



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

**Fakulta strojní
Ústav materiálové inženýrství**

Hodnocení kvality tvrzených vrstev

Evaluation of quality of hardened layers

Bakalářská práce

Studijní program: Teoretický základ strojního inženýrství

Studijní obor: bez oboru

Vedoucí práce: Ing. Jakub Horník, Ph.D.

Karel Kreibich

Praha 2015



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta strojní
Ústav materiálové inženýrství



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta strojní, Ústav materiálového inženýrství
Technická 4, 166 07 Praha 6 Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

pro: **Karla KREIBICHA**

program: Teoretický základ strojního inženýrství

obor: bez oboru

název česky: **Hodnocení kvality tvrzených vrstev**

název anglicky: Evaluation of quality of hardened layer

Zásady pro vypracování:

Cíl:

Sestavit přehled metod vytváření tvrzených vrstev na ocelích. Provést rešerši a vypracovat souhrn metod hodnocení jejich kvality.

Postup:

1. Studium literatury a seznámení se s problematikou
2. Sestavení souhrnu metod vytváření tvrzených vrstev na ocelích včetně jejich stručného popisu
3. Zpracování přehledu metod hodnocení pro jednotlivé případy tvrzených vrstev
4. Vytvoření přehledu tvrzených vrstev a metodik hodnocení do souhrnné tabulky



Rozsah průvodní zprávy: 15 – 20 stran

Rozsah grafických prací: dle potřeby

SEZNAM DOPORUČENÉ LITERATURY:

- [1] SOBOTOVÁ, J. a kolektiv. Nauka o materiálu I. a II. Cvičení. 1. vydání. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2014. ISBN 978-80-01-05550-2.
- [2] JECH J.: TEPelnÉ ZPRACOVÁNÍ OCELI, Metalografická příručka, Praha, SNTL, 1983.
- [3] ČSN EN ISO 2639: Ocel - Stanovení a ověření hloubky cementace, Praha, ČNI, 2003.
- [4] ČSN EN 10328: Železo a ocel - Stanovení smluvní hloubky prokalení po povrchovém ohřevu. Praha, ČNI, 2005.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jakub Horník, Ph. D.

Datum zadání bakalářské práce: 30. dubna 2015

Datum odevzdání bakalářské práce: 19. června 2015

Neodevzdá-li student bakalářskou práci v určeném termínu, tuto skutečnost předem písemně zdůvodnil a omluva byla děkanem uznána, stanoví děkan studentovi náhradní termín odevzdání bakalářské práce. Pokud se však student řádně neomluvil nebo omluva nebyla děkanem uznána, může si student zapsat bakalářskou práci podruhé.

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

Zadání bakalářské práce převzal dne: 30.4.2015
student



.....
Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
vedoucí ústavu

Prof. Ing. Michael VALÁŠEK, DrSc.
děkan fakulty

V Praze dne 28. dubna 2015



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta strojní
Ústav materiálové inženýrství

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím literatury uvedené na konci práce v seznamu použité literatury.

V Praze 18.6.2015

Karel Kreibich



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta strojní
Ústav materiálové inženýrství

Anotace:

Práce se zabývá tématem tvrzených povrchových vrstev na ocelích. Pozornost je věnována povrchovému kalení, cementaci, nitridaci, karbonitridaci, nitrocementaci, sírování a bórování. Popsány jsou základní principy tvorby tvrzených vrstev a metody hodnocení jejich kvality.

Abstrakt:

The thesis is focusing on hardened surface layers on steels. Surface hardening, carburizing, nitriding, carbonitriding, nitrocarburizing, sulfating and boriding are discussed. Main principles of surface layers forming and evaluation of their quality is described.

Klíčová slova:

Tepelné zpracování, chemicko – tepelné zpracování, metalografie, zkoušky tvrdosti, hodnocení kvality, povrchové vrstvy.



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta strojní
Ústav materiálové inženýrství

Obsah:

1. Úvod	8
2. Cíl práce	8
3. Kalení	9
1. Povrchové kalení	9
2. Prokalitelnost	10
3. Struktura ocelí po kalení	11
4. Struktura ocelí po zušlechťování	13
5. Nerovnovážné strukturní složky ocelí	13
6. Rozpad austenitu	14
4. Chemicko – tepelné zpracování	17
1. Vytváření povrchových vrstev	17
2. Cementace	17
1. Příprava před cementací	18
2. Jemnozrnné oceli	19
3. Cementace v prášku	20
4. Cementace v soli	20
5. Cementace v plynu	21
1. Kontrola nauhličeného potenciálu	23
6. Cementace v Monocarbu	25
7. Cementace v generátorové atmosféře	25
8. Cementační oceli	26
1. Tendence při vývoji cementačních ocelí	27
3. Nitridace	27
4. Nitrocementace	30
5. Karbonitridace	32
6. Difuzní sírování	33



