocel typické zvýraznění původního zrna „tmavým ohraničením“. Jedná se o segregát, pravděpodobně nitrid chromu. Pro omezení tohoto jevu je vhodné snížit teplotu nitridace pod

500°C. Mnohem výraznější je výskyt tohoto segregátu v oceli 31CrMoV9. Důvodem je vyšší obsah chromu v oceli.



Obr.22: 31CrMoV9, kalení-popouštění-kryo-nitridace, nitridační vrstva, 10x zvětšeno

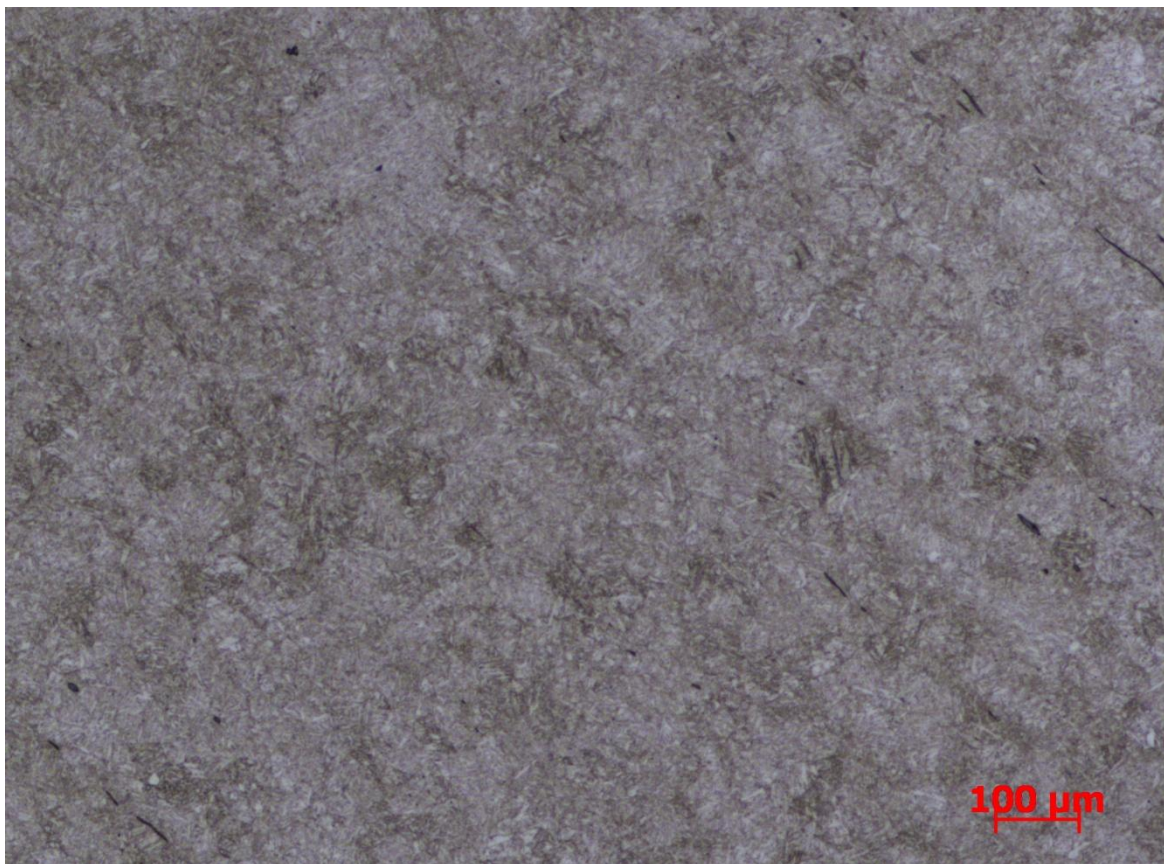


Obr. 23: 31CrMoV9 – kalení-popouštění-nitridace-kryogenní zpracování, povrch, 20x zvětšeno

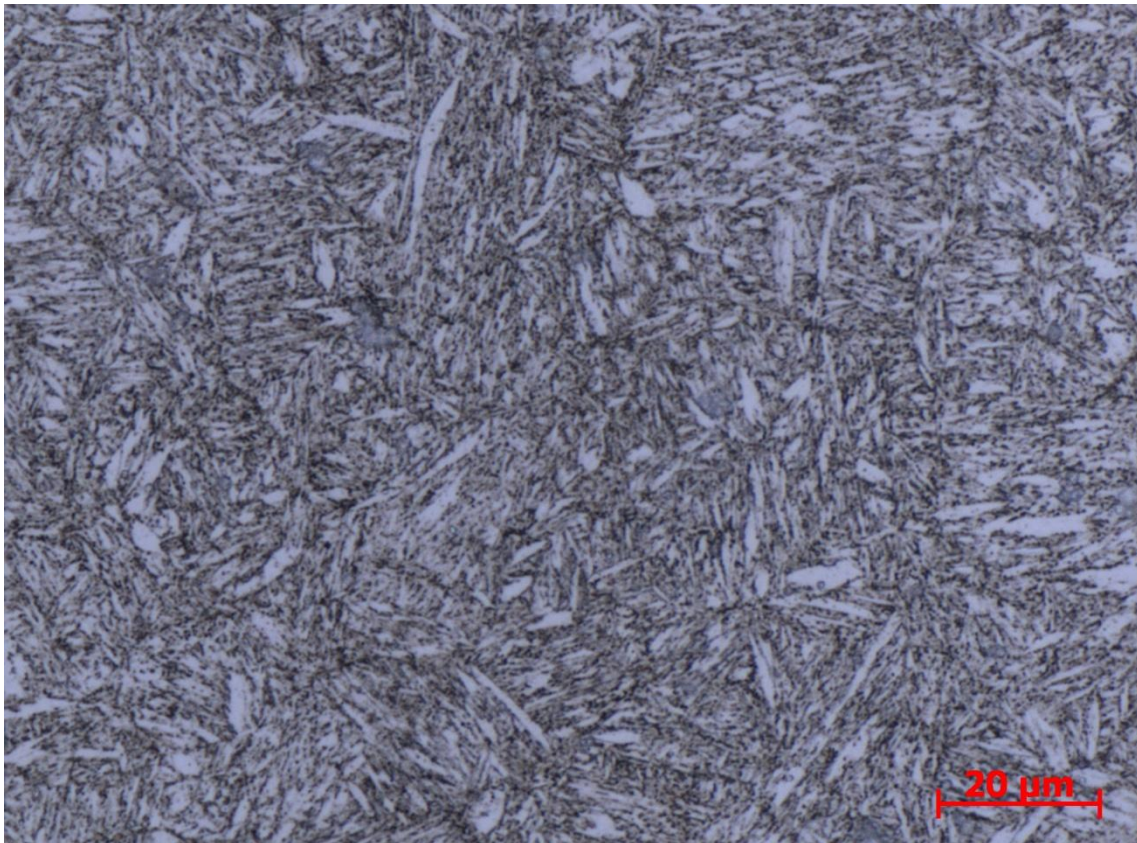


### 14.2.2. Struktura jádra

Na rozdíl od martenzitické struktury je zde patrná vyšší reaktivita vůči použitému činidlu. Toto je způsobeno postupnou precipitací karbidů. Již při pětisetnásobném zvětšení začínají být rozeznatelné fragmenty cementitu, které většinou sledují hranice feritických útvarů. Rovněž je ze snímků jádra patrné, že dosud nedošlo k plné sferoidizaci a hrubnutí částic cementitu. Na obr. 24 je patrná mírná segregace legujících prvků a tím i odlišné naleptání jednotlivých oblastí. Feritické útvary sledují původní martenzitické desky. Je zřejmé, že při popouštění došlo k zotavování. Ovšem ze snímků je patrné, že nedošlo k rekrystalizaci zrn feritu (feritická zrna nemají polyedrický charakter) – viz obr.25. Mezi ocelmi nejsou výraznější rozdíly mezi velikostí jak feritických, tak i cementitických strukturních součástí. V oceli 34 CrAl-Ni7 se v jádře vyskytují nitridy hliníku.



Obr. 24: Mikrostruktura zušlechtěného jádra, 31CrMoV9



Obr.25 Mikrostruktura zušlechtěného jádra, 34CrAlNi7

### 14.3. SEM analýza

Pro hlubší porozumění podstaty vazby kryogenního zpracování na strukturu materiálu byly jednotlivé vzorky pozorovány pomocí metody řádkovací elektronové mikroskopie. Struktura byla u všech vzorků tvořena nitridy vyloučenými po hranicích zrn a feritickými jehlicemi. Jednotlivé útvary se v průřezu jednotlivých postupů tepelného zpracování odlišují morfologií, svou velikostí a rozmístěním ve struktuře.

Pozorování probíhalo při následujících podmínkách:

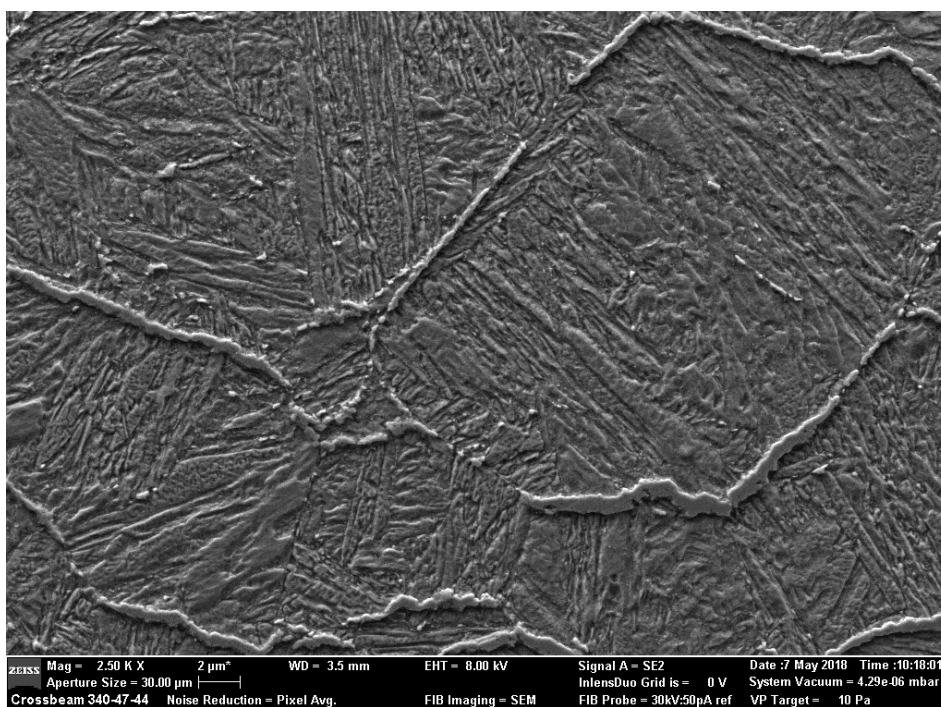
- napětí 8 kV
- proud 252 pA
- vzdálenost elektrodového děla k povrchu vzorku 3,6 – 3,8 mm
- zvětšení 2500x, 10 000x
- snímky z povrchu (difúzní vrstva), přechod mezi difúzní vrstvou a jádrem, snímky z jádra

**Ukázka struktury pořízené metodou sekundárně odražených elektronů:**

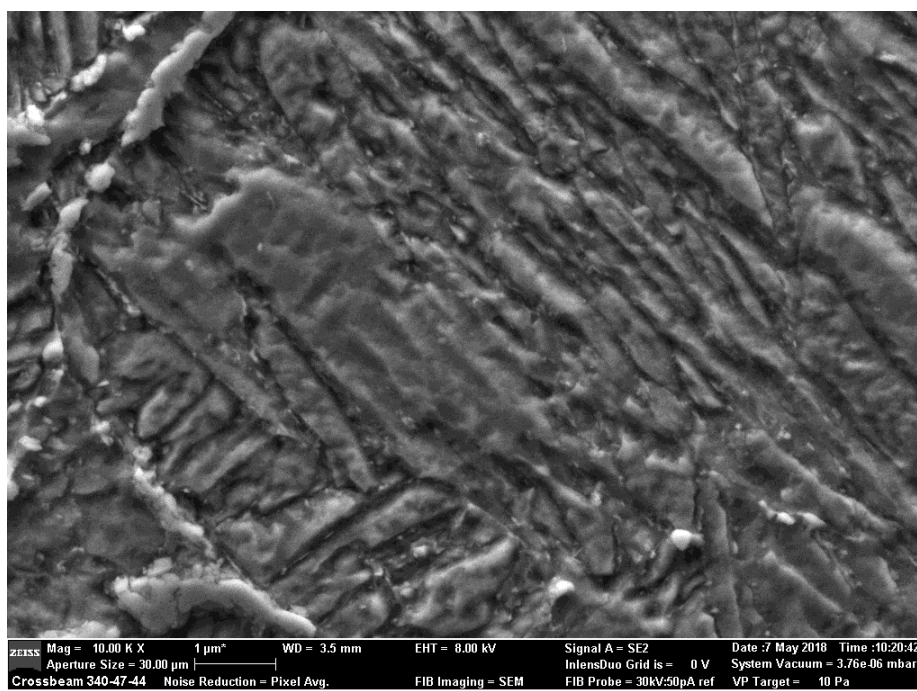
#### 31CrMoV9 – kalení-kryogenní zpracování-popouštění-nitridace

Na obr. 26 jsou patrné feritické jehlice, podél kterých jsou uloženy velmi jemné karbidické částice. Původní austenitické zrn ohraničuje segregát nitridu chromu - tloušťka takto uloženého nitridu je přibližně 5μm. Při pozorování struktur směrem do jádra (obr.27) je patrné po-

stupné „roztrhávání“ souvislých nitridů chromu. Toto je možné přisoudit postupnému snižujícímu se obsahu dusíku.



