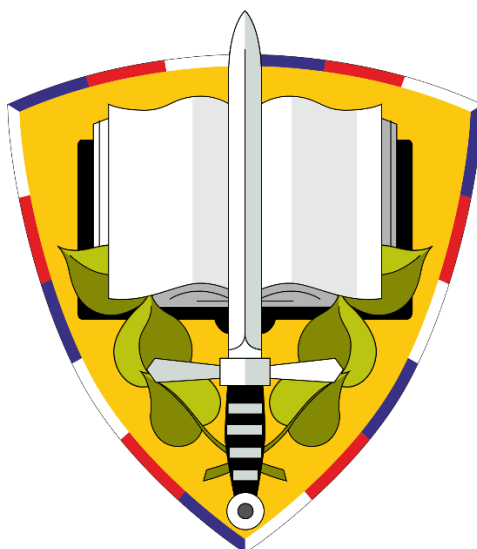


UNIVERZITA OBRANY

Fakulta vojenských technologií

Katedra strojírenství



**Možnosti ovlivňování základních charakteristik vrstev
při chemicko-tepelném zpracování ocelí**

Habilitační práce

Obor: Materiálové vědy a inženýrství

kpt. Ing. Zdeněk POKORNÝ, Ph.D.

B r n o 2 0 1 7

Poděkování

Dovoluji si poděkovat vedení Fakulty vojenských technologií Univerzity obrany v Brně za vytvoření podmínek pro podání žádosti o habilitační řízení. Děkuji příslušníkům Katedry strojírenství, Fakulty vojenských technologií Univerzity obrany v Brně za odbornou podporu a metodickou pomoc při řešení habilitační práce. Zejména pak prof. Ing. Jaromíru Kadlecovi, CSc. a doc. Ing. Miroslavu Pospíchalovi, CSc. za cenné připomínky při zpracování habilitační práce.

Rovněž děkuji Ministerstvu obrany České republiky a Technologické agentuře České republiky, bez jejichž finanční podpory by nebylo možné realizovat aplikovaný výzkum v rozsahu uvedeném v předložené habilitační práci.

V Brně dne 23. února 2017

.....

Abstrakt

Jedním z prioritních zájmů ve strojírenství je zvyšování životnosti a užitných vlastností exponovaných součástí. Jedná se primárně o funkční části konstrukčních prvků, jako jsou ozubená kola, hřídele, nebo hlavně zbraní. Zvýšení životnosti může být dosaženo návrhem nových inovativních materiálů nebo aplikacemi vhodných povrchových technologií.

Nejužívanějšími povrchovými technologiemi v rámci průmyslu jsou metody vytváření vrstev a povlaků. Vhodným návrhem optimální povrchové technologie pro exponovanou součást lze dosáhnout významného zvýšení požadovaných vlastností jak tribologických, tak i mechanických.

Významná část práce je věnována optimalizaci difuzních procesů nitridace a karbonitridace, které umožňují vytváření vrstev. Optimalizací podmínek difuzních procesů nitridace a karbonitridace lze efektivně zvyšovat mechanické i tribologické vlastnosti. Technologie využívající difuze mohou být efektivně aplikovány pouze na vybrané materiály v závislosti na chemickém složení, obrábění a vnitřní mikrostruktuře.

Přínosy habilitační práce vyplývají z jednotlivých výsledků experimentální činnosti. Významným přínosem práce je přehled možností aplikace difuzních technologií nitridace a karbonitridace na konstrukční oceli, které jsou běžné užívány ve strojírenství pro výrobu exponovaných strojních dílců. V rámci experimentů se jednoznačně prokázal vliv koncentrace legujících prvků a vnitřní struktury na parametry vrstev. Dalším významným přínosem práce je optimalizace procesu z důvodu potlačení pórovitosti vrstev. V souladu s potlačením pórovitosti byla účinně zvýšena tribologická charakteristika povrchové části sloučeninové vrstvy.

Klíčová slova:

ocel, difuze, nitridace, karbonitridace, chemické složení, mikrostruktura, mechanické vlastnosti, nitridovaná vrstva, pórovitost

Abstract

One of the most priority of interest of machine industry is to increase the durability and utility properties of highly stressed parts. Primarily, it is going about functional parts of structural parts as gears, shafts or weapon components as barrels. The increasing of durability can be obtained by suggestion of new innovative materials or by application of suitable innovative surface technologies.

The methods of layer and thin coatings development are the most used surface technologies in machine industry. Suitable suggestion of surface technology for highly stressed part can be reached the significant increasing of required mechanical and tribological properties.

The main part of this work is focused on optimization of diffusion process nitriding and ferritic nitrocarburizing which are used for development of layers. Optimization of diffusion conditions of nitriding and ferritic nitrocarburizing process is suitable for increasing of mechanical and tribological properties. The diffusion technologies may be effectively applicated for chosen materials in dependence on chemical composition, structure and machining.

Assets of this thesis are based on the results of experimental work. Main tasks of this habilitation thesis is to introduce the overview of application possibilities of diffusion technologies nitriding and ferritic nitrocarburizing for common steels, which are widely used in industry for manufacturing of highly stressed parts. Experiments showed the influence of concentration of substitution elements and microstructure on layer parameters (surface hardness, depth). The other significant task was the optimization of diffusion process due to limitation of porosity. In accordance with pores limitation the tribological properties (friction coefficient) in surface part of compound layer were improved.

Keywords:

steel, diffusion, nitriding, ferritic nitrocarburizing, chemical composition, microstructure, mechanical properties, nitrided layer, porosity

Obsah

PODĚKOVÁNÍ	2
ABSTRAKT	3
ABSTRACT	4
OBSAH	5
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	7
SEZNAM OBRÁZKŮ	10
SEZNAM TABULEK.....	15
1. ÚVOD	16
2. CÍL PRÁCE	18
3. VÝVOJ A APLIKACE DIFUZNÍCH TECHNOLOGIÍ PRO ÚPRAVU POVRCHŮ SPECIÁLNÍ TECHNIKY..	19
3.1. OBLASTI POUŽITÍ DIFUZNÍCH TECHNOLOGIÍ	21
3.2. APLIKACE DIFUZNÍCH TECHNOLOGIÍ A JEJICH OMEZENÍ	25
3.3. CHARAKTERISTIKA TECHNOLOGIÍ	32
3.3.1. <i>Difuzní procesy v pevných látkách.....</i>	<i>33</i>
3.3.2. <i>Obecné difuzní mechanismy.....</i>	<i>33</i>
3.3.3. <i>Fyzikální pojetí teorie difuze.....</i>	<i>34</i>
3.3.4. <i>Vliv teploty na difuzní pochody.</i>	<i>35</i>
3.3.5. <i>Fenomenologické pojetí difuze.....</i>	<i>35</i>
3.3.6. <i>První Fickův zákon</i>	<i>35</i>
3.3.7. <i>Druhý Fickův zákon</i>	<i>37</i>
3.3.8. <i>Tvorba difuzních vrstev pod kritickou teplotou A_{c1}</i>	<i>38</i>
3.4. VYUŽITELNOST DIFUZNÍCH TECHNOLOGIÍ V PRŮMYSLU A SPECIÁLNÍ TECHNICE	47
3.5. DÍLČÍ ZÁVĚR	50
4. CHARAKTERISTIKA DIFUZNÍCH VRSTEV	52
4.1. FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ DIFUZI V KOVECH.....	53
4.1.1. <i>Vliv chemického složení.....</i>	<i>58</i>
4.1.2. <i>Vliv mikrostruktury.....</i>	<i>80</i>
4.1.3. <i>Vybrané parametry procesu a povrchů.....</i>	<i>85</i>
4.2. VLIV PROCESŮ NA MORFOLOGII POVRCHU.....	91
4.2.1. <i>Plazmová nitridace a karbonitridace</i>	<i>92</i>
4.2.2. <i>Nitridace a karbonitridace v plynu</i>	<i>95</i>
4.3. VLIV PROCESŮ NA PÓROVITOST	98

4.4.	DOSAŽENÉ VÝSLEDKY	102
5.	ZÁVĚR.....	114
6.	LITERATURA	116
7.	PŘEHLED PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI.....	122
7.1.	ČLÁNEK NA KONFERENCÍCH [D]	122
7.2.	ČLÁNEK V PERIODIKU [J].....	126
7.3.	OSTATNÍ [O]	128
7.4.	ODBORNÁ KNIHA [B].....	129
7.5.	SAMOSTATNÁ KAPITOLA V MONOGRAFII V NÁRODNÍM JAZYCE [C]	129

Seznam zkratk a značek

AISI	American Iron and Steel Institute
C	Uhlík
N	Dusík
PVD	Physical Vapor Deposition (fyzikální metody depozice)
CVD	Chemical Vapor Deposition (chemické metody depozice)
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (chemická depozice v plazmatu)
TAČR	Technologická agentura České republiky
PRO-216	Institucionální projekt
DZRO	Institucionální projekt pro rozvoj organizace
Fe	Železo
B	Bor
Mn	Mangan
Si	Křemík
j	Skupina substitučních prvků
Al	Hliník
Mo	Molybden
CCI	Coherence Correlation Interferometry (interferometr)
ČSN	Česká technická norma
EN	Evropská norma
EDS	Energy Dispersive X-Ray spectroscopy (energieově disperzní spektroskopie)
FCC	Face Centered Cubic (plošně středěná krychlová struktura)

BCC	Base Centered Cubic (prostorově středěná krychlová struktura)
SEM	Scanning Electron Microscopy (skenovací elektronová mikroskopie)
BSE	Back-Scattered Electrons (zpětně odražené elektrony)
W	Wolfram
Ni	Nikl
Mo	Molybden
Cr	Chrom
V	Vanad
GDOES	Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (optická emisní spektrometrie)
HV [GPa]	Microhardness (mikrotvrdost dle Vickerse)
PN	Plasma nitriding (plazmová nitridace)
NPl	Nitridace v plynu
HV _{MS}	Povrchová mikrotvrdost dle Vickerse
HV _{MZ}	Mikrotvrdost základního materiálu dle Vickerse
ISO	International Organization for Standardization (Mezinárodní organizace pro standardizaci)
φ	Zpevnění
ε	Nitrid Fe ₃ N
γ'	Nitrid Fe ₄ N
ξ	Nitrid Fe ₂ N
Fe _{α}	Ferit
Fe _{γ}	Austenit
k_N, k_C	Difuzní potenciál dusíku a uhlíku

f	$[s^{-1}]$	Frekvence přeskoků iontů
WEDM		Wire electrical Discharge Machining (Elektroerozivní obrábění)
A_{c1}, A_1	$[^{\circ}C]$	Teplota transformace
SA		Surface Analyzer (spektrální analyzátor)
z		Koordinační číslo
ν	$[s^{-1}]$	Frekvence kmitů iontů kolem rovnovážné polohy
ΔG_m	$[J \cdot mol^{-1}]$	Energetická bariéra, volná entalpie
R	$[J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$	Plynová konstanta
T	$[K]$	Absolutní teplota
D	$[J \cdot mol^{-1}]$	Difuzivita (difuzní potenciál)
D_0	$[cm^2 \cdot s^{-1}]$	Frekvenční faktor
ΔH	$[J \cdot mol^{-1}]$	Aktivační entalpie difuze
d	$[nm]$	Mezirovinná vzdálenost
L^2		Jednotková plocha
I_i	$[mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}]$	Difuzní tok částice
a_i		Termodynamická aktivita prvku
ε_I^i		Interakční koeficient
$\gamma_i^j ; \rho_i^j$		Aktivitní koeficienty složky

Seznam obrázků

Obr. 3.1-1 – Složení nitridované vrstvy [1, 2].....	21
Obr. 3.1-2 – Změna povrchové tvrdosti v závislosti na struktuře oceli (ocel ČSN 41 4140).....	22
Obr. 3.1-3 – SEM BSE příčný řez, naleptaná struktura Fe – W (0,5 % W), nitridace 48 h, 610 °C, podél hranic zrn feritu jsou vytvořeny lamelární kolonie nitridů [12].....	23
Obr. 3.1-4 – Struktura oceli 31CrMoV9 po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h), zvětšení 2.000x, SEM, leptáno 2% nitalem.....	24
Obr. 3.1-5 – Struktura oceli 16MnCr5 po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h), zvětšení 2.000x, SEM, leptáno 2% nitalem.....	24
Obr. 3.1-6 – Ostře ohraničené difuzní rozhraní na nástrojové oceli X12Cr13, zvětšení 1.000x, leptáno 2% nitalem [13]	24
Obr. 3.2-1 – Vliv přísadových prvků na povrchovou tvrdost nitridované vrstvy, PN 550 °C/24 h [22].....	26
Obr. 3.2-2 – Vliv přísadových prvků na celkovou hloubku nitridované vrstvy, PN 550 °C/24 h [22].....	26
Obr. 3.2-4 – Rozdělení tvrdosti v řezné oblasti oceli 3115, tvrdost jádra materiálu je 230 HV [23]	26
Obr. 3.2-5 – Rozdělení teplot v řezné oblasti, materiál ocel AISI 52100 [23]	27
Obr. 3.2-6 – Měření mikrotvrdosti metodou šikmých řezů.....	28
Obr. 3.2-7 – Mechanismus vzniku zbytkových napětí během broušení [28]	29
Obr. 3.2-8 – Porovnání vlivu elektroerozivního obrábění ve vrubu metodou WEDM a obrábění tvarovou frézou na hloubku nitridované vrstvy oceli 30CrMoV9 (PN 550 °C/ 20 h) [37].....	32
Obr. 3.3.8-1 – Rovnovážný diagram železo-uhlík (nitridace a karbonitridace prováděna pod teplotou A1) [1] ..	39
Obr. 3.3.8-2 – Rozpuštěnost dusíku v austenitu v diagramu Fe-N [47].....	40
Obr. 3.3.8-3 – Diagram železo-uhlík-dusík [45]	42
Obr. 3.3.8-4 – Příčný řez nitridovanou vrstvou [48]	43
Obr. 3.3.8-5 – Zobrazení nitridované vrstvy [48].	46
Obr. 3.3.8-6 – Korozivzdorná ocel AISI 302; PN 490 °C/30 h; leptadlo LUČAVKA [53].....	46
Obr. 3.4-1 – Způsoby broušení boků zubů cementovaných ozubených kol.....	48
Obr. 3.4-2 – Jednodílný hřídel kovaný [55]	49
Obr. 3.4-3 – Poškození ložiskových pánví [55]	49
Obr. 4.1-1 – Nitridovaná vrstva po následné aplikaci technologie oxidace na oceli 31CrMoV9 (nitridace v prášku, 560 °C/30 h), zvětšeno 2.000×.....	54
Obr. 4.1-2 – Nitridace v prášku (560 °C/30 h) oceli B4 (31CrMoV9), zvětšení 2.000×	54
Obr. 4.1-3 – Nitridace v plynu (490 °C/2 h + 530 °C/4 h) oceli B4 (31CrMoV9), zvětšení 2.000×	54
Obr. 4.1-4 – Nitridace v plazmatu (500 °C/30 h) oceli B4 (31CrMoV9), zvětšení 2.000×.....	54
Obr. 4.1-5 – Závislost rozměrů oceli 16MnCr5 na době difuzního procesu (plazmové nitridace) při teplotách 450 °C a 550 °C.....	56
Obr. 4.1-6 – Závislost rozměrů oceli ČSN 41 9830 na době difuzního procesu (plazmové nitridace) při teplotách 450 °C a 550 °C.....	57

Obr. 4.1-7 – Závislost koeficientu tření na čase oceli 31CrMoV9 (před a po technologii plazmové nitridace 500 °C/30 h)	57
Obr. 4.1.1-1 – Vměstek nitridu hlinitého v lomové ploše oceli ČSN 41 5330, zvětšení 2.000×.....	65
Obr. 4.1.1-2 – Vměstek oxidu hlinitého v lomové ploše ČSN 41 5330, zvětšení 2.000×.....	65
Obr. 4.1.1-3 – Řádkovitost ve feriticko-perlitické struktuře oceli ČSN 41 4220, zvětšení 200×.....	65
Obr. 4.1.1-4 – Řádkovitost ve struktuře částečně popuštěného martenzitu po zušlechtnění oceli ČSN 41 4220, zvětšení 1.000×.....	65
Obr. 4.1.1-5 – 2D profil povrchu před nitridací (nahore) a po ní (dole)	68
Obr. 4.1.1-6 – Změna textury 3D povrchů broušeného vzorku oceli 31CrMoV9 před plazmovou nitridací (nahore) a po ní (dole)	69
Obr. 4.1.1-7 – Nitridovaná vrstva v příčném výbrusu oceli A1 (ČSN 41 2040) po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h), zvětšení 2.000×	71
Obr. 4.1.1-8 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy na hloubce u vzorku A1 (ČSN 41 2040) po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h)	71
Obr. 4.1.1-9 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy na hloubce u vzorku A1 (ČSN 41 2040) a A2 (ČSN 41 4141) po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); vliv koncentrace chromu na parametry povrchové tvrdosti difuzní vrstvy.....	72
Obr. 4.1.1-10 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy na hloubce u vzorku A2 a A2B (oba ČSN 41 4141) po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); vliv hliníku na povrchovou mikrotvrdost nitridované vrstvy	73
Obr. 4.1.1-11 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy vzorku A3 (ČSN 41 4140) a A5 (ČSN 41 5340) na hloubce po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); vliv chromu a molybdenu na zvýšení povrchové mikrotvrdosti.....	74
Obr. 4.1.1-12 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy vzorků B2–B4 na hloubce pod povrchem po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); snížená povrchová mikrotvrdost oceli s vyšší koncentrací chromu, vanadu a molybdenu.....	75
Obr. 4.1.1-13 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy vzorků A4 (42CrMo4) a A6 (34CrNiMo6) na hloubce pod povrchem po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); negativní vliv niklu na mikrotvrdost povrchové nitridované vrstvy	76
Obr. 4.1.1-14 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy vzorků A3 (ČSN 41 4140) a A6 (34CrNiMo6) na hloubce pod povrchem po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); negativní vliv niklu na mikrotvrdost povrchové nitridované vrstvy	77
Obr. 4.1.1-15 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy vzorků C4 (ČSN 41 6720) a C5 (18CrNiMo6) na hloubce pod povchem po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); negativní vliv niklu na mikrotvrdost povrchové nitridované vrstvy	78
Obr. 4.1.1-16 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy na hloubce pod povrchem po 4 h a 8 h procesu; vliv doby procesu plazmové nitridace (500 °C) na povrchovou mikrotvrdost.....	80
Obr. 4.1.2-1 – Feriticko-perlitická struktura vzorku A1 (ČSN 41 2040) s vytvořenou sloučeninovou vrstvou oceli po plazmové nitridaci (PN 500 °C/15 h)	81

Obr. 4.1.2-2 – Martenzitická struktura vzorku A1 (ČSN 41 2040) s vytvořenou sloučeninovou vrstvou oceli po plazmové nitridaci (PN 500 °C/15 h)	81
Obr. 4.1.2-3 – Korozivzdorná austenitická ocel ČSN 41 7349 (AISI 316 L) po karbonitridaci	82
Obr. 4.1.2-4 – Ocel ČSN 41 2050 (C45) v žíhaném stavu po karbonitridaci.....	82
Obr. 4.1.2-5 – Závislost mikrotvrdosti na hloubce oceli A1 (ČSN 41 2040) po plazmové nitridaci (500 °C); vliv struktury na proces difuze při různé době procesu	82
Obr. 4.1.2-6 – Závislost mikrotvrdosti nitridované vrstvy na hloubce pod povrchem po nitridaci v plynu (NPl 490 °C/2 h + 530 °C/4 h) oceli A1 (ČSN 41 2040) po kalení a zušlechťení	84
Obr. 4.1.2-7 – Závislost mikrotvrdosti nitridované vrstvy na hloubce pod povrchem po nitridaci v plynu (NPl 490 °C/2 h + 530 °C/4 h) oceli A6 (34CrNiMo6) po kalení a zušlechťení	85
Obr. 4.1.3-1 – Závislost mikrotvrdosti oceli B4 (32CrMoV12) na hloubce po procesu plazmové nitridace (500 °C) o proměnné době.....	87
Obr. 4.1.3-2 – Závislost mikrotvrdosti na hloubce pod povrchem oceli B4 (32CrMoV12) po plazmové nitridaci (500 °C/40 h a 8 h) a nitridace v plynu (NPl 490 °C/2 h + 530 °C/4 h)	88
Obr. 4.1.3-3 – Závislost mikrotvrdosti na hloubce oceli A1 (ČSN 41 2040) a A5 (ČSN 41 5340) pod povrchem po plazmové nitridaci (500 °C/40 h) a nitridaci v plynu (NPl 490 °C/2 h + 530 °C/4 h); vyjádření progresivity procesu nitridace v plynu při 6 h procesu.....	89
Obr. 4.1.3-4 – Závislost mikrotvrdosti na hloubce pod povrchem oceli A4 (42CrMo4) po plazmové nitridaci (500 °C/30 h) a nitridaci v plynu (490 °C/2 h + 530 °C/4 h).....	90
Obr. 4.1.3-5 – Závislost mikrotvrdosti na hloubce pod povrchem oceli A2 (ČSN 41 4141) po plazmové nitridaci (500 °C/20 h) broušeného povrchu (zrnitost 600 µm dle FEPA)	91
Obr. 4.1.3-6 – Závislost mikrotvrdosti na hloubce pod povrchem oceli A2 (ČSN 41 4141) po plazmové nitridaci (500 °C/20 h) broušeného povrchu (zrnitost 1.000 µm dle FEPA)	91
Obr. 4.2-1 – Morfologie povrchu po plazmové nitridaci oceli A1 (ČSN 41 2040), zvětšeno 5.000×.....	92
Obr. 4.2.1-1 – Morfologie povrchu oceli A1 (ČSN 41 2040) po plazmové nitridaci (500 °C/30 h), zvětšeno 10.000×.....	93
Obr. 4.2.1-2 – Morfologie povrchu oceli A1 (ČSN 41 2040) po plazmové karbonitridaci (560 °C/4 h), zvětšeno 10.000×.....	93
Obr. 4.2.1-3 – Morfologie povrchu po plazmové karbonitridaci oceli C4 (ČSN 41 6720); metoda mapování povrchu.....	94
Obr. 4.2.1-4 – Morfologie povrchu po plazmové nitridaci oceli A1 (ČSN 41 2040); metoda mapování povrchu	94
Obr. 4.2.1-5 – Závislost mikrotvrdosti na hloubce pod povrchem oceli A6 (34CrNiMo6) po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h)	95
Obr. 4.2.2-1 – Morfologie povrchu po nitridaci v plynu (490 °C/2 h + 530 °C/4 h) oceli A1 (ČSN 41 2040); zvětšení 5.000×.....	96
Obr. 4.2.2-2 – Morfologie povrchu po karbonitridaci v plynu s následnou oxidací (540 °C/6 h) oceli A1 (ČSN 41 2040); zvětšení 5.000×	96
Obr. 4.2.2-3 – Pórovitost na povrchu oceli A1 (ČSN 41 2040) po nitridaci v plynu (490 °C/2 h + 530 °C/4 h); zvětšení 10.000×.....	96

Obr. 4.2.2-4 – Pórovitost na povrchu oceli A6 (34CrNiMo6) po nitridaci v plynu (490 °C/2 h + 530 °C/4 h); zvětšení 10.000×.....	96
Obr. 4.2.2-5 – Plošná analýza povrchu po aplikaci karbonitridace v plazmatu vzorku A3 (ČSN 41 4140)	98
Obr. 4.3-1 – Pórovitost sloučeninové vrstvy oceli A3 (ČSN 41 4140) po nitridaci v plynu (490 °C/2 h + 530 °C/4 h); v povrchové části dokumentace trhliny; zvětšení 2.000×	99
Obr. 4.3-2 – Dokumentace trhliny vzniklé v průběhu procesu nitridace v plynu na vzorku B4 (32CrMoV12) (490 °C/2 h + 530 °C/4 h), zvětšení 2.000×	99
Obr. 4.3-3 – Pórovitost sloučeninové vrstvy v povrchové části vzorku A1 po nitridaci v plynu (490 °C/2 h + 530 °C/4 h), zvětšení 5.000x	99
Obr. 4.3-4 – Pórovitost sloučeninové vrstvy v povrchové části vzorku A6 po nitridaci v plynu (490 °C/2 h + 530 °C/4 h), zvětšení 5.000x	99
Obr. 4.3-5 – Póry v povrchové sloučeninové vrstvě po karbonitridaci (540 °C/6 h) s oxidací v plynu vzorku A1 (ČSN 41 2040); zvětšení 5.000×	100
Obr. 4.3-6 – Póry v povrchové sloučeninové vrstvě po karbonitridaci (540 °C/6 h) s oxidací v plynu vzorku A6 (34CrNiMo6); zvětšení 5.000×.....	100
Obr. 4.3-7 – Póry v povrchové sloučeninové vrstvě po nitridaci v plynu (490 °C/2 h + 530 °C/4 h) vzorku A6 (34CrNiMo6); zvětšení 5.000×.....	101
Obr. 4.3-8 – Póry v povrchové sloučeninové vrstvě po plazmové nitridaci (500 °C/30 h) oceli A1 (ČSN 41 2040); zvětšení 5.000×	102
Obr. 4.3-9 – Póry v povrchové sloučeninové vrstvě po plazmové nitridaci (500 °C/30 h) oceli A6 (34CrNiMo6); zvětšení 5.000×.....	102
Obr. 4.3-10 – Póry v povrchové části sloučeninové vrstvy po plazmové karbonitridaci (530 °C/4 h) vzorku A1 (ČSN 41 2040), zvětšení 10.000×.....	102
Obr. 4.3-11 – Póry v povrchové části sloučeninové vrstvy po plazmové karbonitridaci (530 °C/4 h) vzorku A6 (34CrNiMo6), zvětšení 10.000x.....	102
Obr. 5-1 – Přírůstek rozměru součásti po aplikaci plazmové nitridace v závislosti na teplotě procesu a čase (PN 500 °C).....	103
Obr. 5-2 – Sloučeninová vrstva v zobrazení SE po procesu nitridace v plynu oceli 16MnCr5 po 6 h procesu ..	104
Obr. 5-3 – Výskyt klastrů na povrchu oceli A1 (ČSN 41 2040) po plazmové nitridaci (500 °C/30 h), zvětšení 5.000×.....	105
Obr. 5-4 – Pórovitost povrchu sloučeninové vrstvy oceli A1 (ČSN 41 2040) po plazmové nitridaci (500 °C/30 h), zvětšení 5.000×.....	105
Obr. 5-5 – Reliéf povrchu oceli C2 (16MnCr5) po plazmové karbonitridaci (530 °C/4 h), zvětšení 5.000×	106
Obr. 5-6 – Sloučeninová vrstva bez pórů oceli C2 (16MnCr5) po plazmové karbonitridaci (530 °C/4 h), zvětšení 5.000×.....	106
Obr. 5-7 – Příčný výbrus nitridovanou vrstvou bez pórů oceli B4 (32CrMoV12) po plazmové karbonitridaci (530 °C/4 h), zvětšení 10.000×.....	106
Obr. 5-8 – Morfologie povrchu oceli C2 (16MnCr5) po nitridaci v plynu (490 °C/2 h + 530 °C/4 h), výskyt pórů na hranicích zrn, zvětšení 5.000×	107

Obr. 5-9 – Pórovitost sloučeninové vrstvy v příčném výbrusu oceli C2 po nitridaci v plynu (490 °C/2 h + 530 °C/4 h), zvětšení 5.000×	107
Obr. 5-10 – Morfologie povrchu oceli C2 (16MnCr5) po karbonitridaci v plynu s následnou oxidací (540 °C/6 h), přítomnost pórů ve vrstvě oxidů, zvětšení 5.000×	107
Obr. 5-11 – Pórovitost sloučeninové vrstvy oceli C2 (16MnCr5) po karbonitridaci v plynu s následnou oxidací (540 °C/6 h), přítomnost pórů povrchové vrstvě, zvětšení 5.000×	107
Obr. 5-12 – Závislost koeficientu tření sloučeninové vrstvy na dráze, měřeno metodou pin-on-flat v závislosti na technologiích	108
Obr. 5-13 – Hloubka stopy po analýze koeficientu tření vyjadřující odolnost nitridované vrstvy proti opotřebení	109
Obr. 5-14 – Závislost mikrotvrdosti oceli A1 (ČSN 41 2040) na hloubce pod povrchem po plazmové nitridaci (500 °C/30 h) na feriticko-perlitických a martenzitických strukturách	109
Obr. 5-15 – Indentační vpichy po měření průběhu mikrotvrdosti nitridované vrstvy na feriticko-perlitických strukturách po plazmové nitridaci (500 °C/30 h) oceli A1 (ČSN 41 2040); porovnání velikosti zrn struktury a indentačních vpichů	110
Obr. 5-16 – Závislost mikrotvrdosti na hloubce pod povrchem vybraných ocelí po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); význam koncentrace chromu, molybdenu a vanadu na povrchovou tvrdost a hloubku nitridace	111
Obr. 5-17 – Závislost mikrotvrdosti oceli A5 (ČSN 41 5340) na hloubce pod povrchem po technologii plazmové nitridace a nitridace v plynu; porovnání efektivity plazmové nitridace a nitridace v plynu při různých dobách procesu	113

Seznam tabulek

Tab. 3-1 – Oceli vhodné pro nitridaci dle britského standardu [1, 2].....	20
Tab. 3.1-1 – Chemické složení ocelí	22
Tab. 3.2-1 – Střední hodnoty hloubky zpevnění pro jednotlivé druhy obrábění	30
Tab. 4.1-1 – Vyjádření přírůstku rozměrů po plazmové nitridaci při teplotě procesu 450 °C a 550 °C a proměnlivé době 5 h – 15h	56
Tab. 4.1.1-1 – Vybrané oceli pro porovnání parametrů vrstev po různých difuzních technologiích	66
Tab. 4.1.1-2 – Podmínky tepelného zpracování vybraných konstrukčních ocelí s uvedením podmínek tepelného zpracování dle materiálových listů	67
Tab. 4.1.1-3 – Parametry drsnosti povrchu Ra (μm) po aplikaci difuzních technologií	70
Tab. 4.1.1-4 – Chemické složení ocelí A1, A2 a A2B	72
Tab. 4.1.1-5 – Chemické složení ocelí A3 a A5.....	74
Tab. 4.1.1-6 – Chemické složení ocelí A5–B4.....	75
Tab. 4.1.1-7 – Chemické složení ocelí A4 a A6.....	76
Tab. 4.1.1-8 – Chemického složení ocelí A3 a A6.....	77
Tab. 4.1.1-9 – Chemické složení ocelí C4 a C5	78
Tab. 4.1.1-10 – Experimentálně zjištěné hodnoty tvrdostí legujících prvků ve vícesložkových systémech	78
Tab. 4.2.1-1 – Chemické složení povrchové vrstvy ocelí A1, A6, C2 metodou mapování SEM	94
Tab. 4.2.2-1 – Chemické složení povrchové vrstvy ocelí A1, A6 metodou mapování SEM	97
Tab. 5-1 – Koncentrace legujících prvků a dusíku ve sloučeninové vrstvě vzorku A1 (ČSN 41 2040)	104
[w%(X)]	104
Tab. 5-2 – Koncentrace legujících prvků a dusíku ve sloučeninové vrstvě vzorku A6 (34CrNiMo6).....	105
[w%(X)]	105
Tab. 5-3 – Hodnoty parametru Ra (μm) po různých technologiích	108
Tab. 5-4 – Hloubky sloučeninové a difuzní vrstvy po aplikaci vybraných difuzních technologií	113

1. Úvod

Ve většině strojírenských oborů se významně zvyšují technické parametry strojů a zařízení při neustále se zvyšujících nárocích na snížení hmotnosti. Tento jev je nejvíce patrný u velmi exponovaných součástí, které jsou jako základní součásti užívány v energetickém průmyslu.

Vývoj strojů a konstrukcí souvisí se zvyšováním nároků na pevnostní charakteristiky a další užité vlastnosti konstrukčních materiálů a to zejména dokonalejším využitím těch vlastností, které již materiály mají. Vývoj materiálů je v tomto ohledu limitován samotnými vlastnostmi materiálů (fyzikální metalurgie) a technologií jejich výroby.

Neustálé snižování objemů spotřebovaných materiálů souvisí i s celosvětovým vyčerpáváním surovinových zdrojů a s růstem cen. Vývoj nových materiálů s vhodnějšími charakteristikami je samozřejmě limitován nejen vlastnostmi materiálu jakožto slitiny železa s uhlíkem a legujícími, ale i samotnou technologií zpracování.

Nové trendy ve vývoji materiálů jednoznačně ukazují možné zvýšení užitných vlastností materiálů na bázi slitin železa (dále jen ocelí) využívaných pro výrobu exponovaných součástí optimalizací jejich chemického složení. V posledních desetiletích se klade velký důraz na inovace materiálů zejména v oblastech energetiky. Snaha o zvyšování životnosti a efektivity energetických celků klade vysoké nároky na zvolené materiály, především z hlediska jejich dlouhodobých vlastností.

Vývoj moderních materiálů a s nimi spojených technologií s sebou nese značné provozní náklady. Z hlediska podstaty chemického složení materiálů již je velmi složité a hlavně finančně nákladné produkovat kvalitativně lepší materiály s definovanými charakteristikami. Proto je vhodné, pro optimalizaci parametrů výsledných produktů, zahrnout do technologických postupů výroby, vlastnosti základního materiálu, technologii výroby součástí i metody úpravy vlastností povrchu.

Z tohoto důvodu je velmi vhodné nadále pokračovat ve vývoji nových technologií úprav povrchů, kdy lze kombinací kvalitativně „vyspělých“ materiálů a vhodných povrchových technologií vytvořit funkční celek mající požadované charakteristiky zvyšující nejen užité vlastnosti, ale hlavně životnost exponované součásti.

Technologie, které jsou aplikovány na oceli, jsou zaměřeny na skutečnou potřebu z hlediska provozu. Z důvodu korozní odolnosti jsou užívány zejména technologie úpravy povrchu černěním, fosfátováním, nitridací či cementací. Pro dosažení vyšší tvrdosti, snížení otěruvzdornosti či dosažení nižšího koeficientu tření povrchů součástí lze využít široké spektrum technologií jak pro účely vytváření vrstev, tak i povlaků. Velmi využívanými technologiemi jsou v současné době difuzní technologie sycení povrchu intersticiálními prvky C a N za vytváření vrstev o hloubkách až několik desetin milimetrů. Na funkční povrchy součástí je samozřejmě možné aplikovat i povlaky a to nejrozličnějšími metodami PVD, CVD i PACVD. Tyto metody však nejsou difuzní a je nezbytné z hlediska návrhu správně odhadnout parametry funkčních ploch exponovaných součástí z hlediska pracovního prostředí, namáhání a samozřejmě mechanických vlastností se zaměřením na přilnavost povlaku k základnímu materiálu, tzv. substrátu.

V rámci dlouholetého výzkumu na pracovišti je věnována značná pozornost právě uvedeným technologiím aplikace vrstev a povlaků. V rámci jednotlivých projektů (MO0FVT0000404; TAČR TA04010579, PRO-216, SV216, DZRO) se vývoj v oblasti povrchových technologií zaměřuje na intenzivní aplikaci vrstev či povlaků tzv. na míru.

Habilitační práce se věnuje oblasti aplikace povrchových technologií a navazuje na soubor výsledků zveřejněných v disertační práci a publikacích [1]. Práce rozšiřuje oblast poznání difuze ve vícesložkových systémech *Fe-C-Mn-Si-j*. Přínosem výzkumu je analýza parametrů difuzních vrstev na základních konstrukčních ocelích s ohledem na interakci chemického složení, mikrotvrdosti, pórovitosti a morfologie povrchu.

2. Cíl práce

Výzkumné aktivity v oblasti aplikace vrstev po difuzních technologiích probíhaly ve dvou etapách. Dílčí cíle jsou v práci uvedeny v souvisle navazujících blocích.

První etapa práce se zabývá výzkumem vzájemného působení legujících prvků obsažených v konstrukčních ocelích a jejich vliv na povrchovou mikrotvrdost vrstev v rámci vícesložkového systému *Fe-C-Mn-Si-j*. V experimentálních měřeních byla zohledněna variabilita možných použití součástí v různých odvětvích průmyslu. Proto byly v rámci veškerých experimentů připraveny modifikace vzorků ocelí s různými technologickými úpravami tepelného zpracování a s tím související mikrostruktury. Hlavním cílem této etapy bylo posoudit vliv chemického složení a mikrostruktury běžně užívaných konstrukčních ocelí na vznik difuzních vrstev po vybraných druzích difuzních technologiích.

Druhá etapa výzkumu zahrnuje aplikaci vybraných difuzních technologií upravujících užité vlastnosti exponovaných dílců s ohledem na popis charakteristických rysů nitridovaných vrstev. Cílem výzkumu je optimalizace difuzních procesů s ohledem na pozitivní ovlivnění užitečných vlastností nově vytvořených povrchových částí vrstev. Hlavním cílem výzkumných aktivit v druhé etapě bylo posoudit charakteristické parametry vrstev po aplikaci technologií nitridace a karbonitridace s důrazem na optimalizaci technologie pro snížení kluzných vlastností a pórovitosti vrstev.

3. Vývoj a aplikace difuzních technologií pro úpravu povrchů speciální techniky

První novodobé zmínky o povrchových technologiích lze vztáhnout k počátku 20. století, kdy A. Machlet nahradil standardně užívanou atmosféru (vzduch) při tepelném zpracování prostředím čpavku. Výsledkem změny atmosféry byla ochrana povrchu součástí před oxidací¹ po tepelném zpracování [2]. Myšlenka změny provozní atmosféry byla následně patentována v roce 1913. Navazující výzkum v oblasti povrchových technologií prokázal vznik vrstvy o značné tvrdosti, a obecně vyšší korozní odolnosti². Z hlediska historického vývoje lze zapsání patentu uvažovat jako počátek rozvoje nitridace v USA.

V následujících letech byla oblast nitridace v USA rozšířena o oblast tzv. cementace a nitrocementace³ [2, 3]. S těmito technologiemi, jež využívaly vyšších teplot procesu (540–650 °C) experimentovali McQuaid a Ketcham⁴

Výzkum v oblasti difuzních technologií, spojených s využitím dusíku pro vytvoření vrstvy na povrchu materiálu, probíhal v Evropě a USA paralelně. Vývoj technologie nitridace v Rusku⁵ a Evropě je spojen s prací A. Frye⁶, který o problematice nitridace publikoval již v roce 1923 [2–7]. Právem je tento vědec označován jako „otec nitridace“. Sledoval vliv legujících prvků na proces nitridace a optimalizoval teplotní rozhraní procesu difuze. Na základě experimentů s legováním ocelí sestavil seznam nitridačních ocelí, tj. takových, na kterých je možné vytvářet vrstvy [2]. Následně byly výsledky učení Frye přijaty v rámci tzv.

¹ Patent byl zapsán 24. června 1913 (Patent 1.065.697).

² V roce 1906, tedy v době před zapsáním patentu, byla na ocelích po tepelném zpracování analyzována vrstva či povlak mající výhodné povrchové vlastnosti. Technologie byla patentována 19. března 1908 (Patent 1,065,379). Tento patent reprezentuje inovaci v oblasti nitridace v USA.

³ 12. července 1907 byla Machletem představena aplikace nitrocementace v plynu a to kombinací uhlovodíku a čpavku (patentováno 14. dubna 1914, Patent no. 1,092,925).

⁴ Američané, kteří navázali na učení Machleta. V rámci experimentálních metod v rozmezí teplot 540-980°C prokázali vliv teploty na distorzi povrchu součástí a také změnu tvrdosti vrstvy v závislosti na teplotě procesu. V rámci experimentů zkoumali vliv teploty na vytváření vrstvy, její hloubku, vliv legujících prvků na proces difuze (výsledky experimentů daly za vznik tzv. nitridačních ocelí), vliv teploty na porušení integrity povrchu, vliv času na parametry vytvořené vrstvy, vliv vodíku a dusíku v procesu nitridace, vliv pomalého a rychlého ochlazení po procesu nitridace (voda, vzduch).

⁵ Počátek ve vývoji nitridace v Rusku spadá do stejné doby jako v Evropě [2]. Literární prameny hovoří o tzv. čtyřfázovém vývoji technologie nitridace v Rusku. Již v roce 1861 byly objeveny difuzní pochody v kovových materiálech. Ve vytvořené „bílé“ vrstvě byl zjištěn vysoký obsah dusíku, až 11,5 % [2]. Odolnost nitridované vrstvy proti korozi byla prokázána experimenty v roce 1876 a již v roce 1901 bylo Fowlerem dokázáno, že zvýšení hodnoty obsahu dusíku snižuje velikost částic grafitu a zvyšuje podíl cementitu ve struktuře [2]. Do roku 1913 byly procesy chemicko-tepelného zpracování implementovány do strojírenské praxe.

⁶ Byl vedoucím členem skupiny v Essenu od roku 1906. Fry zjistil, stejně jako Machlet, že je dusík při zvýšených teplotách dobře rozpustný v železe. Stejně tak Fry identifikoval změnu vlastností materiálu nasyceného dusíkem. Zjištěné vlastnosti byly patentovány v roce 1921. Technologie sycení povrchu kovového materiálu dusíkem byla zcela shodná s technologií použitou Machletem. Jako generátoru dusíku bylo opět využito chemické reakce rozkladu čpavku. V tomto případě však nebyl vodík využit jako inertní plyn. Fry vyvinul jednosložkový, jednofázový nitridační plynný proces, tak jak je znám dodnes. Později se věnoval zjišťování vlivu jednotlivých prvků obsažených v ocelích.

britských standardů a byl vytvořen seznam nitridačních ocelí všeobecně nazývaný jako „Nitalloy“⁷, které byly začleněny do britské normy (tab. 3-1).

V období 1. světové války se vývojem v oblasti nitridace zabývali další vědci, jak na americkém, tak na evropském kontinentu, jako Robert Sergeson, V. O. Homerberg, J. P. Walsted, Pierre Aubert [2].

Po 1. světové válce, kdy byla nitridace zcela běžně užívanou technologií, byl výzkum v této oblasti zaměřen zejména na objasnění vlastností a chemického složení nitridované vrstvy. Vzhledem k ověřeným charakteristikám sloučeninové vrstvy, její křehkosti a pórovitosti, nemohla být technologie nitridace užívána pro aplikace vyžadující vysokou oťěrůzdornost součástí. Z tohoto důvodu byla část výzkumu v Technologickém institutu v Massachusetts věnována změnám technologie vedoucí k potlačení vzniku sloučeninové vrstvy. Tato technologie byla navržena Dr. Carlem F. Floem. Jednalo se o tzv. dvoufázovou (dvoustupňovou) nitridaci, dnes známou jako **Floe proces** [9]. Principem procesu je změna teploty procesu v závislosti na změně složení nitridační atmosféry.

Tab. 3-1 – Oceli vhodné pro nitridaci dle britského standardu [1, 2]

Označení	Koncentrace [w%(X)]								
	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	V	Al
En 40 A	0,20–0,35	0,10–0,30	0,40–0,55	0,05 max	2,90–4,00	0,60–0,80	0,40 max	-	-
En 40 B	0,20–0,30	0,10–0,35	0,40–0,65	0,05 max	2,90–3,50	0,40–0,70	0,40 max	0,10–0,30	-
En 40 C	0,30–0,50	0,10–0,35	0,40–0,80	0,05 max	2,90–3,50	0,70–1,20	0,40 max	0,10–0,30	-
En 41 A	0,25–0,35	0,10–0,35	0,65 max	0,05 max	1,40–1,80	0,10–0,25	0,40 max	-	0,90–1,30
En 41 B	0,25–0,45	0,10–0,35	0,65 max	0,05 max	1,40–1,80	0,10–0,25	0,40 max	-	0,90–1,30

⁷ Seznam ocelí, ve světové literatuře nazývaný jako „Firth Brown Steels“ či „LK“, obsahoval pět ocelí, které byly doporučovány pro proces nitridace. Pojmenování reprezentují jména obou vědců, tedy Thomase Firtha a Johna Browna z oceláren Krupp.

3.1. Oblasti použití difuzních technologií

Difuzní technologie umožňují zvyšovat mechanické vlastnosti povrchů funkčních součástí využitím principu difuze intersticiálních prvků. Vytvořená difuzní vrstva je ohraničená oblast, která má specifické mechanické vlastnosti odlišující se od charakteristických vlastností základního materiálu. Jedná se o záměrně technologicky vytvořenou oblast v základním materiálu zajišťující:

- zvýšení povrchové mikrotvrdosti;
- zvýšení odolnosti proti opotřebení;
- zvýšení meze únavy v důsledku vnesených tlakových napětí;
- zvýšení korozní odolnosti v normální atmosféře, tlakové i mořské vodě či přehřáté páře;
- zvýšení stability povrchové vrstvy z důvodu vyšších teplot.

Difuzní technologie jsou specifické metody, kterými je v základním materiálu vytvářena vhodná vrstva mající požadované vlastnosti [10].

Nejvíce využívanými difuzními technologiemi pro vytváření vrstev jsou technologie nitridace (**nitriding**), nitrocementace (**carbonitriding**), cementace (**carburizing**), karbonitridace (**ferritic nitrocarburizing**), oxinitridace (**oxynitriding**) a boridování (**boriding**).

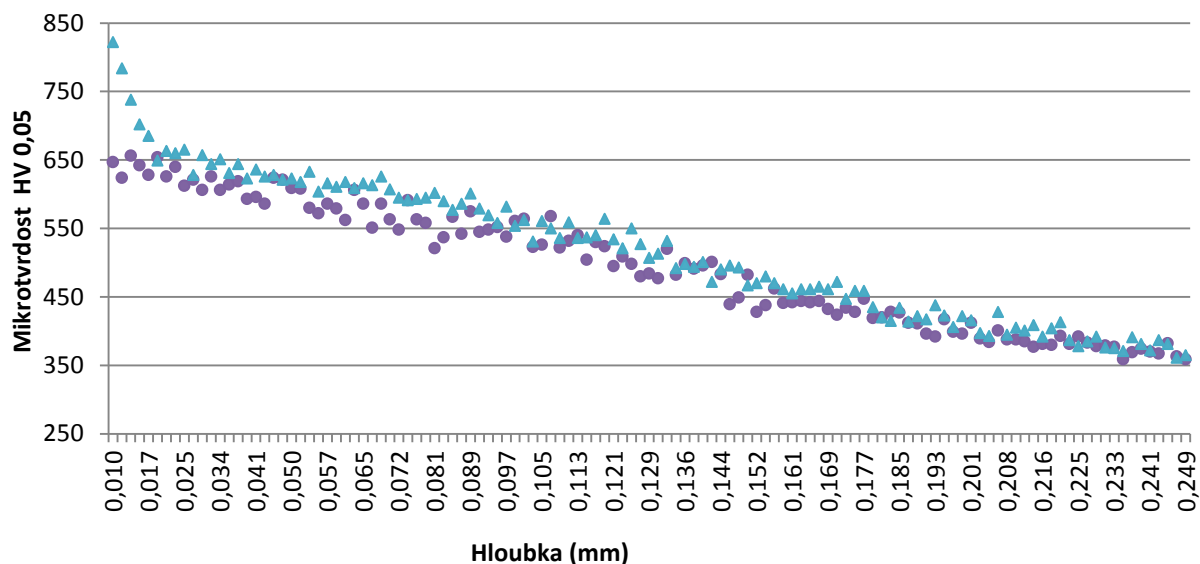


Obr. 3.1-1 – Složení nitridované vrstvy [1, 2]

Difuzní vrstvy jsou zpravidla složeny z několika oblastí, které přecházejí od sloučeninové vrstvy, též někdy nazývané jako lem nitridů, do základního materiálu. Po chemicko-tepelném zpracování dochází v materiálu vlivem zvýšeného obsahu intersticiálních prvků k distorzi krystalové mřížky. Tato distorze způsobuje vznik napětí v povrchové vrstvě [10, 11].

Během procesu difuze dochází k přesycení vrstvy intersticiálními prvky (v závislosti na technologii, N nebo C případně B),

kteřé potom následně vytvářejí na povrchu tzv. adsorbční pásmo, odkud probíhá difuze do základního materiálu. Hloubka difuzní vrstvy závisí na mikrostruturě, chemickém složení a podmínkách procesu. Změna mikrotvrlosti difuzní vrstvy od povrchu do základního materiálu (jádra) je závislá zejména na chemickém složení materiálu a na koncentraci intersticiálních prvků.



Obr. 3.1-2 – Změna povrchové tvrdosti oceli ČSN 41 4140 v závislosti na struktuře po kalení (modrá barva) a zušlechtnění (fialová barva);

Na strukturách po kalení či zušlechtnění může být u materiálů o shodném chemickém složení dosaženo obdobných mezních hloubek nitridovaných vrstev. Mikrotvrdoti povrchové difuzní vrstvy je vždy vyšší v případě kalených povrchů, což je spojeno s nerovnováží struktury a vyšší přítomností poruch (obr. 3.1-2).