7. Difuzní bórování	34
1. Všeobecná charakteristika bórování	34
2. Bórování v tuhém prostředí	35
3. Bórování v kapalném prostředí	36
4. Bórování v plynném prostředí	37
5. Vyhodnocování tvrzených vrstev	38
1. Metalografie	38
1. Metalografický vzorek, výbrus	38
2. Odběr vzorku	39
3. Broušení	39
4. Leštění	39
5. Hodnocení metalografických vzorků	40
2. Stanovení hloubky tvrzených vrstev	40
3. Hloubka cementované a nitrocementované vrstvy	40
4. Hloubka nitridované a karbonitridované vrstvy	42
5. Hloubka povrchově kalené vrstvy	42
6. Zkoušky tvrdosti	43
1. Zkouška tvrdosti podle Vickerse	43
2. Zkouška tvrdosti podle Knoopu	44
3. Zkouška tvrdosti podle Rockwella	45
4. Zkoušky mikrotvrdosti	47
7. Pnutí a trhliny v kalených součástech	47
8. Závěr	50
Seznam použitých obrázků	51
Seznam použitých tabulek	52
Seznam použité literatury	53



1. Úvod

Hodnocení kvality nabývá v dnešní době na významu zejména z ekonomického a ekologického hlediska. Kvalitní výrobky mohou znatelně ušetřit dlouhodobé provozní náklady a výroba nekvalitních součástí je z dlouhodobého hlediska neudržitelná, protože zdroje surovin a energií nejsou neomezené. V dnešní době je pro mnoho výrobních firem, hlavně na menších trzích jako je v ČR, jediná cesta jak se prosadit na trhu vyrábět vysoce kvalitní zboží, u kterého cena není hlavním kritériem, a postavit se tak zahlcování trhu nekvalitními výrobky.

Tvrzení povrchových vrstev může znatelně zlepšit životnost, ořetové a adhezní vlastnosti a možnost změnit vlastnosti povrchu při zachování vlastností jádra snižuje celkové nároky na použitý materiál.

Cílem mé práce bylo vypracovat přehled běžně používaných technologií pro tvrzení povrchu ocelových dílů a popsat základní způsoby hodnocení jejich kvality.

Vzhledem k přehlednosti a návaznosti na zdroje a starší učební texty bylo v práci upřednostněno značení dle normy ČSN.

2. Cíl práce

Sestavit přehled metod vytváření tvrzených vrstev na ocelích. Provést rešerši a vypracovat souhrn metod hodnocení jejich kvality.



3. Kalení

Kalením se nazývá postup tepelného zpracování, při kterém se ocelový (litinový) dílec ohřeje na austenitizační teplotu (austenitizace – u podeutektoidních ocelí zpravidla 20 až 50 °C nad A_{c3} , u nadeutektoidních nad A_{c1} u ocelí se stabilními karbidy na teplotu podstatně vyšší), při výdrži dochází k austenitizaci a k rozpuštění feritu a perlitu, případně i části karbidů v austenitu. Kalení se nejlépe provádí z oblasti homogenního austenitu. Po výdrži, nutné k vyrovnání obsahu uhlíku a legujících prvků v austenitu, následuje ochlazení nadkritickou rychlostí, při kterém vznikají metastabilní struktury s vysokou tvrdostí. Při martenzitickém kalení vzniká martenzit, při bainitickém kalení vzniká bainit (např. při rychlém ochlazení uhlíkové oceli s obsahem 0,4 % C do soli o teplotě 450 °C).

Kalením se dosahuje zvýšení tvrdosti a vytvoření částečně nebo zcela nerovnovážné struktury (získání tvrdého povrchu odolného proti opotřebení, např. po kalení a popouštění za nízkých teplot) nebo zvýšení pevnosti materiálu při vyhovující houževnatosti (kalení a popouštění při vysokých teplotách – zušlechtní).

Základním diagramem pro stanovení výše austenitizační teploty je rovnovážný diagram Fe-C (mimo rychlých ohřevů při povrchovém kalení). Pro určení průběhu dějů nastávajících při rychlém ochlazení se používají ARA diagramy příslušných ocelí. [1]

3.1. Povrchové kalení

Účelem povrchového kalení je na dílci vyrobeném z kalitelné oceli vytvořit tvrdou povrchovou vrstvu (martenzitickou) na místech, která jsou provozně namáhána otěrem nebo zvýšit únavové pevnosti (vlivem tlakových pnutí ve vrstvě). Původní houževnatost nezakaleného jádra součásti zůstává zachována. Ve srovnání s objemově kalitelnými dílci dochází k úspoře energie.

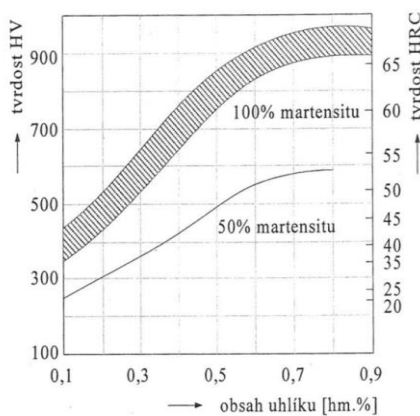
Použití: u součástí vyrobených z ocelí o obsahu uhlíku 0,4 – 0,6 % jako jsou např. hřídele (plochy pod ložiska), čepy, vačkové hřídele, ozubená kola větších modulů a rozměrů, vodící plochy lišt, vačky, vahadla apod. V kalené ploše nesmí být otvory, ostré hrany, drážky apod., ve kterých dochází ke koncentraci energie a případnému ohřátí. [1]