Obr. 26: 31CrMoV9 – kalení-kryo-popouštění-nitridace, difúzní vrstva, 2500x zvětšeno

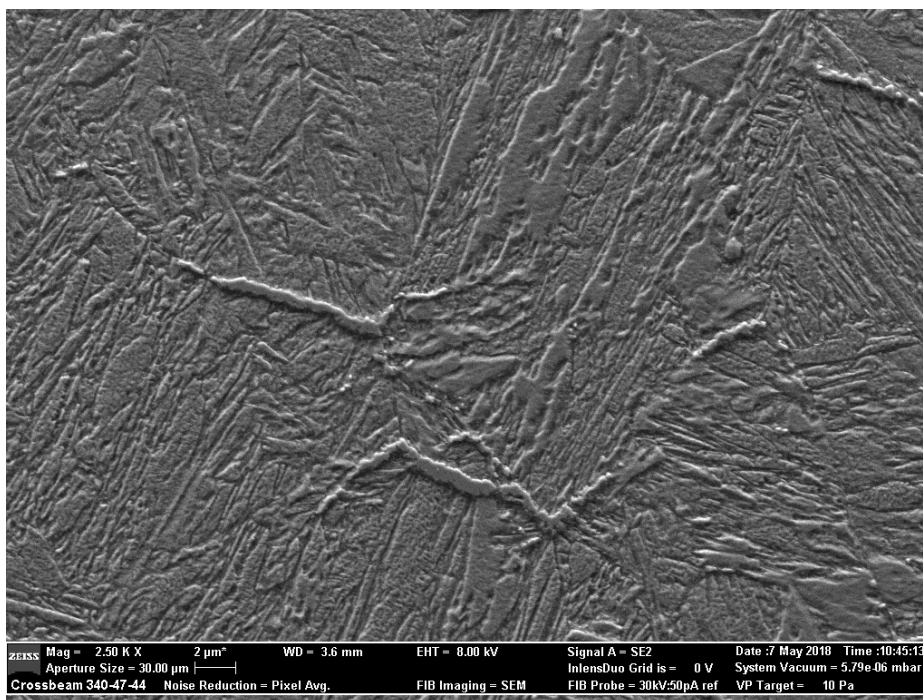


Obr. 27: Obr. 26: 31CrMoV9 – kalení-kryo-popouštění-nitridace, přechod k jádru, 10 000x zvětšeno

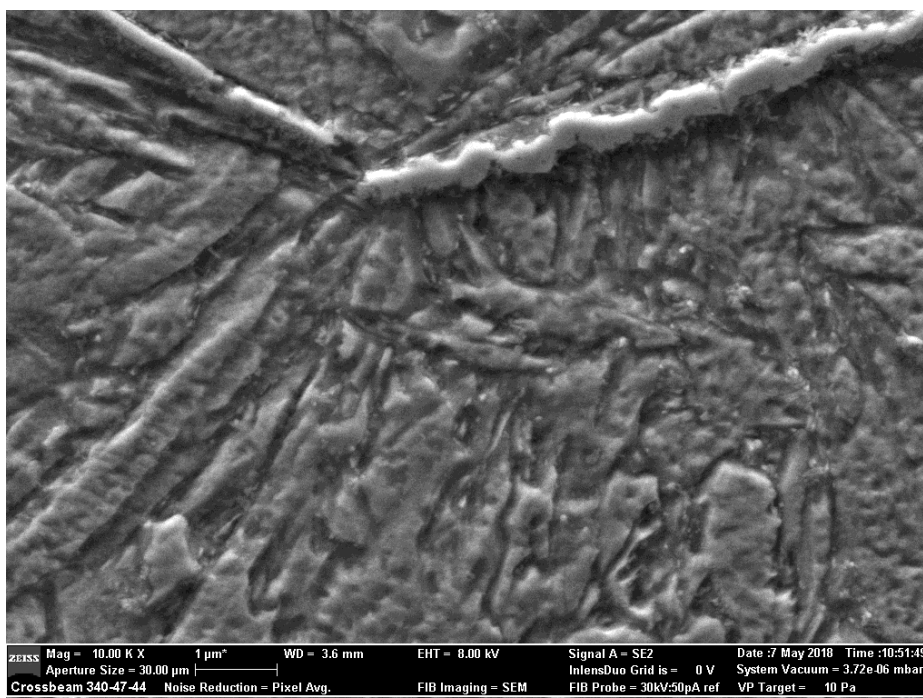
### 31CrMoV9 – kalení-popouštění-kryogenní zpracování-nitridace

V difúzní vrstvě se nacházejí útvary nitridů chromu, které zde v tomto případě ovšem netvoří souvislé síťové podél původních austenitických zrn (viz obr. 28). Jejich tloušťka je opět cca 5μm. Z obr. 29 jsou markantní feritické jehlice, v některých případech je možné pozorovat jejich substrukturu. Na základě pozorování tvaru a velikosti feritických jehlic, je možné říci,

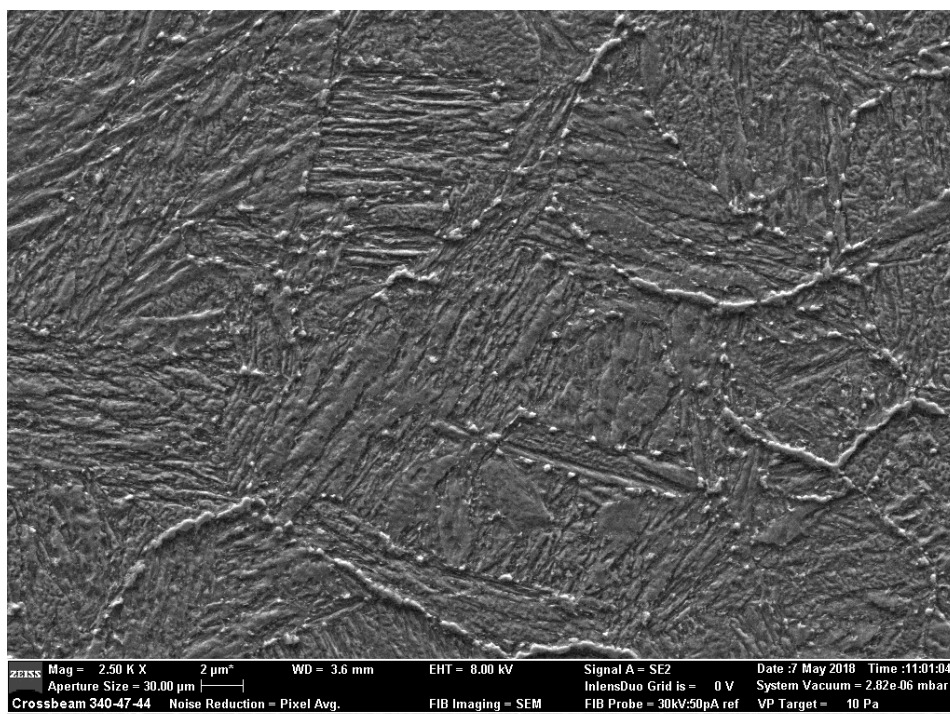
že ne vždy došlo k zotavení. Karbidické částice jsou velmi jemné a rozložené vždy podél feritické jehlice. Směrem k jádru jsou nitridy resp. karbonitridy stále jemnější. Začínají se rovněž vyskytovat uvnitř původních austenitických zrn (viz obr.30).



Obr. 28: 31CrMoV9 – kalení-popouštění-kryo-nitridace, difúzní vrstva, 2500x zvětšeno



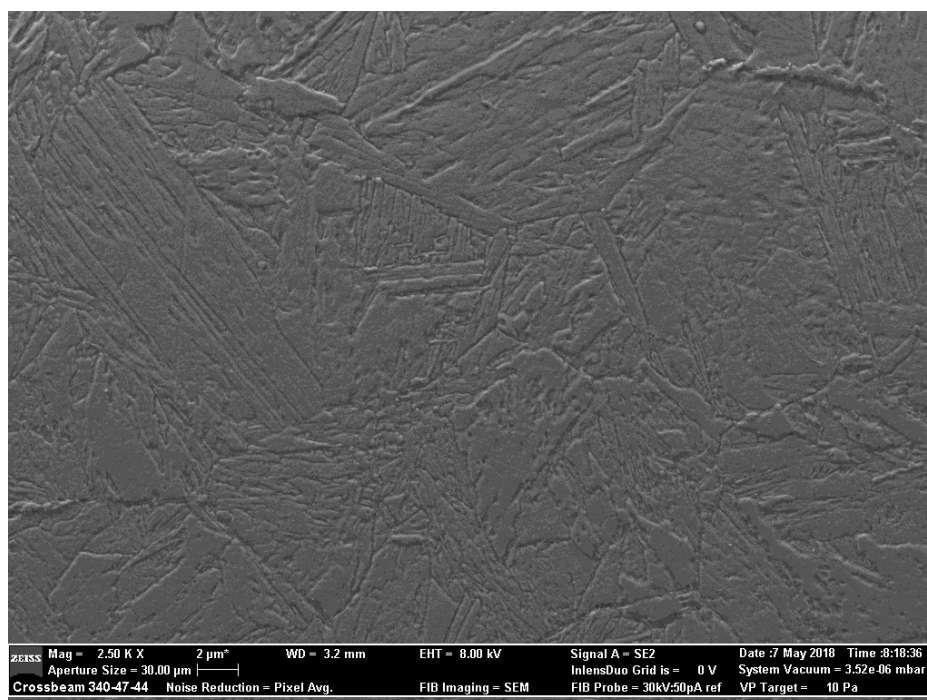
Obr. 29: 31CrMoV9 – kalení-popouštění-kryo-nitridace, difúzní vrstva, 10 000x zvětšeno



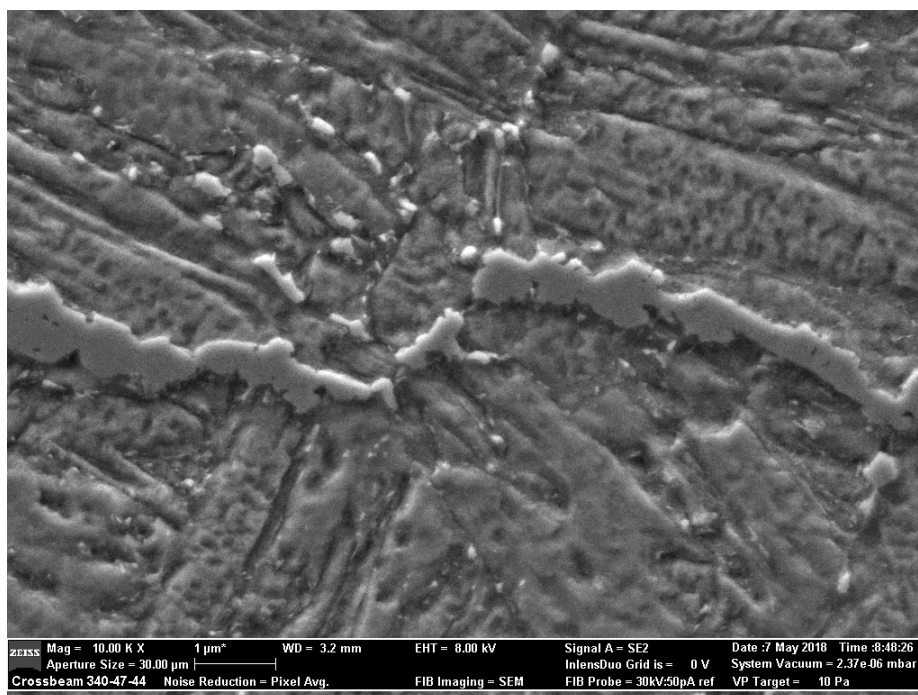
Obr. 30: 31CrMoV9 – kalení-popouštění-nitridace, přechod k jádru, 2500x zvětšeno

### 31CrMoV9 – kalení-popouštění-nitridace-kryogenní zpracování

V tomto případě je délka segregovaných nitridů kratší, odhadem o cca 20%. Nitridy jsou vyloučeny v oblasti hranice původního austenitického zrna (viz obr. 31). Karbidy resp. karbonitridy jsou uloženy mezi feritickými jehlicemi. Opět i zde je možné říci, že jsou o něco jemnější než v předchozích případech.



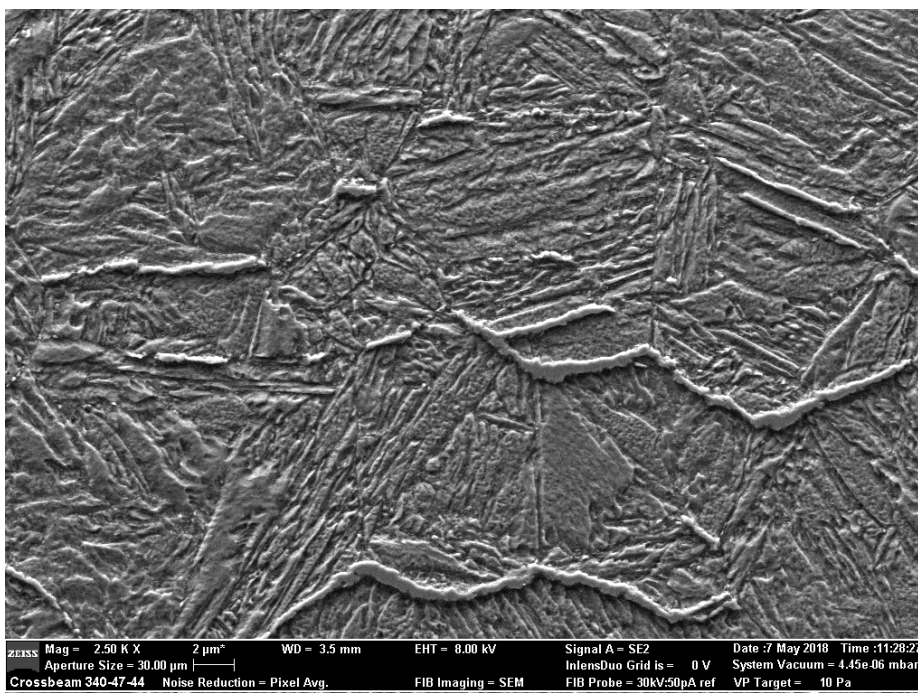
Obr. 31: 31CrMoV9 – kalení-popouštění-nitridace-kryo, difúzní vrstva, 2500x zvětšeno