V průběhu nitridace vznikají v nitridované vrstvě nitridy železa, které způsobují poměrně nízký nárůst tvrdosti. Hlavními prvky, které způsobují zvýšení mikrotvrlosti nitridované difuzní vrstvy, jsou zejména molybden, vanad, hliník či chrom (tab. 3.1-1).

Tab. 3.1-1 – Chemické složení ocelí

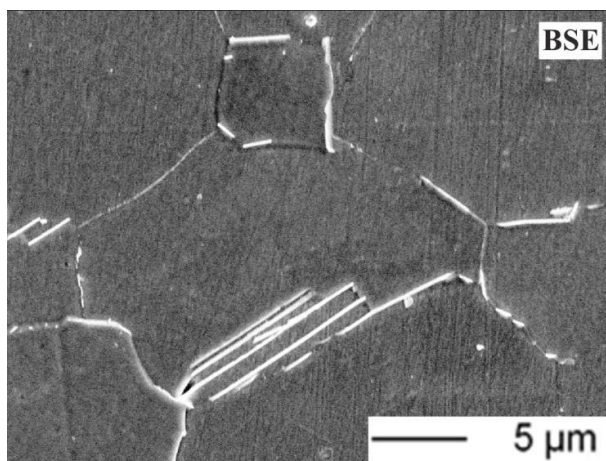
Ocel	C	Mn	Si	Cr	Ni	Al
ČSN 41 2040 (A1)	0,36	0,68	0,33	0,08	0,04	0,003
ČSN 41 4141 (A2)	0,35	0,70	0,35	1,06	0,05	0,035

Chemické složení nitridované vrstvy je odlišné od chemického složení základního materiálu z důvodu rozdílné koncentrace dusíku a částečné redistribuce substitučních prvků v rámci nitridované vrstvy.

Zvýšená koncentrace dusíku způsobuje primárně tvorbu nitridů železa, dále jsou vytvářeny nitridy chromu, molybdenu a dalších legujících prvků, jež mají afinitu k dusíku. Zvýšení povrchové tvrdosti vede ke zvýšení odolnosti proti opotřebení a meze únavy v důsledku vzniku významných tlakových napětí v povrchové vrstvě [10, 11].

Aplikací technologie nitridace či karbonitridace lze účinně zvýšit korozivzdornost součástí vytvořením sloučeninové vrstvy a to buď nitridů, či vhodné kombinace nitridů a karbidů [12]. Podíl nitridů v rámci sloučeninové vrstvy je možné efektivně ovlivňovat složením atmosféry a potenciálu procesu. Podobně je možné ovlivňovat i technologii karbonitridace.

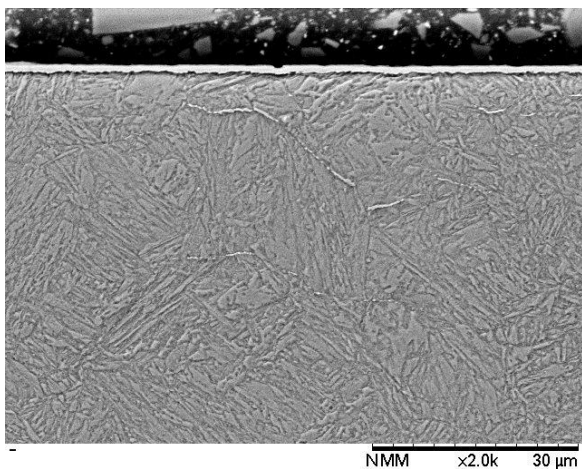
Nespornou výhodou chemicko-tepelného zpracování je možnost zvýšení povrchové tvrdosti bez nutnosti tepelného zpracování součástí. Při aplikaci difuzních technologií na materiály s feriticko-perlitickou strukturou dochází k omezenému vytvoření difuzní vrstvy, což je způsobeno omezenou difuzí v základním materiálu. Difuze intersticiálních prvků ve feriticko-perlitických strukturách probíhá primárně po hranicích zrn, což je prokázáno v grafickém vyjádření na obr. 3.1-3 [12].



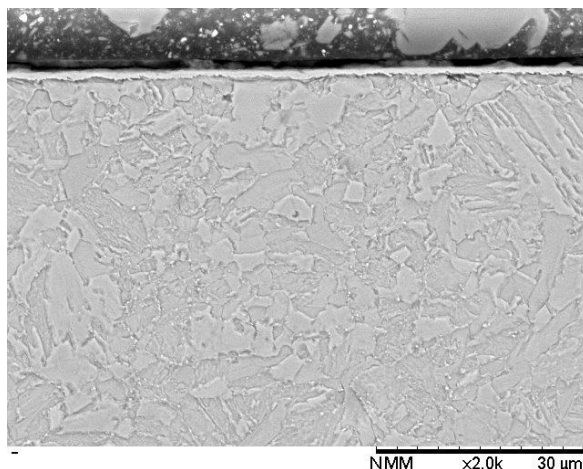
Obr. 3.1-3 – SEM BSE příčný řez, naleptaná struktura Fe – W (0,5 % W), nitridace 48 h, 610 °C, podél hranic zrn feritu jsou vytvořeny lamelární kolonie nitridů [12]

Na hranicích zrn se tvoří lamelární nitridy železa a legujících prvků s vysokou afinitou k dusíku. Tento jev je možné pozorovat pouze na laboratorně vytvořených dvousložkových

systémech $Fe-j$, u kterých je možné reálně vyhodnotit fáze vyloučené na hranicích zrn v podobě lamel.

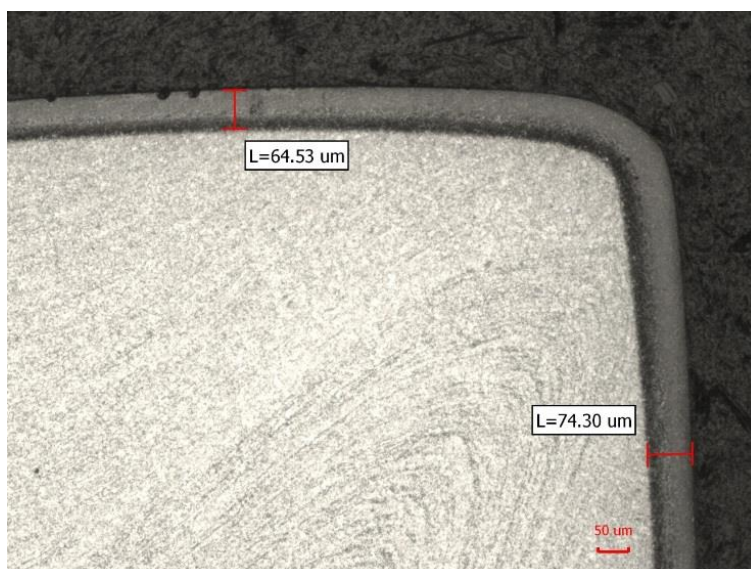


Obr. 3.1-4 – Struktura oceli 31CrMoV9 po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h), zvětšení 2.000x, SEM, leptáno 2% nitalém



Obr. 3.1-5 – Struktura oceli 16MnCr5 po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h), zvětšení 2.000x, SEM, leptáno 2% nitalém

Jak je patrné z dokumentace mikrostruktury, zejména u nízko a střednělegovaných ocelí, není zřejmá ostrá hranice difuzní vrstvy a základního materiálu (obr. 3.1-4 a 3.1-5). V případě vysocelegovaných ocelí, zejména pak v případě ocelí obsahujících vysoký podíl chromu, je v mnoha případech pozorována ostrá hranice přechodu difuzní vrstvy vytvořené technologií nitridace či nitrocementace (obr. 3.1-6) [13-19].



Obr. 3.1-6 – Ostře ohraničené difuzní rozhraní na nástrojové oceli X12Cr13, zvětšení 1.000x, leptáno 2% nitalém [13]

Tento jev je popsán v mnohých zdrojích světové literatury [15-19] a doložen i vlastní vědeckou prací pracoviště [13, 20].

3.2. Aplikace difuzních technologií a jejich omezení

Základním předpokladem pro aplikaci povrchových technologií, využívajících procesu difuze, je znalost chemického složení materiálu. Na jeho základě lze stanovit vhodnost materiálu pro aplikaci zvolené povrchové technologie. Je všeobecně známo, že ne všechny materiály jsou pro tyto aplikace vhodné [10, 21, 22].

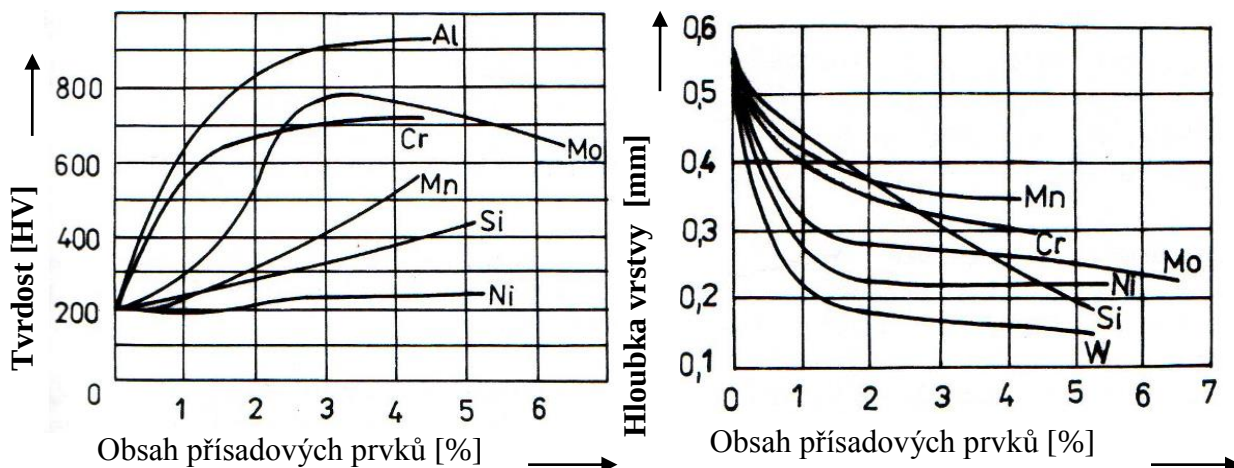
Na základě obsahu jednotlivých legujících prvků nelze jednoznačně predikovat hloubku a vlastnosti nitridované vrstvy. Je nezbytné brát v úvahu i veškeré technologické postupy. Na obr. 3.2-1 a 3.2-2 je uvedena experimentálně ověřená závislosti legujících prvků, zejména vliv jejich koncentrace na hloubku nitridace⁸ a dále vyjádření hypotetické mikrotvrdosti v závislosti na koncentraci daného prvku v objemu materiálu [22].

Je však třeba mít na paměti, že veškeré závislosti zde uvedené, jsou pouze informativní a lze se jimi řídit pouze v případě soustav $Fe-N-j$, kde j je legující prvek. Jedná se o všeobecně známé závislosti platné však pouze v systémech $Fe-C$, $Fe-N$.

Z hlediska vlivu legujících prvků jsou tato grafická vyjádření nedostačující a lze z nich pouze předpokládat, který prvek může zvyšovat pravděpodobnost zvýšení tvrdosti povrchové vrstvy.

Dalším důležitým dílčím, kvalitativním parametrem je znalost veškerých technologických postupů, kterými součást prošla během výrobního cyklu. V případě, že nejsou veškeré postupy známy, klesá pravděpodobnost úspěšné aplikace difuzní technologie [10, 12, 21, 22].

⁸ Jedná se o experimentálně vyhodnocené křivky ukazující vliv jednotlivých prvků po nitridaci. Je třeba vědět, že uvedené závislosti se budou měnit v závislosti na chemickém složení materiálu, na reálném podílu uvedených prvků v materiálu a v neposlední řadě na zvolené technologii a podmínkách chemicko-tepelného zpracování.

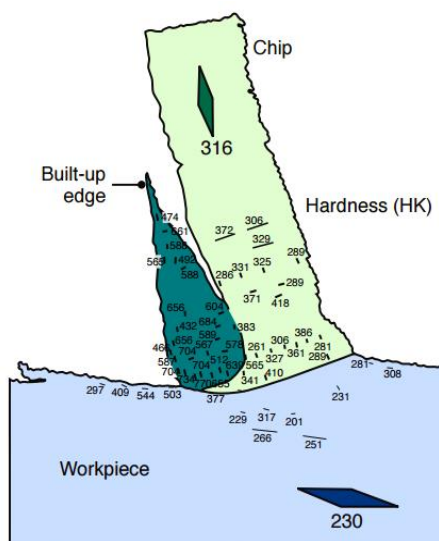


Obr. 3.2-1 – Vliv přísadových prvků na povrchovou tvrdost nitridované vrstvy, PN 550 °C/24 h [22]

Obr. 3.2-2 – Vliv přísadových prvků na celkovou hloubku nitridované vrstvy, PN 550 °C/24 h [22]

Jedním z nejvýznamnějších parametrů, po analýze chemického složení materiálu, je analýza mikrostruktury oceli, která úzce souvisí s difuzními pochody.

Z hlediska mechanismu difuze je mikrostruktura jedním z nejvýznamnějších faktorů, který má vliv nejen na výslednou povrchovou tvrdost vrstvy, ale i na další kvalitativní parametry, jako je hloubka difuzní a přechodové vrstvy, tedy rozhraní mezi základním materiálem a difuzní vrstvou. Dalším z mnoha výrobních faktorů, majících významný vliv na vytvářenou difuzní vrstvu, je technologie obrábění.



Obr. 3.2-4 – Rozdělení tvrdosti v řezné oblasti oceli 3115, tvrdost jádra materiálu je 230 HV [23]

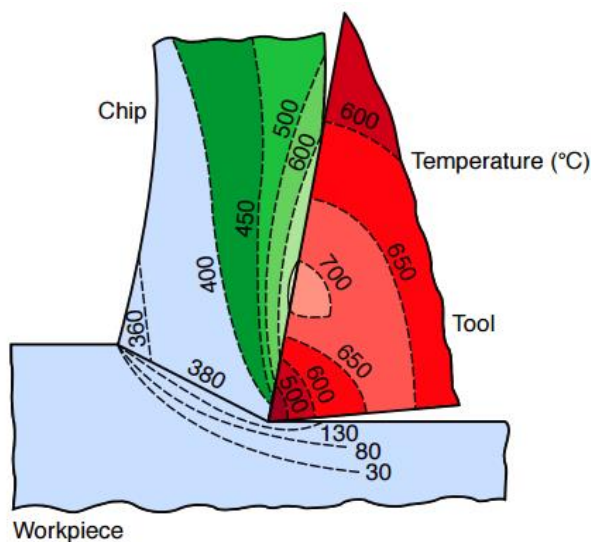
Interakcí řezného nástroje s obrobkem dochází při procesu obrábění k deformaci povrchové vrstvy pod obrobeným povrchem [24]. V důsledku deformace a ohřevu, který proces obrábění doprovází, dochází v povrchové vrstvě k vytváření zbytkových napětí a ke změně fyzikálně-mechanických vlastností, které se projeví zvýšením tvrdosti a poklesem houževnatosti obrobeného povrchu [24, 25]. Změna tvrdosti povrchové vrstvy obráběné oceli 3115, v řezné oblasti, je schematicky zobrazena na obr. 3.2-4, rozdělení teploty v řezné oblasti na obr. 3.2-5.

Zpevnění obrobeného povrchu lze obvykle charakterizovat stupněm a hloubkou zpevnění, které lze jednoznačně určit metodou měření mikrotvrdosti. Hloubka zpevnění h_z je dána vzdáleností od povrchu, ve které již nedochází ke změně mikrotvrdosti [23]. Stupeň zpevnění je dán vztahem:

$$\varphi = \frac{HV_{Ms} - HV_{Mz}}{HV_{Mz}} \cdot 100 \quad (3.2-1)$$

kde: HV_{Ms} – mikrotvrdost na povrchu

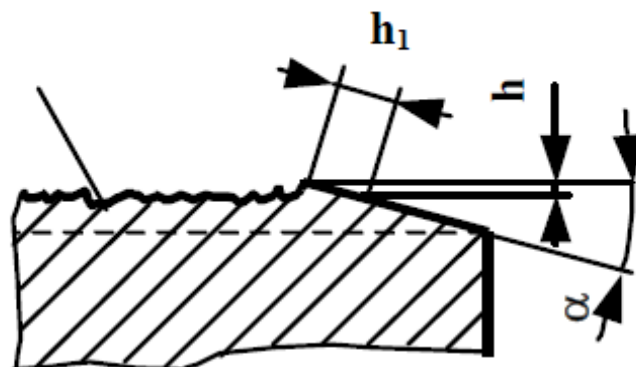
HV_{Mz} – mikrotvrdost základního materiálu



Obr. 3.2-5 – Rozdělení teplot v řezné oblasti, materiál ocel AISI 52100 [23]

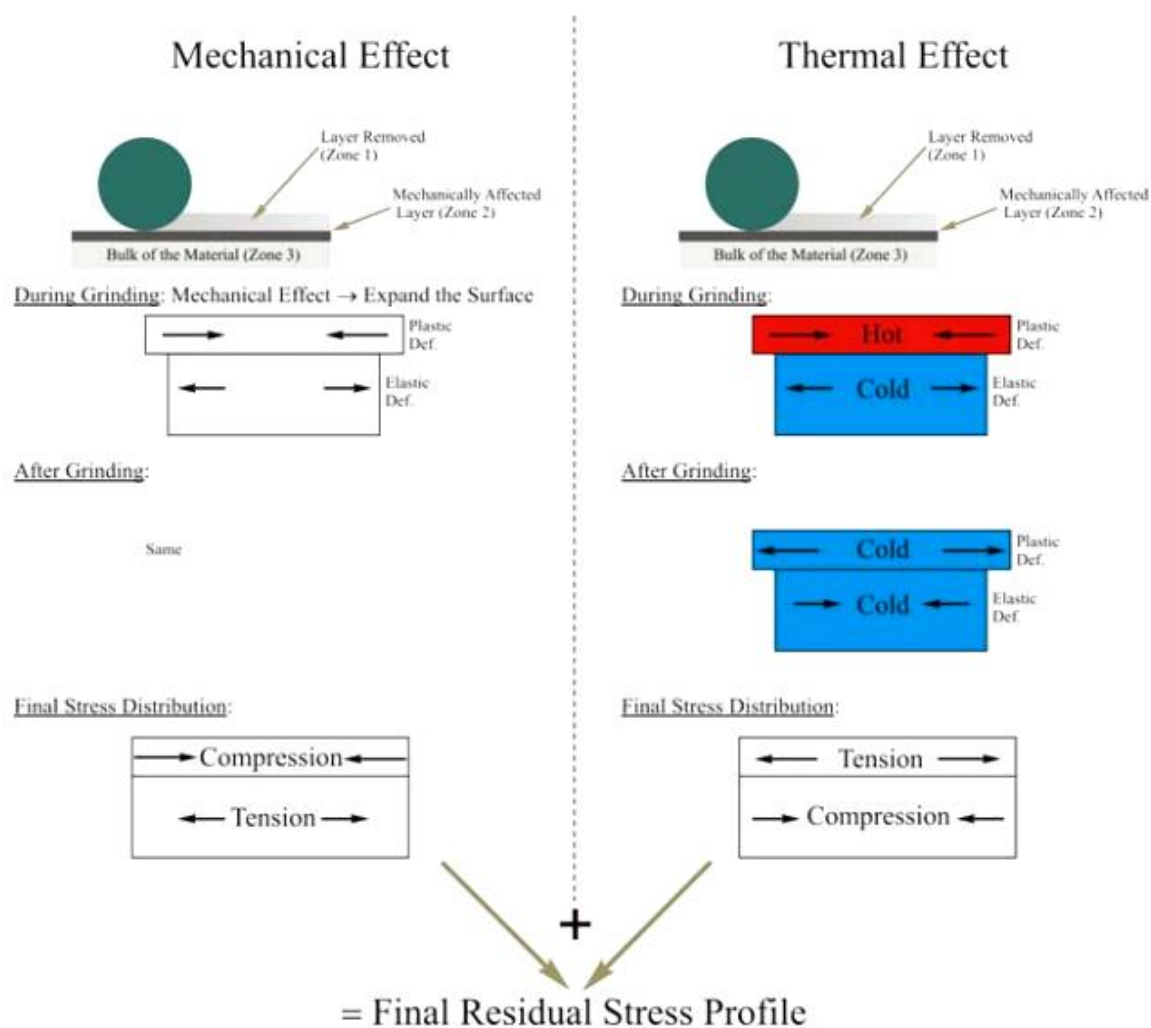
Kritéria hodnocení zpevnění povrchu a jejich měření jsou dána především hloubkou ovlivněné vrstvy. V případech, kdy zpevnění dosahuje malých hloubek, je nejčastější metodou hodnocení metoda šikmých řezů (obr. 3.2-6).

zpevněná vrstva



Obr. 3.2-6 – Měření mikrotvrdosti metodou šikmých řezů

Specifické vlastnosti obráběného povrchu jsou určeny jednotlivými složkami integrity povrchu. Velmi důležitým prvkem integrity povrchu jsou zbytková napětí vytvořená v povrchové vrstvě procesem obrábění a daná současně superpozicí předcházejících způsobů zpracování povrchu (tepelné zpracování) [26]. Zbytková napětí působí nejen na dynamickou únosnost povrchu, kdy mohou být zdrojem tzv. technologických vrubů, ale i na životnost a jakost konstrukčních celků. Ovlivňují korozivzdornost, odolnost proti opotřebení a rozměrovou stálost součásti [26]. Velikost zbytkových napětí je ovlivněna množstvím působícího tepla, velikostí mechanického zatížení povrchu a změnami struktury [27]. Touto problematikou se ve své práci zabýval například TRICARD [28] který popsal mechanismus vzniku zbytkového napětí v povrchu broušené součásti, viz. obr. 3.2-7.



Obr. 3.2-7 – Mechanismus vzniku zbytkových napětí během broušení [28]

Vzhledem k tomu, že se hloubky ovlivněných vrstev po obrábění pohybují mezi hodnotami, které jsou uvedeny v tab. 3.2-1, není nutno uvažovat celkové statické ovlivnění pevnosti součástí. Vliv zbytkových napětí na dynamickou pevnost a únavu součástí je naopak velmi výrazný. Lze jednoznačně říci, že tahová zbytková napětí snižují únavovou pevnost, tlaková napětí mají naopak pozitivní vliv [29].

Tab. 3.2-1 – Střední hodnoty hloubky zpevnění pro jednotlivé druhy obrábění

Způsob obrábění	Hloubka zpevnění (mm)
jemné soustružení	0,05
soustružení kalené oceli (49–66 HRC)	0,50–0,10
válcové frézování	0,12
čelní dokončovací frézování	0,10
ševingování	0,10
vystružování	0,20
broušení nezakalené oceli	0,015–0,02
broušení zakalené oceli	0,02–0,04

V závislosti na obráběném materiálu, podmínkách jeho tepelného zpracování a použitých technologických podmínkách obrábění, zbytková napětí zvyšují nebo snižují trvanlivost, dynamickou únosnost, pevnost, korozivzornost, odolnost proti opotřebení, rozměrovou stálost součásti a rozpad zbytkového austenitu [30–32]. Podle velikosti objemu, ve kterém dosahují zbytková napětí rovnováhy, je lze podle Macheraucha a Klosse [33] rozdělit na:

- zbytková napětí I. druhu (makroskopická),
- zbytková napětí II. druhu (mikroskopická),
- zbytková napětí III. druhu (submikroskopická).

Zbytková napětí I. druhu dosahují rovnováhy až v celém makroobjemu zkoumané součásti. Vznikají v průběhu nestejnoměrného tváření, tepelného zpracování, obrábění apod. Po odebrání vrstvy materiálu z povrchu součásti, pokud se v součásti vyskytují, dojde k porušení rovnováhy zbytkových napětí a součást se deformuje [33, 34].

Zbytková napětí II. druhu jsou v rovnováze v mikroskopických objemech materiálu, jejichž velikost je srovnatelná s velikostí jednotlivých krystalů. Jejich vznik je spojen s tvářením za studena, s tuhnutím, proměnným zatížením, změnou teploty apod. [33–35].

Zbytková napětí III. druhu jsou v rovnováze v mikroskopických oblastech materiálu, srovnatelných s velikostí elementární buňky. Jsou způsobena poruchami krystalové mřížky, přítomností cizích iontů, vakancí a dislokací [35].

Všechny tři druhy zbytkových napětí se v obrobeném povrchu materiálu vyskytují současně. Předpokládá se však, že největší vliv na kvalitu povrchové vrstvy obrobku budou mít především zbytková napětí I. druhu [35].

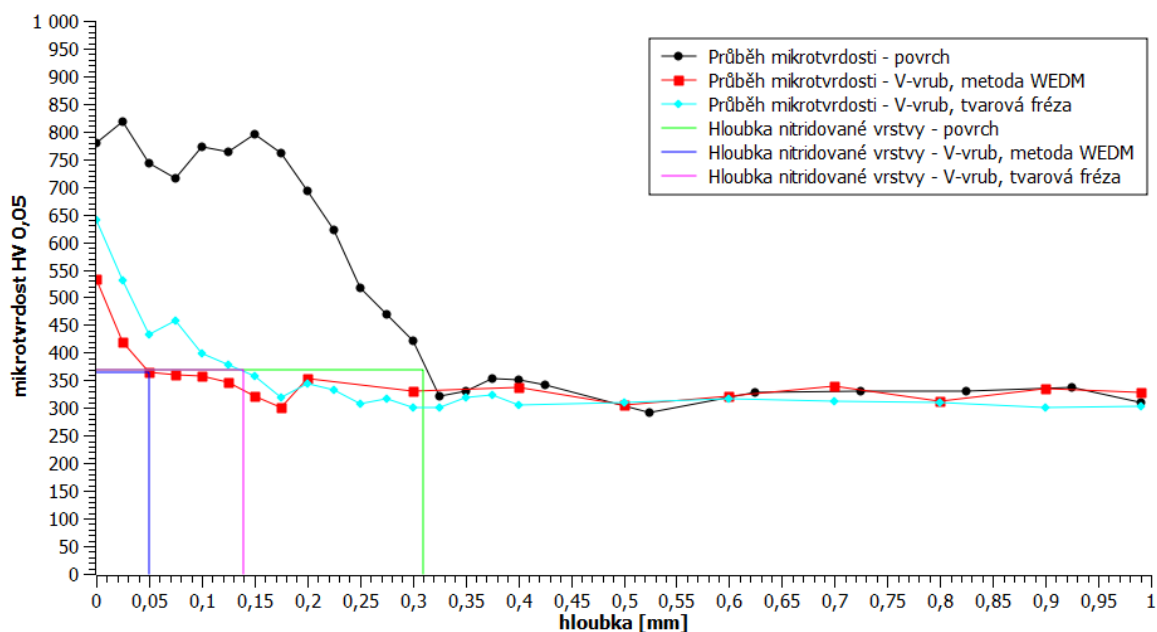
Pro hodnocení zbytkových napětí je v současné době často používaná nedestruktivní metoda rentgenové difrakce, která využívá difrakce svazku rentgenových paprsků k přesnému určení vzájemných vzdáleností atomových mřížkových rovin. Měření se provádí v povrchové vrstvě do hloubky několika setin milimetru. Velikost napětí je určena porovnáním mřížkových deformací, určených ze změn difrakčního úhlu rentgenového paprsku, s deformacemi, které se při daném stavu napjatosti dají očekávat podle teorie elasticity [34–36].

Pro analýzu strukturní vrstvy po obrábění je v současné době nejefektivnější metodou opět metoda založená na principu rentgenové difrakce. V povrchových vrstvách se po obrábění tvoří tyto oblasti:

1. **austeniticko – martenzitická oblast**, která se metalograficky jeví jako stejnorodá, velmi obtížně leptatelná. Parametry oblasti závisí na způsobu obrábění, vzniká v oblasti působení nadkritických teplot;
2. **oblast popuštěného martenzitu, či feritu a austenitu se stopami popuštěného martenzitu**. Zvláštností této oblasti je zmenšený parametr mřížky a zvýšení podílu austenitu;
3. **feritická a karbidická oblast** je jemnozrnná a dobře leptatelná;
4. **přechodová oblast** tvoří přechod od ovlivněné oblasti k základnímu materiálu. Obsahuje martenzit a zbytkový austenit.

Vznik těchto oblastí závisí na řezných podmínkách. Při vysokých řezných rychlostech se objevují všechny čtyři oblasti. Při obrábění nízkými řeznými rychlostmi vzniká pouze čtvrtá nebo třetí a čtvrtá oblast.

Dalším dílčím omezením, v případě aplikace difuzních technologií, může být i zcela nevhodně zvolená technologie úpravy povrchu, např. jako v případě elektroerozivního obrábění nebo členitosti povrchu. Ze zkušeností pracoviště je známo, že povrchy po použití elektroerozivního obrábění nejsou z hlediska difuze vhodné pro aplikace nitridace, jako uvádí obr. 3.2-8.



Obr. 3.2-8 – Porovnání vlivu elektroerozivního obrábění ve vrubu metodou WEDM a obrábění tvarovou frézou na hloubku nitridované vrstvy oceli 30CrMoV9 (PN 550 °C/ 20 h) [37]

Z hlediska optimalizace procesů vytváření vrstev je vhodné znát celý výrobní postup součástí, na které bude aplikována difuzní technologie sycení povrchu dusíkem. I malá změna ve výrobním procesu součástí může mít fatální dopad na kvalitu uvedených difuzních vrstev.

3.3.Charakteristika technologií

V současnosti jsou nejvíce využívanými difuzními technologiemi pro vytváření vrstev technologie nitridace (**nitriding**), nitrocementace (**carbonitriding**), cementace (**carburizing**), karbonitridace (**ferritic nitrocarburizing**), oxinitridace (**oxynitriding**) a boridování (**boriding**).

Hlavním důvodem využití uvedených technologií je optimalizace pevnostních charakteristik materiálů. Aplikací technologií je možné dosáhnout zvýšení životnosti součástí. V průběhu chemicko-tepelného zpracování dochází k difuzi intersticiálních prvků v rámci hranic zrn a krystalové mřížky kovu. V zásadě je pohyb iontů v krystalové mřížce zajištěn změnou energetického stavu během procesu chemicko-tepelného zpracování. Mechanismus difuze závisí na velikosti aktivační energie iontů, difundujících krystalovou mřížkou [38]. Vlivem zvýšení teploty a s tím spojeným zvýšením energie soustavy dochází ke zvýšení amplitudy kmitání (vibrací atomů) jednotlivých atomů substitučních prvků od jejich základních

poloh, což zvyšuje pravděpodobnost pohybu intersticiálních i substitučních prvků. V závislosti na velikosti aktivačních energií pak může docházet jak k difuzi vakantní, tak intersticiální [38-42].

3.3.1. Difuzní procesy v pevných látkách

Jako difuzi popisujeme jeden ze základních mechanismů přenosu hmoty, při kterém probíhá pohyb částic (molekul, atomů nebo iontů) a také vakancí ve vztahu k sousedním částicím. Hnací síla difuze vychází z poklesu hodnoty volné entalpie celé soustavy. Difuze je založena na tepelně aktivovaném pohybu částic, proto jsou difuzní pochody výrazně závislé na teplotě a na čase. V pevných látkách je difuze jediným mechanismem přenosu hmoty [42-44, 46-47]. Difuzní pochody je možné popisovat fenomenologicky s použitím obecných zákonů definujících přenosové jevy. Tento přístup vychází z popisu jejich kinetiky, ale neřeší jejich mechanismy. Pro podrobnější rozbor difuzních pochodů je vhodné zvolit fyzikální přístup zahrnující představy o pohybu iontů krystalovou mřížkou a zohledňující vliv jejich poruch. Fyzikální přístup umožňuje popis vztahů mezi náhodným (neuspořádaným) pohybem iontů a jejich makroskopickým tokem. Umožňuje tak v souladu s představami o přenosových jevech popsat změny koncentrace, ke kterým dochází při nestacionárních dějích.

3.3.2. Obecné difuzní mechanismy

Difuzi je možno definovat jako tepelně aktivovaný, samovolný a nevratný proces založený na frekvenci přeskoků iontů krystalovou mřížkou, který je možné popsat určitou modifikací Arrheniovy rovnice.

Způsob a rychlost difuze konkrétního iontu jsou v daných podmínkách určeny hodnotou (velikostí) energické bariery. Jedním z důležitých faktorů ovlivňujících hodnotu energetické bariery je poměr velikosti difundujícího iontu a iontů matrice v daném typu krystalové mřížky (Häggův poměr). Pokud jsou parametry difundujících iontů této hodnotě blízké může difuze probíhat intersticiálním mechanismem (např. difuze iontů uhlíku a dusíku nebo bóru, případně vodíku nebo kyslíku) [43, 46, 47].

Pro vyjádření frekvence přeskoků iontů můžeme v tomto případě použít vztah ve tvaru:

$$f = z \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right), \quad (3.3.2-1)$$

ve kterém udává:

z - množství poloh, vhodných pro přeskok difundujícího iontu;

v - frekvenci kmitů iontů kolem rovnovážné polohy;

ΔG_m - energetickou bariéru přeskoků iontu vyjádřenou hodnotou volné entalpie;

R - plynovou konstantu;

T - absolutní teplotu, při které difuze probíhá.

Pokud jsou poměry velikostí difundujícího iontu a iontů matrice významně odlišné od hodnoty 0,59, určené Häggem, nemůže difundující iont zaujmout v krystalové mřížce intersticiální polohu a pokud je to energeticky možné substituuje iont matrice [43, 44, 46]. Difuze potom probíhá zpravidla vakantním mechanismem.

Pro vyjádření frekvence přeskoků iontů můžeme v tomto případě použít vztah ve tvaru [43]:

$$f = z \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m + \Delta G_v}{RT}\right), \quad (3.3.2-2)$$

který ukazuje zvýšení energetické bariéry proti intersticiálnímu mechanismu o hodnotu ΔG_v nutnou pro přeskoky vakancí.

Difuze vakantním mechanismem tedy může probíhat pouze za předpokladu dodání vyšší aktivační energie než pro difuzi intersticiální.

3.3.3. Fyzikální pojetí teorie difuze

Přeskoky iontů v krystalové mřížce jsou uvažovány jako nespojité. Před a po změně polohy zůstává iont v určitém místě krystalové mřížky a k přeskoku dojde v okamžiku vzniku vhodných podmínek. Například difuze s využitím vakantního mechanismu je podmíněna přiblížením se vakance do sousedního uzlového bodu krystalové mřížky. Toto přiblížení je náhodné a může nastat z libovolného směru. Fyzikální pojetí tedy definuje vztahy mezi náhodnými přeskoky iontů v krystalové mřížce (submikrostruktuře) a jejich přemístění z makroskopického hlediska. V případě intersticiálních iontů jsou tyto úvahy o mechanismu difuze podobné.

Frekvence a směr přeskoků iontů tedy určují schopnost a rychlost difuze z makroskopického hlediska.

3.3.4. Vliv teploty na difuzní pochody.

Vliv teploty na proces difuze vztažený na difuzi iontů jednoho prvku v určitém difuzním prostředí je možné vyjádřit tzv. Arrheniovou rovnicí [43, 44]:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_d}{RT}\right) \quad (3.3.4-1)$$

D_0 udává frekvenční faktor (frekvenci tepelných kmitů iontů kolem rovnovážné polohy a také pravděpodobnost kontaktu iontu s vakancí);

$+\Delta H$ – vyjadřuje aktivační entalpii difuze;

R – plynovou konstantu;

T – absolutní teplotu, při které difuze probíhá.

Hodnota D (difuzivita) odpovídá vztahu pro vyjádření difuzního koeficientu definovanému ve fenomenologickém pojetí difuze.

3.3.5. Fenomenologické pojetí difuze

Fenomenologické pojetí neuvažuje samostatné vlivy, jako typ krystalové mřížky, náhodné přeskoky iontů a korelační jevy. Vyjadřuje jen celkový makroskopický výsledek daný změnou chemického složení. Toto pojetí difuze bylo definováno Fickem v roce 1858, který je shrnul do dvou zákonů. Hybnou silou je při tomto pojetí difuze, na rozdíl od fyzikálního pojetí, uvažován gradient koncentrace. Fickovo pojetí je tedy možno použít pouze za určitých zjednodušujících předpokladů.

3.3.6. První Fickův zákon

Jak bylo uvedeno výše, je při použití I. Fickova zákona uvažován jen výsledný přesun iontů v definovaném směru, například jednorozměrný difuzní tok ve směru gradientu koncentrace.

Můžeme předpokládat přeskoky iontů z krystalové roviny do rovin sousedních. Potom je možné určit počet iontů, které přejdou za jednotku času rozhraní v jednom kontrolovaném směru [43]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -f \cdot \left(\frac{n_1}{2} - \frac{n_2}{2} \right), \quad (3.3.6-1)$$

při frekvenci přeskoků iontů f přes mezirovinné rozhraní. Pokud ve vztahu nahradíme počty iontů koncentrací, dostaneme vztah [43]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -f \cdot d \cdot L^2 (c_1 - c_2), \quad (3.3.6-2)$$

ve kterém hodnota d udává mezirovinnou vzdálenost a L^2 vyjadřuje jednotkovou plochu, ve které dochází k přeskokům iontů. Pokud nahradíme rozdíl koncentrací gradientem, přejde vztah ve tvar:

$$I = \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{f}{2} \cdot d^2 \cdot L^2 \cdot \frac{dc}{dx}. \quad (3.3.6-3)$$

Vztah potom přechází na vyjádření I. Fickova zákona, ve kterém je difuzní koeficient určen jako součin poloviční frekvence přeskoků iontů a kvadrátu mezirovinné vzdálenosti [43]:

$$D = \frac{f}{2} \cdot d^2, \quad (3.3.6-4)$$

Po dosazení do vztahu pro I. Fickův zákon dostáváme:

$$I = \frac{\partial n}{\partial t} = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (3.3.6-5)$$

Pochody probíhající v difuzní vrstvě (mimo plazmovou nitridaci) jsou závislé na vzájemné interakci intersticiálních (C, N) a substitučních iontů (Fe a legujících prvků).

Je známo, že ionty železa a substitučních legujících prvků ovlivňují termodynamiku difuzních pochodů dusíku a uhlíku. Tento předpoklad platí, pokud železo a substituční legující prvky nedifundují na velké vzdálenosti a přitom zůstává zachován poměr koncentrací. Vliv intersticiálních prvků na difuzi prvků substitučních je možné zanedbat.

Difuzní tok intersticiálních prvků v difuzní vrstvě (C, N) je možné při nahrazení koncentrace aktivitou prvku vyjádřit z upraveného vztahu pro I. Fickův zákon. Potom dostáváme vztah [43]:

$$I_i = -D_i^a \cdot \frac{\partial a_i}{\partial x}, \quad (3.3.6-6)$$

Aktivitu intersticiálního prvku je možné definovat jako součin aktivního koeficientu a koncentrace.

Protože platí $\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}$ je zřejmé, že na změny charakteristik difuze intersticiálních iontů

v tuhém roztoku lze usuzovat ze změny hodnoty aktivity prvku a_i vyvolané působením legujících prvků. Tyto vztahy popisující představu ovlivnění difuze intersticiální složky a mohou být bez zásadního omezení použity pro popis difuze uhlíku a dusíku v tuhém roztoku.

Na základě uvedených vztahů lze psát vztah pro difuzní koeficient použitý ve vyjádření Fickova zákona ve tvaru [42-44]:

$$D_i = D_i^a \cdot \gamma_i \cdot (1 + \varepsilon_i^i \cdot N_i), \quad (3.3.6-8)$$

kde ε_i^i je interakční koeficient prvku i definovaný vztahem:

$$\varepsilon_j^i = \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_j} \right|_{Fe} \rightarrow 1. \quad (3.3.6-9)$$

Vyjádríme-li vliv substitučního prvku j na difuzi intersticiálního prvku i difundujícího v tuhém roztoku dostáváme vztah:

$$\log a_i^j = \log a_i^0 + \log \gamma_i^j, \quad (3.3.6-10)$$

kde:

$$\log \gamma_i^j = \log \gamma_i^0 + \sum_{j=2}^n \varepsilon_i^j \cdot N_j + \sum_{j=2}^n \rho_i^j \cdot N_j + \dots. \quad (3.3.6-11)$$

V tomto vztahu jsou γ_i^j a ρ_i^j jsou interakční koeficienty prvního a druhého řádu, obecně závislé na koncentraci prvku j . Obdobně můžeme také vyjádřit vzájemnou interakci intersticiálních prvků uhlíku a dusíku.

3.3.7. Druhý Fickův zákon

Druhý Fickův zákon, bere v úvahu, na rozdíl od prvního Fickova zákona, také objemovou koncentraci c difundující látky a její změny v závislosti na čase a poloze. Druhý Fickův zákon je odvozen pomocí I. Fickova zákona s ohledem na zákon zachování hmoty.

Difuzivita substitučních i intersticiálních iontů je dána typem prvku a jeho polohou v krystalové mřížce příslušné fáze. Difuzní pochody tedy odpovídají difuzi v systému $Fe-C-N-j$ (kde j představuje substituční legující prvek).

Difuze substitučních prvků je ovlivněna jejich koncentrací v čase. Jejich difuzivita je ovlivňována vzájemnou interakcí. Vliv koncentrace intersticiálních prvků je v této souvislosti možno zanedbat.

Difuze intersticiálních prvků je ovlivněna koncentrací substitučních prvků. Při zásadním rozdílu v difuzivitě je intersticiální prvek s vyšší difuzivitou ovlivňován koncentrací a rozložením prvku s menší difuzivitou [42-46].

Při hodnocení vzájemného vlivu intersticiálních iontů dusíku a uhlíku je rozdíl v difuzivitě malý a ovlivnění difuze těchto prvků je vzájemné.

Pokud u dusíku a uhlíku předpokládáme kvazistacionární model difuze těchto prvků, je možné předpokládat, difuzi na základě termodynamické aktivity jako hnací síly procesu. Za tohoto předpokladu můžeme pro popis difuze dusíku použít modifikovaný II. Fickův zákon ve tvaru [42-44]:

$$\frac{\partial a_N}{\partial t} = D_N^a \cdot \gamma_N \cdot \left(\frac{\partial^2 a_N}{\partial x^2} \right), \quad (3.3.7-1)$$

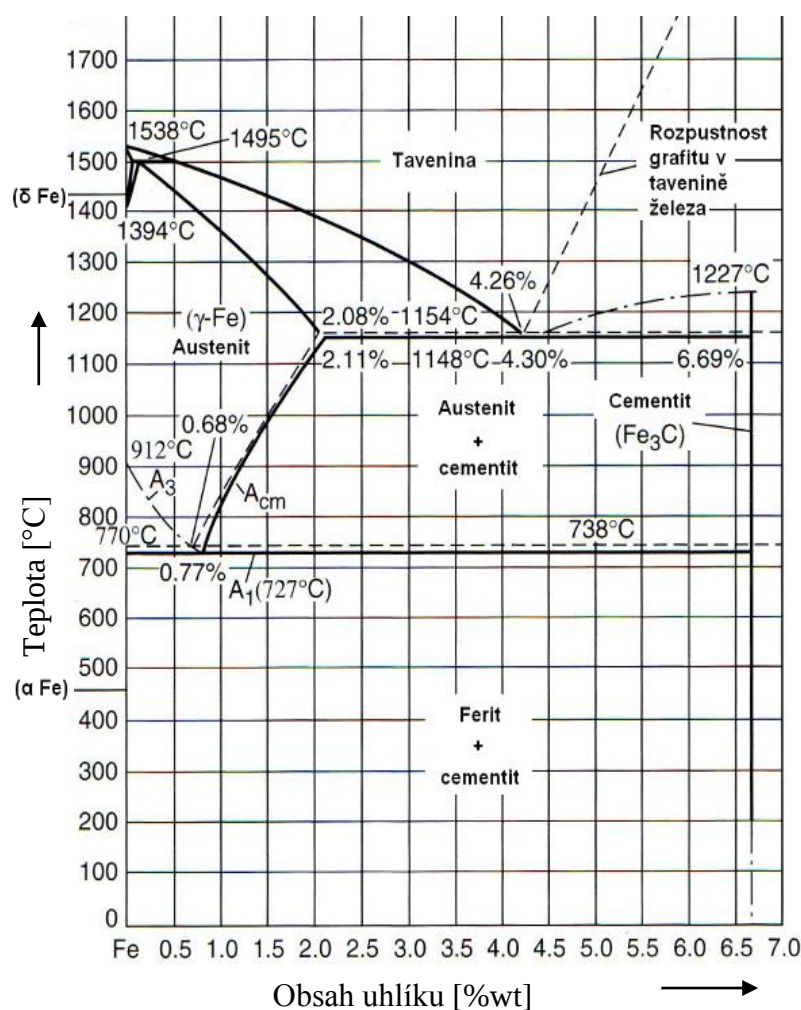
a pro popis difuze uhlíku ve tvaru:

$$\frac{\partial a_C}{\partial t} = D_C^a \cdot \gamma_C \cdot \left(\frac{\partial^2 a_C}{\partial x^2} \right), \quad (3.3.7-2)$$

Interakce intersticiálních prvků je vyjádřena vzájemnými hodnotami aktivitních koeficientů. V těchto vztazích jsou brány v úvahu parametry fyzikálního pojetí difuze.

3.3.8. Tvorba difuzních vrstev pod kritickou teplotou A_{c1}

Z porovnání soustav železo-uhlík a železo-dusík je zřejmé, že se jedná o velmi podobné soustavy, které spolu v určitých dílčích částech souvisí. Uhlík i dusík rozšiřují oblast stability kubické, plošně středěné modifikace železa γ tím, že zvyšují teplotu překrystalizace kubické, prostorově středěné modifikace železa δ a snižují teplotu překrystalizace kubické, prostorově středěné modifikace železa α . Relativní intenzita vlivu dusíku na snížení překrystalizační teploty železa α je menší než v případě uhlíku [44, 45].

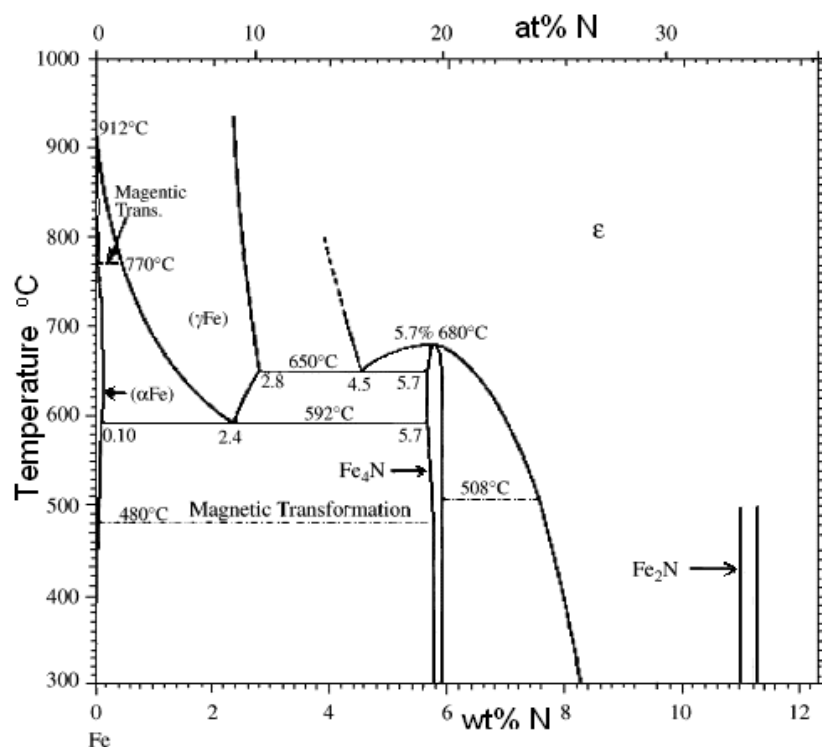


Obr. 3.3.8-1 – Rovnovážný diagram železo-uhlík (nitridace a karbonitridace prováděna pod teplotou A_{c1}) [1]

Účinek obou prvků (C a N) na rozšíření oblasti austenitu souvisí s jejich volnou entalpií a aktivitou v tuhém roztoku. V austenitu, při odpovídající koncentraci, je podstatně menší než ve feritu [42, 44]. S jejich rozpustností je to přesně obráceně, tedy v austenitu je rozpustnost vyšší než v tuhém roztoku feritu.

Rozpustnost uhlíku ve feritu dosahuje při teplotě A_1 soustavy železo-uhlík 0,022 % při 723 °C. V austenitu se při teplotě A_1 rozpustí 0,77 % uhlíku. Rozpustnost dusíku ve feritu i v austenitu je větší, což dokládá obr. 3.3.8-2. Při teplotě A_1 soustavy Fe-N (590 °C) se ve feritu rozpouští 0,1 % dusíku v austenitu pak 2,35 % dusíku [42, 46].

V obou soustavách dochází k eutektoidní reakci za vzniku lamelárního eutektoidu. Ten je v soustavě Fe-N tvořen feritem a nitridem Fe₄N, který se nazývá braunit.