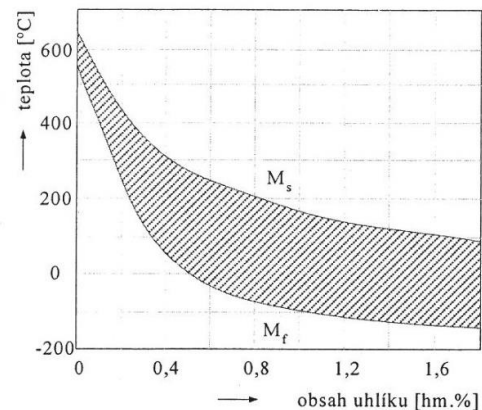
3.2. Prokalitelnost

Prokalitelnost je schopnost oceli dosáhnout při kalení určité tvrdosti do určité hloubky od povrchu. Dostatečné prokalení (většinou až do jádra) zaručuje po zušlechtní požadované mechanické vlastnosti v celém průřezu. Závisí na obsahu uhlíku, obsahu legujících přísad a velikosti austenitického zrna. Prokalitelnost je dána kritickou rychlostí ochlazování, tj. polohou a tvarem ARA diagramu oceli. Vliv legujících prvků na polohu a tvar ARA diagramu je schematicky znázorněn na **obr. 3** Vliv obsahu uhlíku na M_s a M_f je na **obr. 2**

Z **obr. 1** a **obr. 2** vyplývá, že u nízkouhlíkových ocelí se martenzit vznikající při poměrně vysokých teplotách ihned popouští a nemůže proto dosáhnout tak vysoké tvrdosti. S rostoucím obsahem uhlíku v oceli se v důsledku většího mřížkového pnutí a v důsledku nižšího samopopouštění při nižších teplotách M_s tvrdosti oceli po kalení zvyšuje. Naopak při dalším zvyšování obsahu uhlíku probíhá martenzitická přeměna při obvyklých teplotách kalicího prostředí (voda 20 – 40 °C, olej 40 – 60 °C) nad teplotou M_f a je výsledkem většího množství zbytkového austenitu ve struktuře po kalení viz **obr. 4**, a menší tvrdosti. Zbytkový austenit lze odstranit zmrazením následujícím bezprostředně po zakalení. [1]



Obr. 1: Závislost tvrdosti po kalení na obsahu uhlíku v oceli [1]

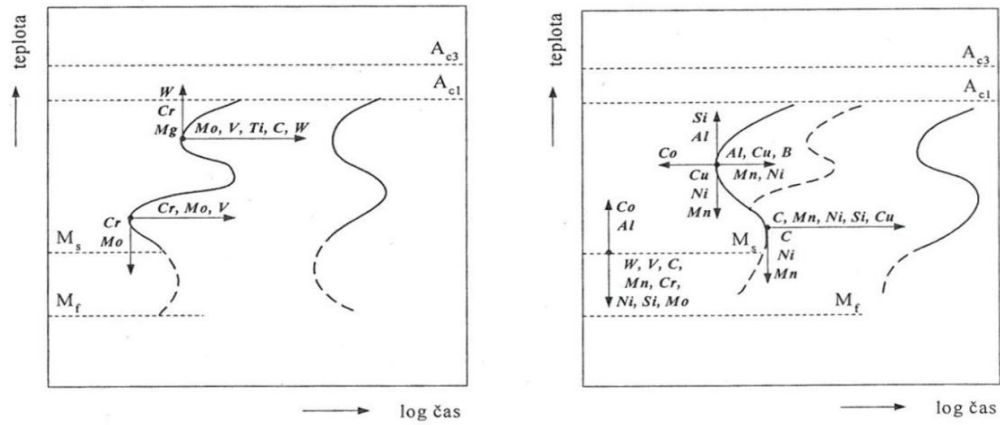


Obr. 2: Vliv obsahu uhlíku na teplotu počátku (M_s) a konce (M_f) martenzitické přeměny [1]

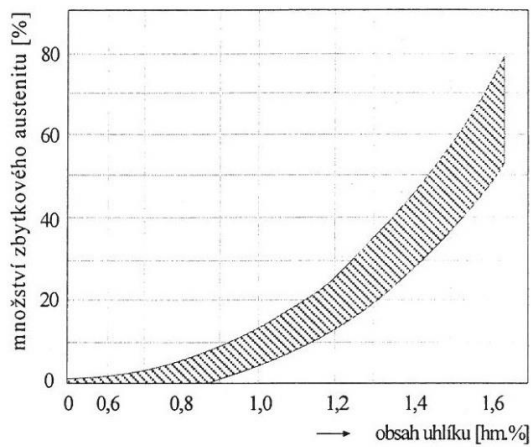


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta strojní
Ústav materiálové inženýrství



Obr. 3: Vliv legujících prvků na ARA diagram [1]



Obr. 4: Vliv obsahu uhlíku na množství zbytkového austenitu v oceli zakalené do oleje [1]