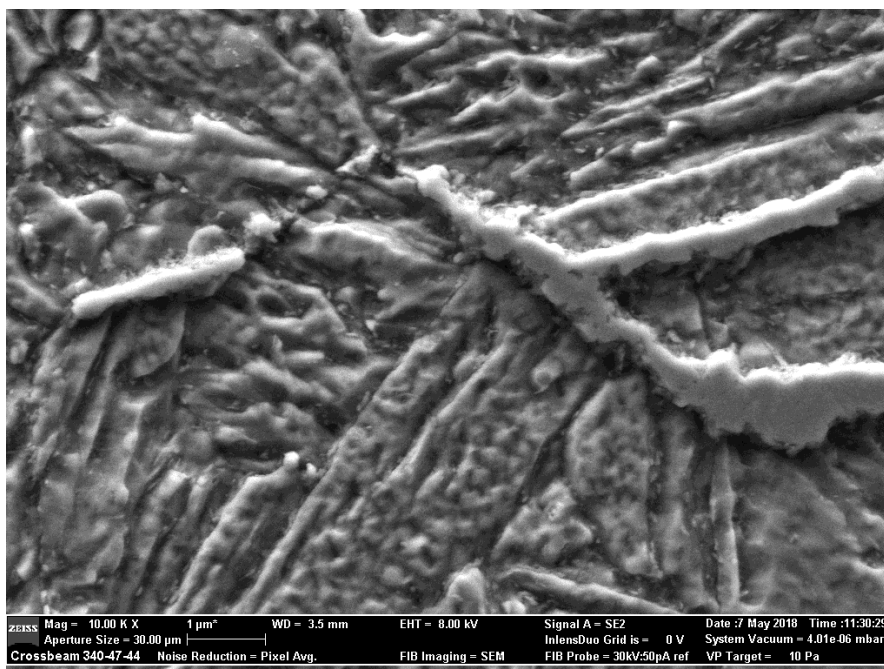
Obr. 32: 31CrMoV9 – kalení-popouštění-nitridace-kryo, přechod k jádru, 10 000x zvětšeno

### 31CrMoV9 - kalení-popouštění-nitridace

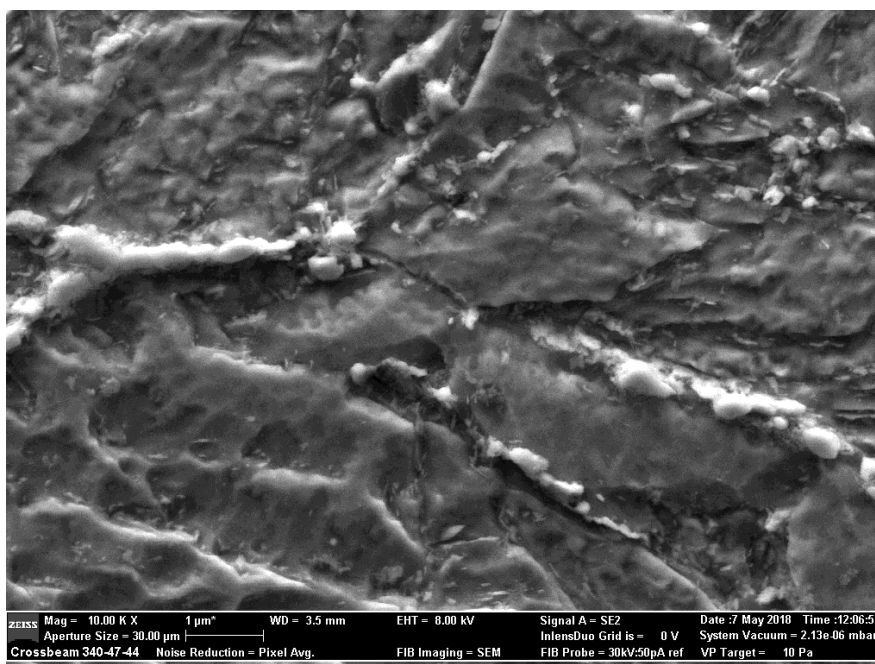
Podlouhlé nitridy jsou umístěny tak, že kopírují část hranice původních austenitických zrn. Původní austenitické zrno ohraničuje segregát nitridu chromu (viz obr. 33). Tloušťka takto uloženého nitridu je cca 5μm. Na snímcích jsou patrné feritické jehlice, podél kterých jsou uloženy velmi jemné karbidické částice (viz obr. 34). Směrem do jádra se vyskytuje velké množství karbidů mnohem zřetelněji pozorovatelných na rozdíl od předchozích případů. Tyto karbidy resp. karbonitridy jsou vyloučeny zcela zřetelně podél hranic feritických útvarů (viz obr. 35).



Obr. 33: 31CrMoV9 - kalení-popouštění-nitridace, difúzní vrstva, 2500x zvětšeno



Obr. 34: 31CrMoV9 - kalení-popouštění-nitridace, difúzní vrstva, 10 000x zvětšeno

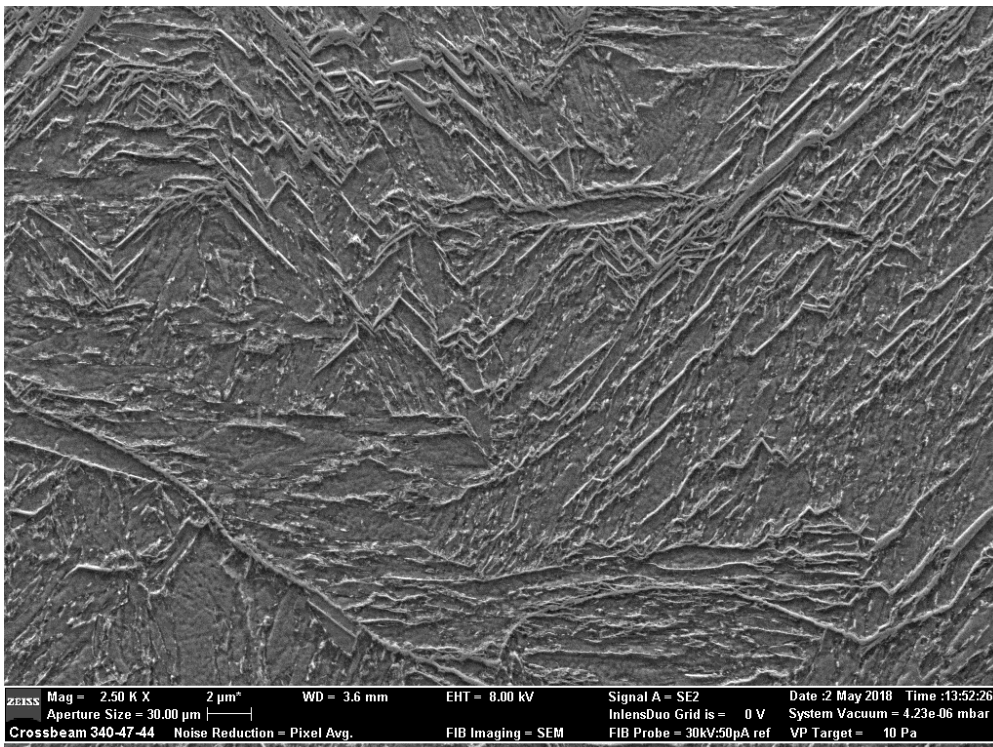


Obr. 35: 31CrMoV9 - kalení-popouštění-nitridace, přechod k jádru, 10 000x zvětšeno

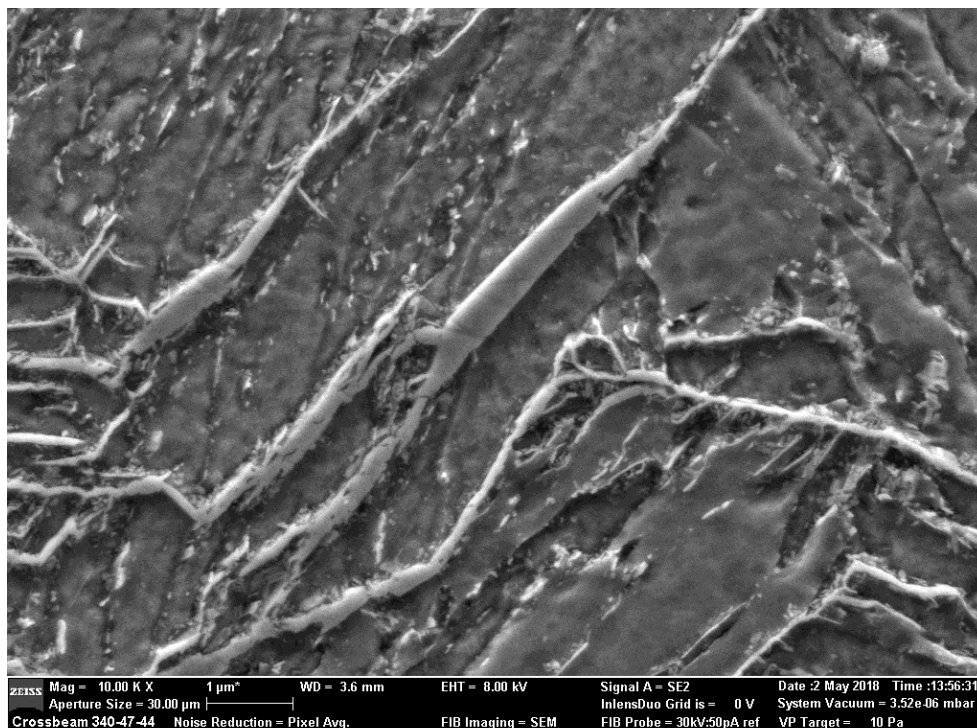
### 34CrAlNi7 - kalení-kryogenní zpracování-popouštění-nitridace

Na obrázku jsou patrné feritické jehlice, podél kterých jsou uloženy nitridy legujících prvků (hliník, chrom). Na rozdíl od oceli 31CrMoV9 se nevytváří výrazný segregát lemující původní austenitické zrna. Karbidy resp. některé z velmi jemných nitridů (nejsvětlejší částice na snímku) jsou uloženy rovněž uvnitř feritické jehlice. Tyto částice jsou submikroskopické. Veškeré takto vyloučené částice výrazně přispívají k vysoké tvrdosti povrchu nitridované oceli.

Ploušťka uloženého „masivního“ nitridu je méně než  $0,5\mu\text{m}$ . Při pozorování struktur směrem do jádra se zvyšuje množství a velikost částic cementitu.

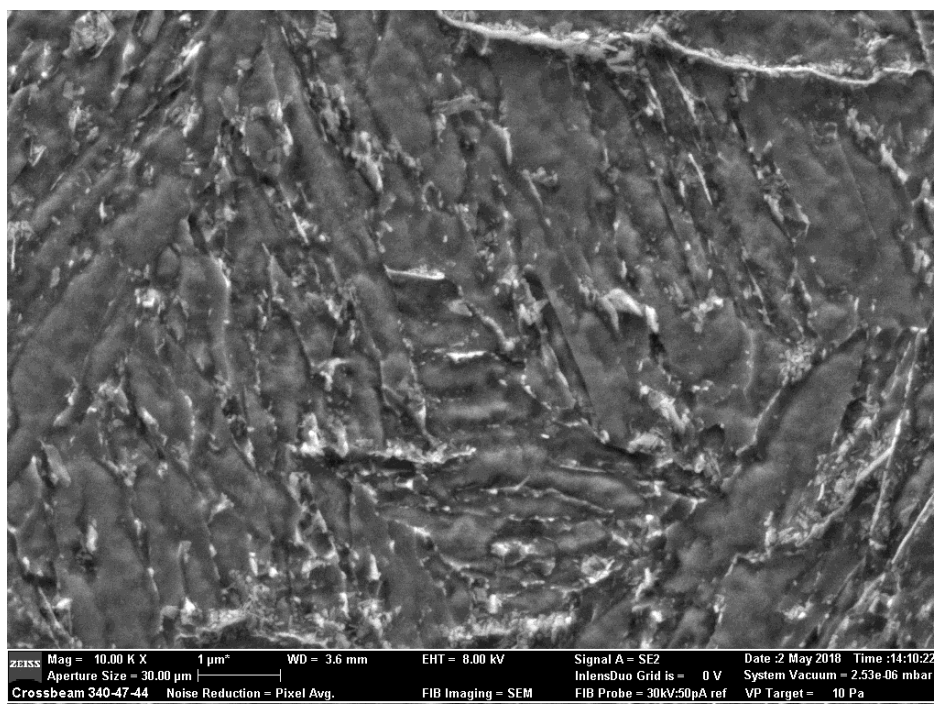


Obr. 36: 34CrAlNi7 - kalení-kryo-popouštění-nitridace, difúzní vrstva, 2500x zvětšeno



Obr. 37: 34CrAlNi7 - kalení-kryo-popouštění-nitridace, difúzní vrstva, 10 000x zvětšeno