Obr. 3.3.8-2 – Rozpustnost dusíku v austenitu v diagramu Fe-N [47]

Mřížkový parametr austenitu roste s rostoucím obsahem dusíku pomaleji než u uhlíku [42, 44]. Značná odlišnost v obou soustavách spočívá v množství vytvářených sloučenin, kdy:

- v soustavě Fe-Fe₃C tvoří Fe s uhlíkem pouze jednu sloučeninu – cementit. Atomy železa jsou v cementitu uspořádány v ortorombické mřížce o parametrech $a = 0,50787 \text{ nm}$, $b = 0,67297 \text{ nm}$, $c = 0,45144 \text{ nm}$ [43]. Ionty uhlíku jsou uloženy v dutinách krystalové mřížky. Vytvořená chemická sloučenina, cementit, je u podeutektoidních ocelí stabilní do teploty přeměny A_{c1} ;
- v soustavě Fe-N tvoří Fe několik sloučenin dusíku – nitridů. Nejnižší obsah dusíku je obsažen v nitridu Fe₄N, označovaným γ' . Ionty železa jsou uloženy v uzlových bodech kubické, plošně středěné mřížky. Atomy dusíku zaujímají v této mřížce přibližně $\frac{1}{4}$ oktaedrických intersticiálních poloh [43].

Nitrid γ' je stabilní do teploty 670 °C v rozmezí (5,3–5,75) % dusíku. Jeho mřížkový parametr roste s rostoucím obsahem dusíku [29, 43]. Při koncentraci 5,29 % dusíku je mřížkový parametr roven $a = 0,3783 \text{ nm}$ a při koncentraci 5,71 % dosahuje $a = 0,3793 \text{ nm}$. Nad teplotou 670 °C transformuje na nitrid ϵ . Tento nitrid je stabilní i za teplot nižších než 670 °C, avšak

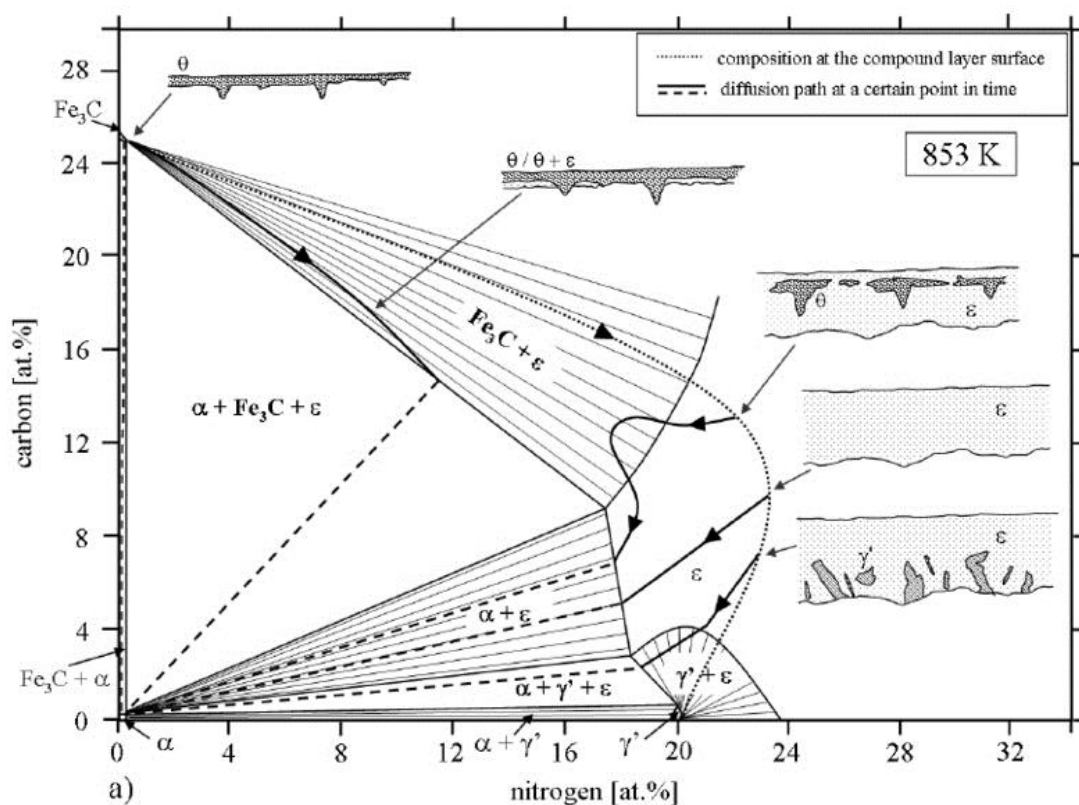
při vyšším obsahu dusíku. Ionty železa v něm obsazují uzlové body hexagonální mřížky, zatímco dusík zaujímá proměnlivou část intersticiálních poloh [42, 44].

Ve srovnání s ostatními nitridy se nitrid ϵ vyznačuje velmi rozdílným složením v závislosti na teplotě. Dle diagramu Fe-N je při 670 °C koncentrace dusíku v nitridu ϵ v rozsahu (4,35–11,0) % N. S rostoucí koncentrací dusíku roste i mřížkový parametr nitridu [45].

Mimo uvedených typů nitridů, existuje v soustavě železo – dusík ještě nitrid Fe_2N označovaný ζ , o složení v rozmezí (11,07–11,19) % N. Tento nitrid je stabilní do teploty 450 °C, nad touto teplotou se rozpadá. Vliv dusíku v systému *Fe-C-N* se projevuje poklesem teploty A_{c1} , a to cca o 9,5 °C na 0,1 % dusíku [44].

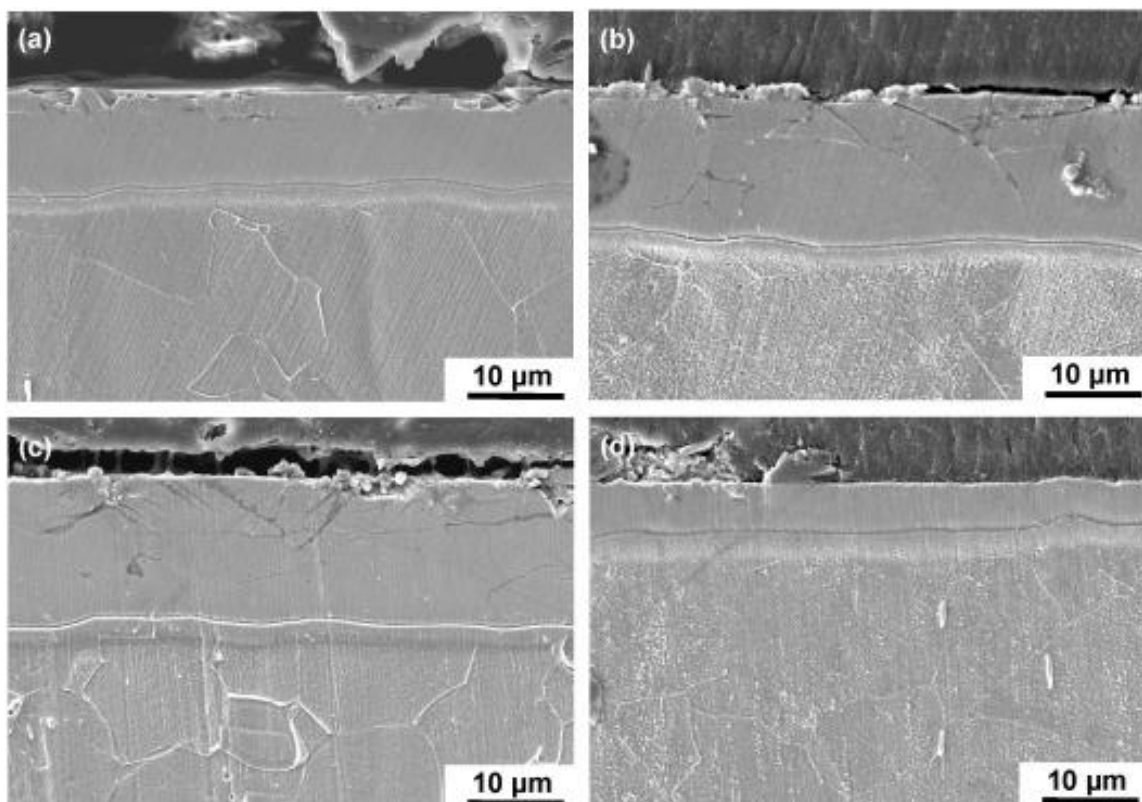
Je prokázáno, že se zvyšujícím se obsahem uhlíku, klesá eutektoidní koncentrace uhlíku. Zvýšení obsahu dusíku o 0,1 % je doprovázeno snížením eutektoidní koncentrace uhlíku o 0,015 %. Uhlík vstupuje do mřížky nitridů, kde nahrazuje atomy dusíku a dochází ke vzniku karbonitridů, které jsou izomorfní s nitridy [44, 45].

Základní technologie, kterými se ve své práci zabývám, jsou **nitridace** a **karbonitridace**. Po aplikaci uvedených difuzních procesů dochází ke vzniku vrstev, u obou technologií, tvořených přechodovou vrstvou mezi základní strukturou materiálu, difuzní vrstvou a sloučeninovou vrstvou na povrchu součásti [47, 48]. Chemické složení, celé sycením ovlivněné oblasti, je dáno vlastnostmi základního materiálu, technologií výroby součásti a technologií použitou k sycení povrchu.



Obr. 3.3.8-3 – Diagram železo-uhlik-dusík [45]

Nitridací se obecně rozumí proces chemicko-tepelného zpracování, při kterém dochází k difuzi dusíku z nitridačního prostředí do povrchové vrstvy zvoleného kovového materiálu [48]. Nitridace může být aplikována v různých mediích, jako je **plyn**, **sůl** či **plazma** [47, 49]. Význam technologie nitridace spočívá ve vytvoření povrchové vrstvy ovlivněné přesycením tuhého roztoku a vznikem dispersních částic, nitridů železa a legujících prvků [44, 45, 47].



Obr. 3.3.8-4 – Příčný řez nitridovanou vrstvou [48]

Proces nitridace probíhá při teplotách ležících pod kritickou teplotou A_{C1} v diagramu Fe-Fe₃C [49]. Míjíme tedy proces difuze ve struktuře tvořené intersticiálním tuhým roztokem železa a uhlíku – feritem – a intersticiální chemickou sloučeninou, karbidem železa Fe₃C – cementitem. Uvedené fáze tvoří, podle obsahu uhlíku v celém rozsahu koncentrací, morfologicky směs feritu a perlitu. [42].

Při difuzi dochází ke změně parametru krystalové mřížky vlivem sycení intersticiálními prvky [46]. Výsledkem procesu nitridace je vytvořená nitridovaná vrstva, jejíž parametry závisí na:

- chemickém složení nitridovaného materiálu;
- složení nitridační atmosféry;
- parametrech procesu chemicko-tepelného zpracování (teplota, tlak, čas).

Nitridovaná vrstva je nejčastěji tvořena [1, 12, 22, 44, 49, 51]:

- sloučeninovou vrstvou⁹ – která je z velké části tvořena nitridy železa (γ' -Fe₄N_{1-x}; ϵ -Fe₃N_{1+z}) a jejíž hloubka závisí na parametrech nitridace a chemickém složení oceli;
- difuzní vrstvou (diffusion layer) – která vzniká pod vrstvou sloučeninovou, je tvořena dusíkem nasyceným tuhým roztokem a v případě uhlíkových ocelí pouze nitridy železa. U legovaných ocelí jsou přítomny také nitridy legujících prvků vznikající v závislosti na afinitě prvků k dusíku (Al, Cr, Mo, V, atd.).

Základním přínosem nitridace je vytvoření rezistentní vrstvy mající vyšší odolnost proti opotřebení, korozi a tím zaručující zvýšení životnosti součástí. V difuzní vrstvě dochází v důsledku změn v krystalové mřížce jednotlivých fází ke vzniku vnitřního napětí a zvýšení tvrdosti [40].

Každá z vytvořených vrstev má specifické vlastnosti. Sloučeninová vrstva je vhodná pro zlepšení zabíhavosti a u většiny ocelí (mimo austenitických) zvyšuje odolnost proti korozi [41, 45, 48]. V závislosti na chemickém složení oceli a změně parametrů procesu sycení může být vznik sloučeninové vrstvy potlačen nebo vlivem zařazení následné operace, žíhání, může být sloučeninová vrstva rozpuštěna.

Ani v současné době, sto let po objevení vlivu intersticiálních prvků na strukturu a vlastnosti povrchu, není vzájemná interakce dusíku, uhlíku a legujících prvků komplexně prozkoumána [43, 45, 48]. V mnoha pracích, jak tuzemských tak i zahraničních, byl zkoumán vzájemný vliv intersticiálních a substitučních prvků na difuzi vždy odděleně [42, 43, 44, 48].

Problematika tvorby a z toho plynoucí hloubky difuzní vrstvy není v ocelích přesně popsána ani z hlediska vlivu obsahu uhlíku v nitridované oceli, ani z hlediska vlivu legujících prvků a jejich koncentrací.

Nezbytným prostředkem pro aplikaci nitridace a karbonitridace je speciální zařízení, tj. vhodný, hermeticky uzavřený prostor (pec), ve kterém se povrch součástí dostává při určité teplotě, zpravidla (490–580) °C, do kontaktu zpravidla s atmosférou o určitém sytícím

⁹Sloučeninová vrstva je někdy označována jako lem nitridů či bílá vrstva. V anglických odborných textech se můžeme setkat s označením compound layer or white layer. Její tloušťka bývá tvořena směsí nitridů železa zpravidla o tloušťce do 10 μm .

potenciálu dusíku. Při průmyslových aplikacích chemicko-tepelného zpracování jsou pro vytváření nitridovaných vrstev využívána různá média.

Jednou z méně používaných technologií je v dnešní době **nitridace v solích (liquid nitriding)**. Vzhledem k velmi nebezpečnému médiu používanému pro proces nitridace, tzv. kyanidových solí, se v posledních letech od této technologie upouští.

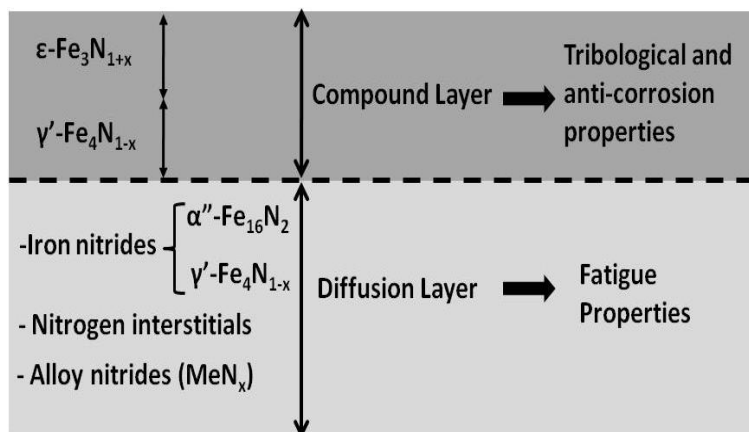
K nejrozšířenějším technologiím nitridace patří **nitridace v plynu (gas nitriding)**. Na povrchu součásti je kontaktem s atmosférou, tvořenou rozkladem čpavku, vytvářena nitridovaná vrstva, obsahující nitridy železa (v případě karbonitridace karbonitridy) a legujících prvků. Hloubka sloučeninové vrstvy, má-li být vytvořena, závisí na chemickém složení materiálu, na teplotě a době trvání procesu. Dosahuje zpravidla hodnoty (5–10) μm . Jedná se o křehkou, velmi tvrdou vrstvu obsahující nitridy železa a legujících prvků. V případě technologie karbonitridace je povrchová vrstva složena z karbonitridů.

Nitridovaná či karbonitridovaná vrstva zajišťuje [1, 12, 22, 44, 48]:

- vyšší odolnost povrchu součástí proti korozi;
- snížení otěru povrchu vlivem zvýšení koeficientu tření;
- zvýšení odolnosti proti opotřebení.

Proces nitridace i karbonitridace může být zvolen jednostupňový nebo dvoustupňový. Nejčastěji využívanou atmosférou pro proces nitridace v plynu je čpavek či čpavek s dusíkem (v případě karbonitridace pak uhlovodík propan nebo metan atd.).

Jednostupňový proces je standardně aplikován při teplotách (480–570) $^{\circ}\text{C}$. Nevýhodou je vznik křehké sloučeninové vrstvy. Dvoustupňový proces (**floe proces**), u kterého následuje po standardní první fázi zvýšení teploty procesu na (530–570) $^{\circ}\text{C}$, umožňuje redukovat tloušťku sloučeninové vrstvy za současného zvýšení hloubky vrstvy difuzní. Základními parametry procesu jsou teplota, nitridační potenciál k_n (uhlíkový potenciál k_c) a čas. Teplota procesu nitridace je obvykle volena mezi (495–565) $^{\circ}\text{C}$ v případě karbonitridace pak mezi (500–590) $^{\circ}\text{C}$.



Obr. 3.3.8-5 – Zobrazení nitridované vrstvy [48].

Technologie nitridace nebo karbonitridace v plynu je možné použít pro úpravu vlastností povrchu standardních konstrukčních ocelí se středním stupněm legování. Použití v případě ocelí korozivzdorných není s ohledem na pasivaci povrchu efektivní [39, 44, 46, 51].

Zvýšení efektivity procesu vytváření vrstvy je možné použitím řízené cirkulace atmosféry a u novějších zařízení optimalizací procesu vhodným systémem vyhodnocování disociace plynu kontrolou parciálních tlaků uhlíku nebo dusíku v zařízení. Tímto způsobem lze přesně definovat nauhličovací či nitridační potenciál, jež má významný vliv na utváření difúzní vrstvy. U starších zařízení je disociace řízena pouze optimalizací průtoků jednotlivých složek atmosféry. Tímto způsobem nelze efektivně řídit disociaci plynu a tím optimalizovat sytící potenciál [22, 48].

Mimo nitridace a karbonitridace v plynu je velmi často využíváno plazmových technologií. Tyto technologie jsou velmi často využívány pro nitridaci korozivzdorných austenitických nebo martenzitických ocelí, u kterých je nitridace v plynu v důsledku pasivace povrchu neefektivní nebo nemožná [48].



Obr. 3.3.8-6 – Korozivzdorná ocel AISI 302; PN 490 °C/30 h; leptadlo Lučavka (HNO_3 , HCl 1:3)[53]

Nitridační zařízení je v tomto případě vakuovou nádobou (recipientem), kde je stěna nádoby zapojena jako anoda a nitridované součásti jako katoda. Rychlost pohybu iontů ke katodě není lineární a ve vzdálenosti několika milimetrů od povrchu součásti (katody) dosahuje v důsledku úbytku katodového napětí maxima. V tomto pásmu anomálního doutnavého výboje, kopírující povrch součástí (bez ohledu

na velikost a tvar recipientu), dochází k intenzivnímu štěpení molekul plynu a ionizaci atomů [1, 10, 22].

Kladné ionty jsou urychlovány směrem ke vsázce, na kterou dopadají s vysokou kinetickou energií. Část energie dopadajících iontů se přeměňuje v teplo, které vsázku rovnoměrně ohřívá. Teplota součásti má u plazmové nitridace, stejně jako u dalších difuzních metod, rozhodující význam, neboť je na ní silně závislý difuzní koeficient.

Z povrchu součástí jsou vyraženy ionty železa a legujících prvků (odprašování nebo katodové odprašování), které vytvářejí s atomárním dusíkem přítomným v plazmatu nitridy, které zpětně kondenzují na povrchu součásti. Vytvořené nitridy se rozpadají na méně nasycené nitridy a takto uvolněný dusík difunduje do vsázky. Kromě železa dochází k odprašování dalších prvků, především uhlíku, kyslíku a dusíku.

Tvorbu povrchové vrstvy nitridů lze řídit volbou podmínek nitridace:

- napětím;
- teplotou;
- plošnou hustotou proudu;
- tlakem;
- složením atmosféry;
- dobou nitridace [1].

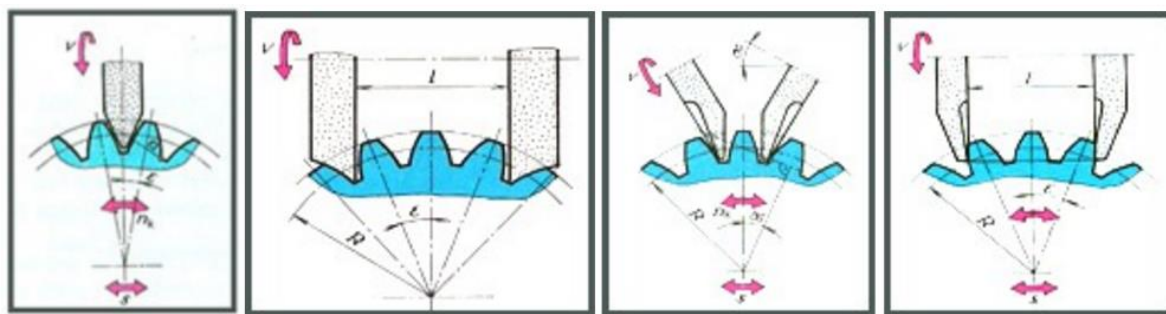
3.4. Využitelnost difuzních technologií v průmyslu a speciální technice

Veškeré uvedené technologie jsou v současné době velmi často využívány pro úpravu vlastností povrchu. V průmyslu jsou difuzní technologie používány v širokém spektru, zejména pro součásti, u nichž je nezbytné zvýšit odolnost proti opotřebení. V dnešní době se velmi často využívá zmíněných technologií pro zvýšení otěruvzdornosti ozubených kol, hřídelů či lopatek turbodmychadel.

V případě ozubených kol jsou velmi často užívány technologie cementace, nitrocementace, nitridace či karbonitridace. Při návrzích ozubených kol je nezbytné, jak bylo uvedeno v rešeršní části, vhodně zvolit materiál a technologii výroby. Pro ozubená kola jsou velmi často používány materiály ČSN 41 2060, ČSN 41 4220 a ČSN 41 6220. Všechny tyto materiály mohou být chemicko-tepelně zpracovány v širokém rozsahu teplot. Značná část

produkce ozubených kol je cementována z důvodu zvýšení odolnosti proti opotřebení. Nevýhodou cementace je však nutnost ohřevu na vysoké teploty a s tím spojené změny rozměrů. Při konstrukci ozubených kol je ze zmíněného důvodu v rámci technologických postupů vždy zohledněn přídavek na obrábění po cementaci. Jedná se většinou o broušení boků zubů o cca 250 μm (obr. 3.4-1)¹⁰.

V případě aplikace technologií neovlivňujících mikrostrukturu a tolerované rozměry ozubených kol (nitridace, karbonitridace), jsou kola broušena z důvodů odstranění sloučeninové vrstvy (hloubka odebírané vrstvy zpravidla nepřesahuje cca 50 μm na boku zubu). V případě použití cementace je z tohoto důvodu nutné zajistit hloubky vrstvy minimálně 500 μm a při použití nitridace či karbonitridace postačuje hloubka vrstvy (150–200) μm .



Obr. 3.4-1 – Způsoby broušení boků zubů cementovaných ozubených kol

Obdobnou aplikací difuzních technologií lze zvýšit odolnost proti opotřebení klikových hřídelů. V závislosti na předpokládaném provozu a typu namáhání jsou klikové hřídele automobilů, převážně se zážehovými motory, vyráběny z ocelí ČSN 41 2040, ČSN 41 2050, ČSN 41 2060, ČSN 41 3240, ČSN 41 4240, ČSN 41 5260, ČSN 41 5261, ČSN 41 5230, ČSN 41 5330 a ČSN 41 6220. Kované klikové hřídele používané u zážehových i vznětových motorů jsou vyráběny ze zušlechtitelných ocelí ČSN 41 5142, ČSN 41 6342 a ČSN 41 6720.

V případě vznětových motorů s vyšší pracovní zátěží bývají použity klikové hřídele kované z legovaných ocelí ČSN 41 4240, 41 4420, 41 5260 a 41 6440. K výrobě klikových

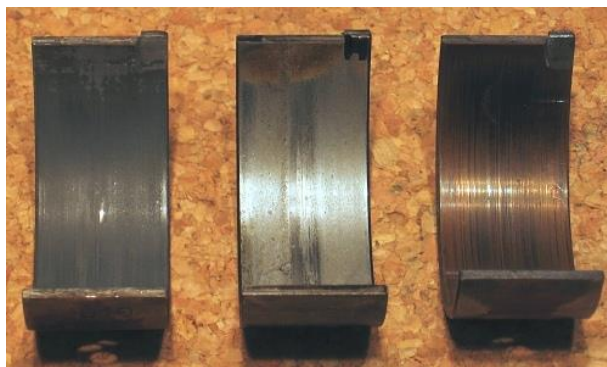
¹⁰ Jedním z největších vývojových center ve střední Evropě v oblasti návrhů konstrukce, zkoušení a výroby nových technologií ozubených kol, je Univerzita v Newcatle, UK. Oddělení Design Unit, jež provádí vývoj materiálů a technologií výroby ozubených kol pro královské námořnictvo, letectvo a automobilní průmysl většiny Evropy, vyvíjí pomocí modelování vlastní obráběcí centra a zařízení pro zkoušení. Ve spolupráci s Dr. Brianem Shawem, ředitelem Design Unit, bylo navrženo řešení pro zvýšení odolnosti proti opotřebení ozubených kol. Veškeré technologie byly aplikovány na doporučené materiály. Ve spolupráci s Dr. Shawem byla v laboratořích Newcatle University změřena napětí v povrchových vrstvách po aplikaci uvedených technologií.

hřídelů vznětových, vysoce namáhaných motorů se používá spíše zušlechtěných ocelí ČSN 41 2040, 41 5240, 41 6240.



Obr. 3.4-2 – Jednodílný hřídel kovaný [55]

Letecké motory a tankové motory jsou většinou osazeny klikovými hřídelemi z ocelí vhodných pro následné chemicko-tepelné zpracování, tedy ČSN 41 5330 a ČSN 41 6551. U těchto ocelí lze docílit pevnosti až 1.200 MPa. Z uvedeného výčtu materiálu je zřejmé, že základní konstrukční prvky podléhající vysokému namáhání jsou konstruovány převážně z ocelí, které jsou vhodné pro aplikaci difuzních technologií.



Obr. 3.4-3 – Poškození ložiskových pánví [55]

Opotřebení čepů má nejčastěji charakter rýh a jemných vrypů jak je patrné na obr. 3.4-3. Méně častou příčinou opotřebení může být i koroze. Dalším, nežádoucím poškozením jsou trhliny, k jejichž vzniku dochází vlivem rázů.

Difuzní technologie jako nitridace či karbonitridace s následnou oxidací jsou využívány jak v civilním, tak i vojenském prostředí pro úpravu součástí, zbraní a zbraňových systémů.

Významná využitelnost chemicko-tepelného zpracování i v tak specifickém odvětví průmyslu, jako je zbrojní výroba či bezpečnostní materiál, není žádnou výjimkou.

3.5. Dílčí závěr

Difuzní technologie jsou velmi často využívány pro zvýšení mechanických charakteristik materiálů exponovaných součástí a pro zvýšení ochrany povrchu před nepříznivými vlivy okolí.

Pro dosažení odolnosti povrchové vrstvy proti opotřebení zvýšením tvrdosti je pro aplikace difuzních technologií jako základní struktura používán částečně popuštěný martenzit. Z hlediska pevnostních charakteristik se jedná o struktury zajišťující vysoké pevnostní charakteristiky při dostatečné houževnatosti. U těchto struktur je pak možné dosáhnout optimálních hloubek nitridovaných a karbonitridovaných vrstev [22].

Dalším významným parametrem difuzních technologií je možnost zvyšování odolnosti proti korozi. Tato funkce je v současné době značně diskutována z důvodu pórovitosti sloučeninové vrstvy (porosity of layer) [48]. Právě pórovitost povrchové vrstvy může být významná pro vznik povrchových napětí a stát se tak příčinou vzniku podpovrchové koroze.

Technologie nitridace a karbonitridace je založena na principu difuze. Z tohoto důvodu má význam používat difuzní technologie jen v případech, kdy interakce sytícího prvku a základního materiálu vede k vytvoření dostatečné povrchové vrstvy tvořené mikrostrukturou zajišťující požadované vlastnosti. Povrch součástí musí být vhodně připraven, aby byla zajištěna možnost difuze od povrchu do jádra materiálu.

Možností aplikace povrchových technologií, uvedených v předešlých kapitolách, je mnoho. Velká část prací zabývajících se oblastí povrchových technologií, je zaměřena na vytváření nových vrstev a povlaků. Přitom, jak uvádí Sommers a Mittemeijer [39, 40, 41, 48], nejsou plně prozkoumány mechanismy základních procesů jako jsou nitridace a karbonitridace.

Porozumění difuzním technologiím velmi úzce souvisí s fyzikální chemií materiálů. Každá z uvedených technologií je odlišná. Zkušenosti z oblasti aplikace vrstev umožňují odhadnout, jakých charakteristik vrstvy lze danou technologií a při daných podmínkách dosáhnout. Reálně vytvořená vrstva však bude v závislosti na reálných mechanismech difuze, metodě sycení, chemickém složení materiálu součásti a jeho mikrostruktuře, mít charakteristiky mírně odlišné od modelu.

Veškeré vztahy uvedené v této práci, jsou pouze vztahy základní, které jsou v oblasti základního výzkumu následně aplikovány do výpočtů mechanismů difuze. Veškeré modely, které jsou v literatuře uvedeny, je tedy nezbytné, z hlediska správnosti, experimentálně ověřit. Společnosti, které vyvíjí zařízení pro chemicko-tepelné zpracování, ať už se jedná o firmu Rübig, Nitrex a další spolupracují s výzkumnými týmy, které participují na vývoji a zdokonalování systémů optimalizace řízení procesů na základě měření parciálních tlaků jednotlivých složek v sytící atmosféře přítomných plynů a optimalizaci vstupních podmínek napětí, tlaku, odezvy a změny teplot během procesu.

Pro vytváření vrstev tedy nestačí znát jen termodynamické vlastnosti procesu. Je nutné uvažovat s jeho proměnnými parametry, souvisejícími s atmosférou pracovního média [39, 41, 45].

Značný přínos pro objasnění pochodů probíhajících v průběhu nitridace a karbonitridace mají práce K. H. Jacka a T. Bella. Současní autoři se věnují výzkumu v poměrně úzkých specifických oblastech difuzních technologií, v posledních letech zejména v oblasti nitridace a karbonitridace korozivzdorných ocelí [49, 53, 57, 58]. Popis jevů spojených s difuzí dusíku při procesu plazmové nitridace, nitrocementace a karbonitridace je nezbytný pro optimalizaci těchto procesů.

V experimentální části práce bude věnována pozornost aplikaci plazmové nitridace, karbonitridace v plazmatu, nitridace v plynu a karbonitridace v plynu. Cílem experimentální části je posoudit vliv chemického složení oceli na podmínky difuze (vytváření difuzních vrstev) ve vícesložkových systémech $Fe-C-Mn-Si-j$. Pro experimenty byly zvoleny komerčně používané konstrukční oceli s požadovanou mikrostrukturou, které jsou užívány pro výrobu exponovaných strojních dílců. Cílem první etapy práce bylo prokázat vliv chemického složení oceli a výchozí mikrostruktury na hloubku a mikrotvrdost vytvářené nitridované vrstvy. V této etapě budou popsány základní parametry vrstev vytvářených vybranými technologiemi.

V druhé etapě práce byly řešeny otázky morfologie a pórovitosti vrstev s důrazem na potlačení pórovitosti. Práce navazuje na oblast výzkumu difuze systémů $Fe-j$ popsané E. J. Mittemeijerem a J. Sommersem [12, 39, 41, 45, 48, 58].

4. Charakteristika difuzních vrstev

Oceli jsou jedním z nejčastěji používaných materiálů pro výrobu strojních dílců. Mnohé vysoce exponované součásti jako např. klikové hřídele, ozubená kola či zbraňové systémy, jsou z velké části vyráběny z různých typů ocelí. Materiály, třídy ocelí, používané pro výrobu těchto produktů jsou již osvědčené, a není proto z hlediska návaznosti technologií vhodné provádět žádné významné změny. Jak již bylo uvedeno v rešeršní části, každá, i drobná inovace může významně ovlivnit celý následný výrobní cyklus součástí, a ne vždy v pozitivním smyslu.

Oceli mají z hlediska jejich vlastností široké spektrum použití. Kombinace jejich chemického složení, stupně legování a rozložení jednotlivých legujících prvků, hraje zásadní roli v jejich základních materiálových charakteristikách. Primárně musí být oceli pro konstrukční prvky voleny tak, aby byla zajištěna doba požadované životnosti součástí. Dodržením těchto pravidel se pak lze vyhnout mnoha problémům, které jsou řešeny i na našem pracovišti, včetně havárií. Platí to i v tak přísně střeženém odvětví, jako je vojenská technika. Pochybení v návrzích materiálů jsou v posledních letech dosti významně patrné nejen v civilní sféře, ale i ve sféře vojenské. Mnohé havárie jsou pak způsobeny nejen volbou nevhodných materiálů, ale i nevhodnou aplikací tepelného zpracování či povrchových technologií [60, 61].

Vývoj nových materiálů, které by mohly nahradit stávající, stále probíhá. Vždy se vychází z konceptu již známé ověřené oceli, u které jsou provedeny dílčí změny chemického složení, případně optimalizace tepelného zpracování.

Všeobecně lze říci, že jsme v oblasti vývoje ocelí dospěli do fáze, kdy již není ekonomicky příliš efektivní zvyšovat jejich základní pevnostní charakteristiky vývojem nových typů materiálů. Jedním z možných přístupů, jak plnit zvyšující se požadavky na užité vlastnosti materiálů, je například aplikace vhodných povrchových technologií [60].

Povrchové technologie, které jsou v současné době používány pro zvýšení užitečných vlastností ocelí, lze rozdělit na:

- technologie pro vytváření vrstev;
- technologie pro vytváření povlaků.

Povrchové technologie prezentované v této práci byly aplikovány na oceli s nízkým a středním obsahem uhlíku, které jsou ve velké míře používány při průmyslové výrobě exponovaných součástí.

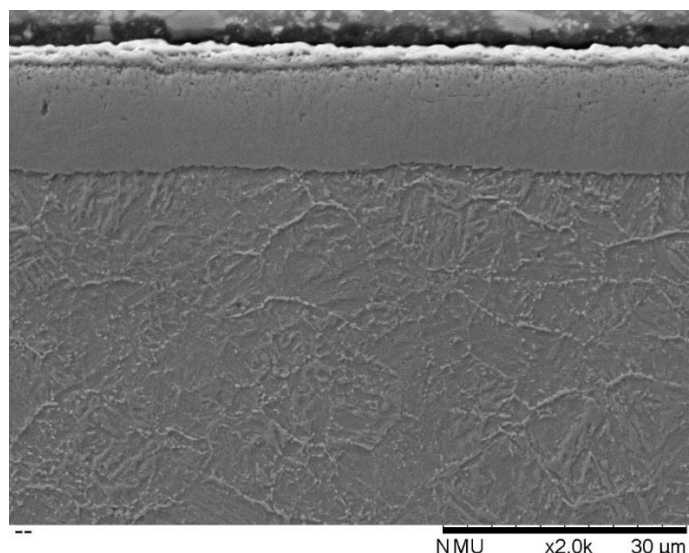
Význam použití nitridace a karbonitridace, tedy technologií aplikovaných při teplotách nižších než A_{C1} , byl zmíněn v rešeršní části práce. Ačkoliv jsou difuzní technologie známé velmi dlouho, ani v současné době, více než 100 let po objasnění difuzních pochodů, není zcela přesně stanoveno, pro kterou aplikaci (zvýšení odolnosti proti opotřebení, korozi nebo zvýšení životnosti součástí) jsou jednotlivé technologie a jejich modifikace nejvhodnější [48]. Mezi nejčastěji využívané technologie patří plynové a plazmové nitridace a karbonitridace.

4.1. Faktory ovlivňující difuzi v kovech

Mimo, ve velké míře využívaných plazmových a plynových technologií nitridace a karbonitridace, jsou používány i jiné typy těchto technologií. V malých provozech jsou často využívány technologie práškové.

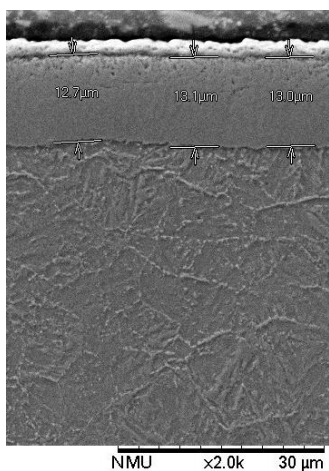
Při použití difuzních technologií dochází k vytváření nitridované vrstvy, která se skládá z vrstvy sloučeninové a difuzní. Na povrchové, sloučeninové vrstvě, může být v některých případech vytvořena ještě další vrstva, která má od vrstev nitridovaných odlišné vlastnosti a funkci (obr. 4.1-1). V mnohých případech je důvodem její aplikace eliminace pórovitosti vytvořené sloučeninové vrstvy.

Z obr. 4.1-1 je patrné, že po nitridaci v prášku dochází k vytvoření sloučeninové vrstvy, která obsahuje velké množství pórů. Ze srovnání hloubek sloučeninových vrstev vytvořených za blízkých podmínek procesu při nitridaci v prášku, plynu a při plazmové nitridaci plyne, že nejmenší hloubky sloučeninové vrstvy bylo dosaženo v případě nitridace v plazmatu (obr. 4.1-2, 4.1-3 a 4.1-4). Při použití technologie plazmové nitridace a částečně i při použití nitridace v plynu je možné eliminovat vytvoření sloučeninové vrstvy. Technologie nitridace v prášku neumožňuje žádné řízení vývoje vrstev během procesu. Jediné parametry, které mohou být v rámci nitridace v prášku ovlivněny, je délka procesu, teplota procesu a množství aktivátoru.

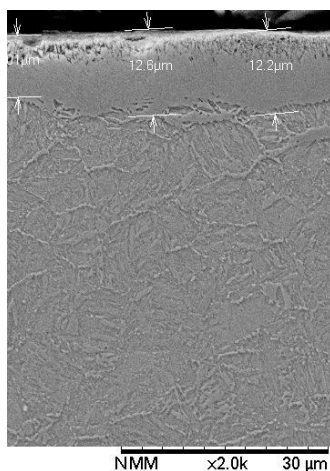


Obr. 4.1-1 – Nitridovaná vrstva po následné aplikaci technologie oxidace na oceli 31CrMoV9 (nitridace v prášku, 560 °C/30 h), zvětšeno $2.000\times^{11}$.

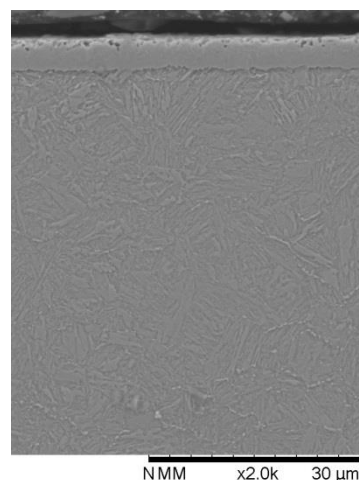
Vytvoření nitridované vrstvy je závislé na chemickém složení materiálu a jeho mikrostruktuře. Hloubka difuzní i sloučeninové nitridované vrstvy je u materiálů různého chemického složení ovlivňována dobou trvání difuzního procesu, složením atmosféry a teplotou.



Obr. 4.1-2 – Nitridace v prášku (560 °C/30 h) oceli B4 (31CrMoV9), zvětšení $2.000\times$



Obr. 4.1-3 – Nitridace v plynu oceli B4 (31CrMoV9), (490 °C/2 h + 530 °C/4 h), zvětšení $2.000\times$



Obr. 4.1-4 – Nitridace v plazmatu (500 °C/30 h) oceli B4 (31CrMoV9), zvětšení $2.000\times$

¹¹ Mikrostruktura oceli byla dokumentována metodami elektronové a optické mikroskopie. Velikost zvětšení v rámci pozorovaného objektu vyjadřuje úsečka, nominální zvětšení je ve všech případech uvedeno v popisovém poli obrázku.

Různými technologiemi jsou tedy vytvářeny difuzní vrstvy o různých parametrech, které závisí na chemickém složení materiálu a podmínkách procesu nitridace. Koncentrace a rozložení substitučních a intersticiálních prvků má na proces difuze nejvýznamnější vliv. Z tohoto důvodu jsou některé oceli zcela nevhodné pro aplikace difuzních povrchových technologií.

Závislost vlastností nitridované nebo karbonitridované vrstvy na chemickém složení oceli byla v podstatě studována pouze v rámci dvousložkových systémů *Fe-j*, zcela výjimečně pak v ternárních systémech *Fe-C-j*. V průmyslové oblasti jsou používány vícesložkové systémy, například *Fe-C-Si-Mn-j*, u kterých dosud nebylo vzájemné působení substitučních prvků dostatečně popsáno. Výzkum vrstev byl řešen v těchto dvou oblastech:

1. oblast - výzkum parametrů vrstev:

- vliv chemického složení na hloubku vrstvy;
- výzkum základních charakteristik vrstev;

2. oblast – výzkum charakteristik povrchu

- analýza morfologie povrchu a změn drsnosti po aplikaci difuzních technologií,
- výzkum pórovitosti vrstev v závislosti na aplikacích.

V mnoha odvětvích strojírenského průmyslu jsou difuzní technologie využívány pro finální úpravy povrchů. Jedná se zejména o úpravy z důvodu optimalizace odolnosti proti opotřebení, zvýšení únavové pevnosti (*fatigue strength*), zvyšování odolnosti proti korozi a v některých případech úpravy vzhledu povrchu.

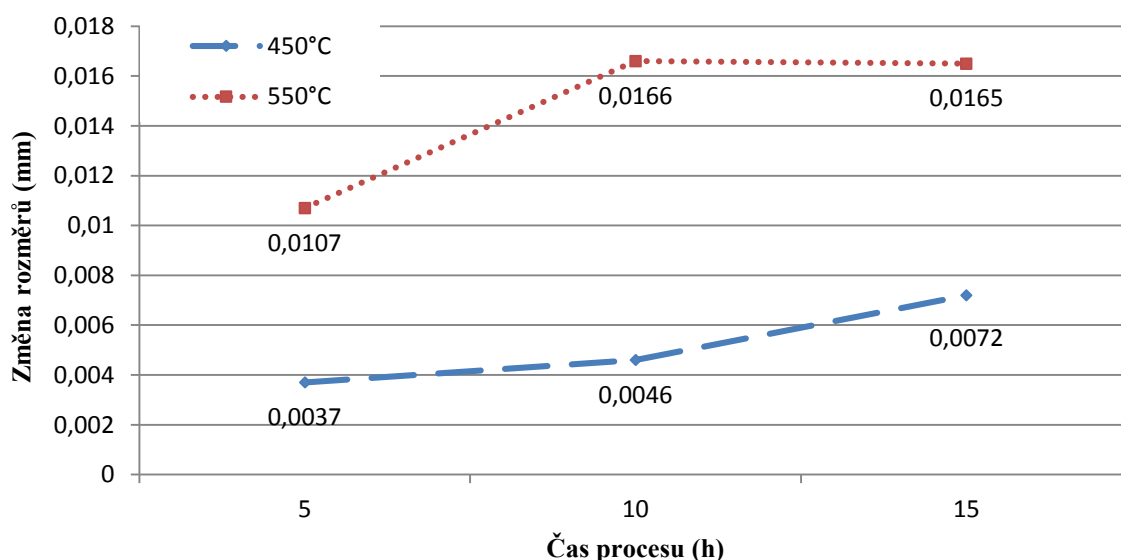
Difuzní technologie spojené se vznikem vrstev vedou k nárůstu funkčních rozměrů součástí, které musí být v některých případech v poslední operaci broušeny. Významným parametrem, který má vliv na změny rozměrů, je mimo doby i teplota procesu sycení.

Ocel 16MnCr5 byla nitridována při teplotě 450 °C a 550 °C. Vzorky 1.1, 2.1 byly plazmově nitridovány 5 hodin, vzorky 1.2, 2.2 10 hodin a vzorky 1.3, 2.3 15 hodin. Shodných výsledků bylo dosaženo po aplikaci difuzní technologie na ocel ČSN 41 9830, kde vzorky 3.1, 4.1 byly plazmově nitridovány 5 hodin, vzorky 3.2, 4.2 10 hodin a vzorky 3.3, 4.3 15 hodin.

Tab. 4.1-1 – Vyjádření přírůstku rozměrů po plazmové nitridaci při teplotě procesu 450 °C a 550 °C a proměnlivé době 5 h – 15h

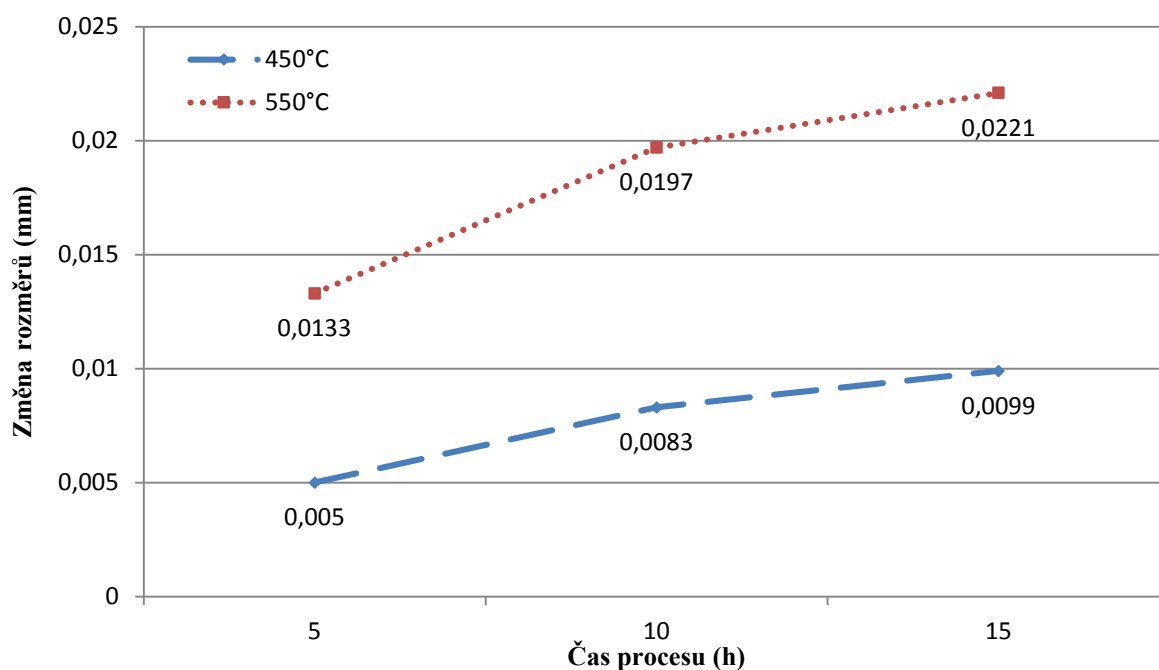
Ocel 16MnCr5						
Vzorek	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3
Teplota procesu (°C)	450			550		
Vzd. rovin [mm]	0,0037	0,0046	0,0072	0,0107	0,0166	0,0165
Ocel ČSN 41 9830						
Vzorek	3.1	3.2	3.3	4.1	4.2	4.3
Teplota procesu (°C)	450			550		
Vzd. rovin [mm]	0,005	0,0083	0,0099	0,0133	0,0197	0,0221

Změna rozměrů po difuzním procesu je vyjádřena v tab. 4.1-1 a graficky na obr. 4.1-5 a 4.1-6 pro oceli 16MnCr5 a ČSN 41 9830. Zvýšení teploty procesu způsobuje podstatné zvýšení rozměrů součástí, jak je ukázáno obr. 4.1-5 a 4.1-6.