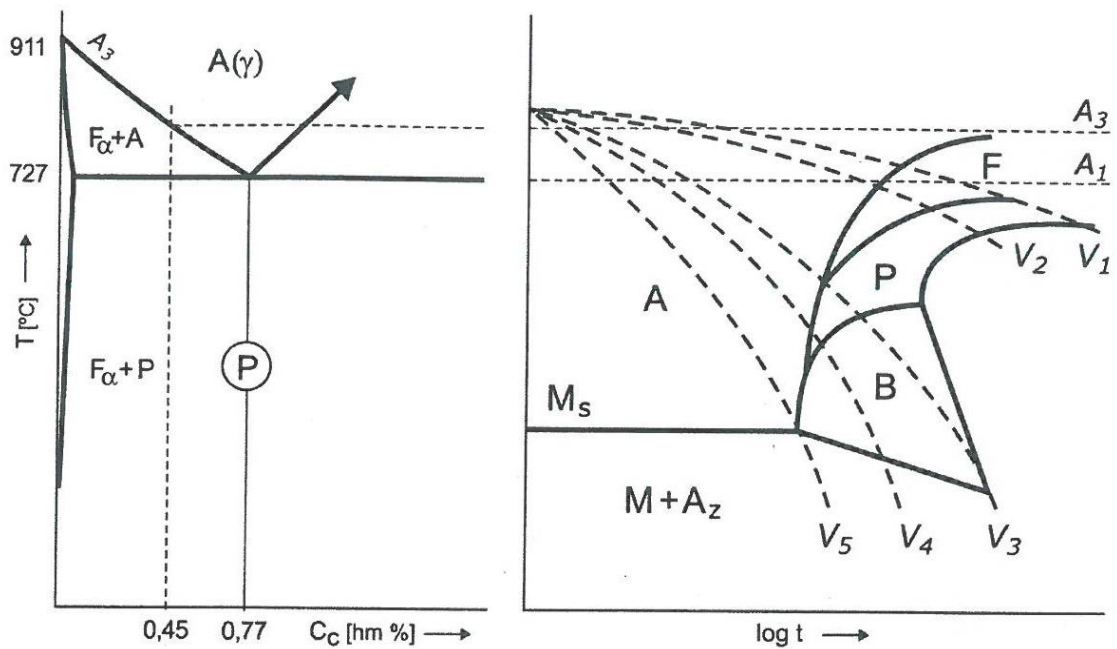
3.3. Struktura ocelí po kalení

Pro analýzu nerovnovážných struktur je důležitá znalost ARA diagramů příslušných ocelí. Jedná se o diagram anizotermického rozpadu austenitu (rozpadu austenitu při plynulém ochlazování).



Po kalení je struktura tvořena martensitem a zbytkovým austenitem. Překročení kalicí teploty (přehřátí) nebo příliš dlouhá doba výdrže na ní způsobí nežádoucí růst austenitického zrna a následný vznik hrubých martensitických jehlic. Hrubý martensit je ještě křehčí než jeho jemná forma. V uvedeném případě vzniká i větší množství zbytkového austenitu.

Na **obr. 5** je vlevo výřez z diagramu Fe – Fe₃C a vpravo ARA diagram pro ocel C45 (12 050), osa y je v obou případech totožná. Při pomalém ochlazování rychlostmi v_1 a v_2 vzniká feriticko – perlitická struktura (jedná se o podmínky normalizačního žíhání). Rychlost v_3 je dolní kritická rychlost ochlazování, při každé větší rychlosti ochlazování dochází alespoň k částečné martensitické přeměně. Po ochlazování rychlostí v_4 je ve struktuře malý podíl perlitu, dále bainit, martensit a zbytkový austenit. Rychlost v_5 je označována jako kritická rychlost ochlazování. Jedná se o nejnižší rychlost ochlazování, při které dochází k martensitické přeměně v celém objemu.



Obr. 5: Vliv rychlosti ochlazování na strukturu uhlíkové oceli C45 (12 050) s 0,5 % C po anizotermickém rozpadu austenitu [4]



Struktura správně zakalené podeutektoidní oceli je tvořena martensitem a zbytkovým austenitem. Použití výrazně nižší kalící teploty se u podeutektoidních ocelí projeví výskytem feritu v martensitu a tím snížením tvrdosti. [4]

3.4. Struktura ocelí po zušlechťování

Ocel v zakaleném stavu je křehká a tvrdá, proto po kalení prakticky vždy následuje popouštění. Jedná se o ohřev zakalené oceli na teplotu do A_1 . Při teplotách do 300 °C se jedná o nízkoteplotní variantu. Popouštění při teplotách vyšších (nad 400 °C) se označuje jako vysokoteplotní. V průběhu popouštění v závislosti na teplotě dochází postupně ke změnám struktury.

Pro strukturu zakalené a nízkoteplotně popouštěné oceli je charakteristický výskyt popouštěného (kubického) martensitu, zbytkového austenitu a ϵ -karbidů. Tyto karbidy vznikají při přeměně tetragonálního martensitu na kubický v 1. etapě popouštění. Zbytkový austenit se ve 2. etapě popouštění (nad 200 °C) rozpadá na směs feritu a karbidů. Nízkoteplotně se popouští materiály pro součásti, u kterých je vyžadována vysoká tvrdost, například nástroje a valivá ložiska.

Zušlechťování je nejdůležitějším postupem tepelného zpracování konstrukčních ušlechtilých ocelí. Skládá se z kalení a následujícího vysokoteplotního popouštění. Ve struktuře v tomto případě probíhá popouštění ve všech čtyřech etapách. Ve 3. etapě popouštění především vzniká cementit přeměnou z ϵ -karbidu, který vznikl v 1. etapě. Dále dochází k vylučování uhlíku z tuhého roztoku α , až je dosažena rovnovážná koncentrace. Výslednou strukturou je houževnatá, jemně feriticko-karbidická směs, sorbit.