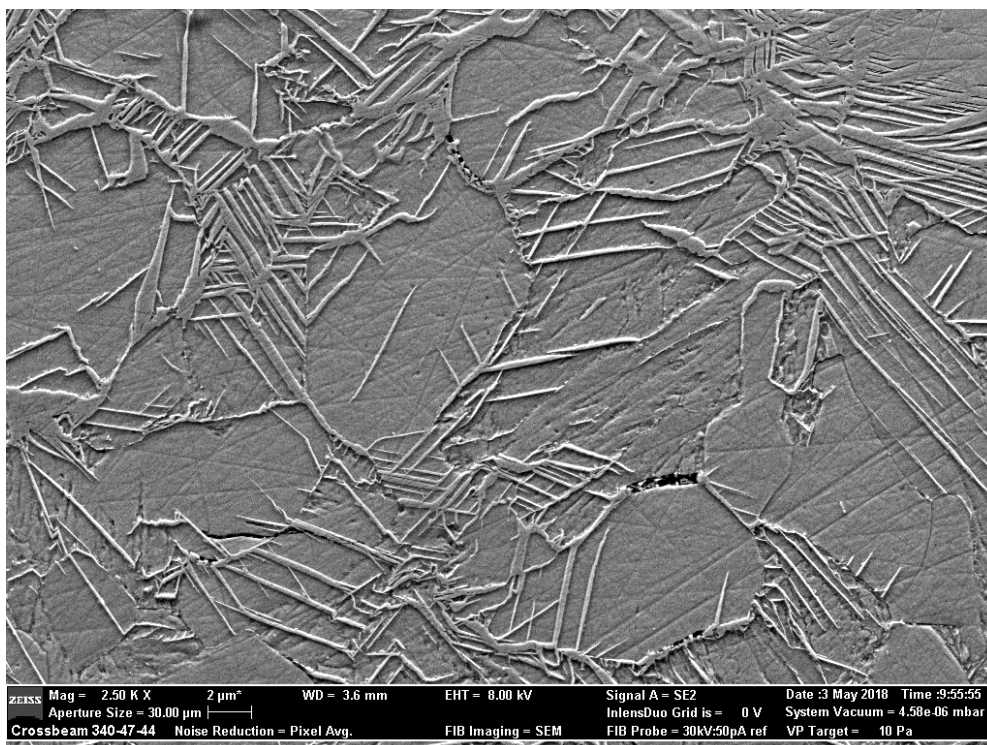




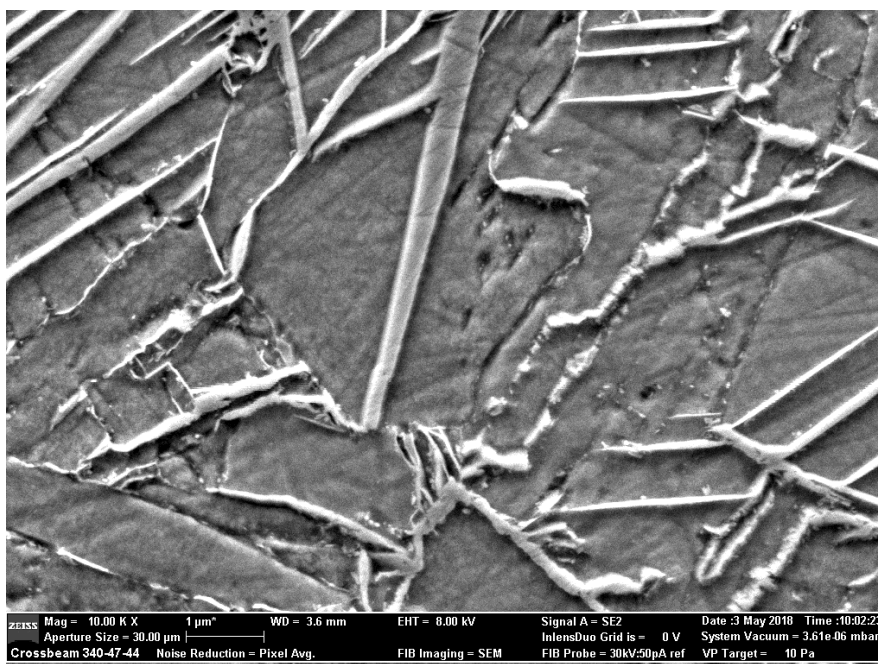
Obr. 38: 34CrAlNi7 - kalení-kryo-popouštění-nitridace, přechod k jádru, 10 000x zvětšeno

### 34CrAlNi7 – kalení-popouštění-kryogenní zpracování-nitridace

Tento vzorek se od ostatních odlišuje především tvarem feritických útvarů. V některých oblastech již došlo k rekrystalizaci. Ferit tedy místy tvoří zřetelná polyedrická zrna (viz obr. 39). Toto má vliv rovněž na oblast výskytu a velikosti nitridů. Nitridy jsou v tomto případě hrubší v porovnání se vzorkem 34CrAlNi7 zpracovaného kalením s následným „kryem“. V mikrostruktuře se prakticky nevyskytuje výraznější množství cementitu (viz obr. 40).



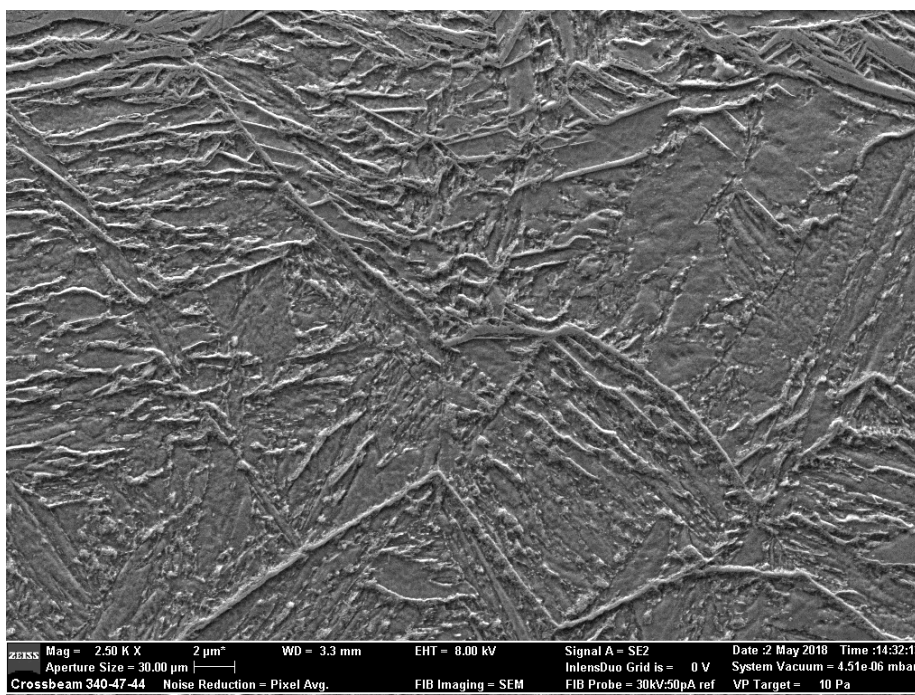
Obr. 39: 34CrAlNi7 – kalení-popouštění-kryo-nitridace, difúzní vrstva, 2500x zvětšeno



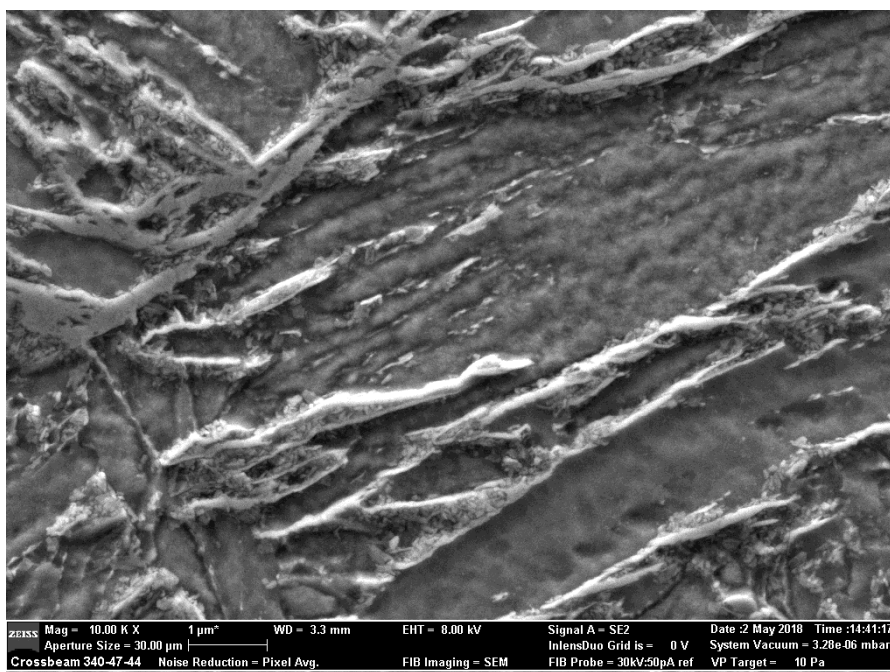
Obr. 40: 34CrAlNi7 – kalení-popouštění-kryo-nitridace, difúzní vrstva, 10 000x zvětšeno

### 34CrAlNi7 – kalení-popouštění-nitridace-kryogenní zpracování

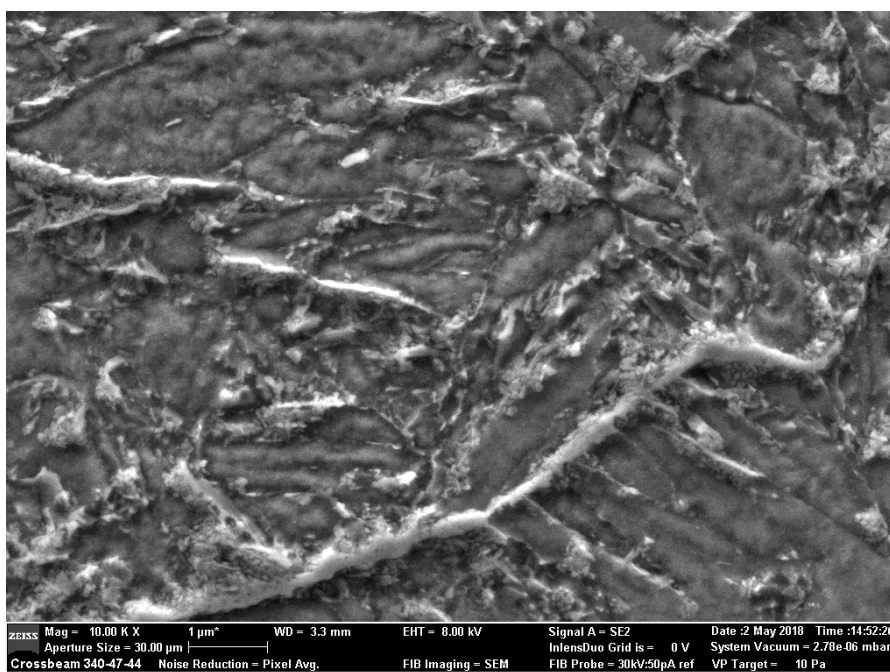
Na obrázku jsou opět patrné feritické jehlice, podél kterých jsou uloženy nitridy legujících prvků. Rovněž v tomto případě se nevytváří hrubý segregát lemující původní austenitické zrna (viz obr. 41). Karbidy resp. některé z velmi jemných nitridů jsou uloženy uvnitř feritické jehlice. Tyto částice jsou submikroskopické. Všechny takto vyloučené částice výrazně přispívají k vysoké tvrdosti povrchu nitridované oceli. Struktura je velmi obdobná v porovnání se vzorkem 34CrAlNi7 zpracovaného postupem: kalení-kryo-popouštění-nitridace, ovšem částice jsou hrubší. Při pozorování struktur směrem do jádra se zvyšuje množství a velikost částic cementit viz obr.43)



Obr. 41: 34CrAlNi7 – kalení-popouštění-nitridace-kryo, difúzní vrstva, 2500x zvětšeno



Obr. 42: 34CrAlNi7 – kalení-popouštění-nitridace-kryo, difúzní vrstva, 10 000x zvětšeno

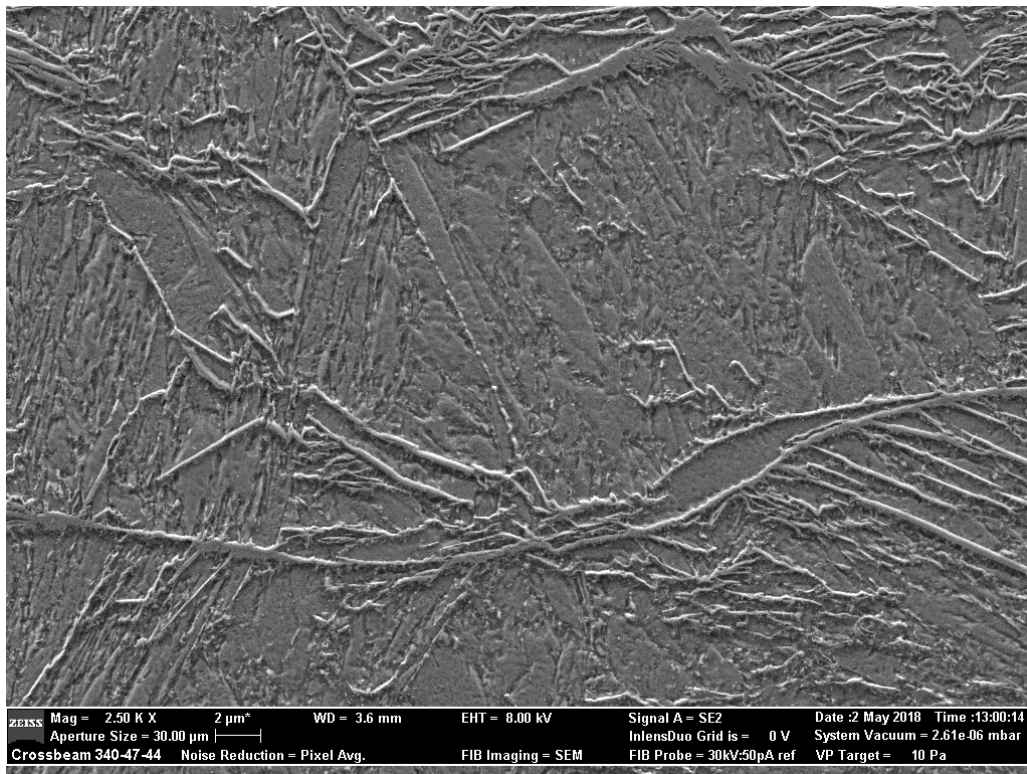


Obr. 43: 34CrAlNi7 – kalení-popouštění-nitridace-kryo, přechod k jádru, 10 000x zvětšeno

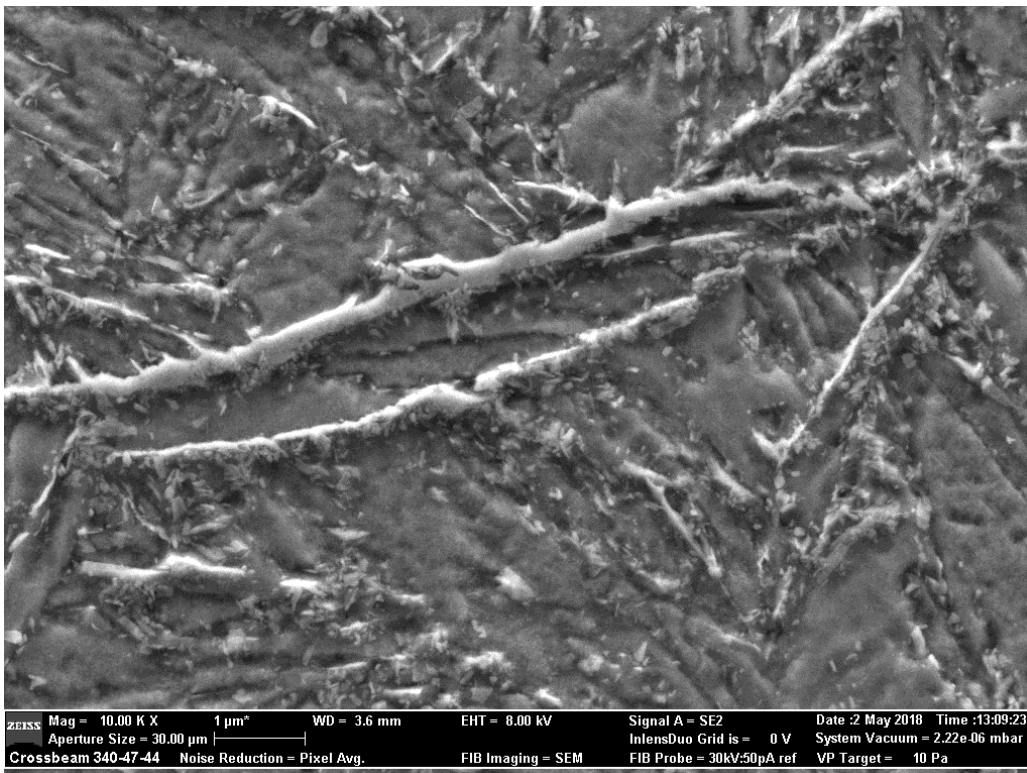
### 34CrAlNi7 – kalení-popouštění-nitridace

I v tomto případě je struktura tvořena výraznými feritickými jehlicemi. Podél některých jehlic jsou uloženy nitridy legujících prvků. Malé množství útvarů feritu je již částečně zrekrystalizované (viz obr.44). Karbidy resp. některé z velmi jemných nitridů jsou uloženy po hranicích i uvnitř feritické jehlice (obr.45). Tyto částice jsou submikroskopické.