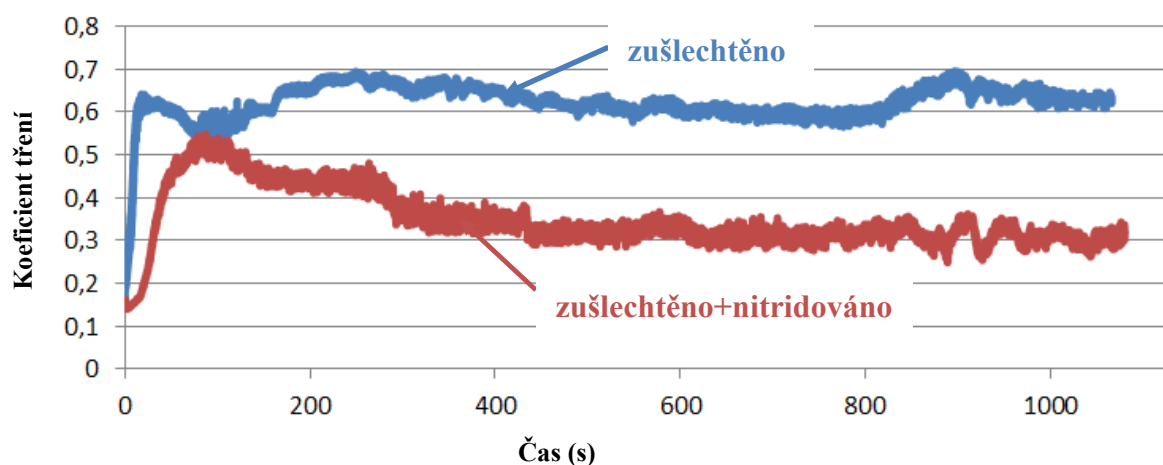
Obr. 4.1-5 – Závislost rozměrů oceli 16MnCr5 na době difuzního procesu (plazmové nitridace) při teplotách 450 °C a 550 °C

Změna rozměrů součásti po nitridaci zcela prokazatelně souvisí se vznikem sloučeninové vrstvy. Broušení nitridovaných vrstev je v některých případech dáváno do souvislosti i s pórovitostí vrstev, o které bude pojednáno dále.



Obr. 4.1-6 – Závislost rozměrů oceli ČSN 41 9830 na době difuzního procesu (plazmové nitridace) při teplotách 450 °C a 550 °C

V některých případech však není odstranění sloučeninové vrstvy vhodné. Vyšší tvrdost a významný podíl intermediálních fází ve vytvořených sloučeninových nitridovaných nebo karbonitridovaných vrstvách přispívá ke snížení koeficientu tření a ke zvýšení odolnosti proti opotřebení (obr. 4.1-7).



Obr. 4.1-7 – Závislost koeficientu tření na čase oceli 31CrMoV9 (před a po technologii plazmové nitridace 500 °C/30 h)

Obecně závisí vlastnosti a parametry nitridovaných vrstev na chemickém složení, mikrostruktuře oceli a technologii procesu sycení.

4.1.1. Vliv chemického složení

Vliv chemického složení na vlastnosti základního materiálu

Nejvíce používanými konstrukčními ocelmi pro výrobu strojních dílců jsou oceli uhlíkové a slitinové. Podle obsahu uhlíku, případně uhlíkového ekvivalentu, je možné oceli rozdělit na [21]:

- podeutektoidní, v jejichž struktuře se vyskytuje volný ferit;
- nadeutektoidní, v jejichž struktuře jsou přítomny volné karbidy, které nukleují při ochlazování z austenitu následkem změny rozpustnosti uhlíku v austenitu;
- ledeburitické, u kterých se v důsledku legování posouvá koncentrace udávající polohu ocelí v diagramu Fe-C a ve struktuře jsou přítomny karbidy legujících prvků; mezi základní legury těchto materiálů patří chrom, vanad, wolfram a kobalt; tyto legury vytvářejí karbidické fáze, které mají v procesu tepelného zpracování rozhodující vliv na vlastnosti ocelí; u některých ocelí se jako legura používá kobalt, který nevytváří karbidickou fázi; kobalt substitučně zpevňuje tuhý roztok a částečně zpomaluje difuzi ostatních prvků.

Kromě železa a uhlíku jsou v ocelích přítomny další prvky, které mohou výrazným způsobem ovlivnit jejich vlastnosti. Některé prvky jsou přítomny vždy a to v množstvích souvisejících s výrobním procesem a použitými surovinami. Tyto prvky nazýváme doprovodné. Dělí se na prvky zpravidla zhoršující vlastnosti oceli – nečistoty (S, P, O, H, N) a prvky, které obecně vlastnosti oceli „nezhoršují“ (Mn, Si, atp.), ale jsou nezbytné v technologickém procesu výroby oceli.

Druhou skupinu tvoří ty prvky, které jsou do ocelí přidávány za účelem upravení některých vlastností. Nazýváme je prvky legující (přísadové, slitinové). Tyto prvky ovlivňují různým způsobem chování oceli v oblasti stability feriticko – karbidické a v oblasti stability fáze austeniticko – karbidické [21, 60, 61].

Většina přísadových prvků tvoří s feritem substituční tuhý roztok. Substitucí iontů železa ionty přísadových prvků se mění rozměry elementární buňky feritu. Většina přísad, jako jsou mangan, chrom, nikl, molybden nebo wolfram zvětšuje parametr mřížky, pouze křemík parametr zmenšuje. Substituční přísady vedou ke změnám mechanických vlastností feritu mechanismem substitučního zpevnění. Největší vliv na zvýšení tvrdosti feritu má mangan, křemík a nikl [44, 60].

Substituční legující prvky zvyšují houževnatost feritu. Nikl zvyšuje vrubovou houževnatost feritu od koncentrace 3,5 %. Chrom a mangan do koncentrace 1 % a nad tímto limitním množstvím jejich vliv na houževnatost klesá [21, 60].

Podobně působí na mechanické vlastnosti změny koncentrace intersticiálních prvků. Všeobecně je znám vliv uhlíku, jehož přítomnost způsobuje vznik výrazné meze kluzu. Obdobně působí na mechanické vlastnosti feritu i další intersticiální prvky, jako jsou dusík, bor nebo vodík.

Běžný obsah dusíku v ocelích se pohybuje v rozmezí hodnot (0,002–0,006) %. Za účelem zjemnění zrna nebo stabilizace austenitu se zvyšuje např. u austenitických ocelí až na 0,25 %. U litin bývá jeho obsah nižší než u ocelí, protože s rostoucím obsahem uhlíku rozpustnost dusíku v železe klesá.

S klesající teplotou se v důsledku změny rozpustnosti v BCC krystalové mřížce dusík vylučuje ve formě nitridů železa. Ty nukleují přednostně na hranicích zrn a ve skluzových deformačních pásech. Tím dochází k výraznému poklesu vrubové houževnatosti a tvažitelnosti za studena – hovoříme o stárnutí oceli. Nebezpečí stárnutí lze odstranit přidáním prvků s vyšší afinitou k dusíku, než má železo, například hliníku nebo titanu. Nitridy železa navíc zvyšují sklon oceli k interkrystalické korozi [21].

Ferit a austenit jsou tuhé roztoky železa, ve kterých je většina přísad vázána substitučně. C, H, N, B jsou zde rozpuštěny intersticiálně. Právě intersticiální prvky významně ovlivňují vlastnosti slitin, jak svou přítomností, tak způsobem vytváření intermediálních fází (karbidy, nitridy). Karbidy, které jsou v oceli přítomny, významně ovlivňují pevnost, tvárnost, houževnatost, tvrdost a odolnost proti opotřebení. Podíl intermediálních fází ovlivňuje vlastnosti ocelí více než samotné chemické složení tuhých roztoků.

Z hlediska základního členění a vlivu na vlastnosti lze u ocelí definovat dvě základní skupiny přísadových prvků. Karbidotvorné prvky se vyznačují vysokou afinitou k uhlíku a tvoří s ním stabilní a metastabilní fáze a prvky grafitotvorné, které v ocelích karbidy netvoří a rozpouštějí se v tuhých roztocích. Mezi tyto prvky patří např. křemík, hliník, nikl, kobalt a měď [21, 60, 61, 62].

Z hlediska úrovně afinity k uhlíku, lze karbidotvorné prvky seřadit takto: Ti, Zr, Hf, Nb, V, Ta, Mo, W, Cr, Mn, Fe. Vzhledem k velikostnímu faktoru tvoří Fe, Mn a Cr karbidy s komplikovanou krystalovou mřížkou a mangan v nízkolegovaných ocelích zpravidla

substituuje pouze ionty železa v cementitu. Ostatní karbidotvorné prvky podmínku velikostního faktoru splňují a tvoří vysoce stabilní karbidy s jednoduchou, krystalovou mřížkou typu FCC nebo HCP [63].

Vliv jednotlivých legujících prvků na fyzikální vlastnosti či chemickou stabilitu závisí na jejich reálné koncentraci v tuhých roztocích. Chrom o koncentracích od cca 12 % vytváří na povrchu chromem legovaných, kalitelných, ocelí pasivační vrstvu a tím zvyšuje odolnost proti korozi. U austenitických korozivzdorných ocelí legovaných mimo chromu také niklem od koncentrací 18 % Cr/8 % Ni zůstává austenit stabilní až do oblasti teplot $(20 \pm 15) ^\circ\text{C}$. Nikl v ocelích také snižuje koeficient tepelné roztažnosti, mění magnetické vlastnosti a elektrický odpor. Vysoký podíl niklu a chromu způsobuje vytváření povrchových vrstev oxidů, které zlepšují odolnost proti oxidaci za vysokých teplot.

Některé prvky mohou tvořit, při vyšším stupni legování, nekarbidické intermediální fáze. Jejich vznik je závislý na teplotě rozpustnosti jednotlivých prvků v tuhém roztoku a obsahu uhlíku v oceli. Tyto fáze zpravidla působí jako precipitáty (Fe_2W , Fe_2Mo) a umožňují vytvrzování austenitických ocelí [44, 63].

V následujících odstavcích je uveden vliv nejčastěji používaných legujících prvků na vlastnosti oceli jako základního materiálu vhodného pro nitridaci a karbonitridaci.

Mangan je za legující prvek považován od koncentrace 1,65 %. Zvyšuje popouštěcí teploty, tvrdost, pevnost i houževnatost oceli. Pouze malá část manganu je vázána v cementitu, který je tímto způsobem stabilizován. Do koncentrace 1,65 % působí mangan v oceli jako dezoxidační prostředek (FeMn) a jako prostředek k vázání síry a snižování jejího nepříznivého vlivu. Manganové oceli jsou citlivé na zhrubnutí zrna, takže je nutné při tepelném zpracování přesně dodržovat předepsanou austenitizační teplotu. U běžných konstrukčních ocelí se používá až do obsahu 2 %. Při legování oceli manganem je nutno počítat s velkým sklonem k odmíšení a jeho malou difuzní rychlostí [61, 63].

Mangan výrazně zpevňuje ferit. V zušlechtěném stavu závisí vliv manganu na koncentraci uhlíku. Nejvyšší efekt zpevnění se projeví u ocelí s nízkým obsahem uhlíku (0,1–0,15) %. U ocelí s obsahem uhlíku (0,7–0,8) % se změna pevnosti významně neprojevuje. Všeobecně lze říci, že čím je nižší obsah uhlíku, tím výrazněji se projevuje vliv manganu na pevnost oceli.

Atomy manganu mají relativně nízkou difuzní rychlost. Ve slitinách *Fe-Mn-C* je část manganu rozpuštěna v základní kovové matici (tj. ve feritu nebo austenitu), část tvoří do teploty jeho rozpustnosti podvojný karbid $(\text{Fe,Mn})_3\text{C}$. Rozdělovací koeficient závisí na obsahu manganu a uhlíku.

Ve slitinách obsahujících více než 35 % manganu stabilizuje austenit až do pokojové teploty. Tyto slitiny mají austenitickou, nemagnetickou strukturu.

Křemík je za legující prvek považován od koncentrace 0,5 %. Netvoří karbidickou fázi, ale rozpouští se ve feritu, kde zvyšuje mez kluzu a pevnosti, zhoršuje tvářitelnost za studena a stabilizuje fáze při popouštění oceli tím, že posouvá teploty počátku rozpadu martenzitu a zbytkového austenitu k vyšším teplotám.

Chrom se v ocelích částečně rozpouští v tuhém roztoku a částečně tvoří karbidy (Cr_3C_2 , Cr_7C_3 a M_{23}C_6). U nízkolegovaných ocelí zvyšuje legování chromem popouštěcí teploty. Při vyšších koncentracích chromu tvoří karbid Cr_7C_3 , jehož morfologie je nevýhodná z důvodu hrubé disperze vzniklé po popouštění (tyčinkové útvary).

U ocelí s nízkým obsahem molybdenu (do 0,5 %) působí přísada chromu (1,5 %) příznivě na žárovevnost. Při vyšších koncentracích chromu však žárovevnost klesá. Chrom v nízké koncentraci nezpůsobuje změnu typu hexagonálního karbidu $(\text{Fe, Mo})_3\text{C}$, ale sám substituuje a vytěsňuje molybden.

Všeobecně lze vyjádřit, že koncentrace chromu v oceli má významný vliv na proces nitridace. Chrom vytváří stabilní nitridy a příznivě ovlivňuje vlastnosti nitridačních vrstev.

Nikl se v ocelích rozpouští v tuhém roztoku a netvoří karbidy. U nízkouhlíkových ocelí způsobuje přísada 0,2 % Ni zvýšení meze pevnosti a zvýšení tvrdosti. Vliv niklu se projevuje hlavně po kalení a popouštění. Při srovnání vlivu niklu s ekvivalentním vlivem jiných přísadových prvků, jsou niklem legované oceli ve všech případech při shodných hodnotách pevnosti houževnatější. Maximální rozpustnost niklu v α -železe je $(6,1 \pm 0,5) \%$ při teplotě 475 °C. V rovnovážném diagramu železo-uhlík posouvá nikl eutektoidní bod doleva k nižšímu obsahu uhlíku a k nižším teplotám. S tímto účinkem niklu je nutno počítat při žihání niklových ocelí na měkko. V normalizačně žíhaných ocelích zjemňuje perlit. Nikl se používá hlavně v ocelích, které mají mít vysokou houževnatost zejména při nízkých teplotách.

Molybden se v ocelích částečně rozpouští v tuhém roztoku a částečně tvoří karbidy. Vliv molybdenu na mechanické vlastnosti se projevuje nejvýrazněji v zušlechťeném stavu. Zvětšováním koncentrace do 1,5 % se zvyšuje mez pevnosti při zachování plasticity oceli. Část molybdenu se rozpouští ve feritu, jehož tvrdost zvyšuje, část tvoří karbidy. Koncentrace molybdenu nad 2 % způsobuje pokles hodnoty pevnosti vlivem nevhodné morfologie vytvořených karbidů molybdenu.

Jak bylo uvedeno, závisí vliv molybdenu na typu a morfologii vytvořené karbidické fáze. Rozpustnost molybdenu v cementitu je relativně nízká a molybden se primárně rozpouští ve feritu. Při vyšších koncentracích molybdenu se v ocelích tvoří speciální karbid M_6C , jehož disperzně zpevňující účinek je následkem nevýhodné morfologie velmi malý.

V ocelích *Cr-Mo-V* je důležitým činitelem zvyšování jejich žárovevnosti v důsledku vzniku karbidu Mo_2C , který má jehličkový tvar a vyskytuje se v jemné disperzi. K precipitaci Mo_2C dochází při koncentracích do 1 % [61, 63].

U zušlechťených ocelí snižuje přísada (0,2–0,3) % Mo vysokoteplotní popouštěcí křehkost. Vytváří stabilní nitridy a redukuje vznik povrchové křehkosti na povrchu nitridovaného materiálu.

Vanad se rozpouští v tuhém roztoku a při vyšší koncentraci uhlíku v oceli tvoří karbidy. Nejvýrazněji působí vanad na zvýšení poměru meze kluzu a pevnosti. Při ohřevu na kalící teploty se karbidy vanadu zpravidla nerozpouštějí. Dochází ke zjemnění zrna austenitu a struktura po zušlechťení má vyšší houževnatost. Vanad tvoří s uhlíkem velmi stabilní karbidy VC a V_4C_3 . Jiné typy karbidů vanad v ocelích netvoří. Karbidy vanadu mají vysokou tvrdost, pohybující se okolo 2.500 HV 1.

Legování vanadem se obvykle kombinuje s jinými legujícími prvky. V ocelích určených pro zušlechťování bývá obsah vanadu cca 0,1 %. Vyšším obsahem vanadu jsou legovány nástrojové oceli, žárupevné oceli a oceli odolné proti vodíkové korozi. Vanad vytváří stabilní nitridy a jeho obsah má významný vliv na houževnatost oceli.

Vliv chemického složení na vlastnosti nitridační vrstvy

Základním parametrem pro hodnocení vlivu legujících prvků na vlastnosti nitridační vrstvy je schopnost prvku tvořit v nitridované oceli nitridy. Mimo nitridů železa vznikají v závislosti na koncentraci a afinitě legujících prvků k dusíku nitridy hliníku, chromu,

molybdenu a případně i vanadu. Ostatní legující prvky nemají z hlediska tvrdosti nitridační vrstvy zásadní vliv, ale mohou ovlivňovat vlastnosti vrstvy, jako např. nikl zvyšující v oblasti vrstvy houževnatost. Vliv legujících prvků na difuzivitu dusíku a také uhlíku, má značný vliv na dosaženou hloubku vrstvy, jak bylo prokázáno např. u niklu a kobaltu, prvků které negativně ovlivňují hloubku vrstvy.

Vliv jednotlivých legujících prvků na vlastnosti vrstvy je následující:

Hliník tvoří s dusíkem v nitridační vrstvě nitridy o vysoké tvrdosti, ale současně zvyšuje náchylnost oceli k rozvoji popouštěcí křehkosti v průběhu nitridace. Z toho důvodu je doporučena maximální dovolená koncentrace hliníku v nitridační oceli do 1,5 %. Všechny legující prvky také zvyšují odolnost oceli proti popuštění.

Chrom tvoří stabilní nitridy s vysokou hodnotou tvrdosti a v kombinaci s hliníkem zvyšuje maximální hodnoty tvrdosti nitridační vrstvy. Na povrchu oceli vytváří chrom pasivační vrstvu oxidů, která působí jako bariéra a musí být před nitridací odstraněna. Při zvýšení koncentrace chromu nad 2 % tento prvek nepříznivě ovlivňuje difuzní pochody v ocelích.

Vanad tvoří v oceli stabilní nitridy a zvyšuje tvrdost nitridační vrstvy. Má příznivý vliv na zjemnění struktury.

Wolfram tvoří v oceli stabilní nitridy, ale na tvrdost nitridované vrstvy má vliv jen v kombinaci s dalšími legujícími prvky. Zvyšuje tvrdost oceli a zvyšuje odolnost oceli proti popuštění až do teplot cca 590 °C. Má vliv i na zlepšení tribologických vlastností.

Molybden tvoří s dusíkem stabilní nitridy a má významný vliv na snížení rizika rozvoje popouštěcí křehkosti v oceli při nitridační teplotě [44, 61, 63].

Legující substituční i intersticiální prvky obsažené v oceli mají vliv nejen na mechanické vlastnosti ocelí, ale i na vlastní proces difuze. Veškeré mechanické vlastnosti ocelí a následně vytvořených vrstev nezávisí pouze na množství legujících prvků, ale i na jejich koncentracích [44, 61, 63].

Většina substituční prvků má vyšší aktivační energii difuze než železo a současně zvyšují aktivační energii autodifuze železa. Tento vliv souvisí s působením legujících prvků na vazebné síly a četnost a typy mřížkových poruch. Kobalt, molybden, mangan a niob ovlivňují vazebné síly a tím zmenšují amplitudu tepelných kmitů atomů železa. Naopak vanad

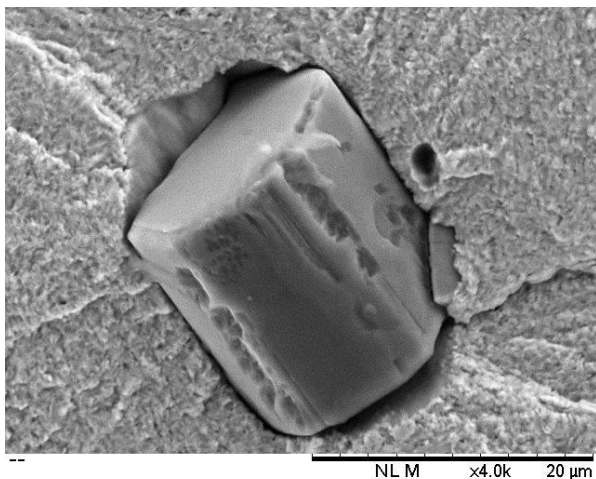
má opačný vliv. Poruchy krystalové mřížky feritu jsou nejvíce ovlivňovány niobem, manganem a molybdenem [42, 44].

Pro aplikace difuzních technologií jsou využívány legované oceli s vyšší mezí pevnosti a definovaným chemickým složením [63]. Většina přísadových prvků ovlivňuje proces difuze, a tím různým způsobem ovlivňují parametry a vlastnosti vytvářené difuzní vrstvy. Stejně tak i různé difuzní technologie přispívají k vytváření odlišných vlastností difuzních vrstev.

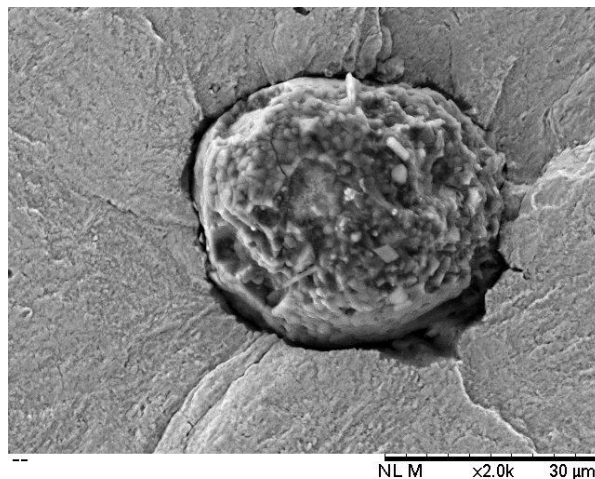
Lze tedy předpokládat, že při shodných podmínkách difuzního procesu budou parametry a vlastnosti vytvořených difuzních vrstev různých ocelí rozdílné. Výběr ocelí pro experimenty byl proveden na základě jejich použití ve strojírenství a s ohledem na obsah legujících substitučních a intersticiálních prvků. Vliv legujících prvků na hloubku nitridované vrstvy a její mikrotvrdost byl experimentálně řešen pro oceli, které jsou v průmyslu využívány jak pro běžné součásti, tak pro součásti exponované.

U ocelí, které jsou používány pro výrobu exponovaných strojních dílců, musí být před procesem difuze zkontrolováno chemické složení, mikrostruktura a čistota¹². Pouze tímto způsobem lze předejít významnému překročení limitů obsahu vměstků. Vysoký výskyt vměstků a dalších nečistot způsobuje nepředvídatelný vznik mezních stavů. Množství vytvořených vměstků, jejich velikost, tvar a redistribuce má nepříznivý vliv na mechanické vlastnosti a únavové charakteristiky ocelí. V ocelích se nejčastěji setkáváme se sulfidy a oxidy. Méně často pak nitridy či karbidy. Vměstky v difuzních vrstvách jsou iniciátory primárních trhlin, které vedou ke vzniku mezních stavů, což je doloženo na lomových plochách na obr. 4.1.1-1 a 4.1.1-2.

¹² Důvodem je skutečnost, že není možné zcela jednoznačně deklarovat výrobce oceli, a z hlediska zkušeností nelze žádné certifikované oceli pro výzkum využívat bez ověření základních charakteristik (čistota, mikrostruktura a chemické složení).

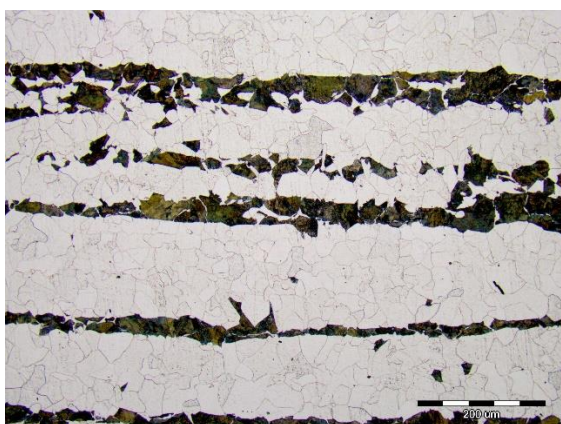


Obr. 4.1.1-1 – Vměstek nitridu hlinitého v lomové ploše oceli ČSN 41 5330, zvětšení 2.000×

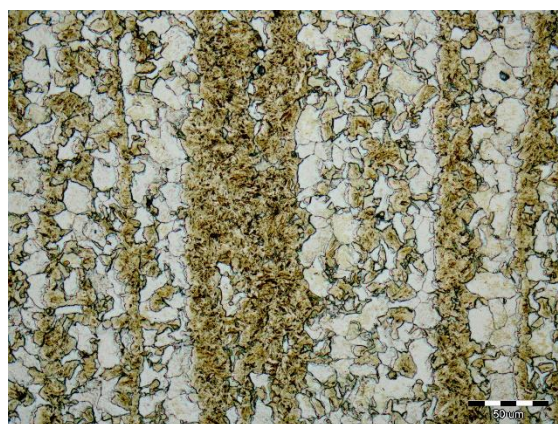


Obr. 4.1.1-2 – Vměstek oxidu hlinitého v lomové ploše oceli ČSN 41 5330, zvětšení 2.000×

Současně byla analyzována kvalita oceli z hlediska výchozí mikrostruktury po žitání na měkko. Některé analyzované vzorky byly z důvodu nesplnění podmínek pro aplikaci vyřazeny¹³ (obr. 4.1.1-3, 4.1.1-4).



Obr. 4.1.1-3 – Řádkovitost ve feriticko-perlitické struktuře oceli ČSN 41 4220, zvětšení 200×



Obr. 4.1.1-4 – Řádkovitost ve struktuře částečně popuštěného martenzitu po zušlechťení oceli ČSN 41 4220, zvětšení 1.000×

Analýza chemického složení byla provedena s využitím metody GDOES na optickém emisním spektrometru LECO SA 2000. Verifikace byla potvrzena na optickém emisním spektrometru Q4 TASMAN od společnosti BRUKER.

¹³ Důvodem jsou značné rozdíly v mechanických vlastnostech ocelí vlivem procesu válcování, velký výskyt ředin a řádkovitosti (obr. 4.1.1-4). Tyto mikrostrukturní jevy nejsou odstranitelné ani standardními pochody v rámci tepelného zpracování (obr. 4.1.1-3).

Pro studium vlivu substitučních prvků na parametry a vlastnosti vytvářených difuzních vrstev byla pro tři skupiny ocelí (A, B, C) s blízkým obsahem uhlíku sestavena matice ocelí, které se v jednotlivých skupinách liší obsahem substitučních legujících prvků (tab. 4.1.1-1).

Tab. 4.1.1-1 – Vybrané oceli pro porovnání parametrů vrstev po různých difuzních technologiích¹⁴

Vybrané oceli		Chemické složení [w%(X)]								
Ocel	Označení	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Al	Cu
ČSN 41 2040	A1	0,364	0,680	0,335	0,080	0,043	0,006	0,001	0,003	0,064
ČSN 41 4141	A2	0,351	0,703	0,358	1,06	0,055	0,006	0,002	0,035	0,051
	A2B	0,320	0,667	0,300	1,01	0,116	0,016	0,002	0,014	0,060
ČSN 41 4140	A3	0,390	0,659	0,311	1,00	0,186	0,019	0,002	0,043	0,232
42CrMo4	A4	0,388	0,818	0,306	1,09	0,063	0,187	0,003	0,029	0,019
ČSN 41 5340	A5	0,384	0,417	0,354	1,529	0,170	0,230	0,004	0,048	0,008
34CrNiMo6	A6	0,359	0,765	0,232	1,645	1,620	0,194	0,052	0,024	0,156
31CrMoV9	B2	0,298	0,677	0,253	2,348	0,158	0,139	0,103	0,031	0,116
ČSN 41 5330	B3	0,279	0,609	0,368	2,401	0,088	0,249	0,211	0,040	0,075
31CrMoV9	B4	0,306	0,470	0,282	3,046	0,233	0,875	0,264	0,040	0,030
16MnCr5	C2	0,156	1,083	0,280	1,042	0,053	0,011	0,002	0,002	0,131
ČSN 41 6720	C4	0,121	0,447	0,378	1,603	3,952	0,048	0,008	0,032	0,105

Materiály, které jsou ve strojírenském průmyslu používány k výrobě vysoce namáhaných součástí, byly označeny a byly z nich vyrobeny vzorky.

Volba tepelného zpracování byla volena s ohledem na pevnostní charakteristiky reálně používaných součástí. Oceli byly kaleny s následným popuštěním na střední mez pevnosti. Pro rychlou orientaci je výběr základních parametrů z materiálových listů pro tepelné zpracování uveden v tab. 4.1.1-2.

¹⁴ Pro experimentální část byly použity vybrané oceli dle chemického složení. Druhy ocelí jsou v tab. 4.1.1-1 označeny v souladu s normou ČSN 42 0002 a normou ČSN EN 10 027-1 dle chemického složení. Důvodem dvojího značení je neexistence ekvivalentní oceli.

*Tab. 4.1.1-2 – Podmínky tepelného zpracování vybraných konstrukčních ocelí
s uvedením podmínek tepelného zpracování dle materiálových listů*

Ocel	Označení vzorku	Tepelné zpracování dle materiálových listů		Reálné tepelné zpracování	
		Kalení (T °C/ochlaz. prostředí)	Popouštění (T °C/ochlaz. prostředí)	Kalení (T °C/ochlaz. prostředí/20 min)	Popouštění (T °C/ochlaz. prostředí/60 min)
ČSN 41 2040	A1	840–870 °C, voda 850–880 °C, olej	530–670 °C, vzduch	860 °C, voda	600 °C, vzduch
ČSN 14 141	A2	830–860 °C, voda 850–880 °C, olej	500–640 °C, voda	850 °C, voda	550 °C, voda
	A2B				
ČSN 14 140	A3	830–860 °C, voda 850–880 °C, olej	500–640 °C, voda	850 °C, voda	550 °C, voda
42CrMo4	A4	820–860 °C, voda	540–680 °C, voda	840 °C, voda	600 °C, voda
ČSN 15 340	A5	930–950 °C, olej	500–600 °C, voda	940 °C, olej	600 °C, voda
34CrNiMo6	A6	830–860 °C, olej	540–660 °C, voda	850 °C, olej	600 °C, voda
31CrMoV9	B2	870–930 °C, olej	580–700 °C, voda	880 °C, voda	630 °C, voda
ČSN 15 330	B3	850–880 °C, olej	540–680 °C, voda	860 °C, voda	600 °C, voda
32CrMoV12	B4	940 °C, voda	650 °C, voda	940 °C, voda	650 °C, voda
16MnCr5	C2	780–820 °C, olej	150–200 °C, voda	870 °C, voda	600 °C, voda
ČSN 16 720	C4	845–870 °C, olej	180–230 °C, vzduch	850 °C, voda	600 °C, voda

Povrchy součástí musí být před procesem chemicko-tepelného zpracování vhodně připraveny¹⁵. Vlivem obrábění může dojít ke zpevnění povrchu, což může do značné míry ovlivnit průběh difuze v materiálu. Při přípravě je nutno stanovit podmínky obrábění tak, aby nedošlo ke vzniku zpevnění či pasivní vrstvy v případě ocelí s vyšším obsahem niklu či chromu. Protože se jedná o difuzní technologie, je nezbytné maximálně eliminovat veškeré možné příčiny bránící difuzi.

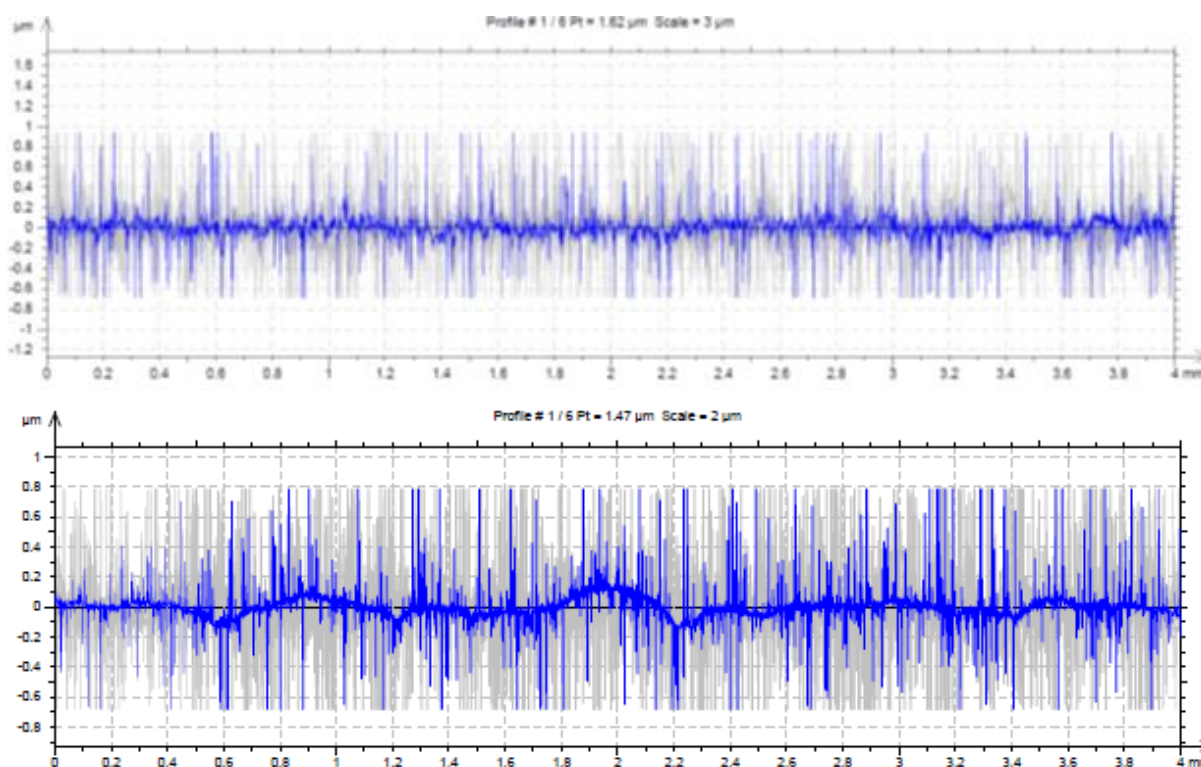
Standardně připravené povrchy reálných součástí, např. ozubených kol, po broušení jsou vyjádřeny parametrem R_a v rozsahu 0,05 μm až 0,4 μm v závislosti na technologii třískového

¹⁵ Broušeny s využitím vody jako chladicího média na brusných papírech zrnitosti 80–600 μm dle FEPA. Veškeré vzorky byly připraveny shodnou technologií, pro každý vzorek byl pro konečnou úpravu povrchu použit nový brusný papír SiC 600 μm . Důvodem byla minimalizace zpevněné vrstvy po broušení, jako bylo uvedeno v textu.

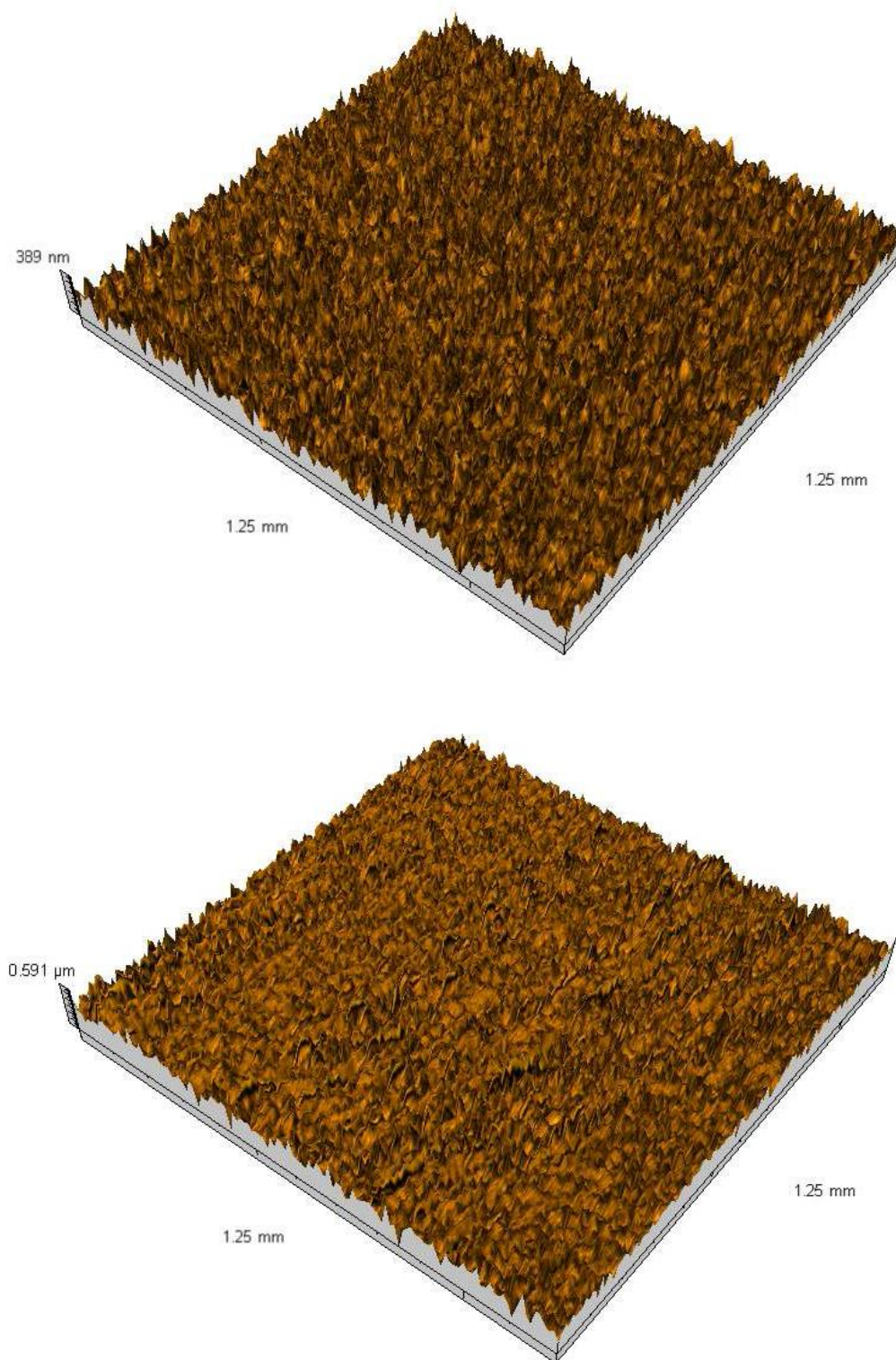
obrábění. Vzorky byly před aplikací jednotlivých technologií změřeny s ohledem na získání hodnoty dosažené drsnosti povrchu.

Měření textury povrchu bylo v případě 2D parametrů provedeno absolutní metodou na profilometru TALYSURF CLI 1000. Pro získání reprezentativních výsledků naměřených parametrů drsnosti byly hodnoty cut-off stanoveny v souladu s normou ČSN EN ISO 4288. Základní délka měřeného profilu $\Lambda_c = 0,8$ mm, vyhodnocovaná délka $L = 4$ mm, cut-off = 0,08 mm. 3D parametry byly měřeny na interferometru CCI Lite, rozměry vyhodnocované plochy byly stanoveny na $(0,8 \times 0,8)$ mm. Měření 2D a 3D parametrů textury povrchu bylo vyhodnoceno softwarem Talymap Platinum. Charakteristiky textury povrchů vzorků před aplikací difuzní technologie a po její aplikaci jsou uvedeny na obr. 4.1.1-5 a 4.1.1-6.

Z jednotlivých měření bylo zjištěno, že po aplikaci každé z technologií dochází ke zhoršení rozměrové přesnosti funkční součásti vlivem nárůstu sloučeninové vrstvy (obr. 4.1-6) a ke zhoršení hodnot drsností (tab. 4.1.1-3).



Obr. 4.1.1-5 – 2D profil povrchu před nitridací (nahore) a po ní (dole)



Obr. 4.1.1-6 – Změna 3D textury povrchů broušeného vzorku oceli 31CrMoV9 před plazmovou nitridací (nahore) a po ní (dole)

Rozdíly v drsnostech povrchu po aplikaci difuzních technologií jsou vzájemně velmi nízké a to v rozsahu R_a uvedeném v tab. 4.1.1-3.

Tab. 4.1.1-3 – Parametry drsnosti povrchu R_a (μm) po aplikaci difuzních technologií

Vzorek	Technologie				
	Bez technologie	Plazmová nitridace	Nitridace v plynu	Karbonitridace v plynu	Karbonitridace v plazmatu
A2 (ČSN 41 2040)	$0,064 \pm 0,003$	$0,130 \pm 0,015$	$0,178 \pm 0,006$	$0,136 \pm 0,014$	$0,085 \pm 0,013$
B4 (31CrMoV9)	$0,086 \pm 0,005$	$0,142 \pm 0,006$	$0,116 \pm 0,002$	$0,135 \pm 0,011$	$0,069 \pm 0,008$

Hodnoty textury povrchu dosažené v tab. 4.1.1-3 byly určeny jako průměrné hodnoty měření 6-ti profilů.

Z hlediska materiálových věd je vrstva chápána jako difuzní ohraničená oblast, která má specifické vlastnosti odlišující se od charakteristických vlastností základního materiálu. Jedná se o záměrně technologicky vytvořenou oblast povrchu, mající význam pro zvýšení odolnosti proti opotřebení, tvrdosti, kluzných vlastností v povrchové kontaktní části atp.

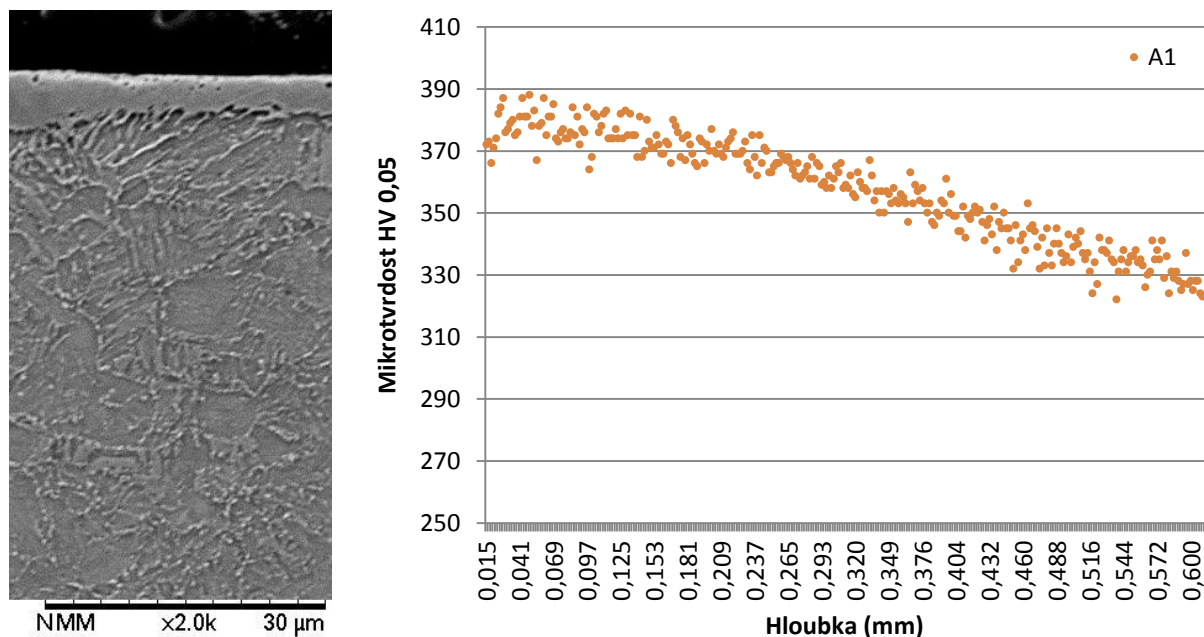
Jinými slovy, technologie vytváření vrstev (difuzní technologie) jsou specifické metody, kterými je mezi povrchem a základním materiálem vytvářena vhodná bariéra mající požadované vlastnosti.

Hloubka a mikrotvrdost nitridovaných vrstev je závislá na mnoha materiálových a technologických faktorech. Jedním z velmi důležitých faktorů je reálné vlastní chemické složení materiálu, které má při shodných podmínkách technologií významný vliv na průběh difuze [48, 58]. Průběh difuze (difuzivita, difuzní koeficient) dusíku bude hodnocen na základě porovnání hloubky a průběhu měření mikrotvrdosti vrstev od povrchu do jádra materiálu. Tímto způsobem lze efektivně vyjádřit i vliv jednotlivých substitučních prvků na průběh difuze. Pro měření charakteristik vrstev byla použita metoda měření dle DIN 50190 [65].

Charakteristikami vrstev se rozumí povrchová mikrotvrdost měřená v povrchové části difuzní vrstvy (na rozhraní mezi sloučeninovou a difuzní vrstvou) a hloubka nitridace GH^{16}

¹⁶ Hloubka nitridace GH je hodnota hloubky nitridované vrstvy omezená tzv. mezní tvrdostí. Mezní tvrdost NHT je vyjádřena hodnotou mikrotvrdosti základního materiálu (jádra) zvýšenou o 50 HV z důvodu bezpečnosti. Zápis hloubky vrstvy lze psát ve tvaru $GH=HV_j + 50 \text{ HV}$

dle [65]. Veškerá měření byla provedena na automatizovaném mikrotvrdoměru LECO LM 247 AT s využitím software AMH 43.



Obr. 4.1.1-7 – Nitridovaná vrstva v příčném výbrusu oceli A1 (ČSN 41 2040) po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h), zvětšení 2.000×

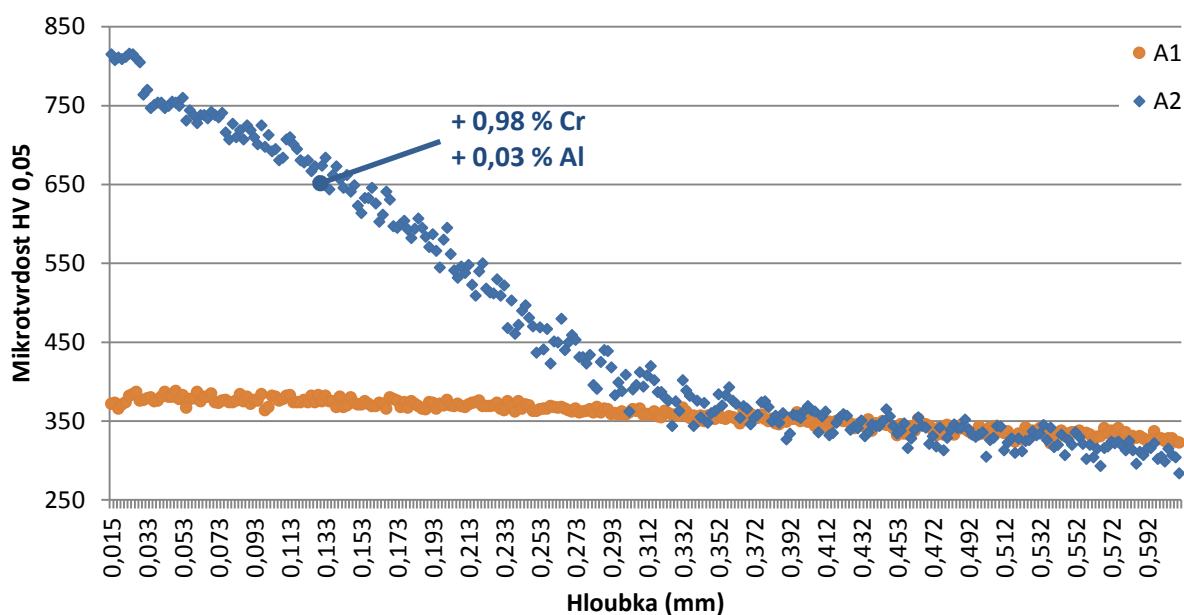
Obr. 4.1.1-8 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy na hloubce u vzorku A1 (ČSN 41 2040) po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h)

Oceli s obsahem uhlíku do cca 0,4 % obsahující pouze substituční prvky mangan a křemík nejsou vhodné pro efektivní vytváření difuzních vrstev [44, 48]. Bylo prokázáno, že mangan v koncentracích do 2 % neovlivňuje významně hloubku ani tvrdost nitridované vrstvy. Proto u těchto materiálů (ocel A1 ČSN 41 2040) dosahuje hloubka (mezní hloubka) nitridované difuzní vrstvy pouze 0,02 mm.

Na rozdíl od oceli A1 (ČSN 41 2040) je u oceli A2 (ČSN 41 4141) možné očekávat nárůst tvrdosti a hloubky nitridované difuzní vrstvy, což souvisí s koncentrací chromu. Také u oceli A2B (ČSN 41 4141 s koncentrací 0,11 % Ni) lze očekávat nárůst tvrdosti a hloubky nitridované difuzní vrstvy oproti vzorku A1 (ČSN 41 2040), nelze však přesně definovat vliv legování na charakteristiky difuzních vrstev vzorků A2 a A2B (tab. 4.1.1-4).