Cílem zušlechťování je zvýšení poměru mezi mezí kluzu a mezí pevnosti. Zatímco před kalením je tento poměr obvykle 0,5 až 0,55, po zušlechťování může dosáhnout až hodnoty 0,9. [4]

3.5. Nerovnovážné strukturní složky ocelí

Martensit (M) je metastabilní přesycený tuhý roztok uhlíku v Fe_ω , tvrdý, křehký. Jeho tvrdost roste s obsahem uhlíku v oceli. Při mikroskopickém pozorování má barvu od žluté přes hnědou až do černé. Jeví se jako různě široké jehlicové útvary, které spolu svírají úhel 60 °. Velikost martensitických jehlic závisí na velikosti původního austenitického zrna.



Bainit (B) jsou feritické jehlice s vyloučeným cementitem. Podle teploty, při které bainit vzniká, je rozlišován horní a dolní bainit, hraniční teplota je 350 °C. Bainit je méně pevný a tvrdý ve srovnání s martensitem, ale je houževnatější. Při mikroskopickém pozorování se jeví jako neuspořádaně vyloučené útvary protáhlého až jehlicovitého tvaru, které jsou však širší než martensitické jehlice a nespírají navzájem úhel 60 °. Morfologické rozdíly mezi martensitem a bainitem jsou zjištělné jen při použití většího zvětšení na elektronovém mikroskopu. Při pozorování světelným mikroskopem se bainitická struktura jeví tmavší než martensitická z důvodu nižší odrazivosti.

Zbytkový austenit (A_z) = martensitická a bainitická přeměna nikdy nedosáhne 100 %, vždy je ve struktuře určitý podíl zbytkového austenitu, který je druhou nejměkčí složkou ocelí po feritu. Množství zbytkového austenitu závisí na obsahu uhlíku a legujících prvků. Při mikroskopickém pozorování se jeví jako bílé, nepravidelné ostrohranné útvary mezi jehlicemi martensitu (případně bainitu). Nadměrný podíl zbytkového austenitu je velmi nežádoucí. [4]

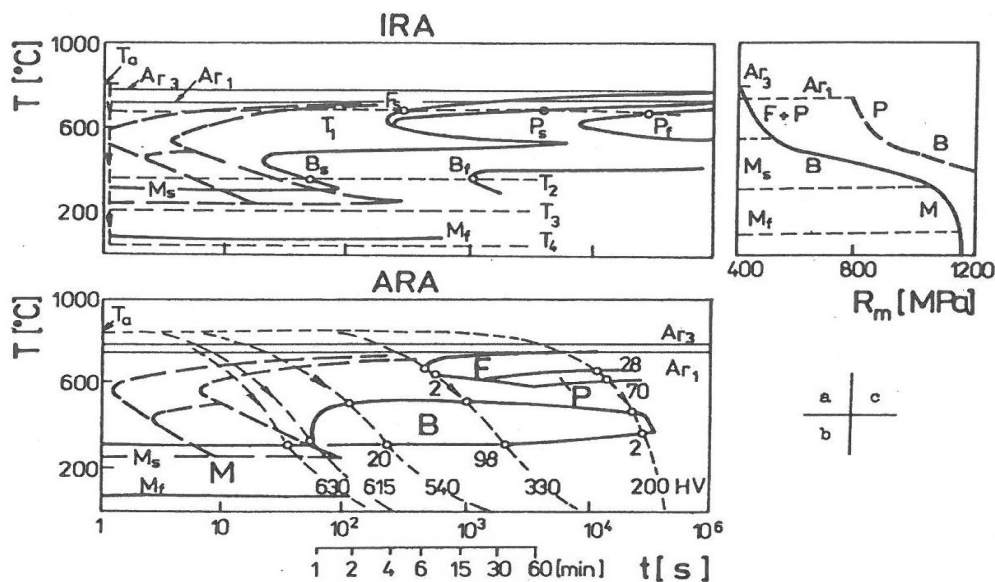
3.6. Rozpad austenitu

Rozpadem austenitu rozumíme jeho přeměnu při ochlazování na rovnovážné strukturní složky (perlit, ferit, sekundární cementit) nebo nerovnovážné složky (bainit, martensit).

Kinetiku rozpadu austenitu dělíme, na izotermický rozpad austenitu (IRA) nebo anizotermický rozpad austenitu (ARA). Při IRA se slitina předem austenitizovaná na teplotě T_a prudce ochladí na určitou teplotu nižší než A_{r3} resp. $A_{r_{cm}}$ nebo A_{r1} , při níž dochází k přeměně v závislosti na času. ARA je charakterizován plynulým ochlazováním určitou rychlostí. Rovnovážné strukturní složky vznikají nad teplotou asi 550 °C, a to jak izotermicky, tak i anizotermicky. Nerovnovážné strukturní složky vznikají pod touto teplotou. V diagramu IRA jsou zakresleny dvojice téměř ekvidistantních čar, z nichž levá udává počátek přeměny a pravá její konec. Teplota M_s (martensit start) leží výše, teplota M_f (martensit finish) níže. Při vyšších teplotách (např. při T_1) probíhá tato přeměna pomaleji. Při nižších teplotách, ale také nad M_s (např. při T_2) dochází k přeměně austenitu na bainit. Obě přeměny začínají po určité inkubační době. Martensit vzniká z austenitu v intervalu teplot M_s až M_f .