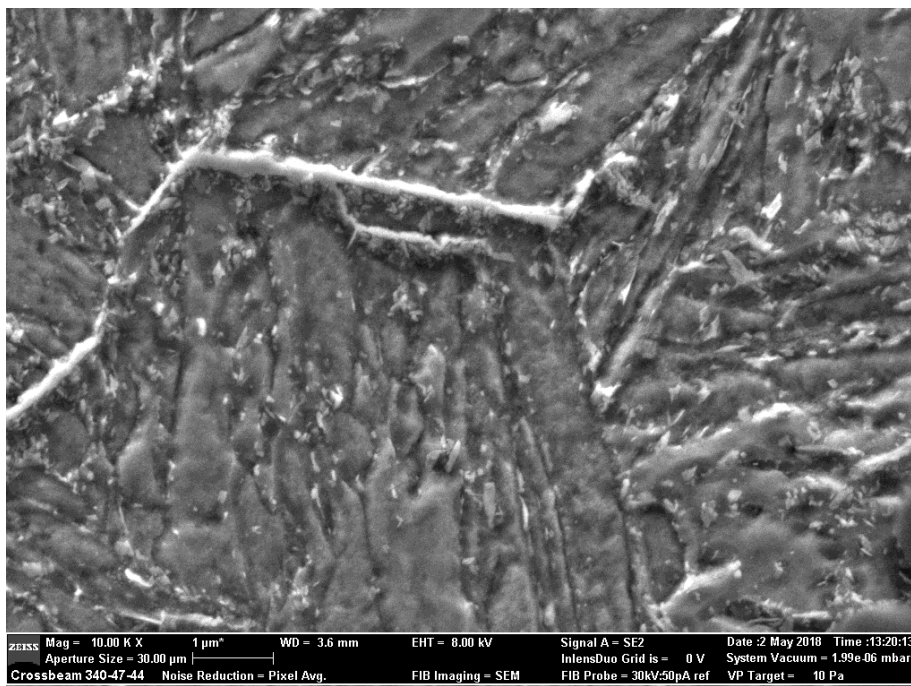
Při pozorování struktur směrem do jádra se zvyšuje množství a velikost částic cementitu, méně výrazně než u vzorku 34CrAlNi7, který byl zpracován postupem: kalení-popouštění-nitridace-kryogenní zpracování (obr. 46).



Obr. 44: 34CrAlNi7 – kalení-popouštění-nitridace, difúzní vrstva, 2500x zvětšeno



Obr. 45: 34CrAlNi7 – kalení-popouštění-nitridace, přechod k jádru, 10 000x zvětšeno



Obr. 46: 34CrAlNi7 – kalení-popouštění-nitridace, přechod k jádru, 10 000x zvětšeno

## Diskuse výsledků

Cílem práce bylo doplnění stávajících poznatků, týkajících se kryogenního zpracování. V rámci experimentálního programu byla zařazením kryogenního zpracování do technologického postupu zvýšena disperzita nitridů, v některých případech zvýšena tvrdost povrchu a dosaženo nižší hodnoty koeficientu tření a opotřebení.

Zařazením kryogenního zpracování do technologického postupu tepelného zpracování byla u materiálu 31CrMoV9 zjištěna vyšší tloušťka nitridační vrstvy, při srovnání se stejnými postupy provedenými u materiálu 34CrAlNi7. Kryogenní zpracování přispívá ke zvýšení nitridační vrstvy, především z důvodu snížení počtu bodových poruch. Tloušťka nitridační vrstvy se pohybovala v rozmezí 0,3-0,4 mm. Rozhodujícími pro tloušťku nitridační vrstvy jsou ovšem zvolená nitridační teplota a čas nitridace. Tyto parametry mají vliv difúzní pochody, a tím i na tloušťku vrstvy.

**Měření bílé vrstvy:** Při hodnocení rovnoměrnosti tloušťky bílé vrstvy, její soudržnosti, kompaktnosti bylo lepších výsledků dosaženo u materiálu 31CrMoV9. Ve všech případech technologie tepelného zpracování materiálu 31CrMoV9, až na zpracování kalení-popouštění-kryo-nitridace dosahovala bílá vrstva při pozorování celého povrchu materiálu stejné tloušťky.

Materiál 34CrAlNi7 se vyznačoval bílou vrstvou, který byla popraskaná a nestejnorodá, z hlediska tloušťky. Kryogenní zpracování nemá stejně jako v předchozím případě vliv na tloušťku bílé vrstvy, záleží na postupu nitridačního procesu.

**Povrchová tvrdost:** Zařazením kryogenního zpracování do technologického postupu TZ došlo u materiálu 34CrAlNi7 ke zvýšení povrchové tvrdosti. Tento jev je dán rozložením nitridů v difúzní vrstvě, jejich morfologií, velikostí a rovněž vyskytujícími se hlinitany ve struktuře. 31CrMoV9 vykazoval opačné chování. Z pohledu tvrdosti byly zaznamenány nižší hodnoty při aplikaci kryogenního zpracování, naopak nárůst tvrdosti byl naměřen při zpracování bez

zařazení kryogenního zpracování do technologického procesu TZ. Výskyt segregátu nitridu chromu ve struktuře má nepříznivý vliv na hodnoty povrchové tvrdosti.

**Houževnatost nitridační vrstvy:** Byla měřena pouze orientačně – určením velikosti trhlin. Nejvyšší houževnatost, tzn. nejmenší délka trhlin, byla zjištěna u 34CrAlNi7 zpracovaného postupem: kalení-kryo-popouštění-nitridace. Značný vliv na hodnoty houževnatosti měla jakost povrchu.

Průběh a výsledky **korozních zkoušek** nejvíce ovlivnila nerovnoměrnost bílé vrstvy. Sebe-menším porušením a poškozením bílé vrstvy byl usnadněn průběh koroze. V tomto případě nelze určit jednoznačný závěr z měření, neboť korozní napadení v rámci jednoho materiálu při stejném TZ bylo značně odlišné.

Při měření **koeficientu tření** bylo hodnoceno chování materiálu po odebrání bílé vrstvy – tj. byla hodnocena konstantní průběh křivek. Nejnižší hodnota koeficientu tření byla zjištěna u materiálu 31CrMoV9 zpracovaného postupem: kalení-kryogenní zpracování-popouštění-nitridace, kdy koeficient tření dosáhl hodnoty 0,57. Nejvyšší tření bylo zaznamenáno u materiálu 34CrAlNi7. Toto chování je způsobené výskytem hlinitanů ve struktuře – jedná se o velmi tvrdé částice, které tření zvyšují. Z hlediska technologie tepelného zpracování se doporučuje volba v tomto pořadí: kalení-popouštění-kryo-nitridace, kdy je nízká hodnota koeficientu tření dána jemnými nitridy ve struktuře. Ustálení hodnoty tření je dáno tloušťkou a vlastnostmi bílé vrstvy.

**Úroveň opotřebení** byla hodnocena na základě normy ASTM G99. Bylo zjištěno, že materiál 31CrMoV9 odolával ve většině případů opotřebení nejvíce. Naopak 34CrAlNi7 při zařazení kryogenního zpracování na závěr procesu dosáhl nejvyššího opotřebení. Při pohledu technologie TZ bylo nejnižších hodnot opotřebení dosaženo postupem: kalení-kryo-popouštění-nitridace.

Při hodnocení mikrostruktury byla u jednotlivých vzorků hodnocena velikost a tvar částic, umístění nitridů ve struktuře a jejich morfologie. Obecně lze říci, že mikrostruktura 31CrMoV9 byla tvořena nitridy, uloženými po hranicích původních austenitických zrn. Karbidy se nacházely podél feritických jehlic. Při zařazení kryogenního zpracování na závěr procesu byla mikrostruktura charakterizována kratší délkou segregovaných nitridů. Materiál 34CrAlNi7 se odlišoval umístěním karbidů ve struktuře – tyto částice se vyskytovaly uvnitř feritických zrn. Tento jev způsobuje zvýšení povrchové tvrdosti. Dále se tento materiál odlišoval tvarem feritických útvarů, materiál byl tvořen polyedrickými zrny – toto bylo zaznamenáno při postupu: kalení-popouštění-kryo-nitridace. Další odlišností u tohoto materiálu je omezení tvorby segregátů uložených po hranicích původních austenitických zrn.

## Závěr

Měřeními bylo zjištěno, že CT zařazený v kterémkoli procesu tepelného zpracování má příznivý vliv na tvrdost materiálu. Tvrdost materiálu 34CrAlNi7 byla zvýšena vlivem hlubokého zmrazování o 40 HV. Zařazením kryogenního zpracování na konec procesu je docíleno snížení napětí v povrchové vrstvě, čímž je zajištěna vyšší houževnatosti nitridační vrstvy. CT má rovněž příznivý vliv na vlastnosti bílé vrstvy – zajišťuje kompaktnost a rovnoměrnost tloušťky vrstvy.

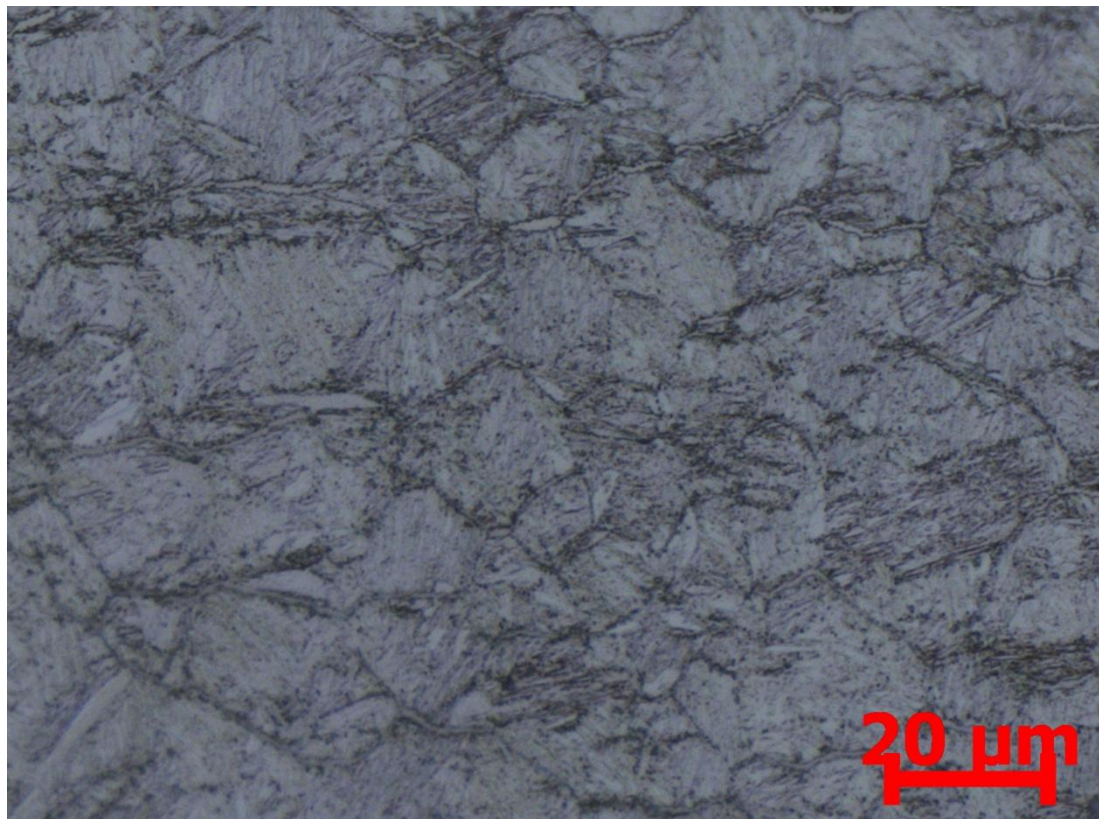
CT nemá vliv na difúzní procesy, vše je dáno výchozí strukturou před kryogenním zpracováním. Ve vazbě na nitridaci je příznivé, aby struktura obsahovala jemné precipitáty již před nitridací.

Na velikost koeficientu tření měla největší vliv struktura materiálu, povrchová tvrdost, tloušťka a vlastnosti bílé vrstvy, které vedly k ovlivnění průběhu počátečního náběhu. Nejvyšší odolnost vůči otěru měl materiál 31CrMoV9 zpracovaný v tomto sledu: kalení-kryogenní zpracování-popouštění-nitridace. Naopak nejhorších výsledků bylo zjištěno u materiálu 34CrAlNi7 zpracovaného kryogenním zpracováním následně po popouštění.