Tab. 4.1.1-4 – Chemické složení ocelí A1, A2 a A2B

Vzorek	Chemické složení [w%(X)]					
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Al
A1 (ČSN 41 2040)	0,36	0,68	0,33	0,08	0,04	0,003
A2 (ČSN 41 4141)	0,35	0,70	0,35	1,06	0,05	0,035
A2B (ČSN 41 4141)	0,33	0,67	0,31	1,01	0,11	0,014



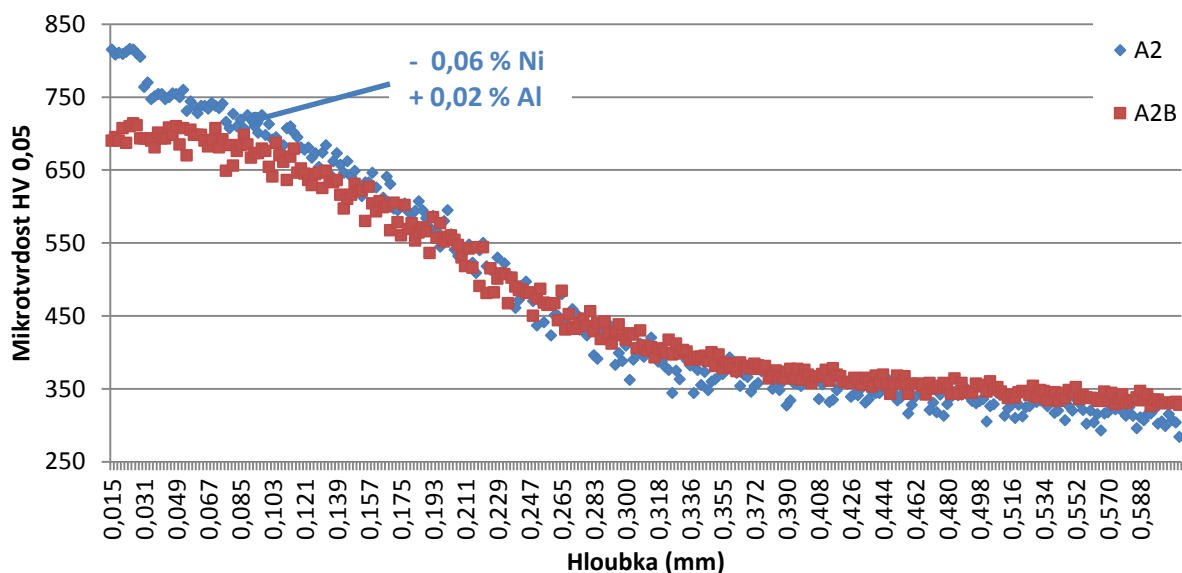
Obr. 4.1.1-9 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy na hloubce u vzorku A1 (ČSN 41 2040) a A2 (ČSN 41 4141) po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); vliv koncentrace chromu na parametry povrchové tvrdosti difuzní vrstvy

Dle předpokladu, zvýšení základních vlastností vrstvy (např. tvrdosti) může být dosaženo využitím ocelí o vyšší koncentraci substitučního prvku s vyšší afinitou k dusíku než má železo, jako je např. chrom (obr. 4.1.1-9).

Zvýšením koncentrace chromu dochází při shodném difuzním procesu (v tomto případě plazmové nitridace) ke vzniku nitridované difuzní vrstvy. Mezní hloubka difuzní vrstvy

vzrostla z původních 0,02 mm u vzorku A1 (ČSN 41 2040), na 0,26 mm při 450 HV 0,05 vzorku A2 (ČSN 41 141).

Sloučeninová vrstva má v obou případech vzorků A1 (ČSN 41 2040) a A2 (ČSN 41 141) shodnou hloubku v rozmezí (3,01–4,89) μm .



Obr. 4.1.1-10 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy na hloubce u vzorku A2 a A2B (oba ČSN 41 4141) po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); vliv hliníku na povrchovou mikrotvrdost nitridované vrstvy¹⁷

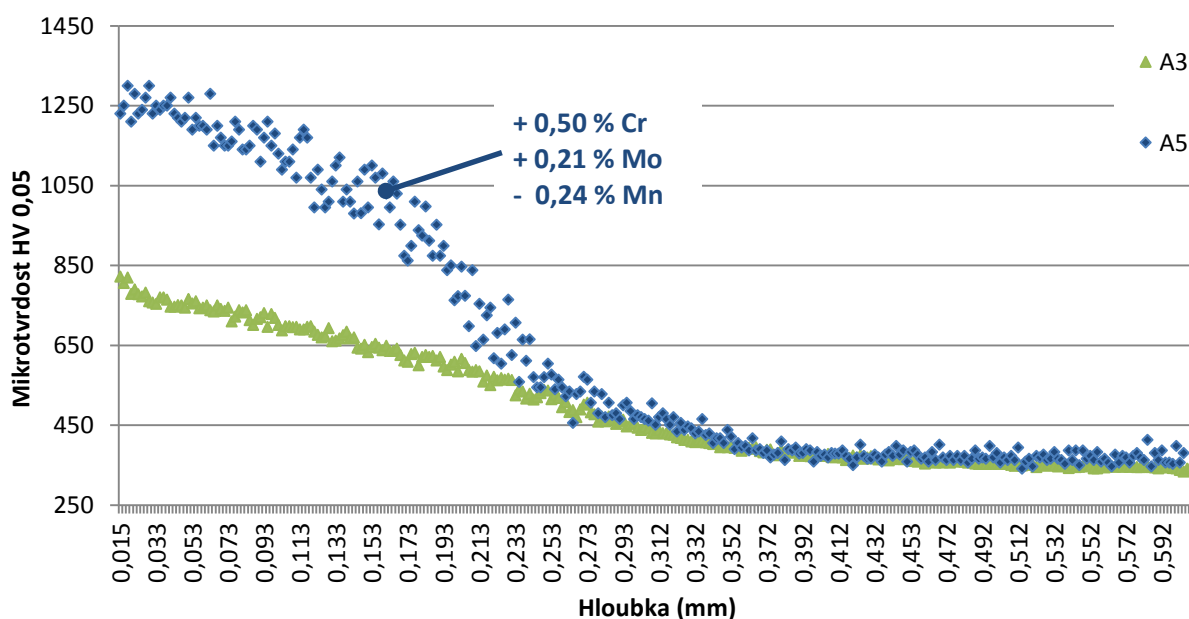
Nikl zvyšuje houževnatost feritu, jako substituční prvek netvoří karbidy. Vlivem niklu může docházet ke snížení povrchové tvrdosti difuzní vrstvy, což je doloženo na obr. 4.1.1-10. Nárůst povrchové tvrdosti u vzorku A2 (ČSN 41 4141) souvisí i s vyšším obsahem Al a nižším obsahem niklu. Rozdíly v koncentracích ostatních prvků jsou vzhledem k nejistotě měření zanedbatelné.

U ocelí obsahujících více než 1 % chromu bylo dosaženo hodnot povrchové mikrotvrdosti v intervalu mezi (700–850) HV 0,05 v závislosti na koncentraci dalších substitučních prvků, zejména hliníku, molybdenu a niklu (obr. 4.1.1-12). U oceli s vyšší koncentrací chromu, zejména nad 1,5 %, bylo dosaženo povrchové mikrotvrdosti nitridované difuzní vrstvy v intervalu (900–1300) HV 0,05, jak je patrné z obr. 4.1.1-11 a obr. 4.1.1-12.

¹⁷ Povrchová mikrotvrdost je hodnota mikrotvrdosti povrchové části difuzní nitridované vrstvy ve vzdálenosti 1,5 násobku uhlopříčky otisku indentoru od povrchu při definovaném zvětšení 2.000 $\times$, tj. ve vzdálenosti 2 μm .

Tab. 4.1.1-5 – Chemické složení ocelí A3 a A5

	Chemické složení [w%(X)]						
Vzorek	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Al
A3 (ČSN 41 4140)	0,39	0,65	0,31	1,00	0,18	0,02	0,043
A5 (ČSN 41 5340)	0,38	0,41	0,35	1,52	0,17	0,23	0,048



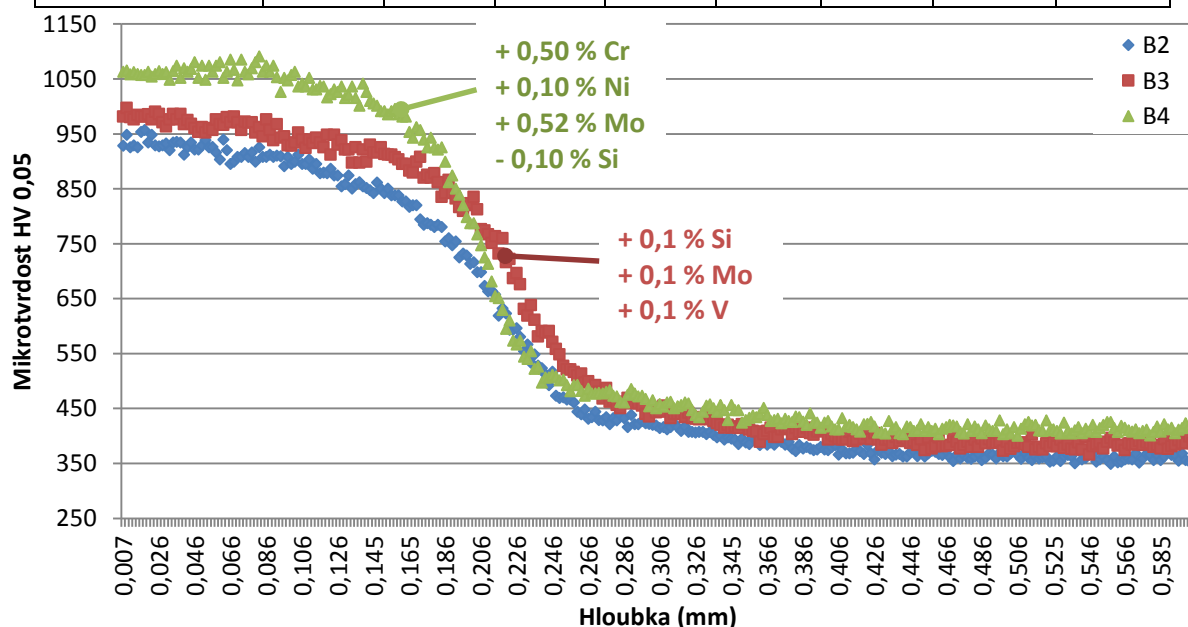
Obr. 4.1.1-11 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy vzorku A3 (ČSN 41 4140) a A5 (ČSN 41 5340) na hloubce po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); vliv chromu a molybdenu na zvýšení povrchové mikrotvrdosti

Vyšší tvrdost základního materiálu vzorků B2–B4 (tab. 4.1.1-6) souvisí s vyšší koncentrací chromu, niklu, molybdenu a vanadu. Vanad v kombinaci s koncentrací chromu nad 2 % však v případě aplikace nitridace či karbonitridace způsobuje snížení mikrotvrdosti nitridované vrstvy zřejmě vlivem primárního vytváření nitridů vanadu před nitridy chromu, což vyplývá z komplexního rozboru substitučních prvků obsažených v tab. 4.1.1-6. Vyšší povrchová mikrotvrdost oceli A5 (ČSN 41 5340) jednoznačně souvisí s vyšší koncentrací uhlíku a příznivější kombinací koncentrací jednotlivých substitučních prvků, než v případě oceli B. V případě požadavku dosažení rovnoměrnější nitridované vrstvy (i přes nižší hodnotu povrchové tvrdosti) je vhodné využít oceli skupiny B, u kterých je jednoznačně patrná

kompaktní hloubka nitridované vrstvy u všech vzorků bez ohledu technologie do hloubky. Poté hodnota tvrdosti klesá na hodnotu základního materiálu.

Tab. 4.1.1-6 – Chemické složení ocelí A5–B4

Vzorek	Chemické složení [w%(X)]							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Al	V
A5 (ČSN 41 5340)	0,38	0,41	0,35	1,52	0,17	0,23	0,048	-
A6 (34CrNiMo6)	0,35	0,76	0,23	1,64	1,62	0,19	0,024	-
B2 (31CrMoV9)	0,30	0,68	0,25	2,35	0,16	0,14	0,031	0,11
B3 (ČSN 41 5330)	0,28	0,61	0,37	2,40	0,10	0,25	0,040	0,21
B4 (32CrMoV12)	0,31	0,47	0,28	3,05	0,23	0,87	0,040	0,26



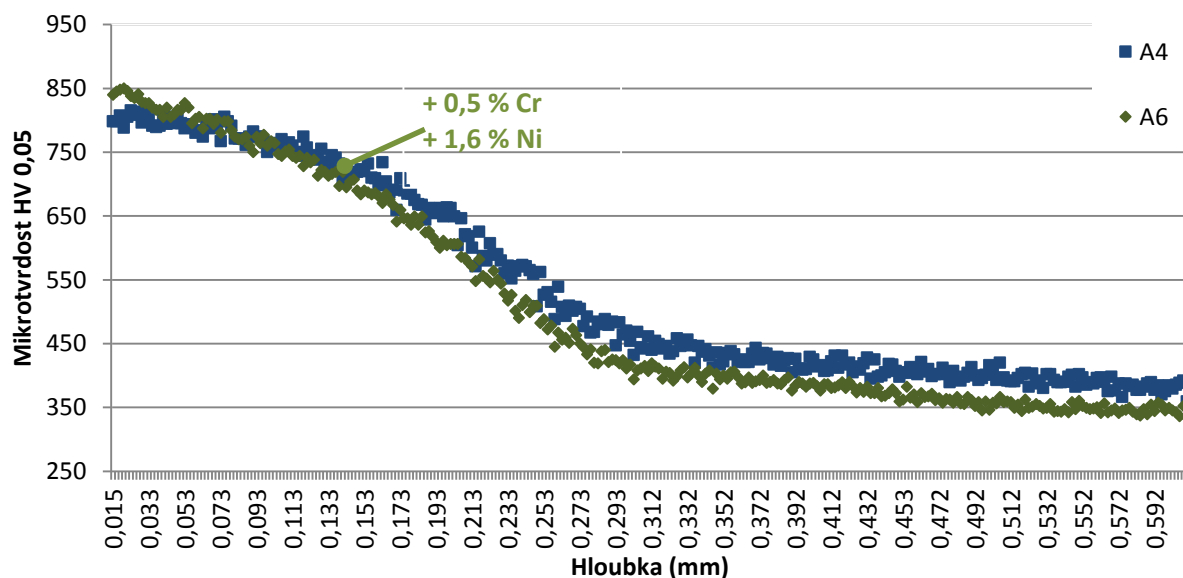
Obr. 4.1.1-12 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy vzorků B2–B4 na hloubce pod povrchem po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); snížená povrchová mikrotvrdost ocelí s vyšší koncentrací chromu, vanadu a molybdenu

Koncentrace chromu a molybdenu způsobuje významnou změnu povrchové mikrotvrdosti difuzní vrstvy. V procesu plazmové nitridace (při 550 °C a ve standardní

atmosféře v poměru plynů H:N (3:1)), byl prokázán vliv jednotlivých legujících prvků na průběh difuzního procesu a jejich vliv na mikrotvrdost a hloubku nitridované vrstvy. Přítomnost niklu (obr. 4.1.1-13, obr. 4.1.1-14, tab. 4.1.1-7) zcela eliminuje nárůst tvrdosti, který by byl vyvolán vyšší koncentrací chromu, což potvrzuje i porovnání mikrotvrdosti vzhledem k rozdílu chemického složení ocelí A5 (ČSN 41 5340) a A6 (34CrNiMo6).

Tab. 4.1.1-7 – Chemické složení ocelí A4 a A6

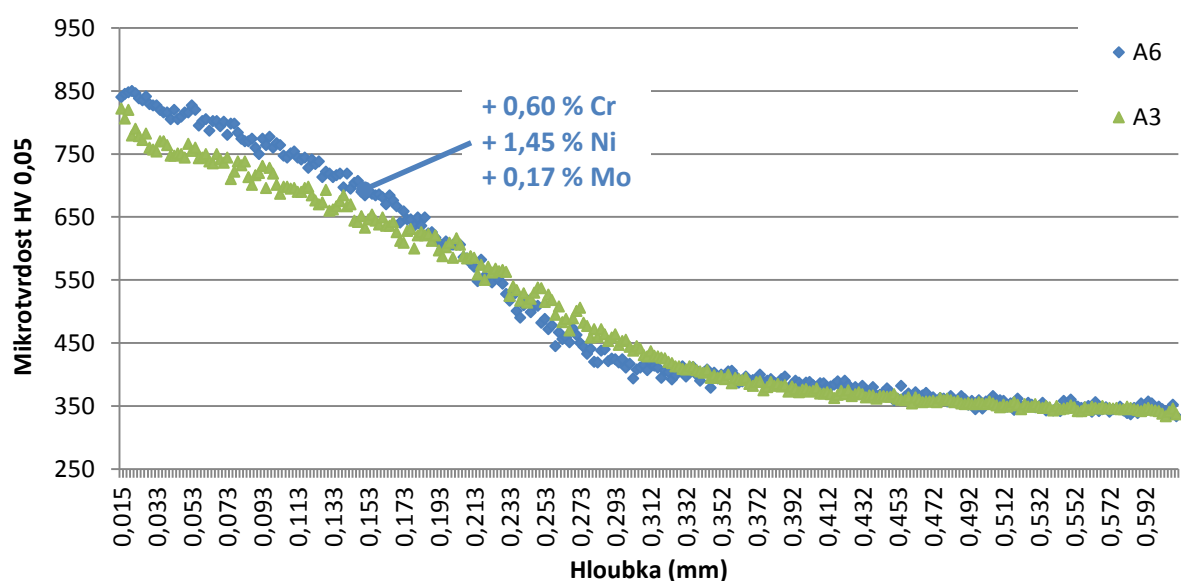
	Chemické složení [w%(X)]						
Vzorek	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Al
A4 (42CrMo4)	0,38	0,81	0,30	1,09	0,06	0,20	0,029
A6 (34CrNiMo6)	0,35	0,76	0,23	1,64	1,62	0,19	0,024



Obr. 4.1.1-13 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy vzorků A4 (42CrMo4) a A6 (34CrNiMo6) na hloubce pod povrchem po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); negativní vliv niklu na mikrotvrdost povrchové nitridované vrstvy

Tab. 4.1.1-8 – Chemického složení ocelí A3 a A6

Vzorek	Chemické složení [w%(X)]						
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Al
A3 (ČSN 41 4140)	0,39	0,65	0,31	1,00	0,18	0,02	0,04
A6 (34CrNiMo6)	0,35	0,76	0,23	1,64	1,62	0,19	0,024

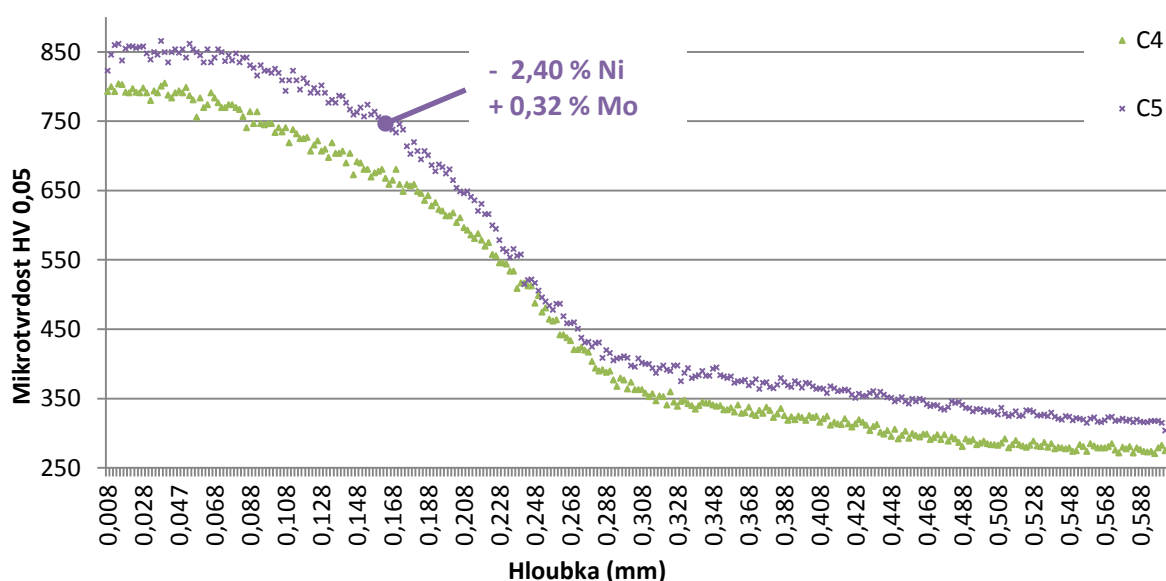


Obr. 4.1.1-14 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy vzorků A3 (ČSN 41 4140) a A6 (34CrNiMo6) na hloubce pod povrchem po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); negativní vliv niklu na mikrotvrdost povrchové nitridované vrstvy

Z hlediska hodnocení povrchové mikrotvrdosti jsou kombinace chemického složení niklu a chromu vzájemně závislé. Stejně významným prvkem je i molybden, jehož pozitivní vliv na difuzi dusíku vyplývá z obr. 4.1.1-12 a 4.1.1-15.

Tab. 4.1.1-9 – Chemické složení ocelí C4 a C5

Vzorek	Chemické složení [w%(X)]						
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Al
C4 (ČSN 41 6720)	0,12	0,45	0,38	1,60	3,95	0,05	0,03
C5 (18CrNiMo6)	0,16	0,54	0,29	1,67	1,56	0,37	0,03



Obr. 4.1.1-15 – Závislost mikrotvrdomosti difuzní nitridované vrstvy vzorků C4 (ČSN 41 6720) a C5 (18CrNiMo6) na hloubce pod povrchem po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); negativní vliv niklu na mikrotvrdomost povrchové nitridované vrstvy

Hodnotu povrchové mikrotvrdomosti lze účinně predikovat na základě experimentálně získaných hodnot mikrotvrdomostí vyjadřujících vliv jednotlivých legujících prvků. Hodnoty experimentálně získaných hodnot mikrotvrdomostí v přepočtu na definované koncentrace prvků jsou uvedeny v tab. 4.1.1-10.

Tab. 4.1.1-10 – Experimentálně zjištěné hodnoty tvrdostí legujících prvků ve vícesložkových systémech

Prvek	1 % Cr	1 % Mo	1 % Ni	1 % Al	Fe+C+Mn+Si
Tvrdomost (HV)	350	350	-250	2000	370

Hodnoty povrchových mikrotvrdostí a z nich vycházející hloubky nitridace byly analyzovány po plazmové nitridaci a experimentálně ověřeny technologií nitridace v plynu a karbonitridace v plynu a plazmatu. Při známém chemickém složení oceli (tab. 4.1.1-2) lze na základě rozsáhlých experimentů predikovat hodnotu povrchové mikrotvrdosti nitridované difuzní vrstvy před procesem aplikace nitridace a karbonitridace (pro dobu procesu více než 8 hodin).

Dosazením experimentálně zjištěných hodnot mikrotvrdostí lze s vysokou pravděpodobností před aplikací nitridace či karbonitridace predikovat povrchovou hodnotu mikrotvrdosti. Hloubku nitridace lze predikovat pouze informativně v závislosti na použité technologii a době procesu.

Pro výpočet povrchových tvrdostí analyzovaných ocelí A1-6 lze využít experimentálně ověřené vzorce, vycházející z tab. 4.1.1-10.

Při výpočtu je nezbytné uvažovat tzv. základní počáteční mikrotvrdost materiálu vícesložkového systému, která je určena hodnotou mezní tvrdosti 370 HV 0,05. Hodnota mikrotvrdosti zahrnuje vliv základních prvků *Fe-C-Mn-Si* dle chemického složení uvedeného v tab. 4.1.1-1. Uvedené vztahy jsou odvozeny pro oceli s koncentrací uhlíku v mezích (0,30–0,40) %, chromu (0,1–1,50) %, molybdenu (0,10–0,30) % (rozdílné koncentrace prvků od uvedených v tab. 4.1.1-1 snižují přesnost výpočtu).

Obecně lze pro výpočet povrchové mikrotvrdosti oceli A2 (ČSN 41 4141) a A3 (ČSN 41 4140) po dosazení do vzorce pro chemické složení oceli (tab. 4.1.1-1) psát:

$$HV_{0,05\ A_2} = HV_{A_1} + 1\ \% Cr + 0,03\ \% Al \quad (4.1.1-1)$$

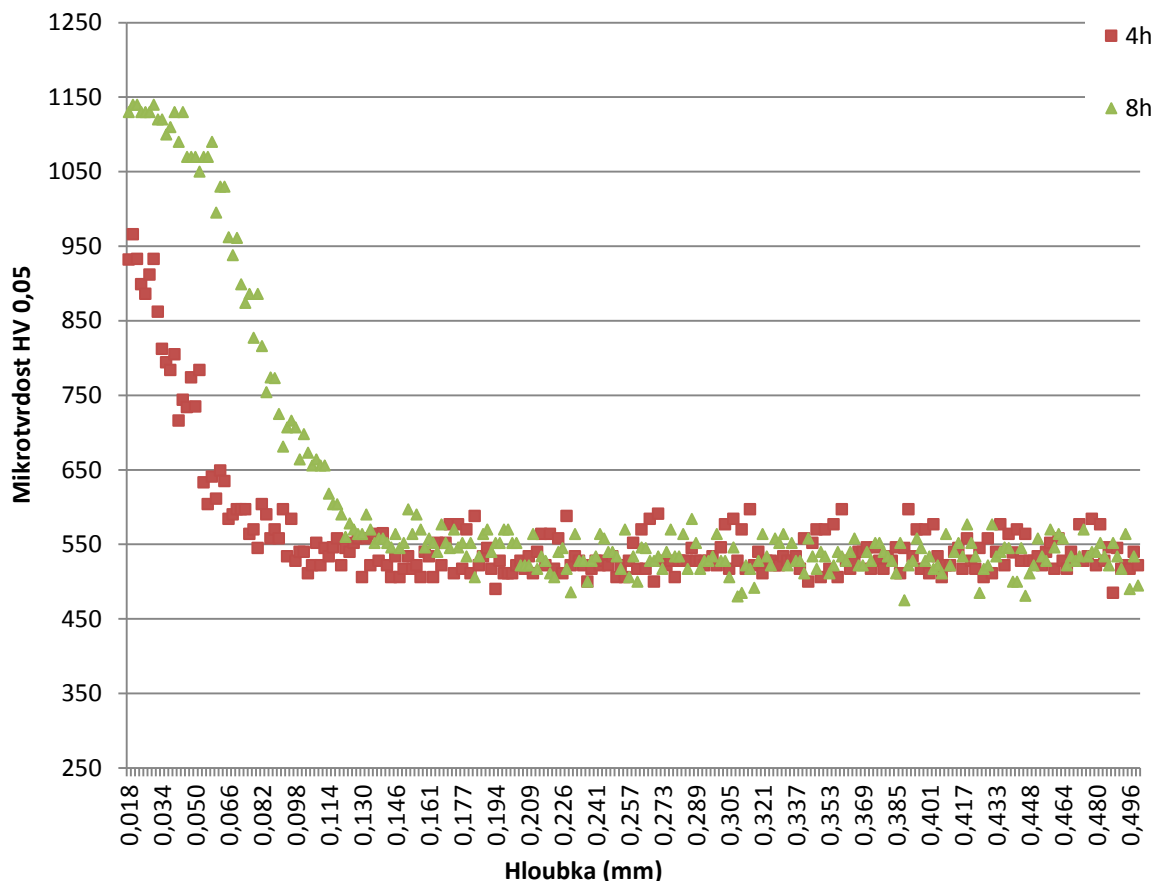
$$HV_{0,05\ A_2} = 370 + 350 + 0,03 \cdot 200 = 780 \quad (4.1.1-2)$$

$$HV_{0,05\ A_3} = HV_{A_1} + 1\ \% Cr + 0,18\ \% Ni + 0,02\ \% Mo + 0,04\ \% Al \quad (4.1.1-3)$$

$$HV_{0,05\ A_3} = 370 + 350 - 0,18 \cdot 250 + 0,02 \cdot 350 + 0,04 \cdot 2000 = 762 \quad (4.1.1-4)$$

V případě plazmové nitridace při použití atmosféry 1N:3H lze uvedené koeficienty aplikovat pouze v případě více než 8 hodinového procesu. Do této doby není saturace dusíku v povrchové vrstvě komplexní, není tedy vytvořena přesycená vrstva obsahující maximální

množství nitridů železa a jednotlivých legujících prvků. Zvyšování povrchové mikrotvrdosti nitridované difuzní vrstvy je v počáteční fázi procesu, mimo rozdílného chemického složení, závislé i na délce procesu difuzní technologie, což je zobrazeno na obr. 4.1.1-16.



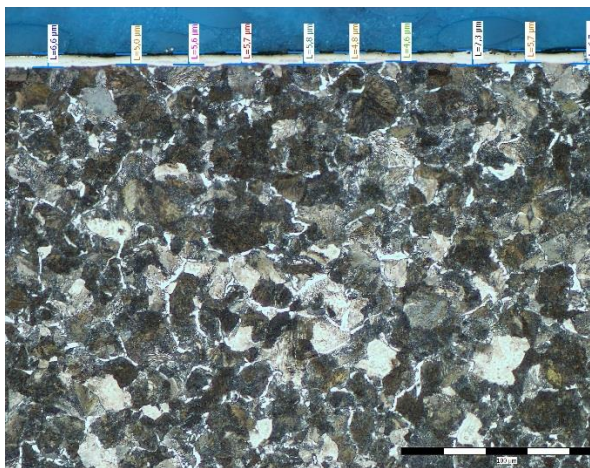
Obr. 4.1.1-16 – Závislost mikrotvrdosti difuzní nitridované vrstvy na hloubce pod povrchem po 4 h a 8 h procesu; vliv doby procesu plazmové nitridace (500 °C) na povrchovou mikrotvrdost

4.1.2. Vliv mikrostruktury

Při výzkumu a vývoji difuzních technologií není zpravidla řešen vliv základní struktury na výsledné vlastnosti vrstvy. Vychází se pouze z požadavku, aby základní struktura měla dostatečnou tvrdost jako „podklad“ pro nitridovanou vrstvu. Pevnostní a deformační charakteristiky včetně houževnatosti jsou voleny tak, aby vyhovovaly namáhání celé součásti. Mechanismus difuze, jako způsob základního mechanismu přenosu částic v tuhé fázi, je podmíněn dosažením dostatečné hodnoty aktivační energie potřebné pro difuzi, tzv. Gibbsovy volné entalpie. Minimální hodnota volné entalpie potřebná ke krytí energetických nároků difuze je mimo jiného závislá na typu krystalové mřížky. Při průběhu difuze pod kritickou teplotou

A_{c1} lze v případě feriticko-perlitické struktury předpokládat, že v tuhém roztoku budou primárně obsazovány tetraedrické intersticiální polohy, při jejichž obsazování dochází k posunu pouze dvou sousedních substitučních atomů, zatímco v případě oktaedrických poloh musí vlivem velikosti intersticiálních dutin dojít k posunu všech čtyř uzlových atomů [62].

V případě feriticko-perlitických struktur dochází přednostně k difuzi intersticiálních prvků po hranicích zrn [48, 62]. Rychlost difuze krystalovou mřížkou je ovlivněna uspořádaností a četností výskytu poruch krystalové mřížky. Z toho plyne nižší pravděpodobnost úspěšných přeskoků intersticiálních iontů z jedné polohy do druhé a nižší rychlost difuze. Primárně tedy dochází k vytváření intermediálních fází v oblastech, které jsou pro tvorbu nitridů energeticky nejméně náročné a s vyšší koncentrací intersticiálních iontů, zpravidla na hranicích zrn a v oblastech dalších poruch krystalové mřížky. Nitridovaná difuzní vrstva je vytvářena na střednělegovaných a nízkolegovaných ocelích téměř vždy, v některých případech je hloubka vrstvy omezována v důsledku nepříznivých podmínek pro difuzi. Nepříznivými podmínkami mohou být i vlastní mikrostruktury ocelí. Sloučeninová vrstva je vytvářena téměř vždy bez rozdílu mikrostruktury základního materiálu (obr. 4.1.2-1, obr. 4.1.2-2).

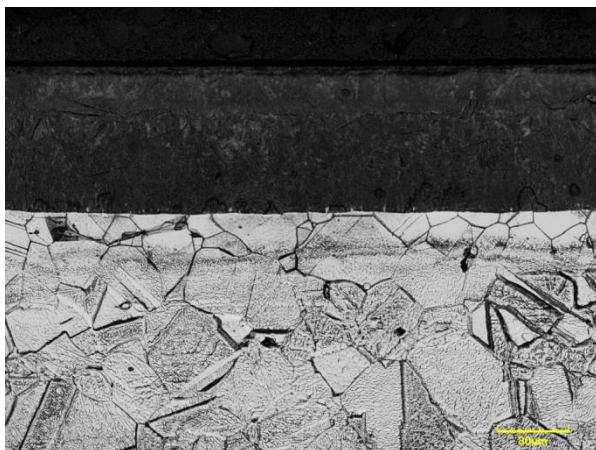


Obr. 4.1.2-1 – Feriticko-perlitická struktura vzorku A1 (ČSN 41 2040) s vytvořenou sloučeninovou vrstvou oceli po plazmové nitridaci (PN 500 °C/15 h)



Obr. 4.1.2-2 – Martenzitická struktura vzorku A1 (ČSN 41 2040) s vytvořenou sloučeninovou vrstvou oceli po plazmové nitridaci (PN 500 °C/15 h)

Po procesu nitridace není u podeutektoidních ocelí, nízko či střednělegovaných, patrné ostré rozhraní mezi základním materiálem a difuzní vrstvou, jako je tomu v případě aplikace difuzních technologií například u austenitických ocelí (obr. 4.1.2-3).

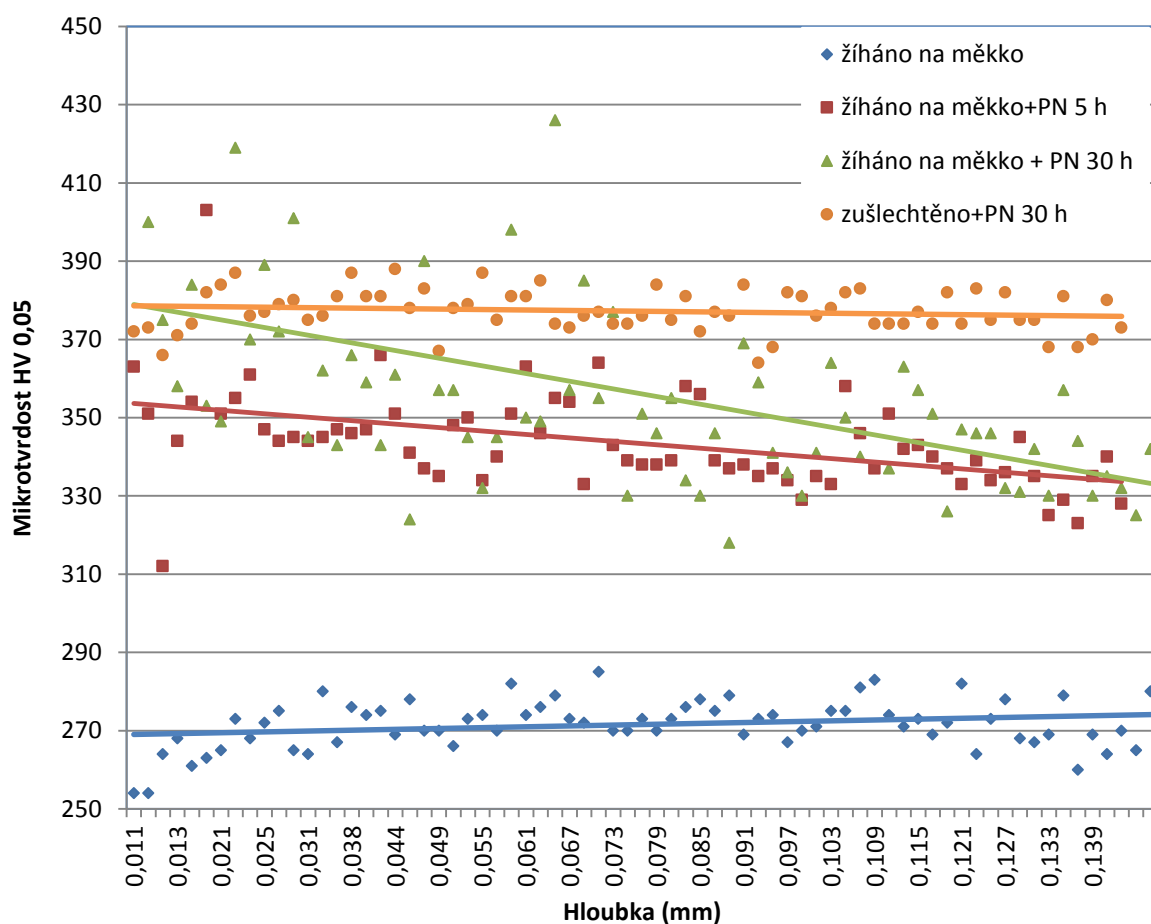


Obr. 4.1.2-3 – Korozivzdorná austenitická ocel ČSN 41 7349 (AISI 316 L) po karbonitridaci



Obr. 4.1.2-4 – Ocel ČSN 41 2050 (C45) v žíháném stavu po karbonitridaci

Feriticko-perlitická struktura s nitridy vyloučenými na hranicích zrn, je dokumentována na obrázku 4.1.2-4.



Obr. 4.1.2-5 – Závislost mikrotvrdosti na hloubce oceli A1 (ČSN 41 2040) po plazmové nitridaci (500 °C); vliv struktury na proces difuze při různé době procesu

Jak bylo uvedeno, dochází v případě feriticko-perlitických struktur vlivem omezené rychlosti difuze intersticiálních prvků mimo hranic zrn k vytvoření pouze omezené hloubky difuzní nitridované vrstvy (obr. 4.1.2-5). Její hloubka závisí, stejně jako v ostatních případech, na době procesu, jeho teplotě a výskytu poruch krystalové mřížky v daném typu mikrostruktury. Výsledná povrchová tvrdost difuzní nitridované vrstvy souvisí se vznikem intermediálních fází, které primárně vznikají na hranicích zrn a následně pak v krystalové mřížce. Lze očekávat, že v případě menší četnosti bodových poruch, případně dislokací, v krystalové mřížce, dochází k ovlivnění mechanismu intersticiální difuze v důsledku nutnosti dodat vyšší aktivační energii pro přesun v rámci mřížky. Proto je mikrotvrdost nitridovaných difuzních vrstev ve feriticko-perlitických strukturách zvýšena jen nepatrně a hloubka nitridované vrstvy je při stejných parametrech procesu menší než v případě struktur vzniklých po kalení či zušlechťení (obr. 4.1.2-5).

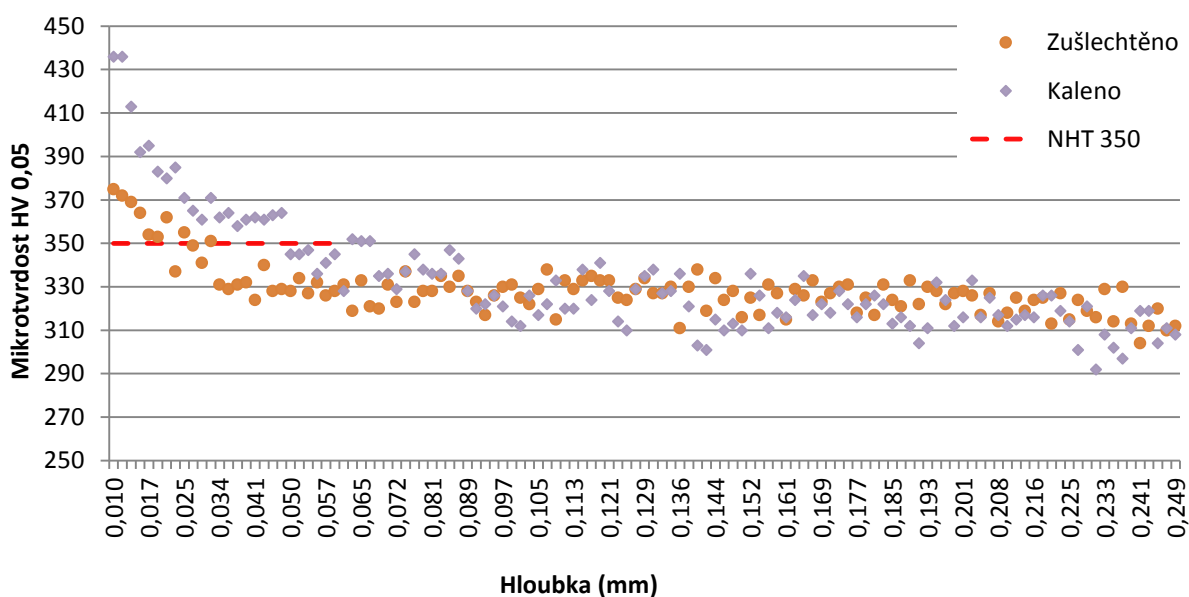
Sloučeninové vrstvy dosahují na feriticko-perlitických strukturách podobných charakteristik jako je tomu v případě struktur po kalení či popuštění. Rozborem chemického složení sloučeninové vrstvy lze prokázat, že ve sloučeninové vrstvě dochází pravděpodobně k difuznímu přerozdělení substitučních prvků, jak bude ukázáno v části pojednávající o pórovitosti vrstev.

Nevýhodou sloučeninové vrstvy vytvořené na podkladu o malé hodnotě povrchové mikrotvrdosti základního materiálu je její snadné porušení vlivem působení vnějších sil. V případě výsledků mikrotvrdostí uvedených na obr. 4.1.2-5, byla na uvedenou ocel aplikována nitridace po dobu 5 h a 30 h při teplotě 500 °C. Při shodných podmínkách nitridace lze v případě kalených a popuštěných struktur dosáhnout mikrotvrdostí až 450 HV 0,05 s výrazně nižším rozptylem hodnot mikrotvrdostí v hloubce vrstvy.

Feriticko-perlitické struktury nejsou příliš vhodné pro aplikace difuzních technologií. Po aplikaci technologie dochází k vytvoření sloučeninové nitridované vrstvy, která zvyšuje povrchovou mikrotvrdost základního feriticko-perlitického materiálu. Vytvořená difuzní vrstva je z hlediska nárůstu tvrdosti zcela nevýznamná, jak je ukázáno na obr. 4.1.2-5. Stejně tak rozptyl mikrotvrdosti v hloubce vrstvy je velmi proměnný, což je způsobeno velikostí jednotlivých zrn mikrostruktury a jejich rozdílnou mikrotvrdostí. Nestejnoměrnost mikrotvrdosti ve vytvořené vrstvě může být koncentrátorem napětí. Při cyklickém namáhání součástí pak může docházet k iniciaci trhlin a ke vzniku mezního stavu součástí.

Exponované strojní dílce jsou ve většině případů tepelně zpracovány tak, aby byly dosaženy požadované mechanické charakteristiky (tab. 4.1.1-1). Tyto materiály jsou před nitridací nebo karbonitridací kaleny a popuštěny (obr. 4.1.2-6).

V této souvislosti je vhodné porovnat výsledné vlastnosti vrstev vytvořených na materiálu pouze kaleném (martenzitická struktura se zbytkovým austenitem), který bude popuštěn při difuzním povrchovém zpracování (např. při nitridaci) a vrstev vytvořených na materiálu kaleném a popuštěném, zpravidla zušlechtěném.



Obr. 4.1.2-6 – Závislost mikrotvrlosti nitridované vrstvy na hloubce pod povrchem po dvoustupňové nitridaci v plynu (NPI 490 °C/2 h + 530 °C/4 h) oceli A1 (ČSN 41 2040) po kalení a zušlechtění

Povrchová tvrdost po nitridaci je vyšší v případech kalených struktur, i když dochází v důsledku teplot procesu nitridace k částečnému či úplnému popuštění základního materiálu a poklesu mikrotvrlosti (obr. 4.1.2-6, 4.1.2-7).

Ocel A1 dosahovala mikrotvrlosti základního materiálu před difuzní technologií:

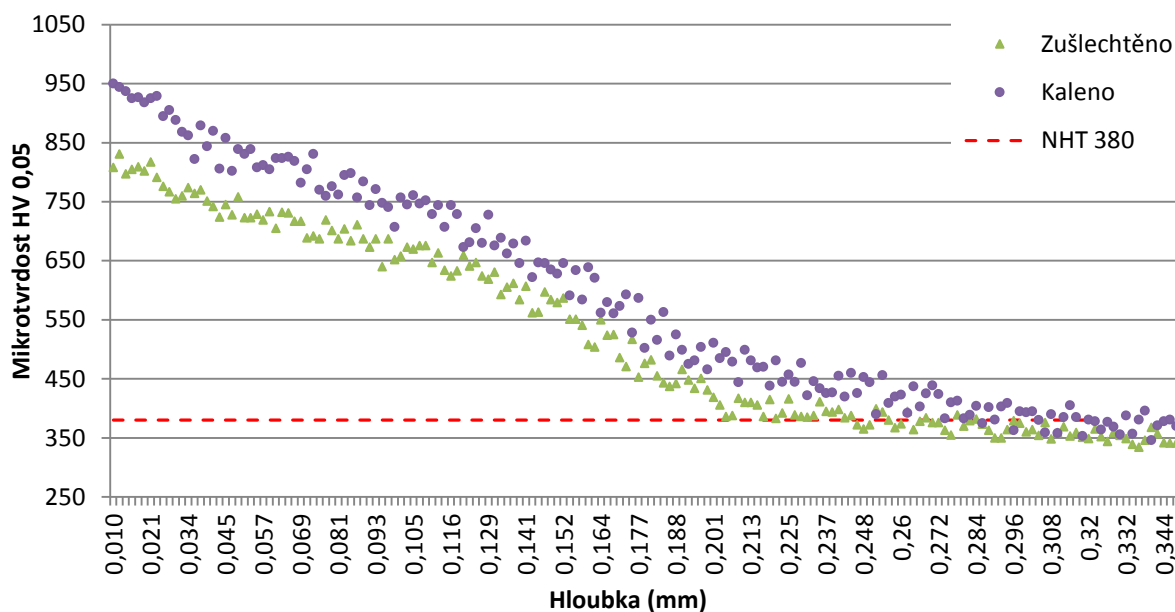
- 499 ± 31 HV 0,05 po kalení
- 266 ± 6 HV 0,05 po zušlechtění.

Ocel A6 dosahovala mikrotvrlosti základního materiálu před difuzní technologií:

- 658 ± 44 HV 0,05 po kalení
- 310 ± 20 HV 0,05 po zušlechtění.

Po dvoustupňové nitridaci v plynu při teplotě 490 °C a 530 °C došlo u kalených součástí ke snížení mikrotvrdosti základního materiálu. U oceli A1 (ČSN 41 2040) došlo k poklesu tvrdosti jádra z původních (499 ± 31) HV 0,05 na hodnotu mikrotvrdosti (239 ± 13) HV 0,05.

U oceli A6 (34CrNiMo6) došlo k poklesu tvrdosti jádra z původních (658 ± 44) HV 0,05 na hodnotu mikrotvrdosti (337 ± 25) HV 0,05 (obr. 4.1.2-7). Shodných výsledků bylo dosaženo po plazmové nitridaci a karbonitridaci v plazmatu i plynu.



Obr. 4.1.2-7 – Závislost mikrotvrdosti nitridované vrstvy na hloubce pod povrchem po nitridaci v plynu (NPl 490 °C/2 h + 530 °C/4 h) oceli A6 (34CrNiMo6) po kalení a zušlechtění

U všech kalených ocelí bylo po aplikaci nitridace a karbonitridace dosaženo vyšší povrchové mikrotvrdosti difuzní vrstvy (70 HV 0,05–150 HV 0,05) ve srovnání s ocelí před nitridací zušlechtěnou a také k dosažení větší hloubky difuzní vrstvy (obr. 4.1.2-6, 4.1.2-7).

4.1.3. Vybrané parametry procesu a povrchů

Hloubka vrstvy a její nominální hodnota povrchové mikrotvrdosti závisí na mnoha faktorech. Nejvýznamnější jsou teplota, doba procesu a sytící prostředí.

Primárně musí být vytvořena přesycená povrchová vrstva, která vytváří difuzní rozhraní. Z povrchové vrstvy následně difundují intersticiální prvky do základního materiálu.

Stupeň přesycení povrchové adsorbční vrstvy souvisí exponenciálně s teplotou a závisí na době procesu a na sytícím potenciálu prostředí. Zásadní rozdíl v procesu syčení je dán použitou technologií, t.j. zda proces probíhá v plynné atmosféře nebo v atmosféře plazmatu.