Některé legující prvky (typicky Cr) oddělují oblast perlitické přeměny od bainitické přeměny (**obr. 6**). U podeutektoidních ocelí předchází perlitické přeměně rozpad austenitu na ferit, u nadeutektoidních ocelí předchází vznik sekundárního cementitu nebo karbidů legujících prvků. Podle **obr. 6a** se v dané podeutektoidní legované oceli začíná austenit rozpadat při teplotě T_1 na ferit (bod F_s) a později na perlit (bod P_s); feritická přeměna končí v bodě P_s , perlitická přeměna končí v bodě P_f . Analogické body jsou pro bainitickou přeměnu při teplotě T_2 označeny B_s a B_f . Při prudkém ochlazení oceli na teplotu T_3 ležící mezi M_s a M_f , se přemění na martensit jen část austenitu. Po ochlazení na teplotu $T_4 < M_f$ je martensitická přeměna nejrozsáhlejší a podíl zbytkového austenitu minimální.

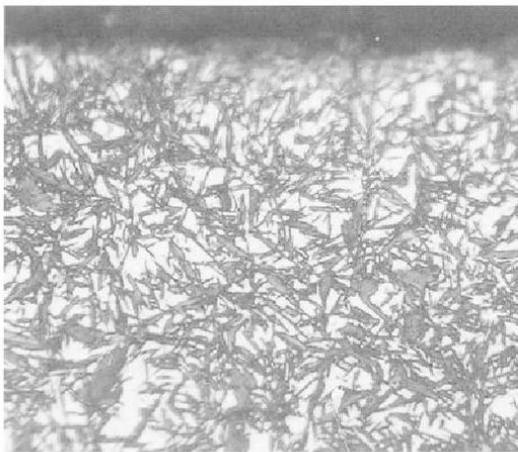


Obr. 6: Diagram IRA (a) a ARA (b) pro podeutektoidní legovanou ocel (plné čáry) a pro eutektoidní uhlíkovou ocel (čárkovaně). Pevnost strukturních složek vzniklých při IRA ve výše uvedených dvou ocelích (c) [3]

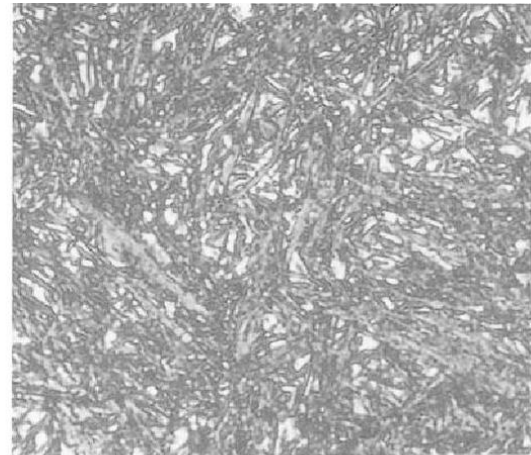
V diagramu ARA mají čáry udávající počátek a konec rozpadu austenitu poněkud odlišný tvar a polohu než v diagramu IRA. S výjimkou teplot M_s a M_f lze o nich říci, že jsou posunuty k nižším teplotám a delším časům. Na **obr. 6 b** je zakresleno pět rychlostí ochlazování a u jejich průsečíků s křivkami konce různých přeměn austenitu jsou připsána čísla, označující podíl nové



strukturní složky. Dolní mezní rychlost odděluje rychlosti ochlazování, při kterých vznikají rovnovážné strukturní složky od ostatních větších rychlostí, při nichž vznikají pouze nerovnovážné strukturní složky (bainit a martensit), ty jsou nutné k zakalení oceli. Na **obr. 6 b** je dolní mezní rychlost ta, které se zleva dotýká oblasti feritické přeměny a přibližně udává tvrdost 330 HV. V eutektoidní oceli a v jiných ocelích, ve kterých bainitické přeměně nevyhnutelně předchází perlitická přeměna, bývá dolní mezní rychlost zakalení definována na základě nejvyššího přípustného podílu perlitu (obvykle 50 obj. %). Horní mezní rychlost zakalení je nejmenší ochlazovací rychlost, od níž dochází pouze k martensitické přeměně, takže se v diagramu ARA zleva dotýká oblasti bainitické přeměny. [3]



(a)



(b)

Obr. 7: Zbytkový austenit (bílý) a martensit v povrchové vrstvě cementované a tvrzené Ni-Cr oceli. Na snímku a) je 40% podíl zbytkového austenitu, na snímku b) je 15% podíl zbytkového austenitu, oba 550x. [11]



4. Chemicko - tepelné zpracování (CHTZ)

Chemicko – tepelné zpracování materiálů se liší od jiných způsobů tepelného zpracování tím, že strukturním změnám předchází změna chemického složení povrchové vrstvy difuzí vhodných prvků.