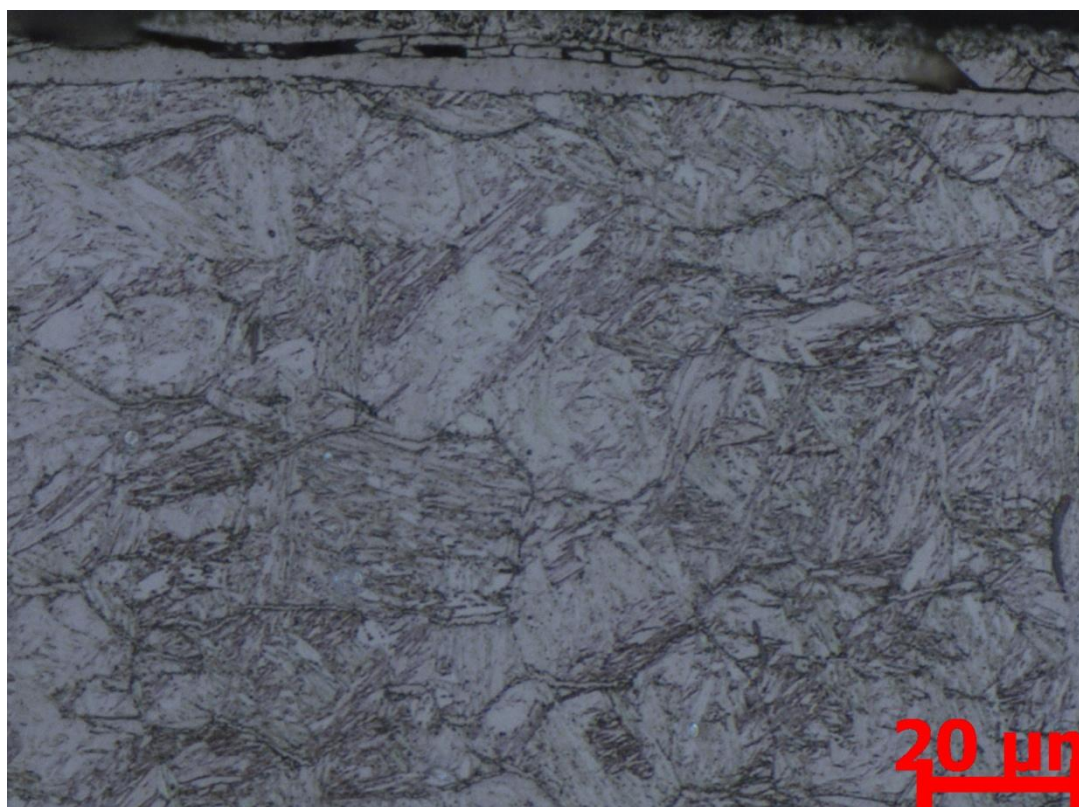
Nejvyšší odolnost vůči opotřebení vykazoval materiál zpracovaný kryogenním zpracováním hned po kalení.

Ze strukturního hlediska se materiály výrazně neodlišovaly. Ze snímků pořízené řádkovací elektronovou mikroskopií bylo zjištěno, že díky rozložení karbidů uvnitř feritických zrn je zvýšena povrchová tvrdost, což bylo potvrzeno měřením tvrdosti. V případě materiálu 34CrAlNi7 nebyly pozorovány segregáty nitridů chromu, které se vylučují podél hranic zrn a tím vedou opět ke snížení tvrdosti.

## OBRAZOVÁ ČÁST

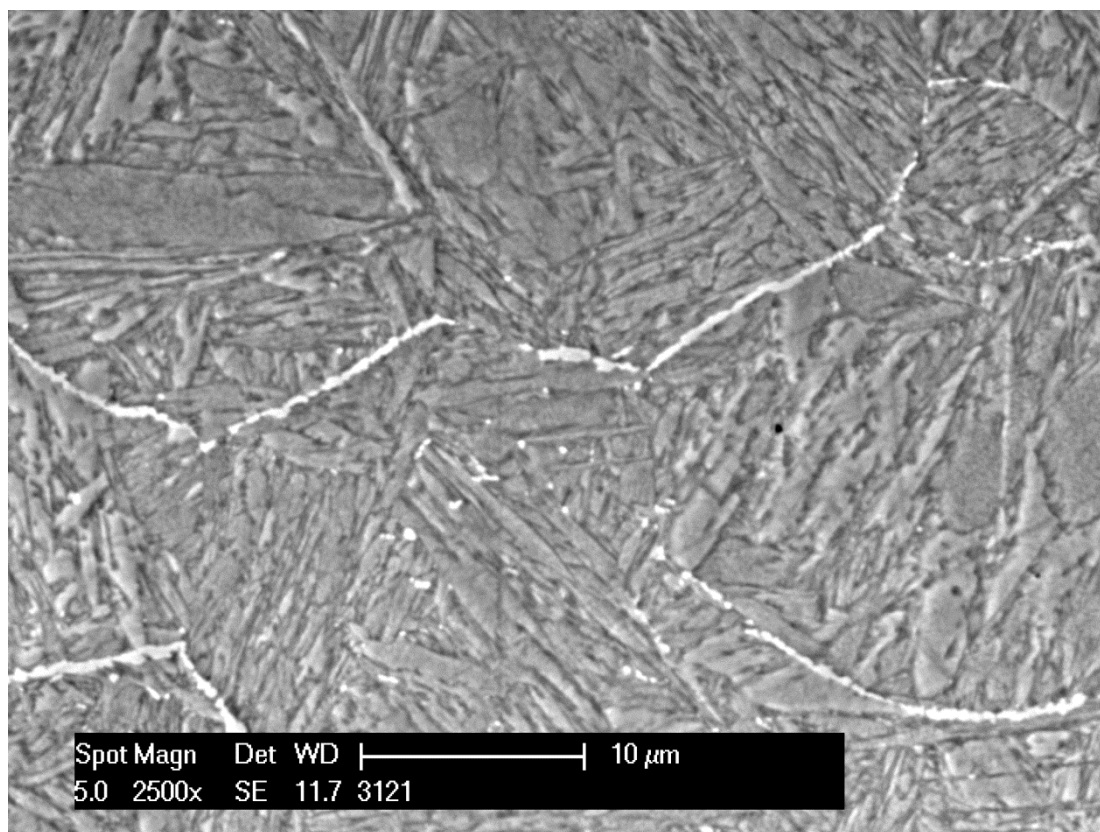


Obr.47: Mikrostruktura oceli 31CrMoV9, kalení-kryo-popouštění-nitridace, nitridační vrstva

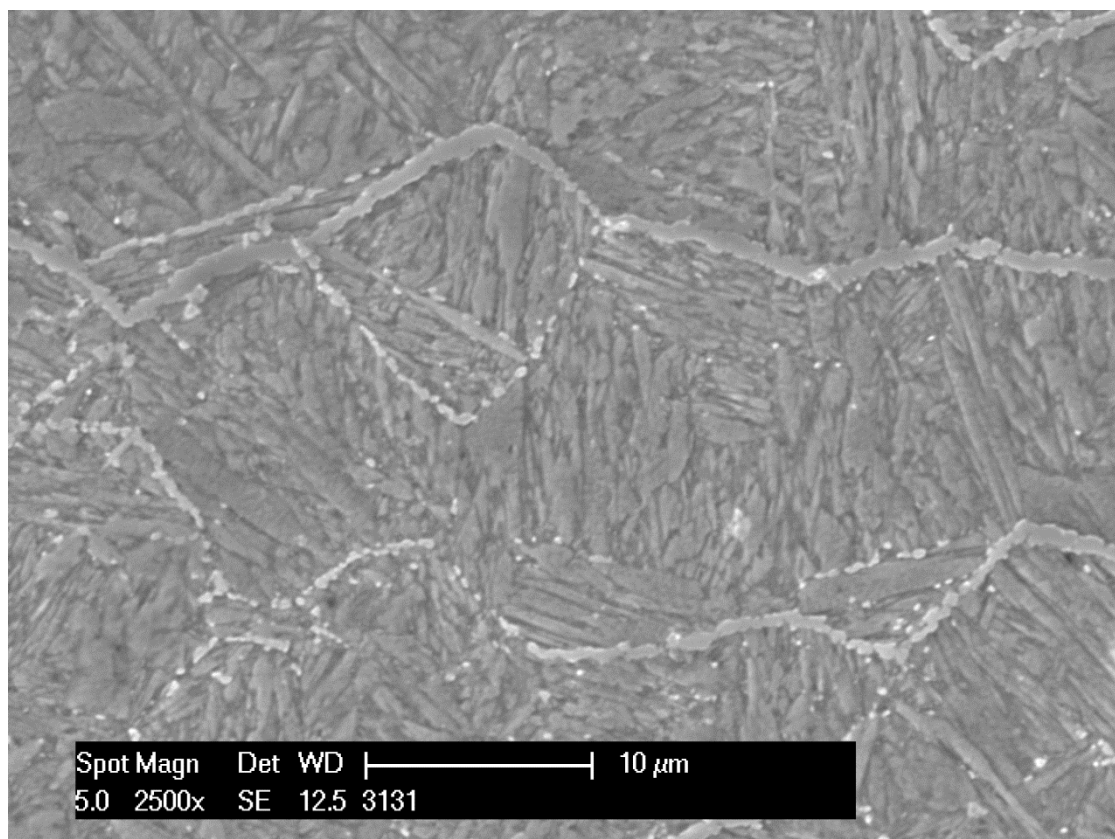


Obr.48: Mikrostruktura oceli 31CrMoV9, kalení-popouštění-kryo-nitridace, nitridační vrstva, povrch: bílá vrstva

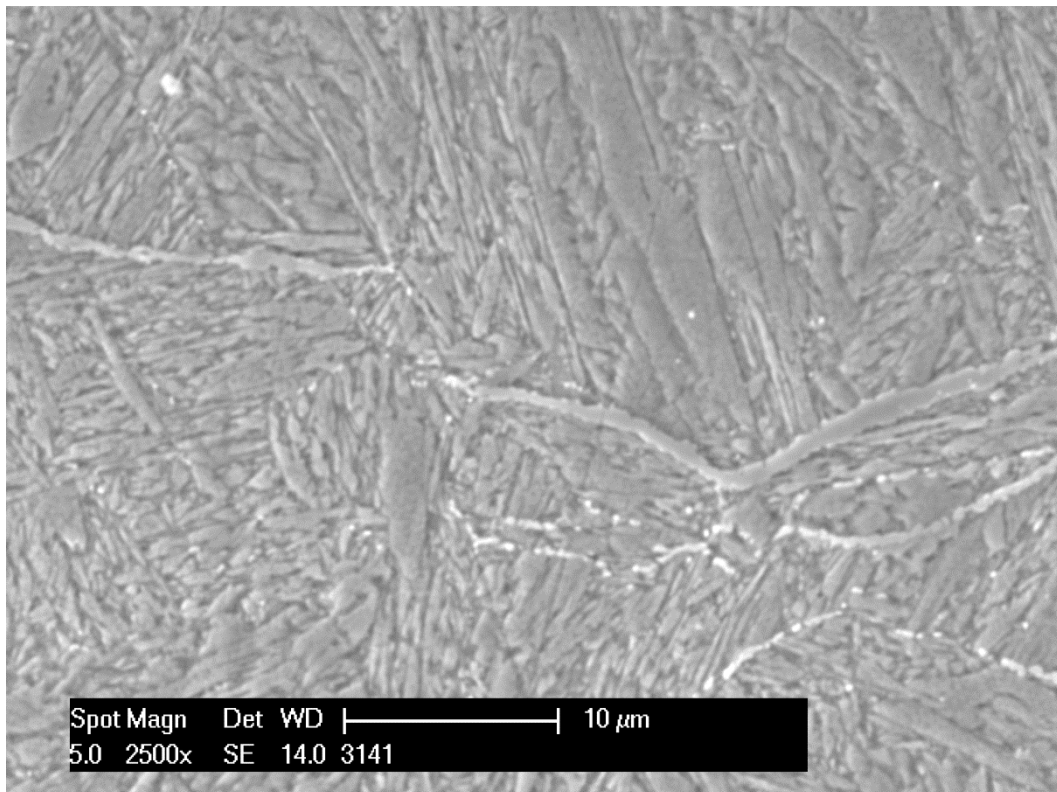




Obr. 49: SEM, 31CrMoV9-kalení-popouštění-kryo-nitridace,difúzní vrstva, 2500x zvětšeno

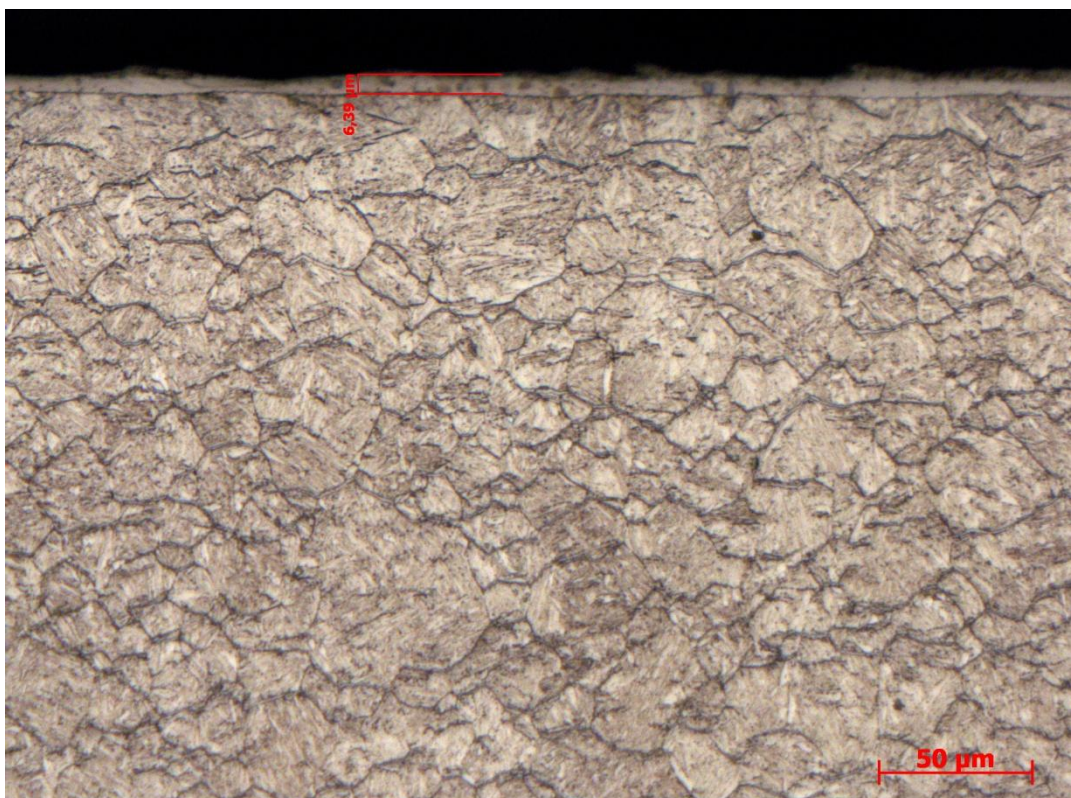


Obr. 50: SEM, 31CrMoV9-kalení-popouštění-nitridace-kryo,difúzní vrstva, 2500x zvětšeno