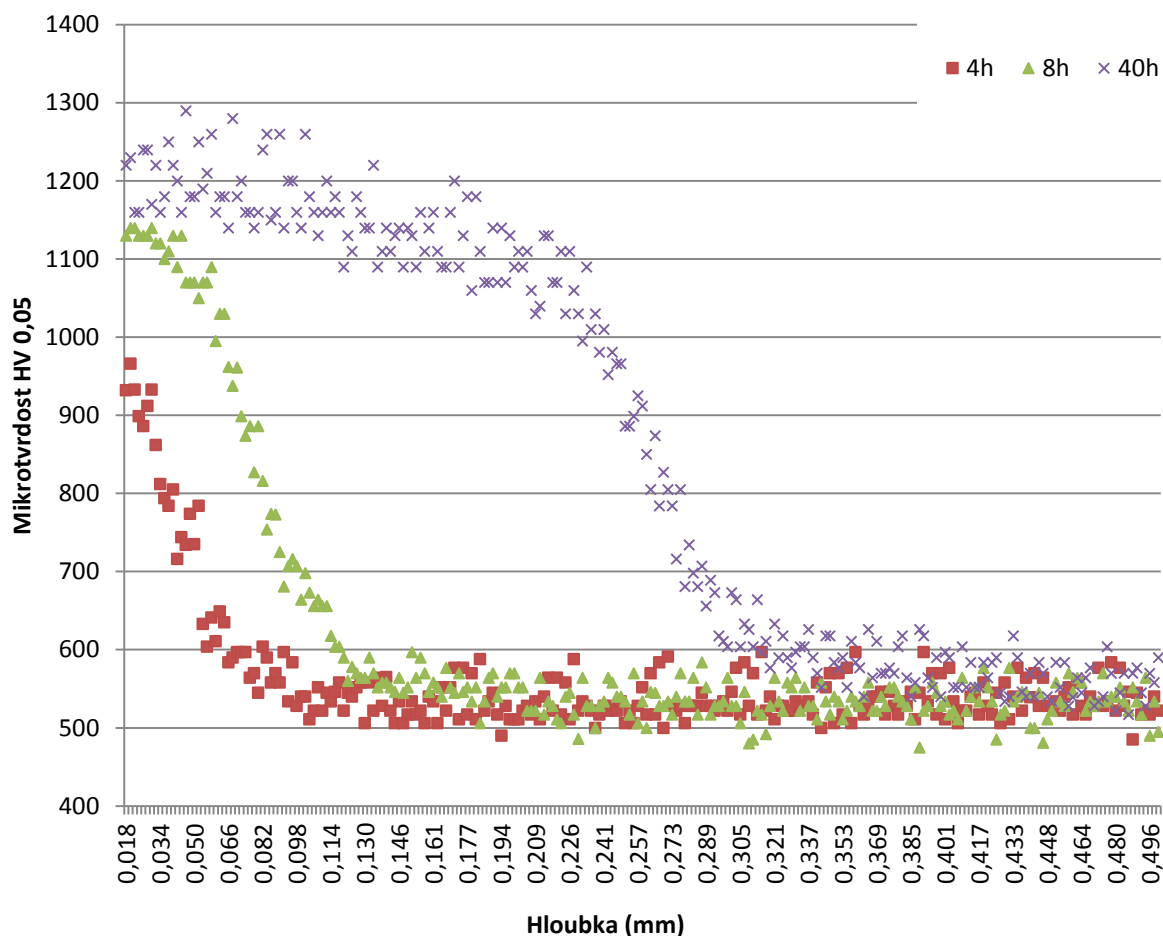
Všechny technologie byly aplikovány na shodné vzorky a následně porovnány z hlediska výsledných charakteristik vrstev. Po aplikaci plazmových technologií bylo dosaženo vysoké mezní hloubky difuzní vrstvy, což je spojeno s délkou procesu.

Mezní hloubku difuzní vrstvy není vhodné porovnávat napříč technologiemi, jelikož nejsou zachovány konstantní podmínky procesů. Nitridace v plynu je aplikována standardně při vyšších teplotách než plazmová nitridace.

Při plazmové nitridaci, při použití poměru plynů H:N (3:1), je povrch materiálu nasycen po 8 hodinách. Z obrázku 4.1.3-1 je patrný vliv délky procesu plazmové nitridace na hloubku vrstvy a mikrotvrdotu povrchové části difuzní nitridované vrstvy. Jak je patrné z maximální hodnoty mikrotvrdoty na obrázku 4.1.3-1, nedostačuje délka procesu plazmové nitridace v trvání do 4 hodin k vytvoření plně nasycené nitridované vrstvy.

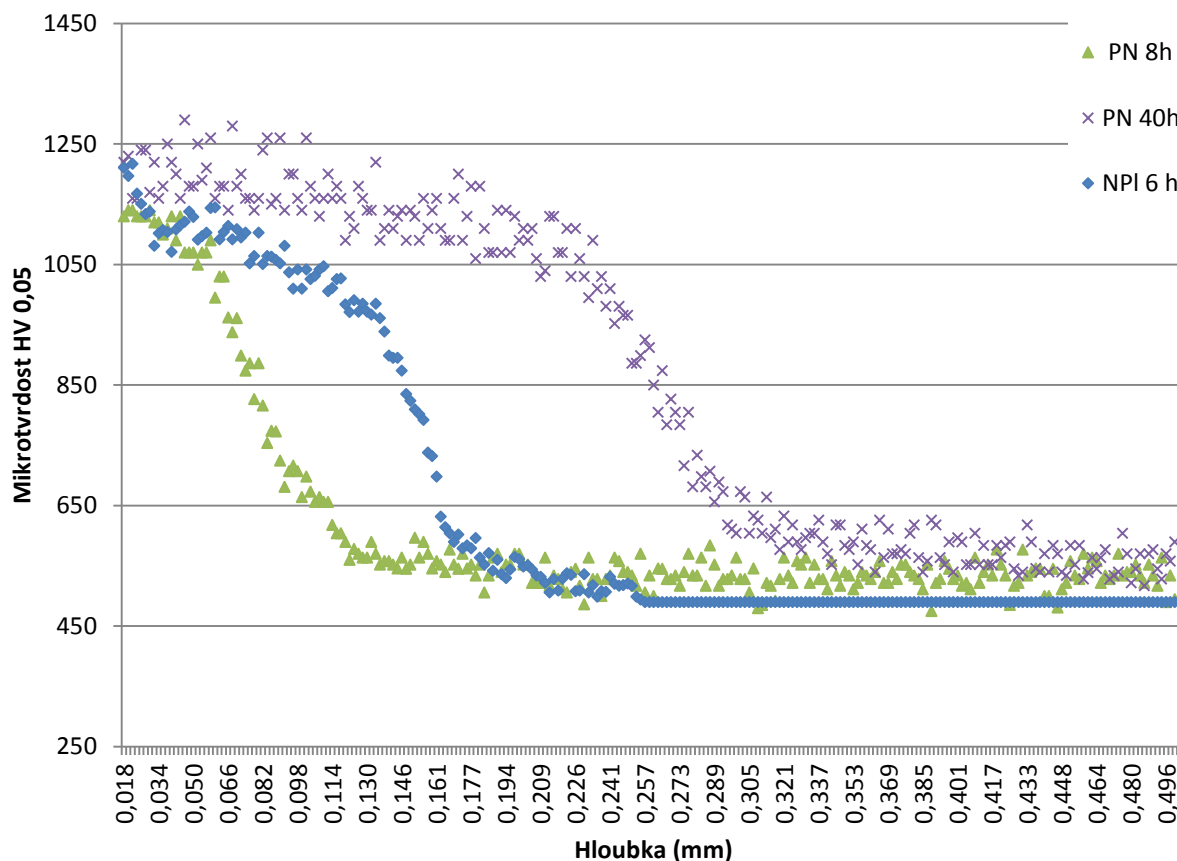
Po 40 hodinovém procesu plazmové nitridace byla povrchová mikrotvrdotu difuzní vrstvy shodná s mikrotvrdotou po 8 hodinové plazmové nitridaci. Se zvyšující se dobou procesu dochází ke zvyšování mikrotvrdoty povrchové části nitridované difuzní vrstvy (obr. 4.1.3-1).

Po prodloužení doby procesu (nad 8 hodin u plazmové nitridace) dochází ke zvyšování mezní hloubky nitridované vrstvy bez nárůstu mikrotvrdoty povrchové nitridované vrstvy. Tento jev souvisí s komplexním obsazením veškerých intersticiálních poloh v krystalové mřížce. Také lze očekávat, že v této fázi procesu již jsou všechny prvky tvořící v oceli nitridy energeticky v rovnováze a došlo tak k maximálnímu využití energetického potenciálu pro vytvoření maximálního množství intermediálních fází.



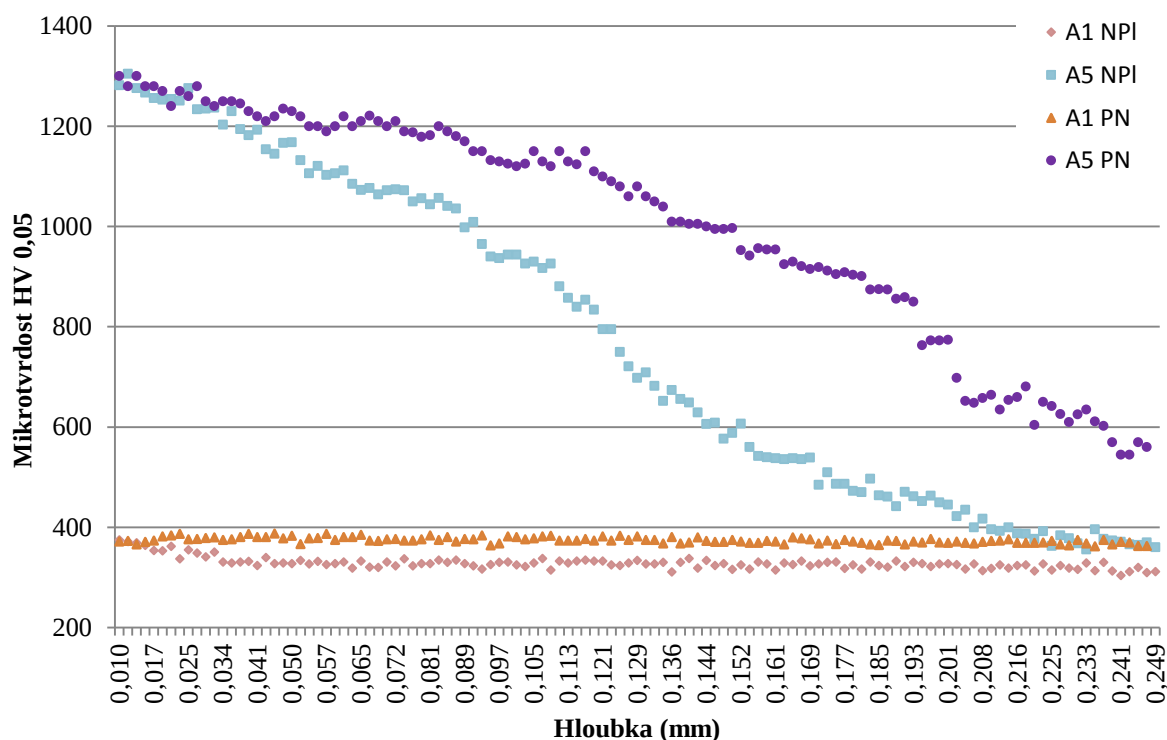
Obr. 4.1.3-1 – Závislost mikrotvrdosti oceli B4 (32CrMoV12) na hloubce po procesu plazmové nitridace (500 °C) o proměnné době

Nitridace v plynných prostředích je vlivem vyšších teplot procesu a větších možností řízení difuzního potenciálu progresivnější. Po 6 hodinách dvoustupňového cyklu nitridace v plynu lze dosáhnout obdobných hodnot mikrotvrdosti povrchové vrstvy jako po 8 hodinách plazmové nitridace (obr. 4.1.3-2). Stejně tak lze použitím dvoufázových procesů dosáhnout vyšší hloubky nitridované vrstvy. Každá z uvedených technologií využívá pro vytvoření přesycené povrchové adsorbční vrstvy jiný fyzikální postup. Vlivem vyšších teplot procesu (tzn. vytvořením vhodnějších podmínek pro difuzi) bylo v případě nitridace v plynném prostředí dosaženo vyšší mezní hloubky nitridované difuzní vrstvy než v případě plazmové nitridace při shodném parametru času (obr. 4.1.3-2).



Obr. 4.1.3-2 – Závislost mikrotvrdosti na hloubce pod povrchem oceli B4 (32CrMoV12) po plazmové nitridaci (500 °C/40 h a 8 h) a nitridace v plynu (NPI 490 °C/2 h + 530 °C/4 h)

V plynném prostředí bylo dosaženo rychleji přesycení povrchové adsorbční vrstvy. Lze tedy očekávat, že rychlost procesu je v rámci vícesložkového systému vyšší v případě dvoustupňového cyklu nitridace v plynu než v případě plazmové nitridace v poměru 3:1 (H:N). Tuto skutečnost potvrzuje zejména vyšší mikrotvrdost povrchové vrstvy dosažená v kratším časovém intervalu procesu (obr. 4.1.3-2).

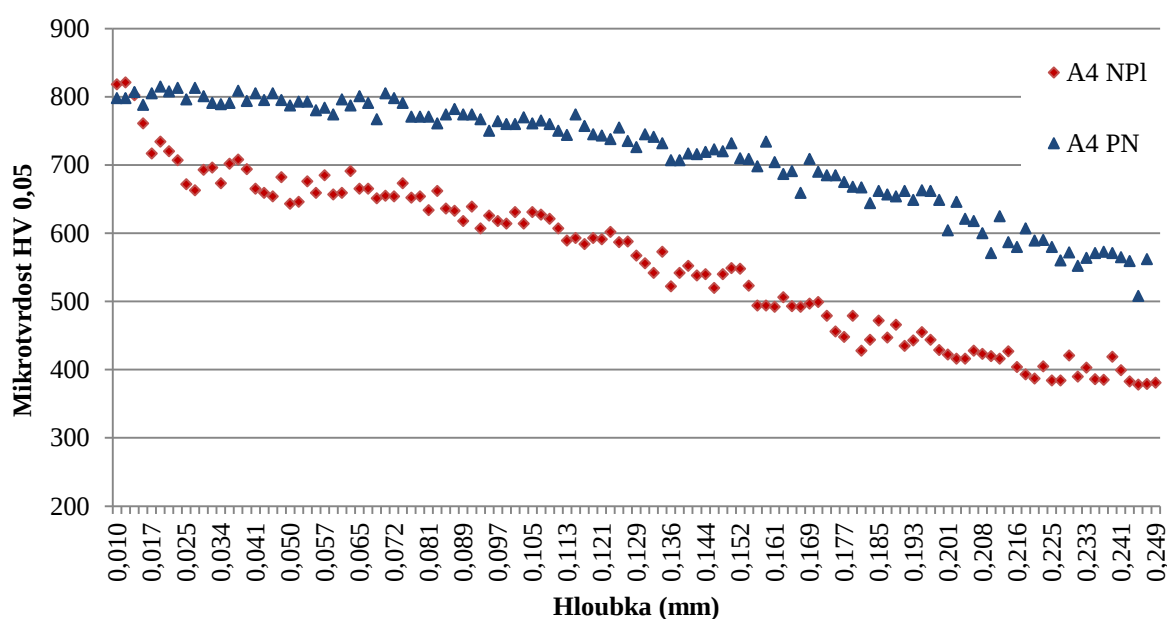


Obr. 4.1.3-3 – Závislost mikrotvrđosti na hloubce oceli A1 (ČSN 41 2040) a A5 (ČSN 41 5340) pod povrchem po plazmové nitridaci (500 °C/40 h) a nitridaci v plynu (NPI 490 °C/2 h + 530 °C/4 h); vyjádření progresivity procesu nitridace v plynu při 6 h procesu

Na obr. 4.1.3-3 a 4.1.3-4 jsou uvedeny průběhy mikrotvrđostí měřené metodou podle Vickerse [65]. Vzájemným porovnáním procesů plazmové nitridace a nitridace v plynu je možné určit vhodnost jednotlivých technologií pro vytváření vrstev na ocelích shodných jak z hlediska chemického složení, tak z hlediska mikrostruktury. Rychlost nukleace a růstu nitridů železa a legujících prvků je vyšší v případě nitridace v plynu. Hloubka nitridované vrstvy je závislá na době trvání procesu. Z toho důvodu lze očekávat, že po 6 hodinách nitridace nemůže být dosaženo difuze dusíku do shodné hloubky materiálu jako v případě 30 hodinové plazmové nitridace. I přesto lze předpokládat vyšší efektivitu procesu nitridace v plynu než plazmové nitridace (obr. 4.1.3-2).

Zvýšení mikrotvrđosti v povrchové vrstvě je spojeno se vznikem intermediálních fází, zejména nitridů, karbidů a karbonitridů. Úspěšnost a vyšší efektivita nitridace v plynu souvisí s vyšší teplotou procesu, která významně ovlivňuje hodnoty difuzních koeficientů. V této souvislosti je možné očekávat i vyšší redistribuce uhlíku a dusíku v intersticiálních polohách krystalové mřížky. S tím souvisí i vyšší četnost výskytu intermediálních fází a tím vyšší dosažené hodnoty mikrotvrđosti na povrchu v případě nitridace v plynu. Podíl nitridů a karbidů

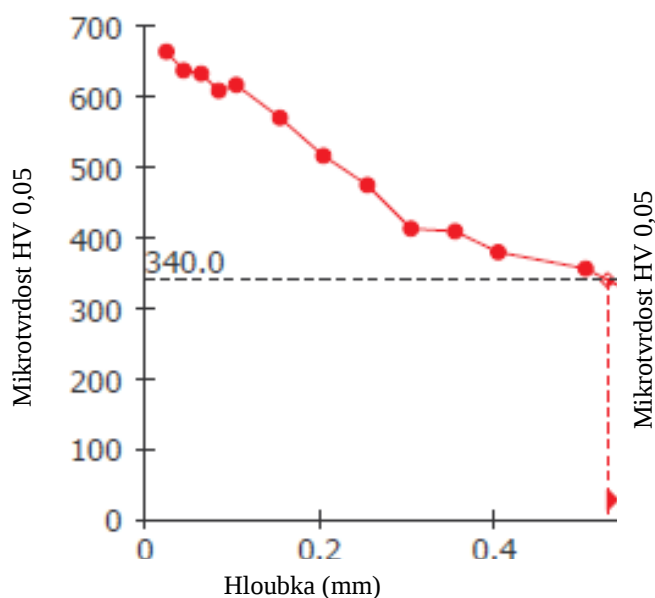
v nitridované vrstvě je v závislosti na technologii, teplotě a materiálu odlišný. Charakteristiky nitridovaných vrstev lze v podstatě predikovat pouze na základě reálných zkoušek, kterými lze prokázat rozdílnost vlivu jednotlivých vytvářených fází z hlediska jejich mechanických vlastností a jejich funkce, např. odolnost proti korozi, opotřebení, koeficientu tření a dalších vlastností. Prokazatelně lze hovořit o vyšší progresivitě nitridace v plynu, která je v současné době velmi efektivně řízena kontrolou parametru sycení metodou měření parciálních tlaků, nikoliv průtoků, jako tomu bylo v minulosti. Efektivně lze tedy nitridací v plynu vytvářet v kratším časovém intervalu vrstvy o shodných charakteristikách mikrotvrdosti, ale s vyšší hloubkou vrstvy.



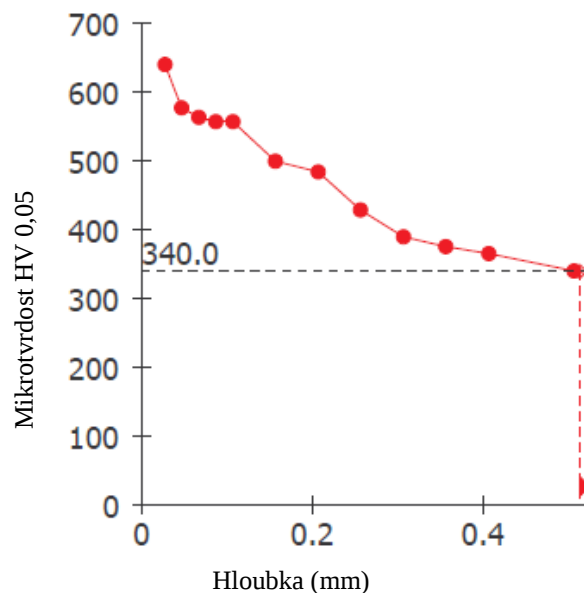
Obr. 4.1.3-4 – Závislost mikrotvrdosti na hloubce pod povrchem oceli A4 (42CrMo4) po plazmové nitridaci (500 °C/30 h) a nitridaci v plynu (490 °C/2 h + 530 °C/4 h)

Dalším významným faktorem ovlivňující mechanismus difuze je kvalita povrchu součásti. Povrch po obrábění může být vlivem nevhodných podmínek procesu zpevněn a tím může být významně ovlivněn proces difuze. Z těchto důvodů je nutné znát hodnoty a rozložení zbytkového napětí minimálně do předpokládané hloubky vrstvy. Hodnota napětí vyjadřuje nerovnovážný stav v povrchové vrstvě a je významným ukazatelem případného zpevnění povrchu materiálu po různých typech obrábění. Všeobecně lze říci, že leštěné povrchy nejsou pro procesy založené na difuzi příliš vhodné právě z důvodu vyššího zpevnění povrchové vrstvy. Stejně tak může docházet ke zpevnění povrchu materiálu v důsledku třískového obrábění, což bývá velmi často spojeno se změnou opotřebení nástroje. Toto zpevnění může významným způsobem blokovat difuzi intersticiálních prvků od povrchu materiálu.

U povrchů připravovaných broušením se vliv kvality nástroje, vedoucí ke změně kvality povrchu, vyjádřené změnou drsnosti povrchu, na hloubce vytvořené nitridované vrstvy neprojevil (obr. 4.1.3-5 a 4.1.3-6). Při některých metodách třískového obrábění však dochází ke vzniku zpevnění, které reálně brání difuzi, což se prokázalo např. u frézovaných součástí.



Obr. 4.1.3-5 – Závislost mikrotvrlosti na hloubce pod povrchem oceli A2 (ČSN 41 4141) po plazmové nitridaci (500 °C/20 h) broušeného povrchu (zrnitost 600 μm dle FEPA)



Obr. 4.1.3-6 – Závislost mikrotvrlosti na hloubce pod povrchem oceli A2 (ČSN 41 4141) po plazmové nitridaci (500 °C/20 h) broušeného povrchu (zrnitost 1.000 μm dle FEPA)

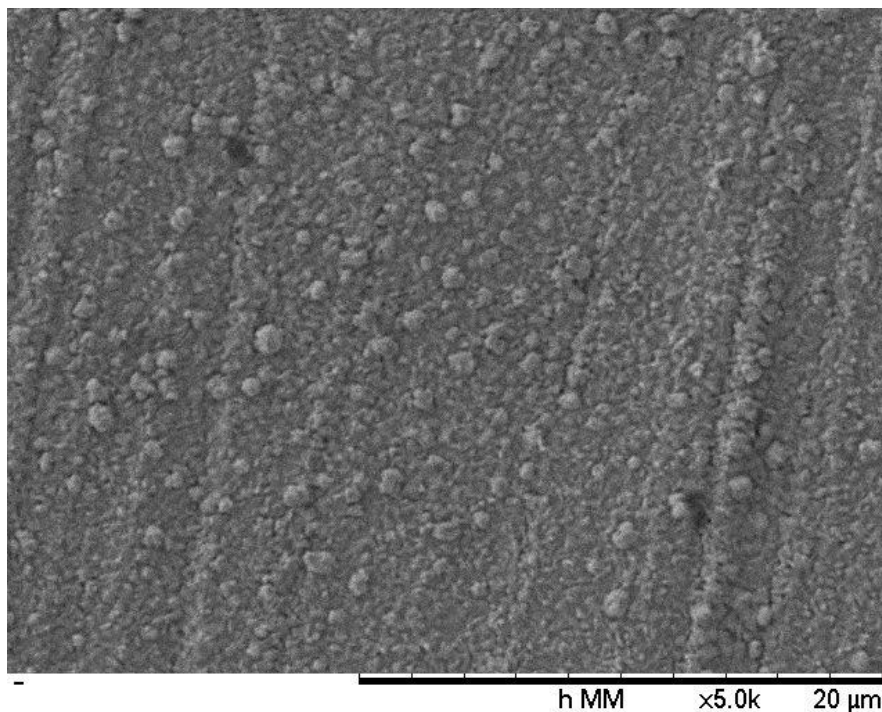
4.2. Vliv procesů na morfologii povrchu

Po aplikaci difuzních technologií na zvolené vzorky byla vyhodnocena změna parametrů drsnosti, která byla doplněna o analýzu morfologie a pórovitosti povrchu.

Informace o existenci pórovitosti v nitridovaných vrstvách byly publikovány již Mittemeijerem [12, 39, 40, 41, 48]. Popis a vysvětlení příčin vzniku pórovitosti bylo publikováno pouze pro vrstvy vytvořené nitridací v plynu. V publikacích však není řešena problematika rozdílné morfologie po aplikaci různých difuzních technologií.

Tato část práce představuje zcela nový přínos pro poznání této problematiky. Pro výzkum a vývoj povrchových difuzních technologií je významné znát nejen pórovitost vrstvy v příčném průřezu, ale dokumentovat i vliv na kvalitu povrchu součástí. Hledisko

pórovitosti vrstev má smysl řešit pouze v případě aplikace difuzních technologií¹⁸ jako finální operace, tedy bez následného broušení. Stejně tak je velmi důležité dokumentovat pórovitost vrstev po obrábění.



Obr. 4.2-1 – Morfologie povrchu po plazmové nitridaci oceli A1 (ČSN 41 2040), zvětšeno 5.000×

Morfologie povrchu se po aplikaci různých technologií liší a má významný vliv na životnost součástí (obr. 4.2-1). Každá difuzní technologie, která je aplikována na finální povrchy, má za následek změnu morfologie povrchu. Mimo změny morfologie povrchu dochází také ke změnám rozměrů a tím významným změnám přesnosti. V případě např. ozubených kol hraje tento vliv velmi významnou roli stejně jako v případě hlavní malorážových zbraní.

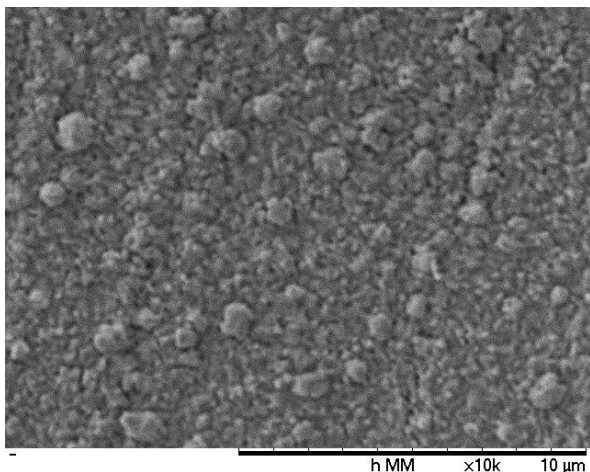
4.2.1. Plazmová nitridace a karbonitridace

V případě použití plazmové nitridace je na povrchu součástí vytvořena nitridovaná vrstva s povrchem skládajícím se ze shluků částic¹⁹ o průměru (0,80–1,21) μm. Po plazmové nitridaci je výskyt kulovitých objektů pravidelný a z morfologického hlediska tvoří celistvou kompaktní vrstvu (obr. 4.2.1-1). Povrch sloučeninové vrstvy po technologii plazmové nitridace

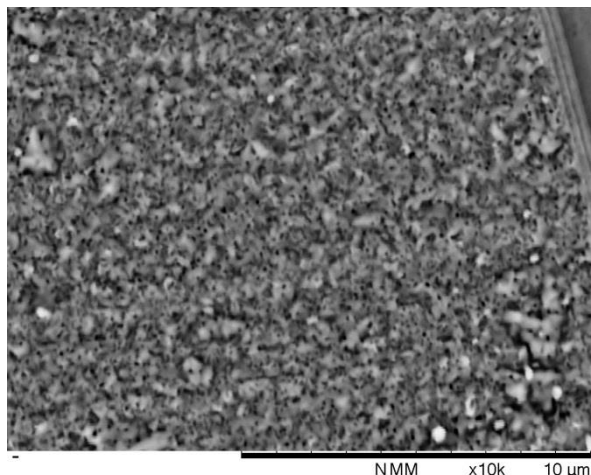
¹⁸ Difuzní vrstvou je myšlena vrstva vzniklá aplikací procesu difuzní technologie, nikoliv část nitridované vrstvy.

¹⁹ Pro dokumentaci a analýzu morfologie povrchu byla využita metoda SE na zařízení Hitachi Tabletop 3300. Morfologie povrchu byla porovnávána při zvětšení 5.000× a 10.000×.

je tvořen převážně směsí karbidů, nitridů a karbonitridů železa, v menší míře pak nitridy a karbidy legujících prvků (vyplývá z redistribuce a koncentrace). Důvodem je podstatně nižší koncentrace iontů legujících prvků než iontů železa. Např. u oceli A1 (ČSN 41 2040) byla koncentrace prvků Fe-C-N v poměru Fe-C-N (88 % Fe; 5 % C; 4 % N). Zbytek připadá na křemík, mangan, kyslík a chrom²⁰ (tab. 4.2.1-1).



Obr. 4.2.1-1 – Morfologie povrchu oceli A1 (ČSN 41 2040) po plazmové nitridaci (500 °C/30 h), zvětšeno 10.000×

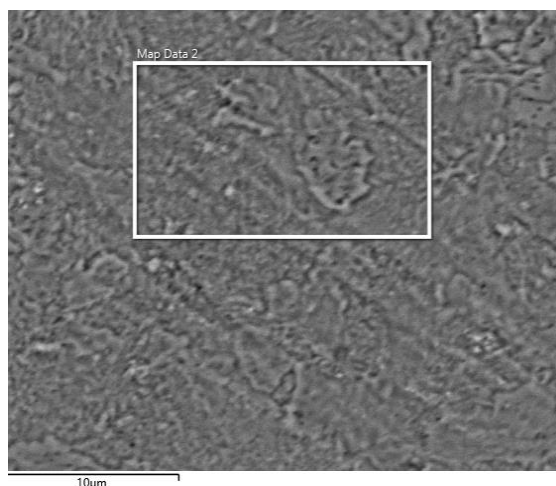
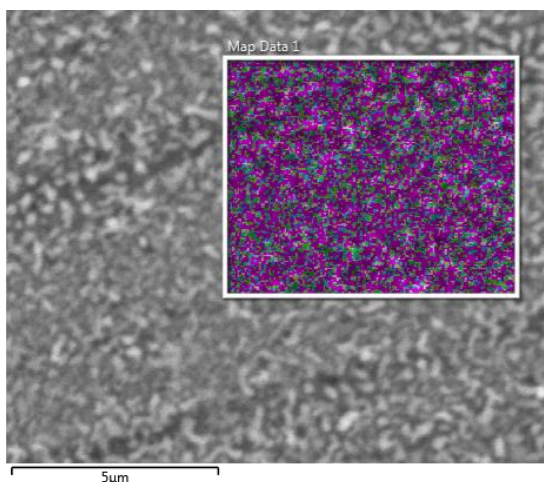


Obr. 4.2.1-2 – Morfologie povrchu oceli A1 (ČSN 41 2040) po plazmové karbonitridaci (560 °C/4 h), zvětšeno 10.000×

Plošná analýza byla provedena metodou SE na SEM Hitachi TableTop s využitím analyzátoru EDS Oxford Instrument Stream-2 (obr. 4.2.1-3 a 4.2.1-5).

Oceli s vyšším obsahem legujících prvků, např. ocel A6 (34CrNiMo6), mají rozdílnou koncentraci prvků v nitridované vrstvě a to v poměru Fe-C-N (80 % Fe; 11 % C; 4 % N). Zbytek připadá na kyslík, nikl, chrom a mangan (tab. 4.2.1-1). I když je koncentrace legujících prvků minimální, jejich vliv na povrchovou tvrdost je zásadní (obr. 4.2.1-5).

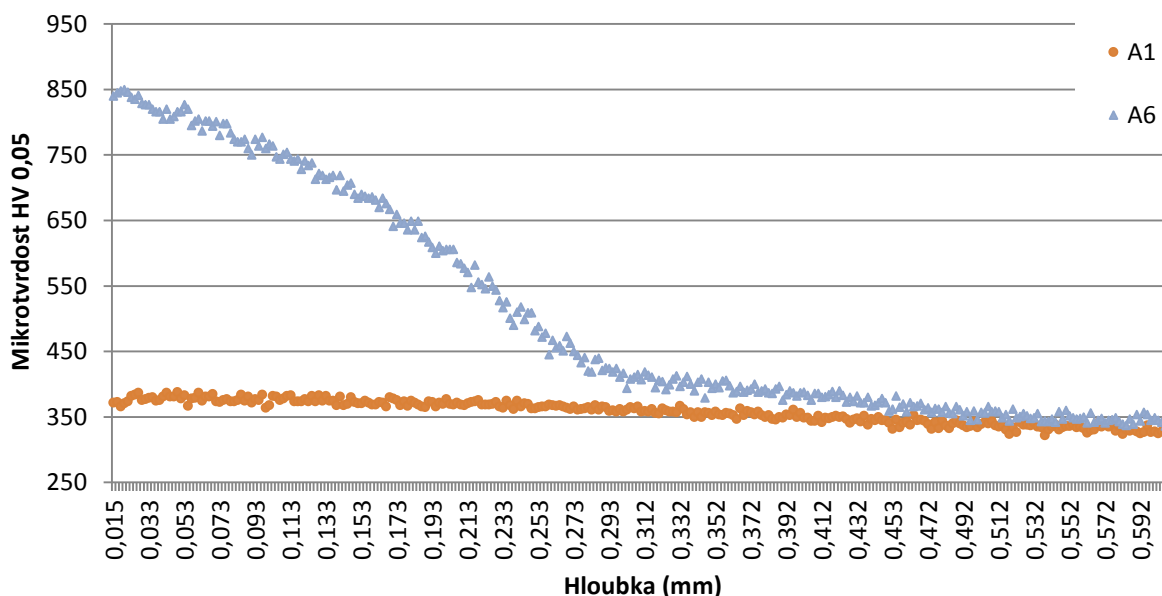
²⁰ Analýza rozložení prvků v povrchové nitridované vrstvě byla provedena elektronovým svazkem s využitím elektronového mikroskopu Hitachi TableTop 3300 vybaveného EDS Oxford Instrument Stream-2. Veškerá měření zahrnovala analýzu zásadních bodů povrchu, dominantních změn, pórů v minimálním počtu deseti měření. Pro průměrné určení chemického složení povrchové vrstvy a rozložení prvků v ploše byla tato měření doplněna a tzv. mapování povrchu a to v rozsahu 20 μm².



Obr. 4.2.1-3 – Morfologie povrchu po plazmové karbonitridaci oceli C4 (ČSN 41 6720); metoda mapování povrchu
Obr. 4.2.1-4 – Morfologie povrchu po plazmové nitridaci oceli A1 (ČSN 41 2040); metoda mapování povrchu

Tab. 4.2.1-1 – Chemické složení povrchové vrstvy ocelí A1, A6, C2 metodou mapování SEM

Prvek	Technologie			
	Plazmová nitridace		Plazmová karbonitridace	
	ČSN 41 2040	34CrNiMo6	ČSN 41 2040	16MnCr5
	A1	A6	A1	C2
	[w%(X)]			
Fe	88,2 ± 0,5	79,4 ± 0,7	39,8 ± 0,8	77,7 ± 1,4
C	5,1 ± 0,4	11,1 ± 0,6	40,3 ± 0,7	12,3 ± 1,2
N	3,7 ± 0,2	3,3 ± 0,4	17,8 ± 0,9	2,3 ± 0,7
O	1,7 ± 0,2	2,3 ± 0,2	1,9 ± 0,6	2,4 ± 0,4
Ni	-	1,4 ± 0,2		3,1 ± 0,4
Cr	0,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1		1,3 ± 0,2
Mn	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1		0,4 ± 0,2
Si	0,3 ± 0,0	0,5 ± 0,0		
Mo	-	0,2 ± 0,1		

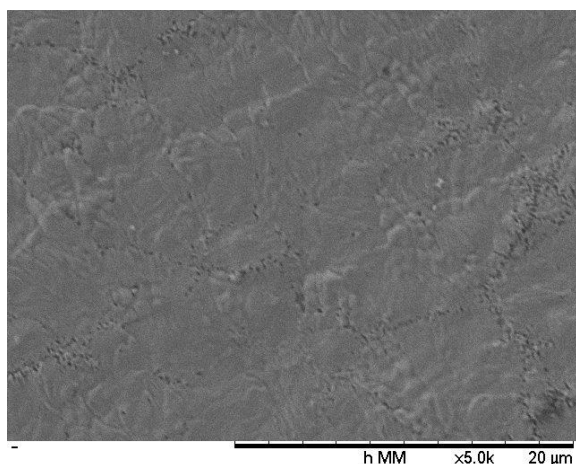


Obr. 4.2.1-5 – Závislost mikrotvrдости на глубине под поверхом oceli A1 (ČSN 41 2040) a A6 (34CrNiMo6) po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h)

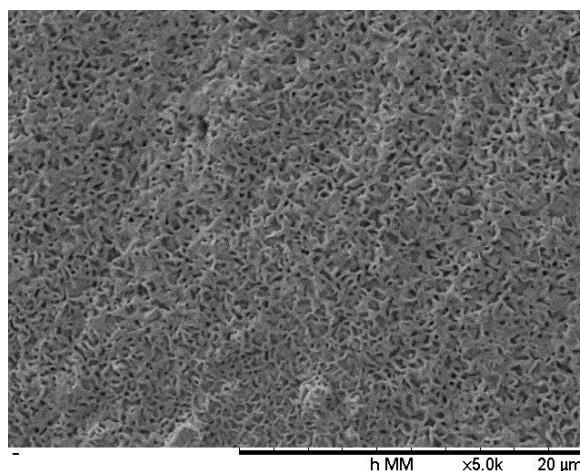
Plazmově karbonitridovaná vrstva vykazuje vyšší výskyt pórovitosti než vrstva plazmově nitridovaná (obr. 4.2.1-2). Také útvary tvořící povrchovou vrstvu nejsou tak pravidelné, jako v případě plazmové nitridace. Karbonitridované vrstvy jsou na povrchu tvořeny karbidy, nitridy a karbonitridy železa v poměru Fe-C-N (40 % Fe; 40 % C; 20 % N). U oceli s vyšším stupněm legování, například ocel C 2, je zastoupení jednotlivých prvků v povrchové vrstvě dáno poměrem Fe-C-N (77 % Fe; 12 % C; 2 % N). Z legujících prvků je v povrchové vrstvě nejvíce zastoupen Ni 3,1 %, dále pak chrom 2,3 % a mangan 0,4 % (tab. 4.2.1-1). Tímto je způsobena i změna tvrdosti povrchové vrstvy. Z hlediska chemického složení ocelí je vhodné volit takové substituční prvky, které tvoří karbidy a nitridy, a tím zvyšují povrchovou tvrdost. Všechny legující prvky obsažené v ocelích se podílejí na utváření povrchové nitridované či karbonitridované vrstvy, jak bylo experimentálně potvrzeno.

4.2.2. Nitridace a karbonitridace v plynu

Morfologie povrchu je po každé finální technologii rozdílná (obr. 4.2.2-1, 4.2.2-2). Výsledky analýz morfologie povrchu po aplikaci nitridace v plynu na široké škále ocelí jednoznačně prokázaly, že aplikace využívající plazmové technologie jsou z hlediska morfologie kompaktnější. Po aplikaci plazmové nitridace je reliéf povrchu pravidelnější bez přítomnosti pórů, než je tomu po aplikaci nitridace v plynu.

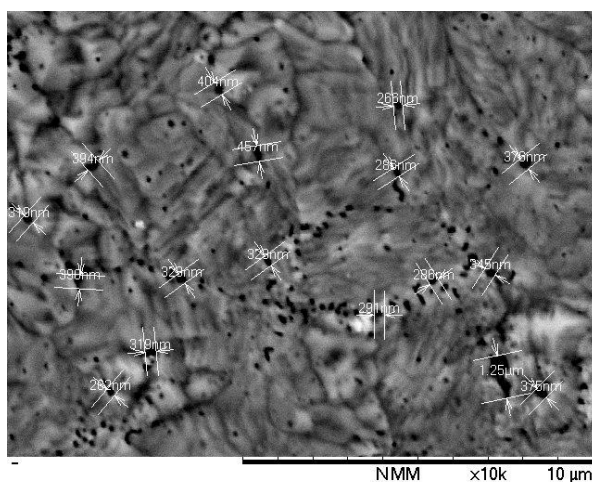


Obr. 4.2.2-1 – Morfologie povrchu po nitridaci v plynu ($490\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 530\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$) oceli A1 (ČSN 41 2040); zvětšení $5.000\times$

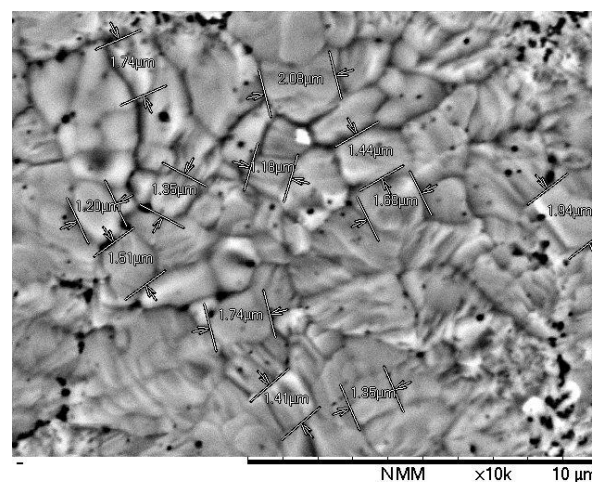


Obr. 4.2.2-2 – Morfologie povrchu po karbonitridaci v plynu s následnou oxidací ($540\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$) oceli A1 (ČSN 41 2040); zvětšení $5.000\times$

Toto tvrzení jednoznačně podporuje i doložená morfologie povrchu po nitridaci v plynu, kdy došlo na rozhraní původních austenitických zrn k vytvoření hlubokých pórů (obr. 4.2.2-3, 4.2.2-4).



Obr. 4.2.2-3 – Pórovitost na povrchu oceli A1 (ČSN 41 2040) po nitridaci v plynu ($490\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 530\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$); zvětšení $10.000\times$



Obr. 4.2.2-4 – Pórovitost na povrchu oceli A6 (34CrNiMo6) po nitridaci v plynu ($490\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 530\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$); zvětšení $10.000\times$

Technologie nitridace v plynu vytváří na povrchu součástí zcela odlišnou morfologii povrchu. Jedná se o nepravidelné útvary (vypadající jako zrna), které jsou cca dvojnásobně větší než kulovité útvary analyzované po plazmových technologiích (obr. 4.2.1-1). Velikosti zrn po technologii nitridace v plynu byly v rozmezí $(1,25\text{--}1,84)\text{ }\mu\text{m}$. Mezi jednotlivými zrny se nacházejí póry o velikostech $(260\text{--}460)\text{ nm}$. Pórovitost na povrchu není rozložena pravidelně, což dokumentuje obr. 4.2.2-4.

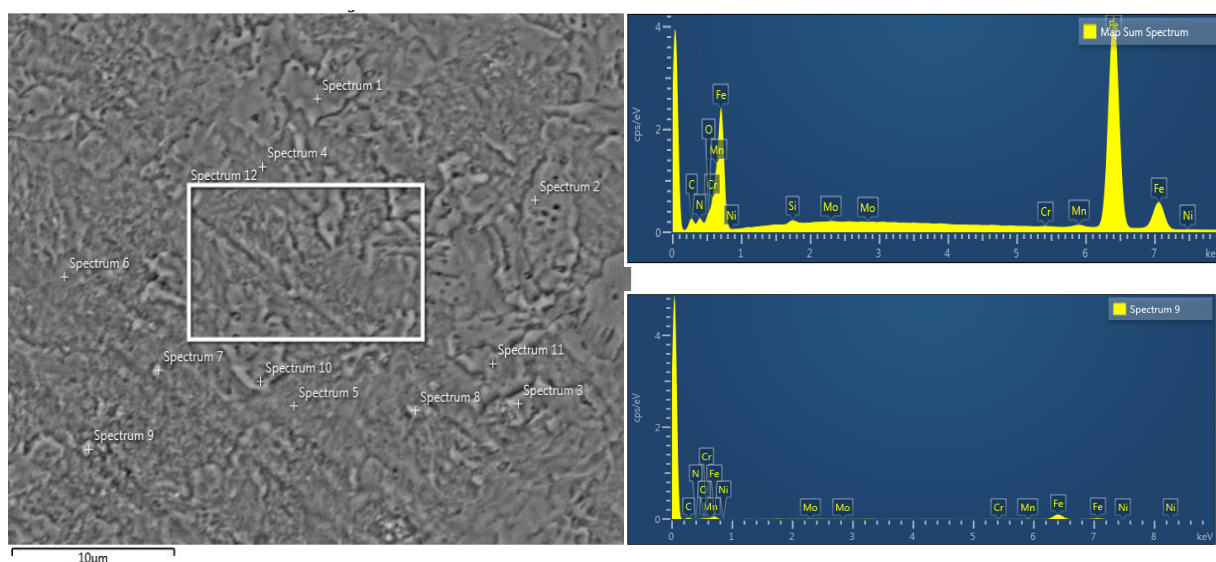
Povrchová vrstva po nitridaci v plynu byla tvořena směsí karbidů, nitridů a karbonitridů železa, v menší míře pak nitridy a karbidy legujících prvků. Např. u oceli A1 byla redistribuce jednotlivých prvků v poměru Fe-C-N (85 % Fe; 6 % C; 5 % N). Zbytek připadá na mangan a kyslík (tab. 4.2.2-1).

U ocelí s vyšším obsahem legujících prvků, např. A 6 (34CrNiMo6), je redistribuce prvků v nitridované vrstvě rozdílná, v poměru Fe-C-N (76 % Fe; 14 % C; 5 % N). Zbytek připadá na chrom, nikl, křemík a molybden (tab. 4.2.2-1).

Tab. 4.2.2-1 – Chemické složení povrchové vrstvy ocelí A1, A6 metodou mapování SEM

Prvek	Technologie			
	Nitridace v plynu		Karbonitridace v plynu s oxidací	
	ČSN 41 2040	34CrNiMo6	ČSN 41 2040	34CrNiMo6
	A1	A6	A1	A6
	[w%(X)]			
Fe	85,6 ± 0,6	76,4 ± 0,1	39,7 ± 1,5	71,1 ± 0,6
C	6,3 ± 0,5	13,7 ± 1,0	35,6 ± 1,7	8,0 ± 0,6
N	4,8 ± 0,3	4,6 ± 0,6	2,6 ± 2,5	0,9 ± 0,4
O	1,6 ± 0,2	2,1 ± 0,3	21,3 ± 1,2	18,5 ± 0,3
Mn	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,2	0,4 ± 0,3	0,4 ± 0,1
Ni		0,7 ± 0,3		-
Mo		0,2 ± 0,2		0,1 ± 0,1
Si		0,3 ± 0,1		0,4 ± 0,1
Cr		1,0 ± 0,1		0,5 ± 0,1

Vrstva po **karbonitridaci v plynu** s následnou **oxidací** je nejvíce pórovitou ze všech analyzovaných vrstev (obr. 4.2.2-2). Povrchová vrstva byla tvořena oxidy, karbidy, nitridy a karbonitridy železa v poměru Fe-O-C-N (39,7 % Fe; 21,3 % O; 35,6 % C, 2,6 % N). U oceli A6, která disponuje vyšším počtem obsažených legujících prvků, je zastoupení jednotlivých prvků v povrchové vrstvě dáno poměrem Fe-O-C-N v poměru 71 % Fe; 18 % O; 8 % C, 0,9 % N. Z legujících prvků je v povrchové vrstvě nejvíce zastoupen chrom 0,5 %, dále pak mangan 0,4 % a křemík 0,5 % (tab. 4.2.2-1).