Je definováno jako difuzní syčení povrchu materiálu (zpravidla oceli) kovem, nekovem nebo polokovem za zvýšené teploty, přičemž dosažení požadovaných vlastností vzniklé povrchové vrstvy může vyžadovat další tepelné zpracování.

Cílem chemicko – tepelného zpracování je nejčastěji zvýšení tvrdosti povrchu, odolnosti proti opotřebení, cyklickému namáhání (únavě materiálu), zvýšení odolnosti proti korozi nebo vysokým teplotám. Někdy bývá požadován opačný požadavek, to jest snížení obsahu požadovaného prvku v povrchové vrstvě. [2]

4.1. Vytváření povrchových vrstev

Chemicko – tepelné zpracování se provádí v prostředí s vysokou koncentrací příslušného prvku. Je to buď plynné, nebo kapalné prostředí (sole), které disociací uvolňuje ve styku se žhavým povrchem dílců potřebný prvek (C, N) v atomárním stavu.

Např. $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$

$2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + 2\text{N}$

Prvek v atomárním stavu je absorbován povrchem, pokud je rozpustný v daném materiálu (např. uhlík v austenitu). Tím se vytvoří na povrchu vysoká koncentrace určitého prvku (C, N), která spolu s tepelným kmitáním atomů základního kovu vede k difuzi prvků do jádra. [1]

4.2. Cementace

Účel cementace je vytvořit na povrchu oceli s nízkým obsahem uhlíku (asi do 0,3 %) vrstvu obohacenou uhlíkem do eutektoidní nebo slabě nadeutektoidní koncentrace. Zakalením nace-



mentované součásti získat na povrchu tvrdou vrstvu martenzitickou a v jádře v závislosti na obsahu uhlíku v oceli, její prokalitelnosti a průřezu dílce získat strukturu s nízkou tvrdostí, houževnatou. [1]

- Třída 12 na jednoduché dílce, kalení do vody nízká pevnost v jádře (kolem 600 MPa)
- Třída 14 nejobvyklejší, kalení do oleje, pevnost v jádře (800 – 1200 MPa – dle průřezu)
- Třída 16 pro hmotnější dílce, větší prokalitelnost, kalení do oleje, při větší obsahu Ni výskyt zbytkového austenitu ve vrstvě
- Optimální obsah C ve vrstvě s ohledem na tvrdost min. 0,7 %, s ohledem na broušení 0,9 %, vyloučený cementit ve formě síťoví vede k brusným trhlinám
- Hloubka vrstvy ČSN EN ISO 2639 [5]

4.2.1. Příprava před cementací

Součásti musí být před cementací očištěny od oxidů a mastnoti. Doporučuje se opískovaný nebo hrubě obrobený povrch. Místa, u kterých nemá být při tepelném zpracování změněna tvrdost, je nutno chránit různými typy past – na bázi jílu, vodního skla H_3BO_3 atd. Nejčastěji používanou ochrannou vrstvou je anticarb. Jednou z účinných možností je i přídavek materiálu, který se po cementaci obrobí.

Po cementaci je v důsledku vysokých teplot struktura hrubozrnná a pro zvýšení houževnatosti je třeba překrytalizací zrno zjemnit. Proto je nutno součásti po cementaci ochladit pod teplotu A_{c1} cementované vrstvy i jádra a novým austenitizačním ohřevem získat jemné zrno.

Dříve používané dvojité kalení (na vrstvu a na jádro) má stále menší použití, protože zbytečně zvyšuje deformaci a nepřináší podstatné zlepšení houževnatosti a zvyšuje energetickou náročnost.

V ČR se v současnosti používá jednoduché kalení z teploty poněkud vyšší, než odpovídá obsahu uhlíku v cementační vrstvě. Pro cementační ocel třídy 12 leží kalící teplota v intervalu 795 až 815 °C a pro oceli tříd 14 a 16 v intervalu 825 až 845 °C. Po cementaci je výhodné vsázku podchladit pouze na teplotu 650 °C a po vyrovnání teploty v celém objemu dílce ohřát na kalící

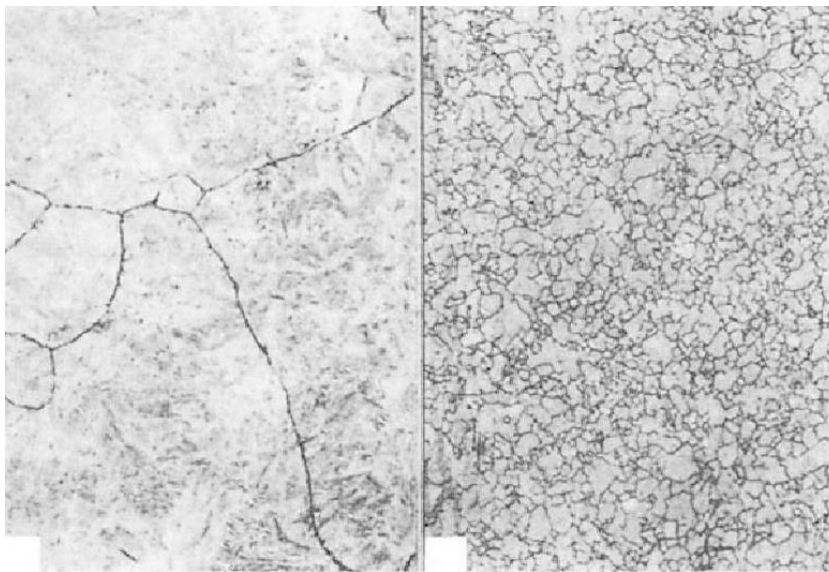


teplotu. Po austenitizaci se dílce kalí do studených nebo teplých (kolem 100 °C) olejových lázní. [2]