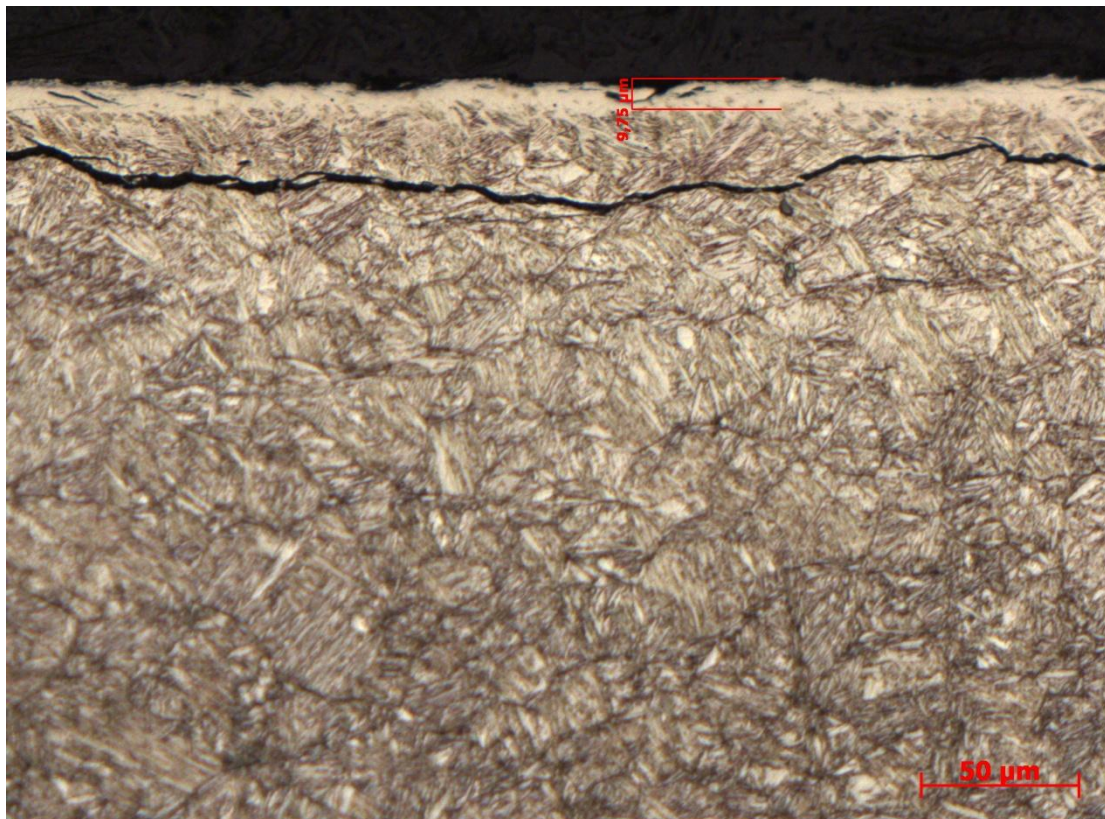


Obr. 51: SEM, 31CrMoV9-kalení-popouštění-nitridace, difúzní vrstva, 2500x zvětšeno

### Měření tloušťky bílé vrstvy

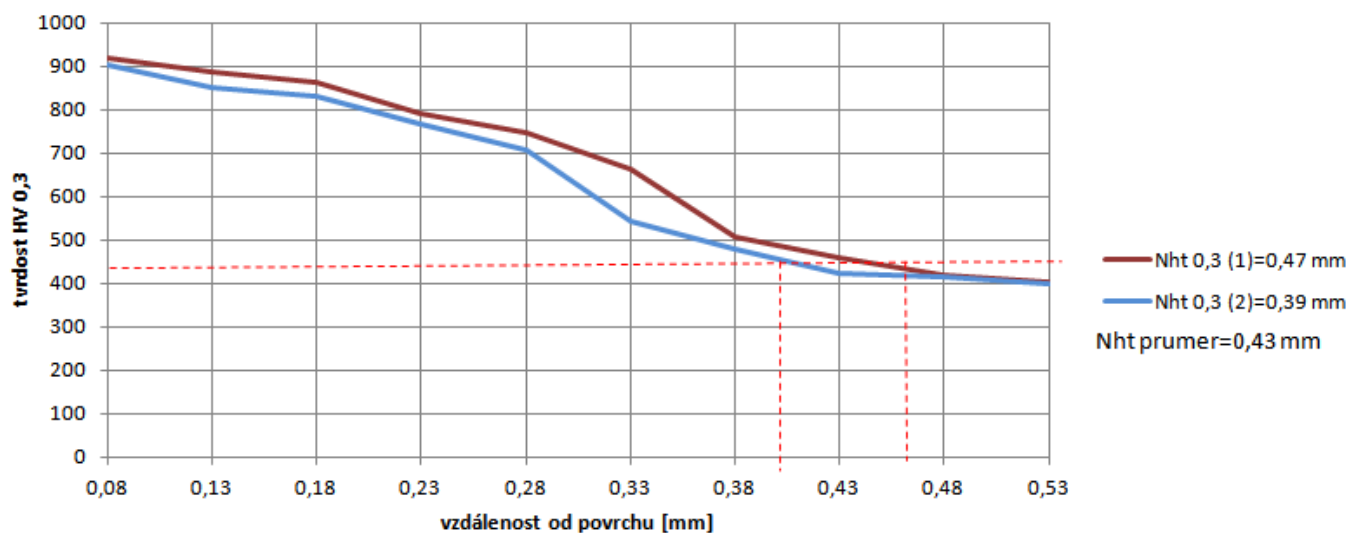


Obr. 52: 31CrMoV9 – kalení-popouštění-nitridace-kryo, bílá vrstva – tloušťka 6 μm

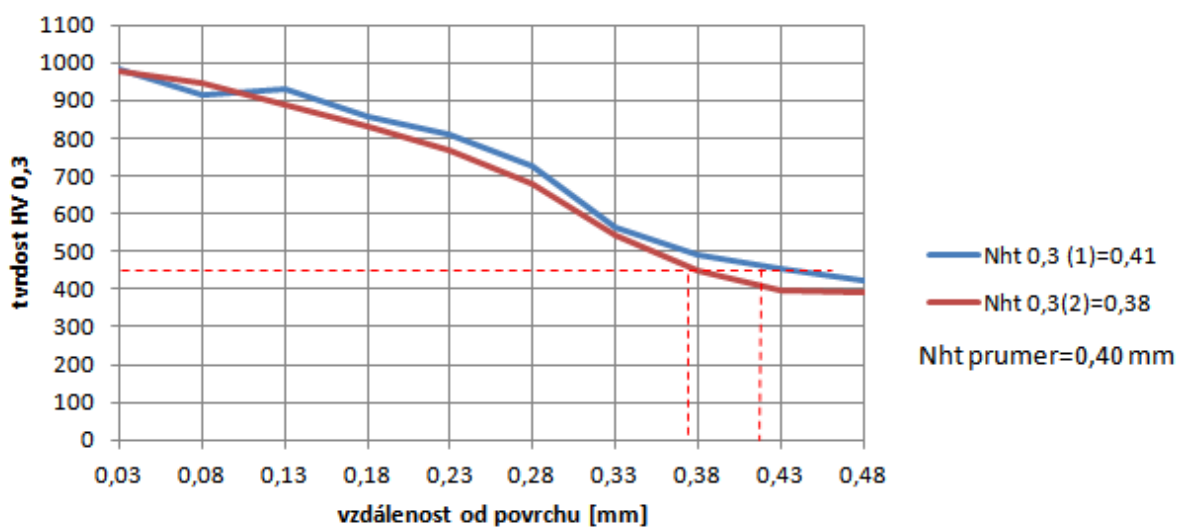


Obr. 53: 34CrAlNi7 – kalení-popouštění-nitridace, bílá vrstva, poškozená difúzní vrstva

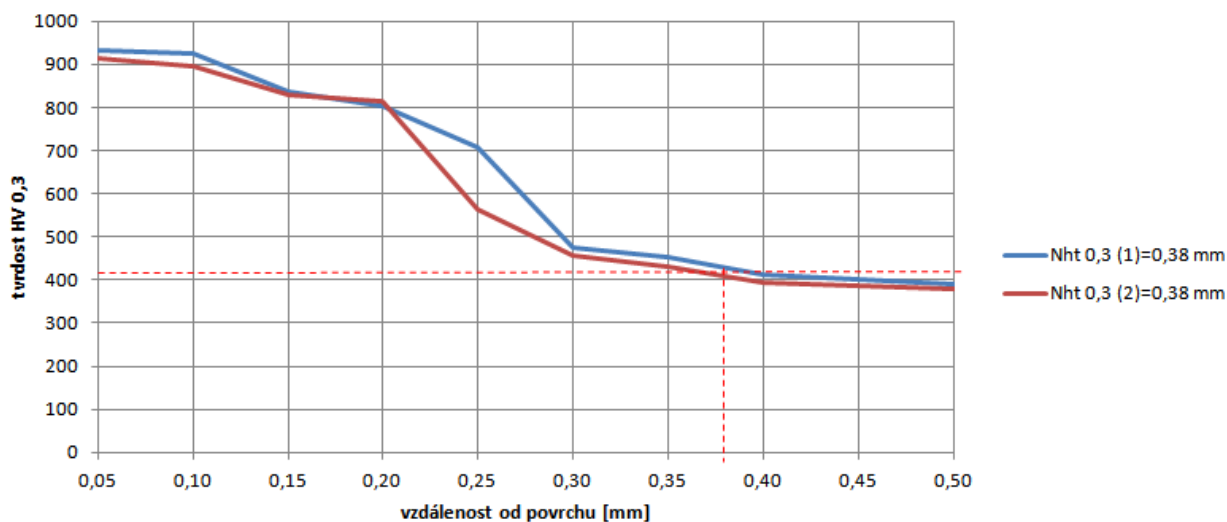
### Měření tloušťky nitridační vrstvy - Nht



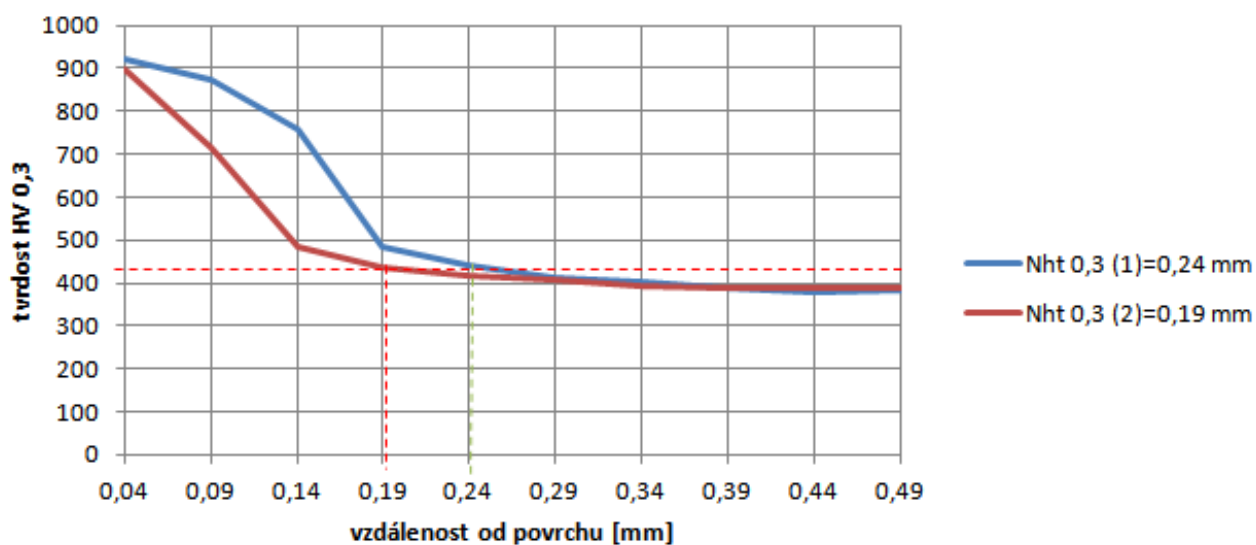
Graf 21: Nht, 31CrMoV9, kalení-kryo-popouštění-nitridace



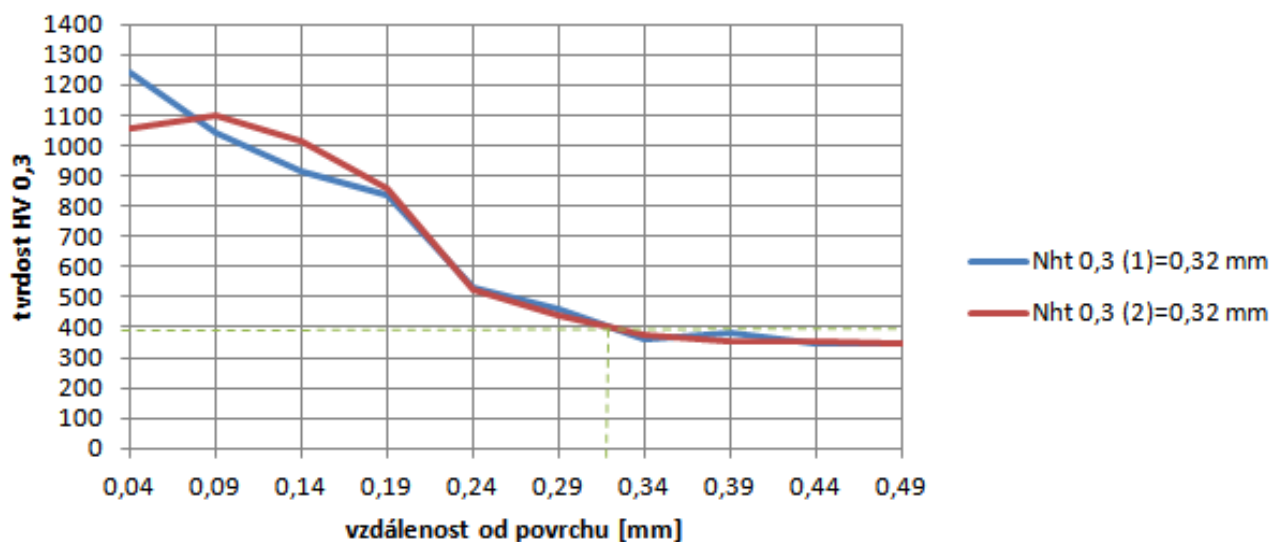
Graf 22: Nht, 31CrMoV9, kalení-popouštění-kryo-nitridace