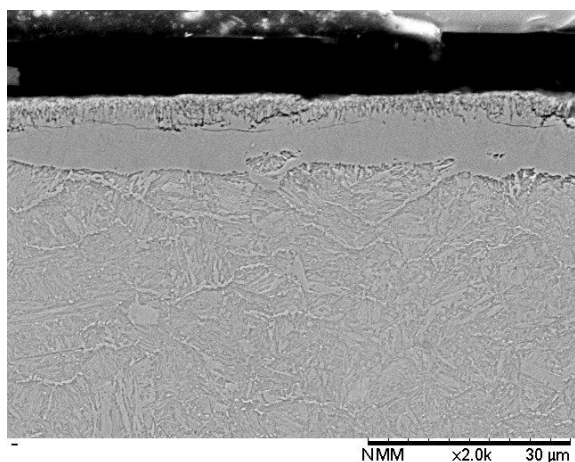
Obr. 4.2.2-5 – Plošná analýza povrchu po aplikaci karbonitridace v plazmatu vzorku A3 (ČSN 41 4140)

4.3. Vliv procesů na pórovitost

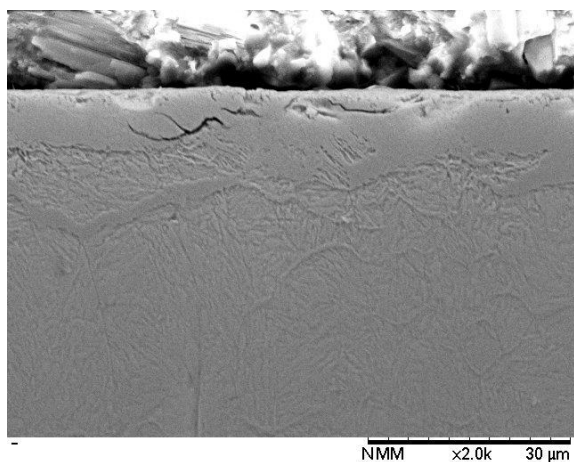
Hloubka nitridované vrstvy je významnou charakteristikou ukazující na možnost potlačení tzv. pittingu na povrchu namáhaných součástí. V místech kontaktu součástí, např. zubů ozubených kol, dochází k vytváření únavových trhlin, které jsou primárním činitelem vzniku tzv. pittingu. Jedná se o oblasti v těsné blízkosti povrchu materiálu, ze kterých jsou během provozu z povrchové vrstvy „vylamovány“ části materiálu a v součásti se tvoří tzv. důlky. V těchto oblastech se uvedený proces opakuje a dochází k prohloubení stávajících důlků. Právě aplikace povrchových technologií zpomalují, nikoliv zabraňují, průběhu vytváření trhlin v místech dotyku součástí na jejich povrchu.

Mechanismus šíření trhlin je rozdílný v obou částech nitridovaných vrstev (difuzní a sloučeninové). Rozdíly souvisí s rozvojem trhlin po vytvoření primárního důlku. V difuzní vrstvě dochází k opětovnému rozvoji trhlin, kdežto ve sloučeninové vrstvě již následné trhliny nevznikají.

Hloubka poškozených oblastí souvisí s pórovitostí a morfologií sloučeninových vrstev. Po nitridaci v plynu byla v povrchové vrstvě pozorována významná pórovitost, která měla vliv na vytváření, šíření a parametry oblastí pittingu vznikajících vlivem kontaktní únavy. Po aplikaci nitridace v plynu byly zjištěny četné trhliny v oblastech sloučeninové vrstvy. Největší výskyt trhlin byla pozorována v oblasti přechodu mezi pórovitou částí sloučeninové vrstvy a částí bez pórů, jak je uvedeno na obr. 4.3-1 a 4.3-2.

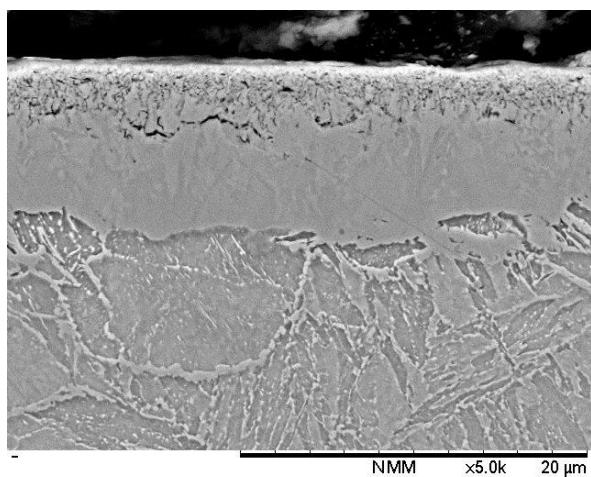


Obr. 4.3-1 – Pórovitost sloučeninové vrstvy oceli A3 (ČSN 41 4140) po nitridaci v plynu ($490\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 530\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$); v povrchové části dokumentace trhliny; zvětšení $2.000\times$

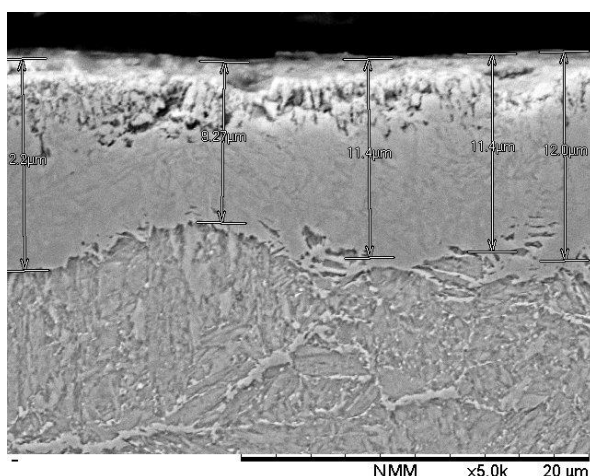


Obr. 4.3-2 – Dokumentace trhliny vzniklé v průběhu procesu nitridace v plynu na vzorku B4 (32CrMoV12) ($490\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 530\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$), zvětšení $2.000\times$

Při nitridaci v plynu se vytváří pórovitá sloučeninová vrstva, ve které není četnost pórů závislá na reálném chemickém složení oceli. Z rozboru sloučeninových vrstev plyne, že se všechny legující prvky podílí na utváření sloučeninové vrstvy a po nitridaci v plynu je možné pozorovat vznik shodné pórovité vrstvy v hloubce cca $5\text{ }\mu\text{m}$ (tab. 4.2.2-1). Zvýšení odolnosti proti opotřebení pak lze dosáhnout vytvořením kompaktní vrstvy bez pórů.



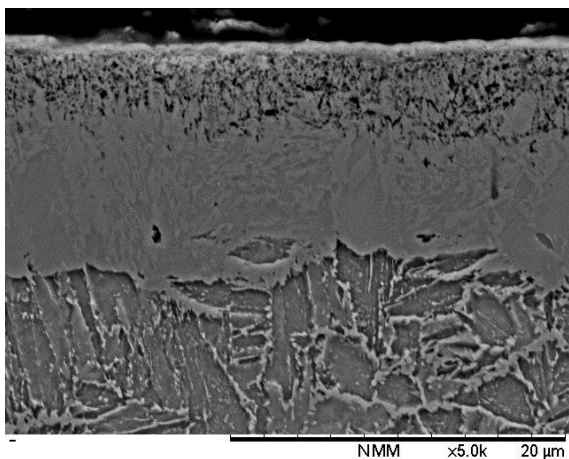
Obr. 4.3-3 – Pórovitost sloučeninové vrstvy v povrchové části vzorku A1 po nitridaci v plynu ($490\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 530\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$), zvětšení $5.000\times$



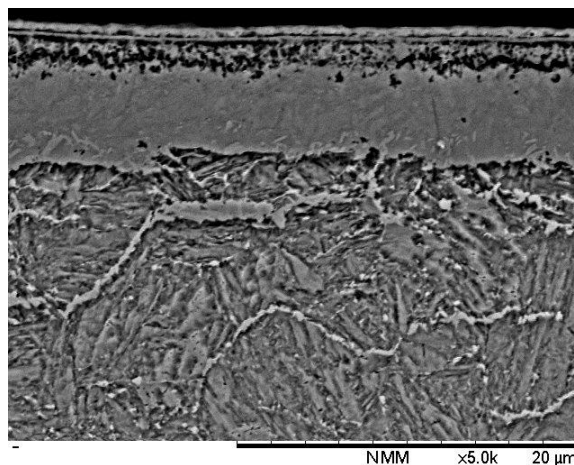
Obr. 4.3-4 – Pórovitost sloučeninové vrstvy v povrchové části vzorku A6 po nitridaci v plynu ($490\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 530\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$), zvětšení $5.000\times$

Nejvyšší četnost pórů byla pozorována po nitridaci a karbonitridaci v plynu v povrchové části sloučeninové vrstvy. V případě nitridace v plynu je rozptyl ve velikosti pórů značný (obr. 4.3-3 a 4.3-4). U vzorku z oceli A1 (ČSN 41 2040) je velikost pórů v rozmezí (257–

638) nm při průměrné hloubce sloučeninové vrstvy 9,7 μm , u oceli A6 (34CrNiMo6) došlo ke dvojnásobnému zvýšení velikostí pórů, jejichž velikost lze vyčíslit v rozmezí (810–1170) nm při průměrné hloubce vrstvy 11,5 μm (obr. 4.3-4). Po karbonitridaci v plynu je velikost pórů ve sloučeninové vrstvě velmi rozdílná (obr. 4.3-5). U oceli A1 (ČSN 41 2040) byla velikost póru přítomných v povrchové části sloučeninové vrstvy v rozsahu (420–874) nm při průměrné hloubce sloučeninové vrstvy 13,7 μm , u vzorku A6 (34CrNiMo6) došlo až ke dvojnásobnému nárůstu velikosti pórů (550–1200) nm při průměrné hloubce sloučeninové vrstvy 9,1 μm (obr. 4.3-6).



Obr. 4.3-5 – Póry v povrchové sloučeninové vrstvě po karbonitridaci (540 °C/6 h) s oxidací v plynu vzorku A1 (ČSN 41 2040); zvětšení 5.000 $\times$

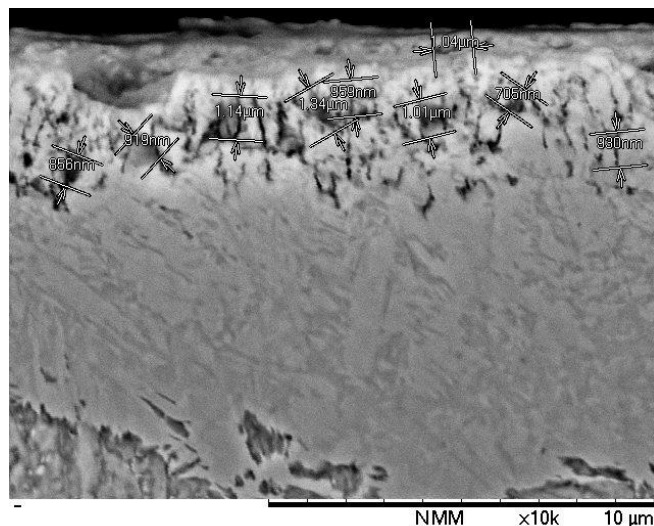


Obr. 4.3-6 – Póry v povrchové sloučeninové vrstvě po karbonitridaci (540 °C/6 h) s oxidací v plynu vzorku A6 (34CrNiMo6); zvětšení 5.000 $\times$

Pórovitost dosahovala u všech zkoušených ocelí, bez rozdílu chemického složení, hloubky cca 5 μm (obr. 4.3-7). Hloubka pórovité části sloučeninové vrstvy po plynných technologiích souvisí celkovou hloubkou sloučeninové vrstvy.

Sloučeninová vrstva je vrstvou částečně difuzní. Lze předpokládat, že se zvyšující se hloubkou sloučeninové vrstvy poroste i hloubka její pórovité části. Redukce pórovité části sloučeninové vrstvy je možné dosáhnout zařazením žhání po procesu sycení. Tímto způsobem lze zcela oddifundovat sloučeninovou vrstvu a pravděpodobně dosáhnout i redukce pórovitosti. Nevýhodou žhání je však relaxace napětí v difuzní vrstvě a významný pokles mikrotvrdosti. Další možností redukce pórů je optimalizace procesu s ohledem na mechanismus jejich vzniku.

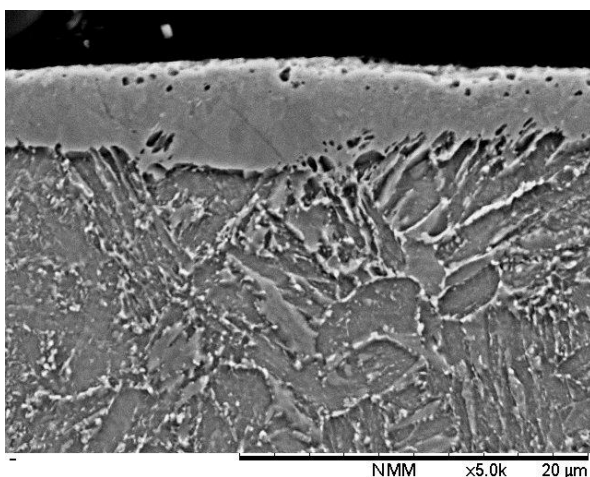
Pro eliminaci pórů byly upraveny technologie nitridace a karbonitridace. Výsledkem optimalizace procesu plazmových technologií bylo významné potlačení četnosti a velikosti pórů.



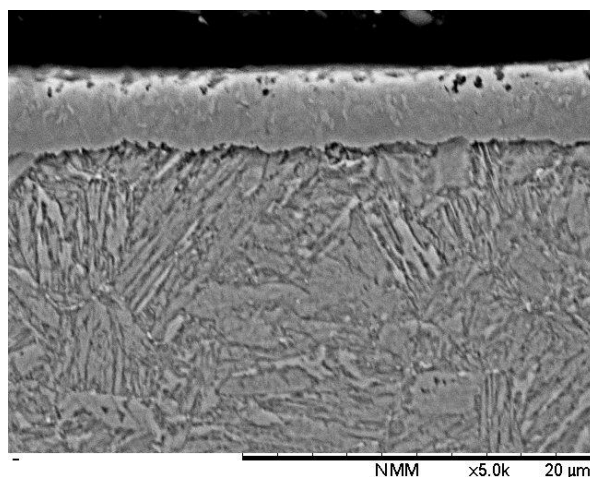
Obr. 4.3-7 – Póry v povrchové sloučeninové vrstvě po nitridaci v plynu ($490\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 530\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$) vzorku A6 (34CrNiMo6); zvětšení 5.000 $\times$

Snížení pórovitosti bylo dosaženo optimalizací prostředí procesu nitridace a karbonitridace v plazmatu. Po plazmové nitridaci došlo k redukci výskytu pórů, jak je uvedeno pro oceli A1 a A6 obrázcích 4.3-8 a 4.3-10. Analýzou velikosti pórů byla prokázána významná redukce co do počtu i velikosti. Po nitridaci v plynu byly ve sloučeninové vrstvě všech ocelí přítomny póry o velikostech (257–637) nm. Plazmovou nitridací byla redukována četnost výskytu pórů i jejich velikosti. Nejvíce pak u oceli A1 (ČSN 41 2040) z původních 447 nm na 276 nm a u A6 (34CrNiMo6) z 998 nm na 595 nm. Nejvýznamnějšího omezení tvorby pórů z hlediska četnosti i velikosti bylo dosaženo optimalizací podmínek karbonitridace v plazmě.

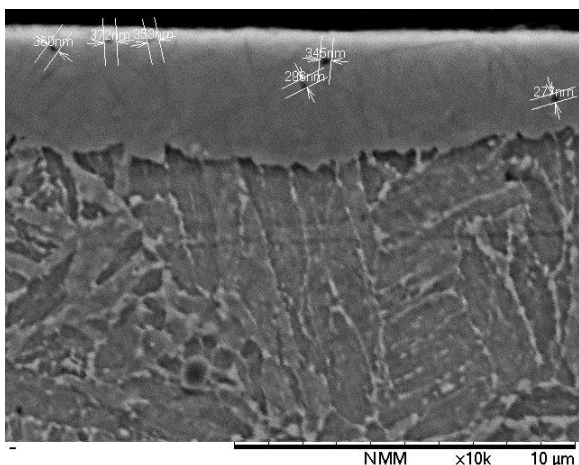
Analýzou pórovitosti sloučeninové vrstvy po karbonitridaci v plazmatu byla prokázána významná redukce pórů, jak co do četnosti, tak i velikosti, jak je uvedeno na obr. 4.3-8 a 4.3-9. Velikost pórů dosáhla v průměru 325 nm u oceli A1 (ČSN 41 2040) a 302 nm u oceli A6 (34CrNiMo6). K významné redukci četnosti výskytu pórů došlo u všech použitých ocelí.



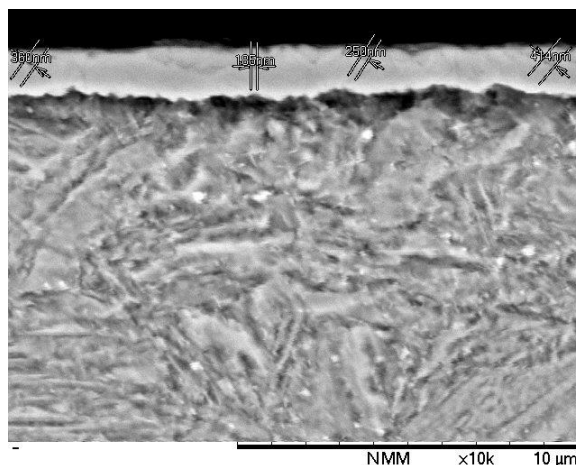
Obr. 4.3-8 – Póry v povrchové sloučeninové vrstvě po plazmové nitridaci (500 °C/30 h) oceli A1 (ČSN 41 2040); zvětšení 5.000×



Obr. 4.3-9 – Póry v povrchové sloučeninové vrstvě po plazmové nitridaci (500 °C/30 h) oceli A6 (34CrNiMo6); zvětšení 5.000×



Obr. 4.3-10 – Póry v povrchové části sloučeninové vrstvy po plazmové karbonitridaci (530 °C/4 h) vzorku A1 (ČSN 41 2040), zvětšení 10.000×

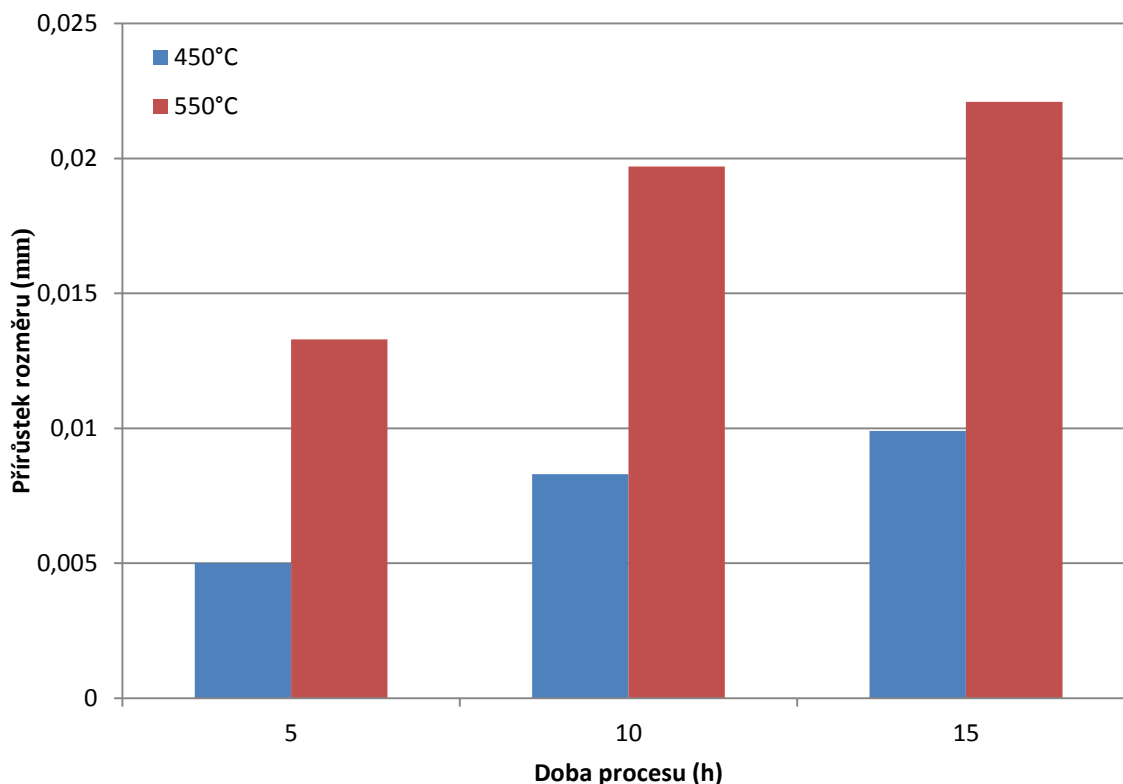


Obr. 4.3-11 – Póry v povrchové části sloučeninové vrstvy po plazmové karbonitridaci (530 °C/4 h) vzorku A6 (34CrNiMo6), zvětšení 10.000x

4.4.Dosažené výsledky

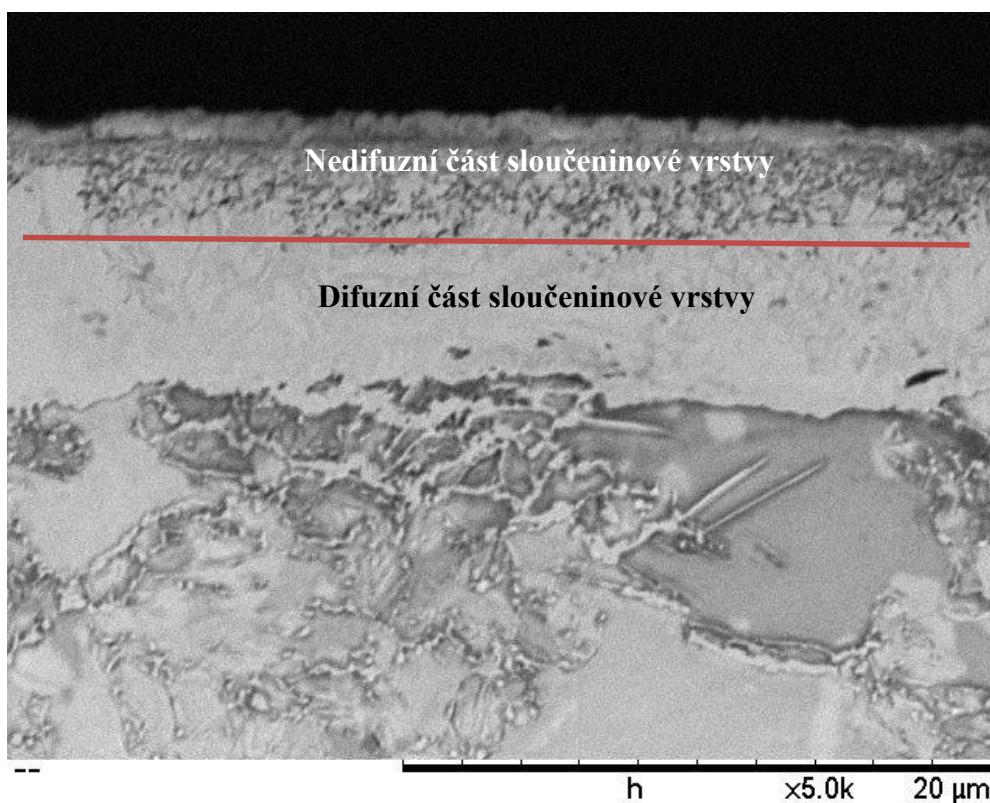
Aplikace difuzních technologií je velmi často využívána pro zvýšení mechanických charakteristik materiálů exponovaných součástí, pro zvýšení ochrany povrchu před nepříznivými vlivy okolí nebo z důvodu optimalizace kluzných vlastností povrchů součástí.

Aplikací nitridace či karbonitridace se vytváří v základním materiálu nitridovaná vrstva složená z vrstvy sloučeninové a difuzní. Redistribuce a koncentrace jednotlivých substitučních a intersticiálních prvků na povrchu sloučeninové vrstvy po procesu záleží mimo chemického složení také na použité difuzní technologii. Hloubka nitridované vrstvy roste s teplotou a dobou procesu, jak je uvedeno na obr. 4.1.1-16. S rostoucí teplotou a dobou procesu dochází ke zvětšení funkčních rozměrů součástí (obr. 5-1, 4.1-6).



Obr. 5-1 – *Přírůstek rozměru součásti po aplikaci plazmové nitridace v závislosti na teplotě procesu a čase (PN 500 °C)*

V průběhu procesu dochází k vytvoření adsorbčního pásma (tzv. difuzního rozhraní) na povrchu oceli, k přesycení povrchové vrstvy původního povrchu a ke vzniku sloučeninové vrstvy. K jejímu růstu dochází v obou směrech, tedy i do materiálu (obr. 5-2).



Obr. 5-2 – Sloučeninová vrstva v zobrazení SE po procesu nitridace v plynu oceli 16MnCr5 po 6 h procesu

Pórovitá část sloučeninové vrstvy odpovídá velikosti hodnoty přírůstku rozměru součásti po procesu nitridace. Koncentrace substitučních a intersticiálních prvků na nově vytvořeném povrchu je rozdílná od počátečního chemického složení základního materiálu, což dokumentuje tab. 5-1 a 5-2.

Tab. 5-1 – Koncentrace legujících prvků a dusíku ve sloučeninové vrstvě vzorku A1 (ČSN 41 2040)

Prvky	[w%(X)]				
	Základní materiál	Technologie			
		Plazmová nitridace	Nitridace v plynu	Karbonitridace v plazmatu	Karbonitridace v plynu s oxidací
N	-----	$3,7 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,3$	$17,8 \pm 0,9$	$1,5 \pm 0,3$
Mn	0,68	$0,7 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	-----	$0,4 \pm 0,1$
Si	0,34	$0,3 \pm 0,0$	$0,2 \pm 0,0$	-----	$0,5 \pm 0,0$

Tab. 5-2 – Koncentrace legujících prvků a dusíku ve sloučeninové vrstvě vzorku A6 (34CrNiMo6)

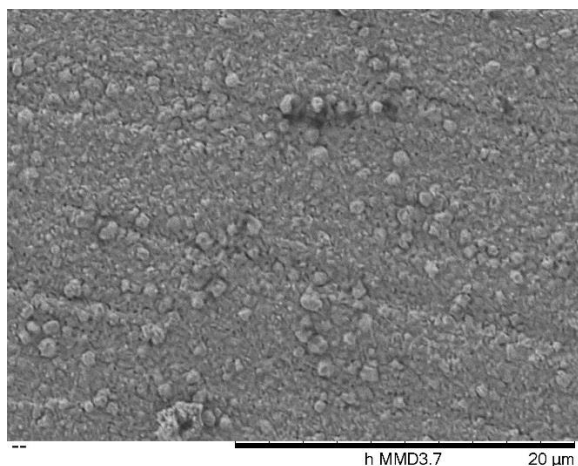
Prvky	[w%(X)]				
	Základní materiál	Technologie			
		Plazmová nitridace	Nitridace v plynu	Karbonitridace v plazmatu	Karbonitridace v plynu s oxidací
N	-----	3,3 ± 0,4	4,6 ± 0,6	39,8 ± 1,0	0,9 ± 0,4
Mn	0,76	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,2	-----	0,4 ± 0,1
Si	0,23	0,5 ± 0,0	0,3 ± 0,1	-----	0,4 ± 0,1
Mo	0,19	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,2	-----	0,1 ± 0,1
Ni	1,62	1,7 ± 0,4	0,7 ± 0,3	-----	-----
Cr	1,6	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1	-----	0,5 ± 0,1

Morfologie povrchu po nitridaci a karbonitridaci je rozdílná zejména v důsledku použitých pracovních prostředí.

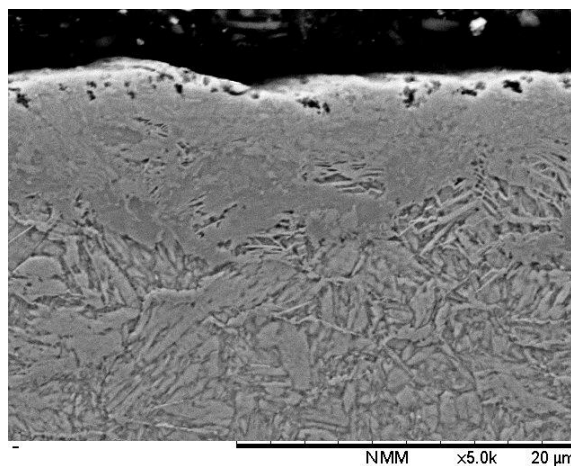
Po plazmových technologiích je reliéf povrchu:

- kompaktnější než v případě procesů v plynu (obr. 5-3, 5-5 vs. obr. 5-9, 5-11);
- pravidelnější s výskytem iontů shlukujících se do tzv. klastrů (obr. 5-3, 5-5);
- méně pórovitý (obr. 5-4, 5-6).

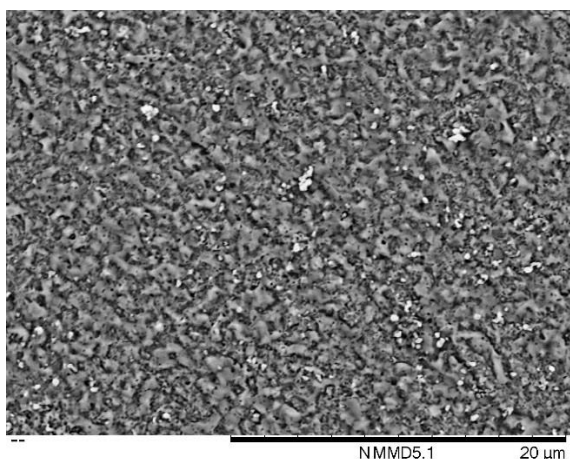
Nejnižšího výskytu pórů, jak z hlediska četnosti, tak i velikosti, bylo dosaženo v případě karbonitridace v plazmatu (obr. 5-7).



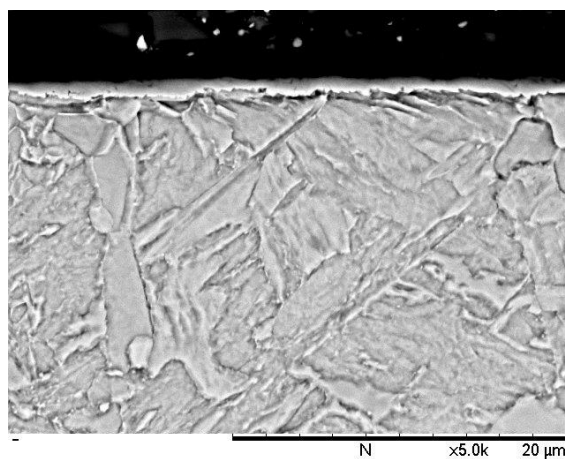
Obr. 5-3 – Výskyt shluků částic na povrchu oceli A1 (ČSN 41 2040) po plazmové nitridaci (500 °C/30 h), zvětšení 5.000×



Obr. 5-4 – Pórovitost povrchu sloučeninové vrstvy oceli A1 (ČSN 41 2040) po plazmové nitridaci (500 °C/30 h), zvětšení 5.000×



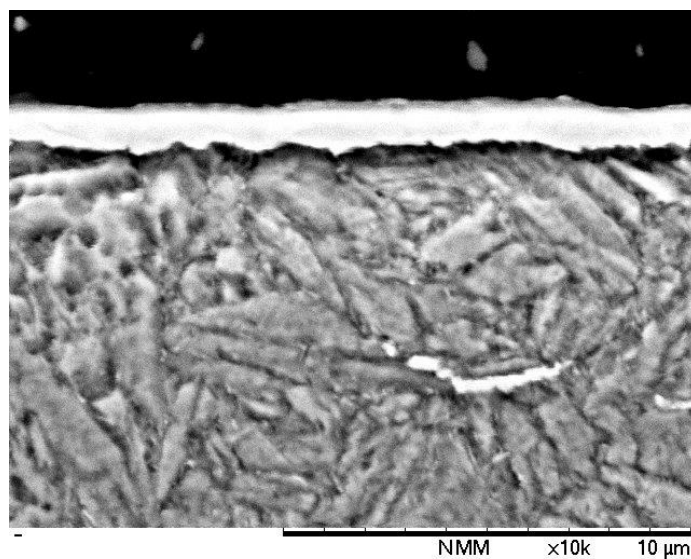
Obr. 5-5 – Reliéf povrchu oceli C2 (16MnCr5) po plazmové karbonitridaci (530 °C/4 h), zvětšení 5.000×



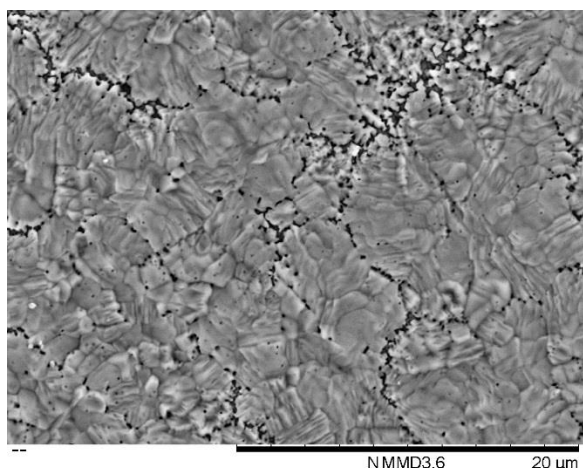
Obr. 5-6 – Sloučeninová vrstva bez pórů oceli C2 (16MnCr5) po plazmové karbonitridaci (530 °C/4 h), zvětšení 5.000×

Po technologiích nitridace a karbonitridace v plynu jsou na povrchu ocelí přítomny útvary kopírující původní austenitická zrna s četnými póry po jejich hranicích (obr. 5-8).

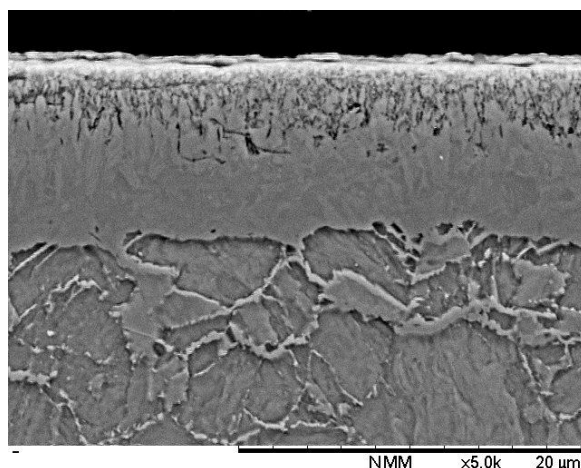
Morfologie povrchu jednoznačně prokazuje vyšší četnost výskytu pórů ve sloučeninové vrstvě po technologiích v plynových prostředích (obr. 5-8, 5-10). Póry pozorované ve sloučeninové vrstvě vytvářejí kavity, které mohou být koncentrátory napětí a v důsledku jejich výskytu může docházet k předčasnému pittingu v oblastech přímého dotyku součástí. Z tohoto důvodu je vhodné po difuzních technologiích v plynných prostředích zajistit odbroušení pórovité vrstvy a ponechat pouze přesycenou sloučeninovou vrstvu bez pórů.



Obr. 5-7 – Příčný výbrus nitridovanou vrstvou bez pórů oceli B4 (32CrMoV12) po plazmové karbonitridaci (530 °C/4 h), zvětšení 10.000×

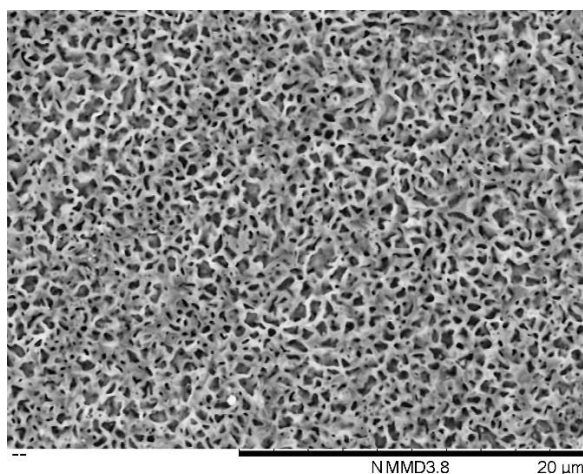


Obr. 5-8 – Morfologie povrchu oceli C2 (16MnCr5) po nitridaci v plynu ($490\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 530\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$), výskyt pórů na hranicích zrn, zvětšení $5.000\times$

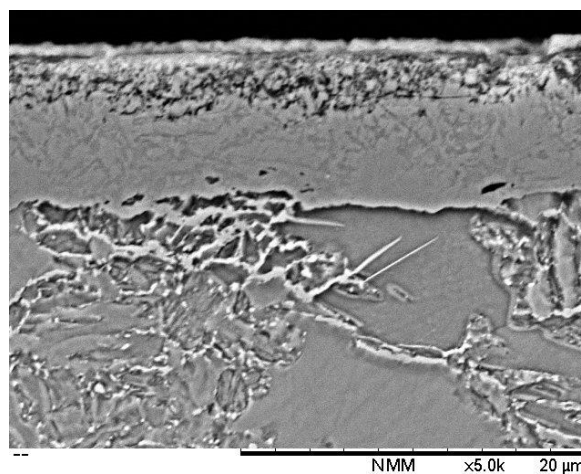


Obr. 5-9 – Pórovitost sloučeninové vrstvy v příčném výbrusu oceli C2 po nitridaci v plynu ($490\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 530\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$), zvětšení $5.000\times$

Pro úpravu povrchu finálních součástí bez následného broušení je optimální použití plazmových technologií, u kterých lze prokazatelně eliminovat četnost výskytu pórů. Na základě optimalizace procesu karbonitridace v plazmatu byl vznik pórů v maximální míře potlačen současně s redukcí sloučeninové vrstvy. Tento výsledek je dán nejen optimalizací doby procesu, ale i úpravou podmínek procesu a pracovního prostředí.



Obr. 5-10 – Morfologie povrchu oceli C2 (16MnCr5) po karbonitridaci v plynu s následnou oxidací ($540\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$), přítomnost pórů ve vrstvě oxidů, zvětšení $5.000\times$



Obr. 5-11 – Pórovitost sloučeninové vrstvy oceli C2 (16MnCr5) po karbonitridaci v plynu s následnou oxidací ($540\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$), přítomnost pórů povrchové vrstvě, zvětšení $5.000\times$

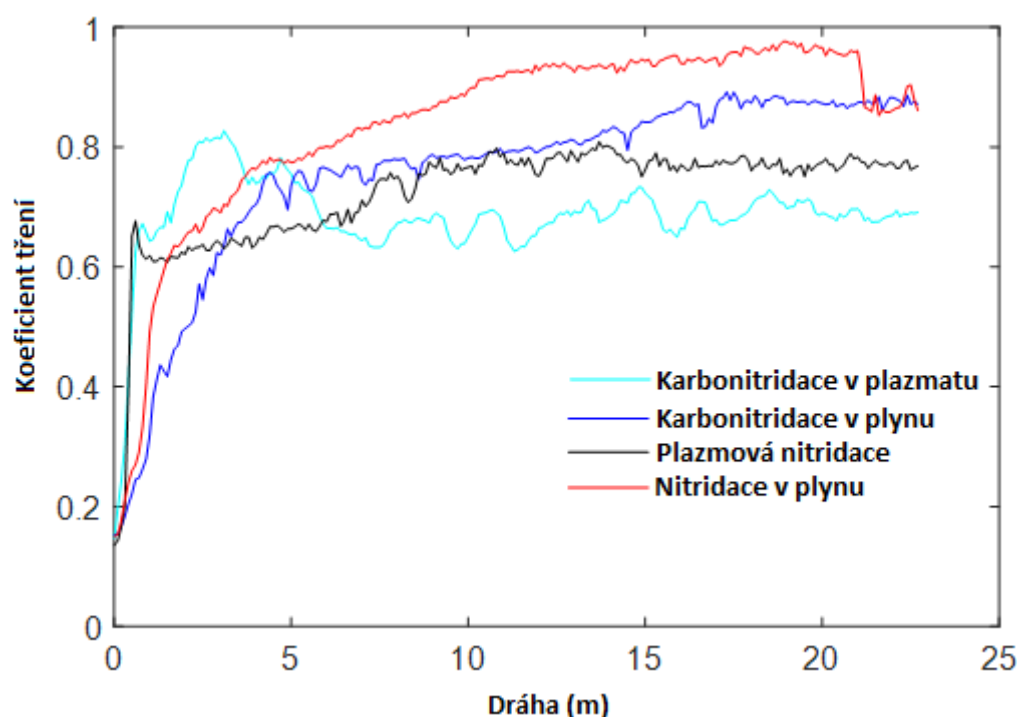
Všechny používané difuzní technologie pro úpravu povrchu způsobují zhoršení charakteristiky R_a povrchu.

Tab. 5-3 – Hodnoty parametru R_a (μm) po různých technologiích

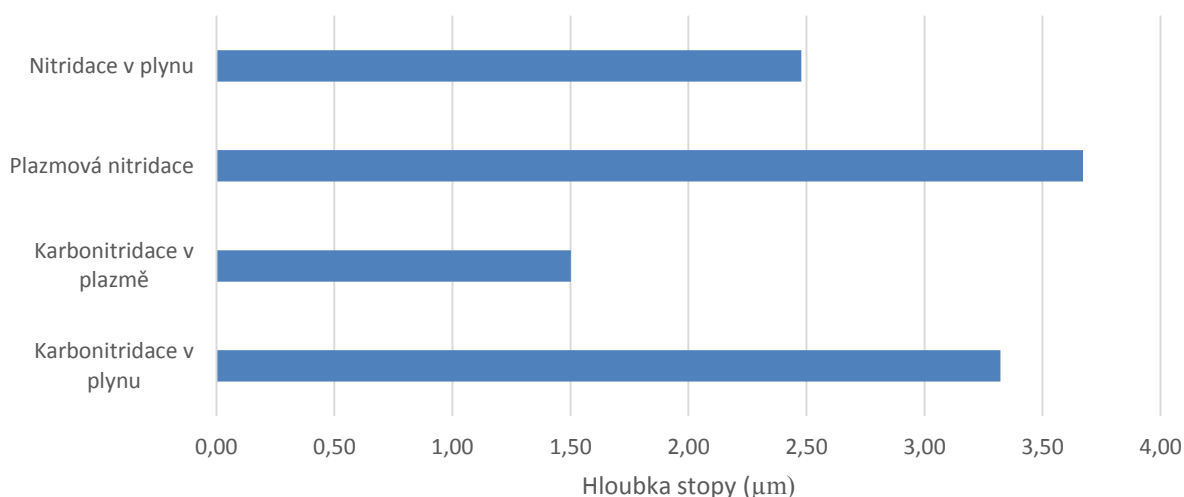
Vzorek technologie	Bez technologie	Plazmová nitridace	Nitridace v plynu	Karbonitridace v plynu	Karbonitridace v plazmě
A2	$0,064 \pm 0,003$	$0,130 \pm 0,015$	$0,178 \pm 0,006$	$0,136 \pm 0,014$	$0,085 \pm 0,013$
B4	$0,086 \pm 0,005$	$0,142 \pm 0,006$	$0,116 \pm 0,002$	$0,135 \pm 0,011$	$0,089 \pm 0,008$

Nejmenší změny parametru drsnosti R_a bylo dosaženo po technologii karbonitridace v plazmatu, což souvisí s redukovanou hloubkou a četností výskytu pórů ve vytvořené sloučeninové vrstvě. Vliv parametru drsnosti se pozitivně projevil na hodnotě analyzovaného koeficientu tření, což je uvedeno v porovnání s ostatními technologiemi na obr. 5.12.

Při použití plazmových technologií bylo dosaženo lepších tribologických vlastností, v případě karbonitridace v plazmatu nejnižší hodnoty koeficientu tření a s tím související odolnosti proti opotřebení (obr. 5.13).

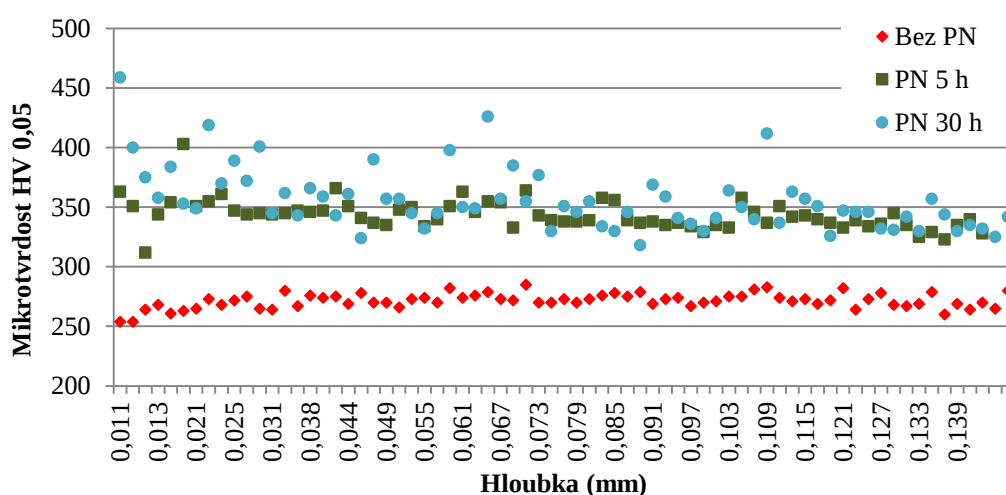


Obr. 5-12 – Závislost koeficientu tření sloučeninové vrstvy na dráze, měřeno metodou pin-on-flat v závislosti na technologiích



Obr. 5-13 – Hloubka stopy po analýze koeficientu tření vyjadřující odolnost nitridované vrstvy proti opotřebení

Nitridaci i karbonitridaci lze aplikovat i na feriticko-perlitické struktury. Aplikací dochází k vytvoření nitridované vrstvy, která se skládá (stejně jako v případě martenzitických struktur) z vrstvy sloučeninové a difuzní. Hloubky sloučeninové vrstvy vytvořené na feriticko-perlitických strukturách jsou významně menší ve srovnání s hloubkami vrstev vytvořenými na martenzitických strukturách (obr. 4.1.2-5). Vytvořená difuzní vrstva na feriticko-perlitických strukturách je z hlediska nárůstu mikrotvrdosti zcela nevýznamná i po prodloužení doby procesu (obr. 5-14).

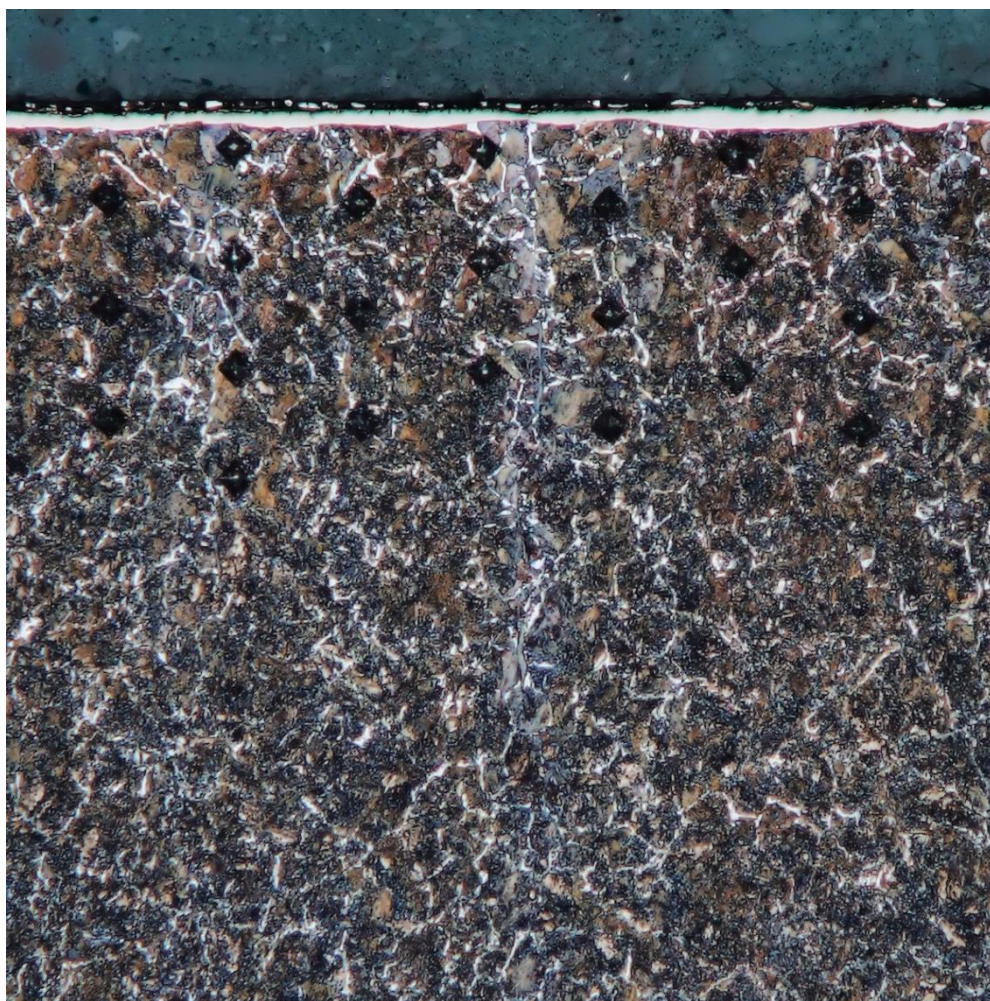


Obr. 5-14 – Závislost mikrotvrdosti oceli A1 (ČSN 41 2040) na hloubce pod povrchem po plazmové nitridaci (500 °C/30 h) na feriticko-perlitických a martenzitických strukturách

Průběh měření mikrotvrdosti na feriticko-perlitických strukturách vykazuje vyšší rozptyl měřených hodnot než měření mikrotvrdostí na kalených či popuštěných strukturách, což je dáno poměrem velikosti indentačního vtisku a zrna (obr. 5-15).

Základní charakteristiky difuzních vrstev jsou zásadně ovlivňovány chemickým složením základního materiálu. Bylo prokázáno, že oceli obsahující pouze substituční prvky mangan a křemík nejsou z důvodu malého přírůstku mikrotvrdosti povrchové části difuzní vrstvy vhodné pro aplikace difuzních technologií (obr. 4.1.1-8).

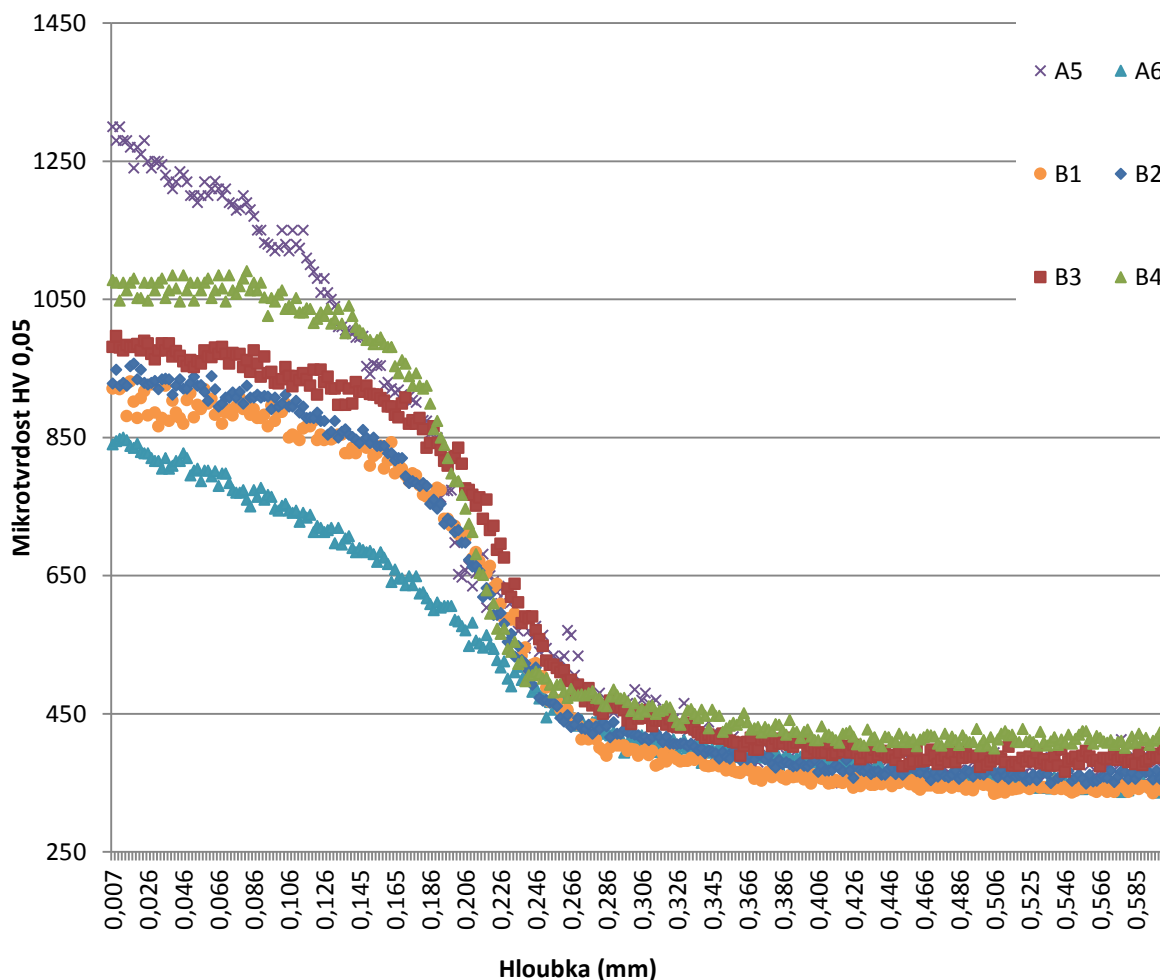
Rozborem výsledků výzkumu chemického složení ocelí byl prokázán vliv jednotlivých legujících prvků na mikrotvrdost a hloubku nitridované vrstvy. Jako zásadní byl prokázán vliv chromu, molybdenu, vanadu, hliníku a jejich kombinací na zvýšení mikrotvrdosti nitridované vrstvy.



Obr. 5-15 – Indentační vpichy po měření průběhu mikrotvrdosti nitridované vrstvy na feriticko-perlitických strukturách po plazmové nitridaci (500 °C/30 h) oceli A1 (ČSN 41 2040); porovnání velikosti zrn struktury a indentačních vpichů

Povrchová mikrotvrdost vrstvy (např. oceli A1 ČSN 41 2040) po chemicko-tepelném zpracování vzrůstá (i po procesech 15–30 hodin) velmi omezeně a dosahuje v případě kalených či zušlechťených struktur hodnot (320–450) HV 0,05 a v případě struktur feriticko-perlitických

hodnoty (290–400) HV 0,05. Mikrotvrdost a hloubka nitridované difuzní vrstvy vzrůstá s obsahem chromu či molybdenu. Oceli obsahující více než 1 % chromu dosahují hodnot povrchové mikrotvrdosti v intervalu mezi (700–850) HV 0,05. U oceli s vyšší koncentrací chromu, zejména nad 1,5 %, bylo dosaženo povrchové mikrotvrdosti nitridované difuzní vrstvy v intervalu (850–1300) HV 0,05, jak je patrné z obr. 5-16.



Obr. 5-16 – Závislost mikrotvrdosti na hloubce pod povrchem vybraných ocelí po plazmové nitridaci (PN 500 °C/30 h); význam koncentrace chromu, molybdenu a vanadu na povrchovou mikrotvrdost a hloubku nitridace

Vanad a molybden zvyšuje povrchovou mikrotvrdost a hloubku vrstvy, jak plyne z porovnání výsledků dosažených po nitridaci vzorků B2, B3 a B4 (obr. 5-16). Dolegování těchto ocelí chromem o koncentraci vyšší než 2 % vede v případě aplikace difuzní technologie k poklesu mikrotvrdosti nitridované vrstvy. Příčinou je pravděpodobně vliv primární tvorby nitridů vanadu před nitridy chromu, jak plyne z porovnání ocelí A5 (ČSN 41 5340) a B1-4 (tab. 4.1.1-1) na obr. 5-16.

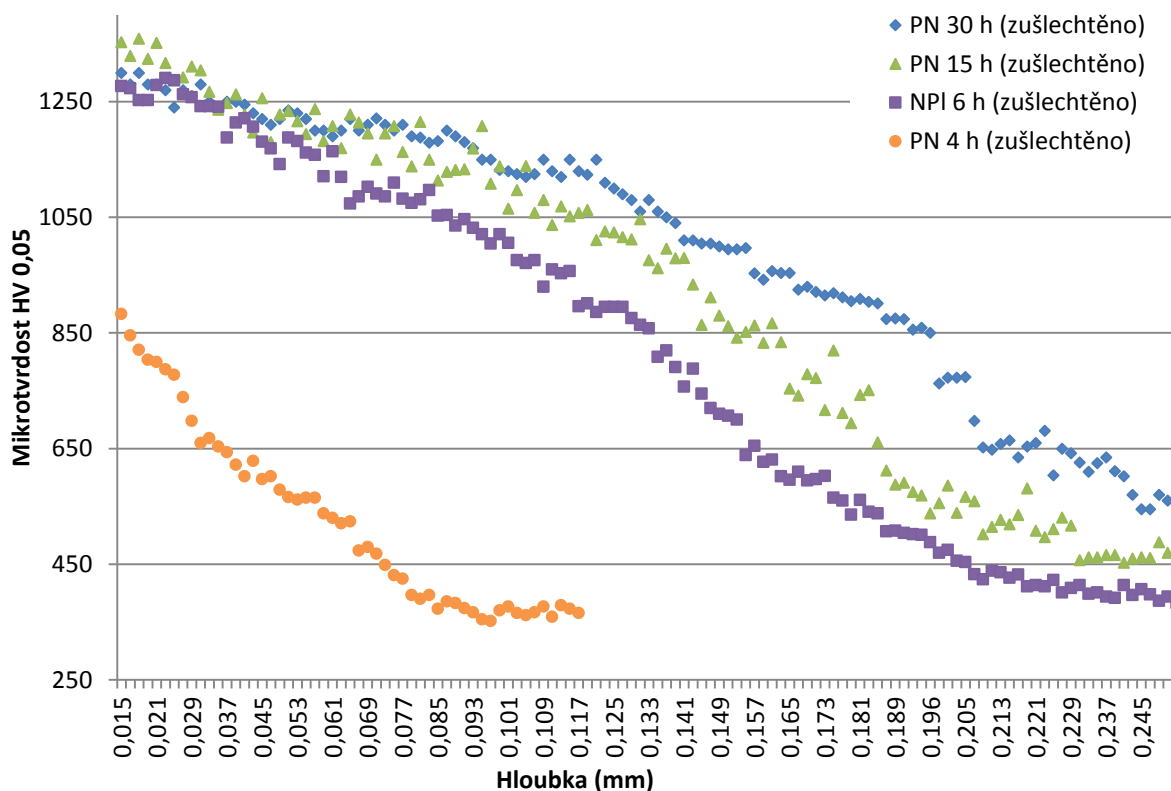
Na základě experimentálně získaných hodnot byl navržen a ověřen výpočet povrchové mikrotvrdosti difuzní vrstvy v závislosti na reálném chemickém složení, což je významný přínos pro oblast praktického využití ve strojírenství.

Jak bylo uvedeno v kapitole 4.1.3, je limitní doba procesu pro nasycení povrchové vrstvy v případě plazmové nitridace 8 hodin, u nitridace v plynu 6 hodin. Po prodloužení doby procesu dochází ke zvyšování mezní hloubky nitridované vrstvy bez nárůstu povrchové mikrotvrdosti povrchové nitridované vrstvy.

Nitridace v plynných prostředích je vlivem vyšších teplot procesu a možnosti řízení difuzního potenciálu efektivnější. Po 6 hodinách dvoustupňového cyklu nitridace v plynu lze dosáhnout obdobných hodnot mikrotvrdosti povrchové vrstvy jako po 8 hodinách plazmové nitridace (obr. 4.1.3-2). Stejně tak lze použitím dvoufázových procesů v plynu dosáhnout vyšší hloubky nitridované vrstvy.

Po porovnání dosažených hodnot mikrotvrdostí povrchové vrstvy a hloubky vrstvy po nitridaci v plynu a plazmatu je možno konstatovat, že nitridace v plynu je pro zkoumané oceli efektivnějším procesem. Průběhy mikrotvrdostí naměřené na oceli A5 (ČSN 41 5340) po aplikaci technologie nitridace v plynu a plazmové nitridace, při rozdílných dobách procesu, tuto skutečnost potvrzují. Povrchová mikrotvrdost u oceli je shodná a rozdíl v hloubce nitridace je spojen s dobou trvání procesu, kdy při plazmové nitridaci bylo dosaženo po 15 hodinovém procesu 0,23 mm a při nitridaci v plynu, po 6 hodinovém cyklu, 0,19 mm. Výsledky jsou uvedeny v obr. 5-17.

Dvoustupňovou nitridací v plynu byla získána větší hloubka sloučeninové vrstvy než v případě plazmové nitridace (tab. 5-4).



Obr. 5-17 – Závislost mikrotvrdosti oceli A5 (ČSN 41 5340) na hloubce pod povrchem po technologii plazmové nitridace a nitridace v plynu; porovnání efektivity plazmové nitridace a nitridace v plynu při různých dobách procesu

U povrchů připravovaných broušením se vliv kvality nástroje vedoucí ke změně kvality povrchu, vyjádřené změnou drsnosti povrchu, na hloubce vytvořené nitridované vrstvy, neprojevil (obr. 4.1.3-5 a 4.1.3-6).

Tab. 5-4 – Hloubky sloučeninové a difuzní vrstvy po aplikaci vybraných difuzních technologií

Technologie	Hloubka vrstvy (μm)			
	Ocel A1 ČSN 41 2040		Ocel A6 34CrNiMo6	
	Sloučeninová vrstva (μm)	Difuzní vrstvy (mm)	Sloučeninová vrstva (μm)	Difuzní vrstva (mm)
Plazmová nitridace 30 h	5,36	0,36	4,24	0,29
Nitridace v plynu 6 h	9,72	0,02	11,45	0,20
Plazmová karbonitridace 4 h	3,21	0,17	1,61	0,09
Karbonitridace v plynu 6 h	13,68	0,02	9,13	0,20

5. Závěr

Předložená habilitační práce se zabývala vlivem chemického složení běžně užívaných konstrukčních ocelí na vlastnosti difuzních nitridovaných vrstev po vybraných aplikacích difuzních technologií. V práci byly řešeny pouze technologie provozované při teplotách pod A_{c1} .

V první etapě prací byl řešen vliv jednotlivých legujících prvků, zastoupených v běžně užívaných konstrukčních ocelích používaných pro výrobu exponovaných strojních dílců, na povrchovou mikrotvrdost a hloubku vytvořené difuzní vrstvy. Vzhledem ke značnému množství používaných ocelí a jejich mikrostruktur, byla v rámci uvedené oblasti řešena i problematika změny mikrostruktury s reálným dopadem na základní charakteristiky vrstev. V rámci experimentální činnosti byl prokázán vliv legujících prvků na změnu povrchové mikrotvrdosti nitridované difuzní vrstvy a navržen model pro predikci mikrotvrdosti povrchové vrstvy na základě stupně legování konstrukčních ocelí.

Z výzkumu uvedené oblasti jednoznačně vyplývá, které z uvedených typů ocelí a mikrostruktur jsou vhodné pro použité difuzní technologie, včetně vyjádření předpokládané povrchové mikrotvrdosti po její aplikaci. V práci byl prokázán vliv mikrostruktury na charakteristické vlastnosti vytvářených vrstev. Pro dosažení optimální povrchové mikrotvrdosti je účelné aplikovat difuzní technologie pouze na kalené součásti, protože v průběhu difuzního procesu dochází k popuštění základního materiálu (jádra) na hodnoty shodné s hodnotami základního materiálu po zušlechtnění, jak bylo uvedeno v kap. 4.1.2. Aplikace difuzních technologií na feriticko-perlitické struktury má význam pouze pro vytváření sloučeninových vrstev s vyšší tvrdostí a jako základní ochrana proti korozi. Pro dané technologie byla, při definovaných parametrech procesů, definována minimální doba nezbytná k nasycení povrchové vrstvy nutná pro dosažení optimální mikrotvrdosti povrchové části difuzní vrstvy.

Ve druhé etapě prací byly řešeny otázky charakteristiky sloučeninových vrstev z hlediska jejich morfologie po aplikaci rozdílných technologií a vlivu změny procesů na oblast výskytu pórů. Analýzou morfologie povrchu byla prokázána pórovitost jednotlivých povrchových částí vytvořených sloučeninových vrstev v závislosti na druhu aplikovaného difuzního procesu. Nejvyšší celistvost povrchu byla prokázána v rámci hodnocení morfologie povrchu, v případě použitých plazmových technologií, kdy nebyly na povrchu přítomny

viditelné póry. Nejvýznamnější pórovitosti bylo dosaženo po aplikacích plynových technologií bez ohledu chemického složení materiálů. Hloubka pórů souvisí s hloubkou sloučeninové vrstvy, což bylo uvedeno v kap. 4.3.

Z hlediska utváření sloučeninové vrstvy bylo prokázáno, že se jedná o vrstvu pouze částečně difuzní, přičemž výskyt pórů souvisí s tloušťkou vytvářené nedifuzní adsorbované části sloučeninové vrstvy. V rámci experimentální části bylo vlivem optimalizace procesu plazmových technologií dosaženo významného potlačení výskytu pórů v adsorbované části sloučeninové vrstvy. Významným přínosem byl i minimální nárůst hodnot drsnosti po aplikaci karbonitridace v plazmatu s doložením optimálních kluzných vlastností sloučeninové vrstvy.

Optimalizovaná technologie karbonitridace v plazmatu je nejvhodnější metodou pro finální operace úprav povrchů exponovaných strojních dílců z důvodu:

- nejmenší změny rozměrů v důsledku přítomnosti pouze omezené hloubky sloučeninové vrstvy;
- redukce četnosti výskytu pórů;
- redukce velikosti pórů;
- nejmenší změny drsnosti povrchu po aplikaci technologie;
- dosažení optimálních tribologických vlastností.

Výsledky výzkumu z oblasti difuzních technologií jsou v současné době implementovány do výrobního procesu aplikace difuzních technologií s ohledem na snižování koeficientu tření a zvyšování životnosti exponovaných součástí. Vlivem vytvořené difuzní vrstvy bez pórů lze očekávat vyšší odolnost proti opotřebení (obr. 5-12) v oblastech vzniku kontaktního napětí. Vlivem nízkého nárůstu rozměrů lze metodu efektivně aplikovat na finální součásti, např. ozubená kola, bez potřeby následného broušení, jako je tomu v současné době.

6. Literatura

- [1] POKORNÝ, Z. *Plazmová nitridace dutin*. Univerzita Obrany Brno, 2011, Disertační práce, 114 s.
- [2] PYE, D. *Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing*. 2. vydání. Ohio: ASM International, 2003.
- [3] MACHLET, A. Treatment of Steel, Iron. US 1.065.379. 1913-06-18.
- [4] FRY, A. Stickstoff in Eisen, Stahl und Sinterungsverfahren, *Stahl Eisen*. 1923, vol 43, s. 1271-1279.
- [5] BANNYKH, O. A. et al. Advancement of Nitriding in Russia. *Metal Science and Heat Treatment*. 1999, vol. 41(7), s. 287-291.
- [6] BANNYKH, O. A. et al. Development of Nitriding in Russia. Second Period (1940 – 1960): Classical Gas Nitriding. In: *Metal Science and Heat Treatment*. 2000, vol. 42(1), s. 21-24.
- [7] BANNYKH, O. A. et al. Development of Nitriding in Russia. Third Period (1960 – 1980): Low temperature thermochemical treatment. In: *Metal Science and Heat Treatment*. 2000, vol. 41(5), s. 174-182.
- [8] BANNYKH, O. A. et al. Development of Nitriding in Russia. Fourth Period (1980 – present time): Low temperature thermochemical treatment. In: *Metal Science and Heat Treatment*. 1999, vol. 43(3-4), s. 131-137.
- [9] BELL, T. *Source Book on Nitriding*. Ohio: ASM International, 1977, 266 s.
- [10] HOLEMÁŘ, A., HRUBÝ, V. *Iontová nitridace v praxi*. Praha: SNTL, 1989, s. 168-181.
- [11] GROTE, K., ANTONSSON, E. *Springer Handbook of Mechanical Engineering*. 2. vydání. Berlin: Springer Heidelberg, 2008.
- [12] MITTEMEIJER, J. SOMERS, M. A. J. *Thermochemical Surface Engineering of Steel*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015.
- [13] JOSKA, Z., KADLEC, J., POKORNÝ, Z., ONDERKA, F. Mechanical Characteristics of Duplex Treated AISI 304 Stainless Steel. In: *International Conference on Military Technologies 2011*. Brno: UO Brno, 2011, s. 1487-1491.

- [14] BALUSAMY, T. et al. Plasma nitriding of AISI 304 stainless steel: Role of surface mechanical attrition treatment. In: *Material characterisation*. 2013, s. 38-47.
- [15] GATEY, A. M. et al. Role of surface mechanical attrition treatment and chemical etching on plasma nitriding behavior of AISI 304L steel. In: *Surface and Coatings Technology*. 2016, 304, s. 413-424.
- [16] YU, Z., XU, X., WANG, L., QIANG, J., HEI, Z. Structural characteristics of low-temperature plasma nitrided layers on AISI 304 stainless steel with an α' -martensite layer. In: *Surface and Coatings Technology*. 2002, 153(2), s. 125-130.
- [17] LI, Y., WANG, L., XU, J., ZHANG, D. Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential. In: *Surface and Coatings Technology*. 2012, 206, s. 2430-7.
- [18] LIN, Y., LU, J., WANG, L., XU, T., XUE, Q. Surface nanocrystallization by surface mechanical attrition treatment and its effect on structure and properties of plasma nitrided AISI 321 stainless steel. In: *Acta Materialia*. 2006, 54(5), s. 599–605.
- [19] WANG, L., JI, S., SUN, J. Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel. In: *Surf Coat Technol*. 2006;200, s. 5067–70.
- [20] JOSKA, Z., KADLEC, J., HRUBÝ, V., STUDENÝ, Z., BINAR, T. Characteristics of Duplex Treated AISI 304 Stainless Steel. In: *Key Engineering Materials*. 2014, vol. 592(1), s. 437-440.
- [21] PTÁČEK, F. et al. *Nauka o materiálu II*, Brno: Akademické nakladatelství CERM, 1999, 350 s.
- [22] HRUBÝ, V., KADLEC, J. *Povrchové technologie*. Brno: VA, 1997, 120 s.
- [23] TOENSHOFF, H. K., DENKINA, B. *Basics of Cutting and Abrasive Processes*. Berlin: Springer Heidelberg, 2013.
- [24] BUMBÁLEK, L., BUMBÁLEK, B., MAZAL, P., LIŠKUTÍN, P. *Vlastnosti povrchové vrstvy a jejich vliv na únavu*. 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004.
- [25] BÁTORA, B., VASILKO, V. *Obrobené povrchy: Technologická dědičnost, funkčnost*. 1. vyd. Trenčín: Trenčianská univerzita, 2000.
- [26] HOLEŠOVSKÝ, F. Zbytková napětí broušených povrchů. *Technologické inženýrstvo*. 2004, vol. 1, s. 21-26.

- [27] ZAHAVI, E. TORBILO, V. *Fatigue Design – Life Expectancy of Machine Parts*, CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [28] TRICARD, M. *Residual effects of finishing methods*. ASM Handbook, Surface Engineering, 1994, s. 144-151.
- [29] TOTEN, G., HOWES, M., INOUE, T. *Handbook of residual stress and deformation of steel*. 1. vyd. Ohio: ASM, 2002.
- [30] FIELD, M., KAHLES J. F. Review of surface integrity of machines component. In: *Annals of the CIRP*. 1970, 20(1), s. 107-108.
- [31] FIELD M., KAHLES J. F., CAMMET, J. T. Review of measuring methods for surface integrity. In: *Annals of the CIRP*. 1971, 21(2), s. 219-237.
- [32] LESKOVAR, P., GRUM, J. The metallurgical aspects of machining, In: *Annals of the CIRP*. 1986, 35(2), s. 550.
- [33] MACHERAUCH, E., KLOSS, K. H. Residual stress measurement at LLB. In: *Proceedings of the international conference on residual stresses*. Garmisch-Partenkirchen (Germany). 1986, s. 3-26.
- [34] FITZPATRICK, M. E., LODINI, A. Analysis of Residual stress by diffraction using Neutron and Synchrotron Radiation. London: CRC Press, 2003.
- [35] WITHERS, P. J., BHADESIA, H. K. D. Residual stress - Nature and origins. *Materials Science and technology*. 2001, 17, s. 366-375.
- [36] ASM Handbook: *Materials Characterization* [online]. Edited by ASM International, vol. 10, 1986 [vid. 2 duben 2016]. ISBN: 978-1-61503-134-4. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpASMHVMC2/viewerType:toc/root_slug:asm-handbook-volume-10.
- [37] DOBROCKÝ, D. Ověření vybraných mechanických vlastností nitridovaných vrstev konstrukčních ocelí v širokém rozsahu teplot. Univerzita Obrany Brno, 2015, Disertační práce, 179 s.
- [38] HOSNIA, S. S., SCHACHERLB, R. E., MITTEMEIJER, E., J. Nitriding behavior of Fe-4wt%V and Fe-2wt%V alloys. In: *Acta Materialia*. 2005, 53(7), s. 2069–2079.
- [39] MITTEMEIJER, E. J, BIGLARI, M. H., BÖTTGER, A. J, VAN DER PERS N. M., SLOOF, W. G., TICHELAAR, F. D. Amorphous precipitates in a crystalline matrix;

- precipitation of amorphous Si₃N₄ in α -Fe. In: *Scripta Materialia*. 1999, 41(6), s. 625-630.
- [40] AKHLAGHI, M., STEINER, T., MEKA, S.R., LEINEWEBER, A., MITTEMEIJER, E.J. Lattice-parameter change induced by accommodation of precipitate/matrix misfit; misfitting nitrides in ferrite. In: *Acta Materialia*, 2015, vol. 98, s. 254-262.
- [41] STEINER, T., MITTENEIJER, E. J. Alloying element Nitride Development in Ferritic Fe-Based Material Upon Nitriding. In: *Journal of Material Engineering and Performance*, 2016, 25(6), s. 2091-2102.
- [42] Král Lubomír.: Termodynamické a difuzní charakteristiky systému Fe-C-Mn. *Disertační práce*, VUT Brno, 2006.
- [43] STRÁNSKÝ, K. *Termodynamika kvazistacionární difuze uhlíku v ocelích a její aplikace*. ACADEMIA nakladatelství: Československá akademie věd, Praha, 1977. 148 s.
- [44] PŘENOSIL, B. *Nitrocementace*. Praha: SNTL, 1964, 229 s.
- [45] MITTEMEIJER, E. J., *Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing*. ASM Handbook, 2013, 4(A), 784 s.
- [46] LEINEWEBER, A., GRESSMANN, T., MITTEMEIJER, E. J. Simultaneous Control of the Nitrogen and Carbon Activities during Nitrocarburising of Iron. In: *Surface and Coating Technology*, 2012, vol 206, s. 2780–2791.
- [47] DAVIS, J. R. *Surface hardening of steels: understanding the basics*. Ohio: ASM International, 2002.
- [48] MITTEMEIJER, E. J. *Fundamentals of Nitriding and nitrocarburising*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [49] SUNA, J. et al. Evaluation of surface-modified 20CrMo by plasma nitriding coupled with ion sputtering and SMAT. In: *Surface and Coatings Technology*. 2012, vol. 213, s. 247–252.
- [50] MIAO, B., CHAI, Y., WEI, K., HU J. A novel duplex plasma treatment combining plasma nitrocarburizing and plasma nitriding. In: *Vacuum*, 2016, vol. 133, s. 54-57.
- [51] MEHRER, H. *Diffusion in Solids*. Berlin: Springer-Verlag. 2007.

- [52] MAX PLANCK INSTITUTE [DE], Former Department Mittemeijer. *Nitriding and nitrocarburising* [online]. [vid. 20 February 2016]. Dostupné z: http://www.is.mpg.de/144333/02_Nitriding_and_nitrocarburizing
- [53] JOSKA, Z. Duplexní povlaky na kovových podkladech pro speciální použití ve speciální technice. Univerzita Obrany Brno, 2012, Disertační práce, 98 s.
- [54] TONG, W. P., TAO, N. R., WANG, Z. B., LU, J., LU, K. Nitriding iron at lower temperatures. In : *Science*, 2003, vol.299, s. 686-688.
- [55] PROCHÁZKA, J. *Zvyšování životnosti exponovaných dílců spalovacích motorů*. Univerzita Obrany Brno, 2016, Diplomová práce, 82 s.
- [56] KUSMANOV, S. S., SMIRNOV, A. A., SILKIN, S. A., BELKIN, P. N. Increasing wear and corrosion resistance of low-alloy steel by anode plasma electrolytic nitriding. In: *Surface and Coatings Technology*. 2016, vol. 2, s. 528-542.
- [57] YANG, W. J. et. al. Enhancement of mechanical property and corrosion resistance of 316 L stainless steels by low temperature arc plasma nitriding. In: *Surface and Coatings Technology*. 2016, vol. 298, s. 64-72.
- [58] SOMERS, M. A. J. Nitriding and Nitrocarburizing; Current Status and Future Challenges. In: *Paper presented at Heat Treat & Surface Engineering Conference & Expo 2013*. 2013, Chennai, India.
- [59] FERKEL, H., GLATZER, M., ESTRIN, Y., VALIEV, R.Z. RF plasma nitriding of a severely deformed high alloyed steel. In: *Scripta Materialia*, 2002, vol.9, s. 623-628.
- [60] PLUHAR, J. et al. *Nauka o materiálech*, 1. vyd. Praha: SNTL, 1989. 549 s.
- [61] PÍŠEK, F.: *Nauka o materiálu III*, Praha: Nakladatelství Československé Akademie věd, 1962. 916 s.
- [62] LEJČEK, P., NOVÁK, P. *Fyzika kovů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2008. 162 s.
- [63] POKORNÝ, Z et. al. Increasing of Durability of Surfaces by Plasma Nitriding Process. In: *Solid State Phenomena*. 2017, 258, s. 583-586.
- [64] RYŠ, F.: *Základy nauka o materiálu*. Brno: Vojenská Akademie, 1984. 801 s.

- [65] DIN 50190-2 Hardness depth of heat-treated parts; determination of the effective depth of hardening after flame or induction hardening. Deutsches Institut Für Normung E. V. (German National Standard), 1979, 4 s.

7. Přehled publikační činnosti

7.1. Článek na konferencích [D]

- [1] DOAN, Thanh Van; DOBROCKÝ, David; POKORNÝ, Zdeněk; KUSMIČ, David; NGUYEN, Van Thuan. Mechanical and Tribological Behavior of 42CrMo4 Steel treated by Plasma Nitriding. In: Advanced Batteries Accumulators and Fuel Cells - 17th ABAF. Brno: Brno University of Technology, 2016, s. 158-165. ISBN 978-80-214-5384-5.
- [2] DOBROCKÝ, David; MAŇAS, Pavel; POKORNÝ, Zdeněk; STUDENÝ, Zbyněk. The Influence of Tempering during Plasma Nitriding Process on Mechanical Properties of 14NiCr14 Steel. In: Materials Structure and Micromechanics of Fracture. Brno, Czech Republic, EU: VUTUM Brno, Antonínská 1, CZ-60190 Brno, Czech Republic, EU, 2016, s. 139-142. ISBN 978-80-214-5357-9.
- [3] DOBROCKÝ, David; MAŇAS, Pavel; POKORNÝ, Zdeněk; STUDENÝ, Zbyněk. The Influence of Tempering during Plasma Nitriding Process on Mechanical Properties of 14NiCr14 Steel. In: Materials Structure & Micromechanics of Fracture VIII. Brno: VUTUM Brno, 2016, s. 139. ISBN 978-80-214-5357-9.
- [4] DOBROCKÝ, David; POKORNÝ, Zdeněk; STUDENÝ, Zbyněk; DOAN, Thanh Van. Evaluation of tribological properties of PN+DLC (plasma nitriding + diamond like carbon) duplex system. In: Dynamika tuhých deformovatelných těles 2016. Ústí nad Labem: Univerzita J. E. Purkyně v Ústí n. L., FVTM, 2016, s. 1-11. ISBN 978-80-7561-016-4.
- [5] DOBROCKÝ, David; STUDENÝ, Zbyněk; POKORNÝ, Zdeněk; POSPÍCHAL, Miroslav; ŠMIDA, Ondřej. Effect of Plasma Nitriding on the Notch Toughness of Spring Steel. In: METAL 2016, 25th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials. Ostrava, Czech Republic, EU: TANGER Ltd., Ostrava, Czech Republic, 2016, s. 114-121. ISBN 978-80-87294-66-6.
- [6] HOŠKOVÁ-MAYEROVÁ, Šárka; POKORNÝ, Zdeněk. Modernizace výuky matematiky v bakalářském studiu s využitím audiovizuální a výpočetní techniky. In: Pedagogický software 2008. České Budějovice: Scientific Pedagogical Publishing, 2008. ISBN 80-85645-59-9.

- [7] JOSKA, Zdeněk; KADLEC, Jaromír; HRUBÝ, Vojtěch; POKORNÝ, Zdeněk; MRÁZKOVÁ, Tereza; BERAN, David. Hodnocení plazmově nitridovaných ocelí AISI 304 a 316L. In: *Hutní a průmyslová analytika 2011*. Zakopane: 2 Theta, 2011, s. 25-29. ISBN 978-80-86380-50-6.
- [8] JOSKA, Zdeněk; KADLEC, Jaromír; HRUBÝ, Vojtěch; TRAN, Quang Dung; POKORNÝ, Zdeněk. Investigation of DLC Coating Deposited on Plasma Nitrided Austenitic Stainless Steel. In: *Local Mechanical Properties 2011*. Olomouc: Palacký University Olomouc, 2011, s. 35-35. ISBN 978-80-244-2889-5.
- [9] JOSKA, Zdeněk; KADLEC, Jaromír; POKORNÝ, Zdeněk; ONDERKA, Filip. Mechanical Characteristics of Duplex Treated AISI 304 Stainless Steel. In: *International Conference on Military Technologies 2011*. Brno: UO Brno, 2011, s. 1487-1491. ISBN 978-8-7231-787-5.
- [10] JOSKA, Zdeněk; POKORNÝ, Zdeněk; HRUBÝ, Vojtěch; SVOBODA, Emil. Plazmová nitridace austenitických korozivzdorných ocelí. In: *Vrstvy a povlaky*. Trenčín: LISS, 2010, s. 37-42. ISBN 9788097051426.
- [11] KUSMIČ, David; HRUBÝ, Vojtěch; POKORNÝ, Zdeněk. Korozní odolnost plazmově nitridovaných konstrukčních ocelí. In: *Coatings and layers*. Trenčín: Liss, a.s., 2010, s. 51-56. ISBN 978-80-970514-2-6.
- [12] KUSMIČ, David; HRUBÝ, Vojtěch; POKORNÝ, Zdeněk. Plazmová nitridace vývrtu hlavní. In: *ARMAMENT AND TECHNICS OF LAND FORCES 2011*. Akadémia ozbrojených síl generála Milana Rastislava Štefánika, 2011, s. 98-103. ISBN 978-80-8040-431-4.
- [13] KUSMIČ, David; HRUBÝ, Vojtěch; SVOBODA, Emil; POKORNÝ, Zdeněk. Korozní odolnost plazmově nitridovaných konstrukčních ocelí. In: *Vrstvy a povlaky*. Trenčín: Liss a.s., 2011, s. 101-104. ISBN 978-80-970824-0-6.
- [14] KUSMIČ, David; POKORNÝ, Zdeněk. Corrosion resistance evaluation of structural steels by plasma nitriding. In: *International Conference on Military Technology ICMT'11*. Brno: University of Defence, Brno in cooperation with Oprox a.s., Brno, Czech Republic, 2011, s. 1531-1536. ISBN 978-80-7231-787-5.

- [15] POKORNÝ, Zdeněk; HRUBÝ, Vojtěch; HRUBÁ HENZLOVÁ, Anna. Vliv chemického složení materiálu na vlastnosti nitridovaných vrstev. In: Hutní a průmyslová analytika. Zakopane, Polsko: 2Theta s.r.o. Český Těšín, 2011, s. 30-36. ISBN 978-80-86380-50-6.
- [16] POKORNÝ, Zdeněk; HRUBÝ, Vojtěch; KUSMIČ, David. Research of Mechanical Properties of Barrels after Plasma nitriding Process. In: Proceedings of the International Conference on Military Technologies 2010. Bratislava: TnUAD, 2010, s. 238-242. ISBN 978-80-8075-454-9.
- [17] POKORNÝ, Zdeněk; HRUBÝ, Vojtěch; MALEC, Jiří. Barkhausen Noise Non-destructive Testing and Conventional Micro structural Evaluation of Nitrided Layers in Steel Cavities. In: Conference proceedings 9th International Conference of Barkhausen Noise and Micromagnetic Testing. Technická Univerzita Liberec: Technical university of Liberec, 2011, s. 165-174. ISBN 978-952-67247-4-4.
- [18] POKORNÝ, Zdeněk; HRUBÝ, Vojtěch. Plasma Nitriding of Deep Narrow Cavities. In: Materials Structure and Micromechanics of Fracture. Brno: VUTUM Brno, 2010, s. 156-156. ISBN 978-80-214-4112-5.
- [19] POKORNÝ, Zdeněk; HRUBÝ, Vojtěch. Plasma Nitriding of Deep Narrow Cavities. In: Materials Structure and Micromechanics of Fracture. Zurich: Trans Tech Publications, 2010, s. 267-270. ISBN 9783037850060.
- [20] POKORNÝ, Zdeněk; HRUBÝ, Vojtěch; STRÁNSKÝ, Karel; KADLEC, Jaromír. Properties of Plasma Nitrided Layers in Deep Cavities. In: Metal 2011. Brno: Tanger, 2011, s. 94-99. ISBN 978-80-87294-15-4.
- [21] POKORNÝ, Zdeněk; HRUBÝ, Vojtěch; STRÁNSKÝ, Karel. The Mechanical Properties of Plasma Nitrided Layers. In: Trends in the Development of Machinery and associated technology. Zenica: University of Zenica, 2010, s. 97-100. ISSN 1840-4944.
- [22] POKORNÝ, Zdeněk; KADLEC, Jaromír; HRUBÝ, Vojtěch; POSPÍCHAL, Miroslav; TRAN, Quang Dung; MRÁZKOVÁ, Tereza; FECISO, Lacslo. Influence of Cylindrical Diameter on the Plasma nitriding Process. In: Local mechanical properties 2010. Trenčín: STU Bratislava, 2010, s. 158-161.

- [23] POKORNÝ, Zdeněk; KADLEC, Jaromír; JOSKA, Zdeněk; STUDENÝ, Zbyněk; DOBROCKÝ, David; POSPÍCHAL, Miroslav. Layer Properties after Plasma nitriding Process. In: Material structure and micromechanics of fracture. Brno: Vutium Brno, 2016, s. 152. ISBN 978-80-214-5357-9.
- [24] POKORNÝ, Zdeněk; KADLEC, Jaromír; STUDENÝ, Zbyněk; POSPÍCHAL, Miroslav; DOBROCKÝ, David. Solid State Diffusion of Nitrogen and Carbon in the Fe-C System. In: 25th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials. TANGER Ltd., Ostrava: TANGER Ltd., 2017, s. 1151-1156. ISBN 978-80-87294-67-3.
- [25] POKORNÝ, Zdeněk; STUDENÝ, Zbyněk; POSPÍCHAL, Miroslav. The surface morphology inside cavities after plasma nitriding process. In: METAL 2015: 24TH International Conference On Metallurgy And Materials. Brno, CR: TANGER Ltd, 2016, s. 1040-1045. ISBN 978-80-87294-62-8.
- [26] STUDENÝ, Zbyněk; DOBROCKÝ, David; POKORNÝ, Zdeněk. The Changes of Fatigue Life after Heat-treatment Process. In: Dynamika tuhých a deformovatelných těles 2016. Ústí nad Labem: UJEP v Ústní nad Labem FVTM, 2016, s. 1-9. ISBN 978-8-7561-016-4.
- [27] STUDENÝ, Zbyněk; POKORNÝ, Zdeněk. Influence of inclusions Geometry on The Fatigue Properties. In: METAL 2015: 24th International Conference On Metallurgy And Materials. Brno, CR: TANGER Ltd, 2016, s. 1034-1039. ISBN 978-80-87294-62-8.
- [28] ŠVARC, Jiří; POSPÍCHAL, Miroslav; JOSKA, Zdeněk; POKORNÝ, Zdeněk. Effect of Subsequent Thermal Treatment on Properties of Plasma Nitrided Low Alloyed Steel GOST 67SiCr5. In: Materiels structure & micromechanics of fracture. Brno: VUTIMUM Brno, 2010, s. 179-179. ISBN 978-80-214-4112-5.
- [29] TRAN, Quang Dung; SVOBODA, Emil; KADLEC, Jaromír; JOSKA, Zdeněk; POKORNÝ, Zdeněk. Properties of Hardened Layer of drilled deep Holes. In: Metal 2012. Brno: Tanger, s.r.o., 2012, s. 724-729. ISBN 978-80-87294-29-1.

7.2. Článek v periodiku [J]

- [1] DOAN , Thanh Van; DOBROCKÝ, David; POKORNÝ, Zdeněk; KUSMIČ, David; NGUYEN, Van Thuan. Effect of Plasma nitriding on mechanical and tribological Properties of 42CrMo4 Steel. ECS Transactions, 2016, vol. 74, no. 1, s. 231-238. ISSN 1938-5862.
- [2] DOBROCKÝ, David; MAŇAS, Pavel; POKORNÝ, Zdeněk; STUDENÝ, Zbyněk. The Influence of Plasma Nitriding Process on Mechanical Properties of 14NiCr14 Steel. Solid State Phenomena, 2017, vol. 258, s. 542-545. ISSN 1662-9779.
- [3] POKORNÝ, Zdeněk; HRUBÝ, Vojtěch; BARBORÁK, Oto. Characteristics of plasma nitrided layers in deep holes. KOVOVE MATERIÁLY-METALLIC MATERIALS, 2012, vol. 3, no. 50, s. 209-212. ISSN 0023-432X.
- [4] JOSKA, Zdeněk; KADLEC, Jaromír; HRUBÝ, Vojtěch; TRAN, Quang Dung; POKORNÝ, Zdeněk. Investigation of DLC Coating deposited on plasma nitrided Austenitic Stainless Steel. Chemické listy, 2012, vol. 106, no. 17, s. 1-4. ISSN 1213-7103.
- [5] KADLEC, Jaromír; JOSKA, Zdeněk; JELÍNEK, Miroslav; KOCOUREK, Tomáš; POKORNÝ, Zdeněk. Hybrid Pulsed Laser-Magnetron Deposition of TiC and TiCN Thin Films. Materials Science : An Indian Journal, 2011, vol. 7, no. 2, s. 55-57. ISSN 0974-7486.
- [6] KADLEC, Jaromír; JOSKA, Zdeněk; POKORNÝ, Zdeněk; JELÍNEK, Miroslav; KOCOUREK, Tomáš. Hybrid Deposition of Titanium Carbide Thin Films. ECS Transactions, 2011, vol. 32, no. 1, s. 73-77. ISSN 1938-5862.
- [7] KADLEC, Jaromír; JOSKA, Zdeněk; POKORNÝ, Zdeněk. Plasma Treatment of Stainless Steel Surface. ECS Transactions, 2011, vol. 32, no. 1, p. 69-72. ISSN 1938-5862.
- [8] KUSMIČ, David; STUDENÝ, Zbyněk; POKORNÝ, Zdeněk; SVOBODA, Emil. Material Analysis of 120 mm Mortar Projectile Stabilizer. Manufacturing Technology, 2015, vol. 15, no. 3, s. 443-448. ISSN 1213-2489.

- [9] POKORNÝ, Zdeněk; HRUBÝ, Vojtěch; HENZLOVÁ HRUBÁ, Anna. Vliv parametru tlaku na mechanické vlastnosti nitridovaných vrstev. *Hutnické listy*, 2011, sv. LXIV, č. 2, s. 50-55. ISSN 0018-8069.
- [10] POKORNÝ, Zdeněk; HRUBÝ, Vojtěch; KUSMIČ, David. Plazmová nitridace vývrtů hlavní malorážových zbraní. *Hutnické listy*, 2010, sv. LXIII, č. 2, s. 46-50. ISSN 0018-8069.
- [11] POKORNÝ, Zdeněk; HRUBÝ, Vojtěch; MALANÍK, Zdeněk. Materiálové složení malorážového střeliva. *Hutnické listy*, 2012, sv. LXV, č. 5/2012, s. 17-25. ISSN 0018-8069.
- [12] POKORNÝ, Zdeněk; HRUBÝ, Vojtěch. Plasma nitriding of deep narrow Cavities. *Key Engineering of Materials*, 2011, vol. 465, no. 2011.1.20, s. 267-270. ISSN 1013-9826.
- [13] POKORNÝ, Zdeněk; KADLEC, Jaromír; HRUBÝ, Vojtěch; JOSKA, Zdeněk; TRAN, Quang Dung; BERAN, David. Plasma nitriding of bored Barrels. *Advances in Military Technology*, 2011, vol. 6, no. 1, s. 69-76. ISSN 1802-2308.
- [14] POKORNÝ, Zdeněk; KADLEC, Jaromír; HRUBÝ, Vojtěch; JOSKA, Zdeněk; TRAN, Quang Dung. Mechanical properties of steels after plasma nitriding process. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2011, vol. 1, no. 2011, s. 42-45. ISSN 1934-8959.
- [15] POKORNÝ, Zdeněk; KADLEC, Jaromír; HRUBÝ, Vojtěch. Mechanical Properties of Steels after Plasma nitriding Process. *Journal of Materials Science and Engineering A* 1, 2011, vol. 2011, no. 6/2011, s. 42-45. ISSN 1934-8959.
- [16] POKORNÝ, Zdeněk; KADLEC, Jaromír; HRUBÝ, Vojtěch; POSPÍCHAL, Miroslav; TRAN, Quang Dung; MRÁZKOVÁ, Tereza; FECSO, Lacslo. HARDNESS OF PLASMA NITRIDED LAYERS CREATED AT DIFFERENT CONDITIONS. *Chemické listy*, 2011, vol. 2011, no. 105, s. 717-720. ISSN 1213-7103.
- [17] POKORNÝ, Zdeněk; KADLEC, Jaromír; JOSKA, Zdeněk; STUDENÝ, Zbyněk; POSPÍCHAL, Miroslav; DOBROCKÝ, David. Increasing of Durability of Surfaces by Plasma Nitriding Process. *Solid State Phenomena*, 2017, no. 258, s. 583-586. ISSN 1662-9779.
- [18] POKORNÝ, Zdeněk; STUDENÝ, Zbyněk; HRUBÝ, Vojtěch. Effect of nitrogen on surface morphology of layers. *Metallic materials*, 2016, vol. 54, no. 2, s. 119-124. ISSN 1338-4252.

- [19] POKORNÝ, Zdeněk; STUDENÝ, Zbyněk; POSPÍCHAL, Miroslav; HRUBÝ, Vojtěch; JOSKA, Zdeněk. Characteristics of Plasma nitrided Layers. *Manufacturing Technology*, 2015, vol. 15, no. 3, s. 403-409. ISSN 1213-2489.
- [20] POSPÍCHAL, Miroslav; DVOŘÁKOVÁ, Renata; STUDENÝ, Zbyněk; POKORNÝ, Zdeněk. Influence of Initial Carbon Concentration on Nitride Layers. *Manufacturing Technology*, 2015, vol. 15, no. 5, s. 889-893. ISSN 1213 2489.
- [21] STUDENÝ, Zbyněk; POKORNÝ, Zdeněk; DOBROCKÝ, David. Fatigue Crack Surface Topography after Plasma Nitriding Process. *Solid State Phenomena*, 2017, no. 258, s. 298-301. ISSN 1662-9779.

7.3.Ostatní [O]

- [1] DOBROCKÝ, David; STUDENÝ, Zbyněk; SVOBODA, Emil; POKORNÝ, Zdeněk; KUSMIČ, David; HRUBÝ, Vojtěch. Analýza materiálu nábojnic 12,7 mm x 9 mm (2. část). Brno, 2015, 21 s.
- [2] POKORNÝ, Zdeněk. Plazmová nitridace dutin. Disertační práce. UO Brno:UO Brno, 2011, 119 s.
- [3] POKORNÝ, Zdeněk; KUSMIČ, David; STUDENÝ, Zbyněk. Posudek k nadměrnému opotřebení hlavní pistolí vz. 82. Brno:Univerzita obrany, 2014, 20 s.
- [4] STUDENÝ, Zbyněk; POKORNÝ, Zdeněk. 3. Materiálová analýza stabilizátorů 120 mm dálkové miny. Brno:Univerzita obrany, katedra Strojírenství, 2015, 10 s.
- [5] SVOBODA, Emil; HRUBÝ, Vojtěch; KADLEC, Jaromír; HORÁK, Vladimír; POSPÍCHAL, Miroslav; TRAN, Quang Dung; POKORNÝ, Zdeněk; JOSKA, Zdeněk; BARTOŠÍK, Pavel; ABU DARAG, Sakhar Babiker; ONDERKA, Filip; HYLL, Andrej. Aplikace moderních technologií u součástí speciální techniky. Výzkumná zpráva. Brno:UO v Brně, 2011, 36 s.
- [6] SVOBODA, Emil; KADLEC, Jaromír; JOSKA, Zdeněk; POKORNÝ, Zdeněk; TRAN, Quang Dung. Využití moderních materiálů a technologií ve speciální technice. Výzkumná zpráva. Brno:UO Brno, 2010, 27 s.

7.4.Odborná kniha [B]

- [1] HRUBÝ, Vojtěch; POKORNÝ, Zdeněk; LIPTÁK, Peter. Plasma nitriding of cavities.
Rzeszów, Poland: RSdruk, Rzeszów, 2013, 162 s. ISBN 978-83-63666-93-4.

7.5.Samostatná kapitola v monografii v národním jazyce [C]

- [1] POKORNÝ, Zdeněk; KOUTNÍK, Jiří; SULOVSÁ, Kateřina. Bezpečnostní technologie, systémy a management II. 1. vyd. Zlín: Radim Bačuvčík - VeRBuM, 2012, 387 s. 978-80-87500-19-4.