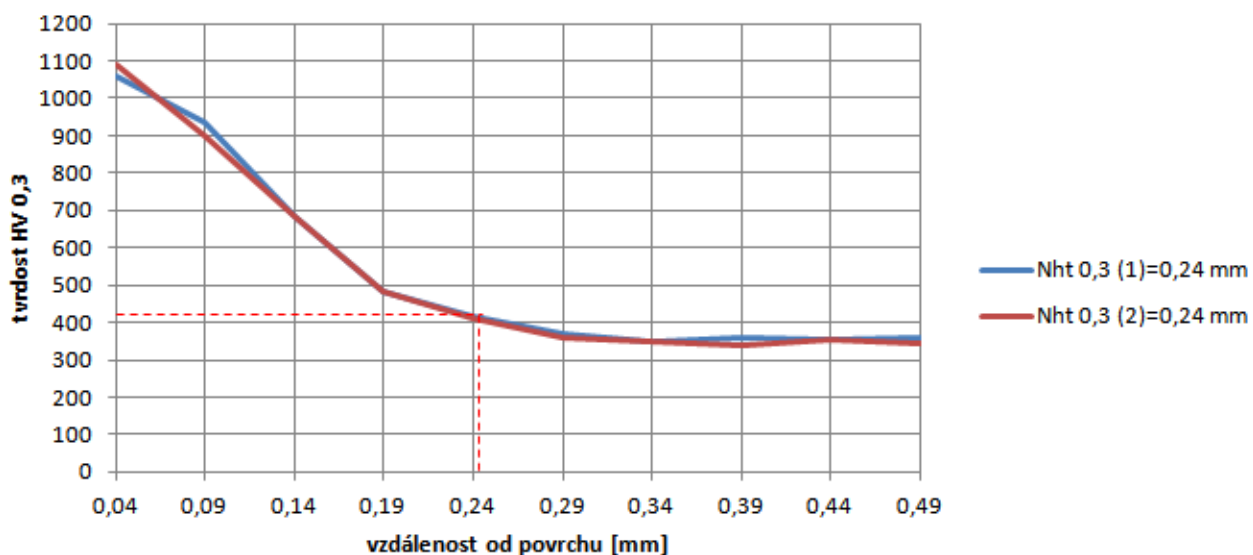
Graf 23: Nht, 31CrMoV9, kalení-popouštění-nitridace-kryo



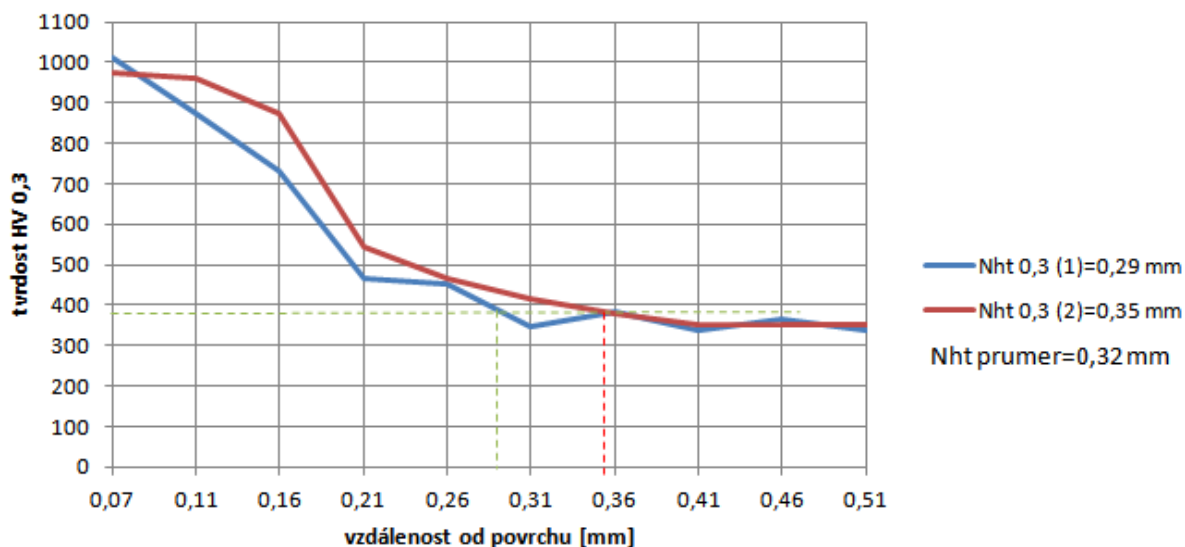
Graf 24: Nht, 31CrMoV9, kalení-popouštění-nitridace



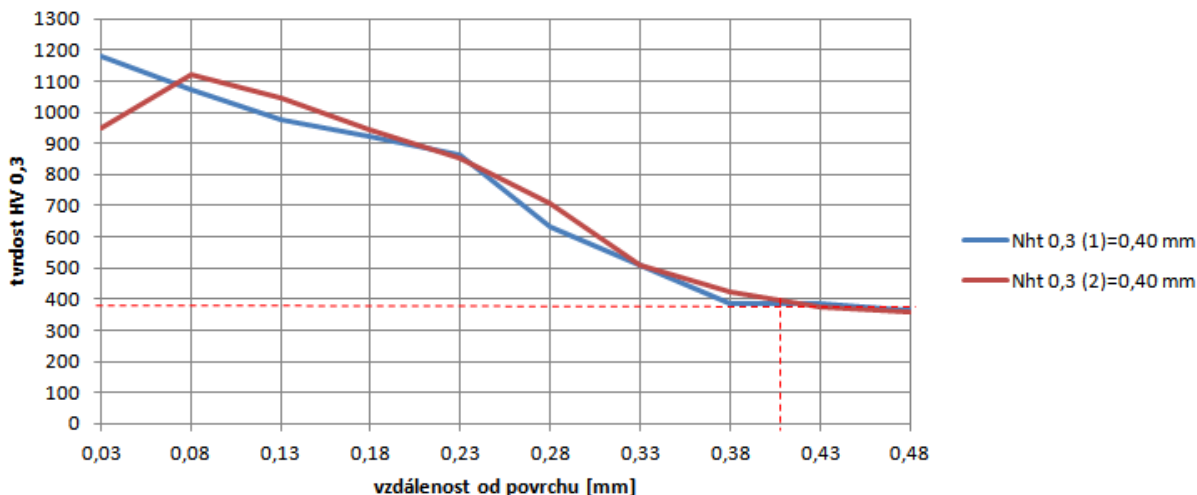
Graf 25: Nht, 34CrAlNi7-kalení-kryo-popouštění-nitridace



Graf 26: Nht, 34CrAlNi7-kalení-popouštění-kryo-nitridace



Graf 27: Nht, 34CrAlNi7-kalení-popouštění-nitridace-kryo



Graf 28: Nht, 34CrAlNi7-kalení-popouštění-nitridace

## Tribologie – určení koeficientu tření

vzorek	start ficti-on	MEAN	std devi-ation	max	min
31CrMoV9 - kalení-kryo-popouštění-nitridace	0,2486	0,567	0,1202	0,9109	0,1505
31CrMoV9-kalení-popouštění-kryo-nitridace	0,3762	0,6355	0,0996	0,7707	0,2106
31CrMoV9-kalení-popouštění-nitridace-kryo	0,2924	0,7484	0,135	1,0902	0,1502
34CrMoV9-kalení-popouštění-kryo-nitridace	0,5262	0,7282	0,1024	0,9942	0,2036
34CrMoV9-kalení-popouštění-nitridace	0,3324	0,7486	0,1461	1,0595	0,1468
34CrMoV9-kalení-kryo-popouštění-nitridace	0,2301	0,7038	0,2275	0,9886	0,1295
31CrMoV9-kalení-popouštění-nitridace-kryo	0,3655	0,71	0,0993	0,9704	0,1702
34CrAlNi7-kalení-popouštění-nitridace	0,3441	0,7197	0,1441	1,0629	0,1434

Tab. 9 Hodnoty zjištěné při tribologických zkouškách – koeficient tření

## Citovaná literatura

- [1] BRYSON, W. E.: *Cryogenics*, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, USA, 1999
- [2] *History of Cryogenic Processing*. Controlled Thermal Processing, Inc. [online]. © 2009 - 2012 [Cit. 9. 12. 2013]. Dostupné z: <http://www.metal-wear.com/history.html>
- [3] *Historie*. Cryo centrum [online]. © Cryo 2009 [Cit. 9. 12. 2013]. Dostupné z: <http://www.cryo-centrum.cz/historie.html>
- [4] NIŽŇANSKÁ, J.: *Moderní metody zpracování nástrojových ocelí*, bakalářská práce. KMM FST ZČU v Plzni, 2012
- [5] STRATTON, P.F.: In.: Proc. of the 1<sup>st</sup> Int. Conf. on Heat Treatment and Surf. Engng. of Tools and Dies, Pula, Croatia, 8.-11.6.2005,11.
- [6] NIŽŇANSKÁ, J.: *Vliv kryogenního zpracování na vlastnosti nástrojových ocelí pro práci za tepla*, diplomová práce. KMM FST ZČU v Plzni, 2014
- [7] DIEKMAN, Frederick J. (Rick). Deep Cryogenic Treatment. In: *Thermal processing* [online]. Pelham, 2017 [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://thermalprocessing.com/article/detail/6271/deep-cryogenic-treatment>
- [8] Pravidelná kontrola stabilních kryogenních nádob: IGC Doc 119/04/CZ, Revize TN23/79. In: *ČATP* [online]. Praha 9 [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: [www.catp.cz/publikace2.php?download=igc\\_doc\\_119-04-cz.pdf](http://www.catp.cz/publikace2.php?download=igc_doc_119-04-cz.pdf)
- [9] PRÁŠILOVÁ, Mgr. Jana a prof. RNDr. Jiří KAMENÍČEK CSC. Výroba kyslíku a dusíku. In: *Učitel chemie* [online]. Olomouc, 2013 [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: [http://ucitelchemie.upol.cz/materialy/vkpch/vyroba\\_kysliku\\_a\\_dusiku\\_text\\_pro\\_ucitele.pdf](http://ucitelchemie.upol.cz/materialy/vkpch/vyroba_kysliku_a_dusiku_text_pro_ucitele.pdf)
- [10] Model 921: 300 Below, Inc. In: *300° Below: Cryogenic Tempering Services, Inc.* [online]. Decatur, IL [cit. 2018-02-26]. Dostupné z: <http://www.300below.com/products/cryo-processors/model-921/>
- [11] Deep Cryogenic Treatment of Metals, an Emerging Technology: Free Webinars. In: *Society of Manufacturing Engineers* [online]. 2017, 13.3.2012 [cit. 2018-02-26]. Dostupné z: <http://www.sme.org/uploadedFiles/Events/Webinars/DCT%20Webinar%20SME%20March%2013%202012cc.pdf>
- [12] Miloslav DUŠEK.: *Vliv ochlazovací rychlosti na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti rychlořezných ocelí*, diplomová práce. ZČU v Plzni, 2009.
- [13] Tensile Properties and Microstructures of a 2024-T351 Aluminum Alloy Subjected to Cryogenic Treatment. *Metals: Open Access Metallurgy Journal*. Switzerland: MDPI, 2011, **2016**(6,279), 10. DOI: 10.33390/met6110279. ISSN 2075-4701.
- [14] JURČI, Peter. *Nástrojové oceli ledeburitického typu*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2009. ISBN 978-80-01-04439-1.
- [15] COLLINS, D.N.: *Heat Treatment of Metals* 23 (1996), 2.
- [16] MENG, F. a kol.: *ISIJ International*, 34 (1994), 205.
- [17] KORECKÝ, Ing. Dr. Jan. *Nitridování: Povrchové tvrzení oceli dusíkem*. Průmyslové vydavatelství. Praha: Knihovna hutnického průmyslu, 1951.
- [18] Phase diagram for Binary Fe-N system. In: *ResearchGate* [online]. 2008 [cit. 2018-02-24]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/profile/Nobumitsu\\_Shohoji/publication/31409](https://www.researchgate.net/profile/Nobumitsu_Shohoji/publication/31409)

4894/figure/fig3/AS:466660864860160@1488272028082/Equilibrium-phase-diagram-for-binary-Fe-N-system-presented-over-T-C-coordinate.jpg

[19] KRAUS, Václav. *Tepelné zpracování a slinování*. 2. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-7082-582-0.

[20] JURČI, Peter, Jakub HORNÍK a Stanislav KRUM. Vliv nitridace na houževnatost nástrojové oceli pro práci za tepla: Effect of nitriding on the fracture toughness of hot work tool steel. *Metal 2007*. Hradec nad Moravicí, 2007, **22.-24.5.2007**, 9.

[21] Přehled vlastností oceli S235J2G3\_MOP31CrMoV9. In: *Bolzano* [online]. Kladno: Huťská 126, Kladno, 2018 [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: [http://www.bolzano.cz/assets/files/TP/MOP\\_%20Tycova\\_ocel/EN%2010085/MOP\\_31CrMoV9.pdf](http://www.bolzano.cz/assets/files/TP/MOP_%20Tycova_ocel/EN%2010085/MOP_31CrMoV9.pdf)

[22] Přehled vlastností oceli S235J2G3\_MOP33CrAlNi7-10. In: *Bolzano* [online]. Kladno: Huťská 126, Kladno, 2018 [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: [http://www.bolzano.cz/assets/files/TP/MOP\\_%20Tycova\\_ocel/EN%2010085/MOP\\_34CrAlNi7-10.pdf](http://www.bolzano.cz/assets/files/TP/MOP_%20Tycova_ocel/EN%2010085/MOP_34CrAlNi7-10.pdf)

[23] DOSTÁLOVÁ, Martina. Optimalizace provozu linky určené pro chemicko-tepelné zpracování na ZČU v Plzni. Plzeň, 2014. diplomová práce (Ing.). ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI. Fakulta strojní.

[24] ASTM G99-17, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, [www.astm.org](http://www.astm.org)