4.2.2. Jemnozrné oceli

U jemnozrnných ocelí s přísadou vanadu a titanu zůstává i při ohřevu na cementační teplotu zachována jemnozrnná struktura. Po ukončení cementace, probíhající při teplotě 920 °C, je možno vsázku pouze přichladit na teplotu, ležící v intervalu 825 až 845 °C a po vyrovnání teplot kalit do oleje. Tento postup je energeticky výhodnější a podstatně snižuje vnitřní pnutí.

Po kalení se součásti vždy popouští na teploty 150 až 180 °C minimálně po dobu jedné hodiny. Výsledná tvrdost cementovaných, kalených a popuštěných součástí je 61 až 63 HRC. [2]



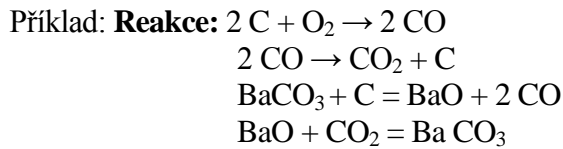
a)

b)

Obr. 8: Hranice austenitických zrn po cementaci u a) hrubozrnné uhlíkové oceli C15 (SAE 1015), b) jemnozrné chrom- molybdenové oceli 36 CrNiMo 4 (SAE 4615). Oba případy ve 100x zvětšení. [11]



4.2.3. Cementace v prášku



Prášky: B 8/3 8/7 dle obsahu Ba CO₃ a prům. velikosti
B 15/3 15/7 zrn dřevěného uhlí
26 AK – bez Ba CO₃; obsahuje K₄Fe(CN)₆ a Na₂CO₃

Uložení v prášku v suchu, přesívání, ev. sušení, regenerace

Krabice: z austenitické oceli 17 255 (X 15 CrNiSi 25 20), 17 153 (X 8 Cr 30); příp. měkká ocel

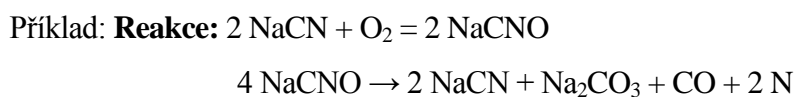
- ne příliš velká (prohřev, rovnoměrnost)
- vrstva prášku pod a nad dílci (20 + 40 mm)
- utěsnění víka omazáním jílem (Krpolit)
- vkládání zkušebních tyčinek

Postup: Zakládání krabic do vyhřáté pece, prohřev krabic dle zkušenosti, před skončením zkouška hloubky vrstvy na tyčince, chlazení krabice na vzduchu, příp. vyjímání z krabice a přímé chlazení.

Teplota nejčastěji 880 °C; 1 mm vrstvy asi za 1 hod.

Vhodné pece: komorové a vozové pece [1]

4.2.4 Cementace v soli



Dochází k reakci CN s kyslíkem ze vzduchu. V soli přibývá uhličitan, CO cementuje, N může též být absorbován povrchem. Při vyšší teplotě méně dusíku ve vrstvě, při nižší více kyano-
vání = nitrocementace, teplota 840 °C.

Používané soli: C2 86 % NaCN
C3 97 % NaCN; obsah CN se udržuje 50 - 70 %



C5 85 % BaCl; 10 % NACN, 5 = KCL; se soli GS 540; obsah CN se udržuje 7 až 15 %

Aby oxidace kyanidů neprobíhala příliš intensivně, přikrývá se lázeň šupinkovým grafitem. Obsah kyanidů se denně kontroluje (titrací) a lázeň se doplňuje kyanidem.

Postup: Dílce zavěšené na drátech (v koších) se po předehřevu na 300 až 400 °C usušení zakládají do soli. Používaná teplota 880 až 920 °C. Hloubka vrstvy cca 0,3 mm za 1 hod. Chlazení na vzduchu, příp. přímé kalení. Překalování rovněž z kyanidové soli. Sůl je jedovatá, odpady je třeba neutralizovat (viz Zpravodaj FKHTS, 1976, č. 10)

Zařízení: Nejčastěji elektrodové lázně s kovovým kelímkem, typ BEVP. Odsávání výparů. [1]

4.2.5. Cementace v plynu

Provádí se v atmosférách, vyráběných buď přímo v pecním prostoru vkapáváním vhodných kapalin, nebo v endogenerátorech. V pecním prostoru mají cementační atmosféry tyto složky: CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ a N₂ (u atm. z generátoru). Proces nauhličování závisí mimo teploty, složení oceli a pohybu atmosféry v peci, hlavně na uhlíkovém potenciálu atmosféry (C_p).

Tak se označuje obsah uhlíku v austenitu, který je při dané teplotě v rovnováze s nauhličující schopností atmosféry.

Nauhličování probíhá dle reakcí:

(1) $2 \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ pohyb atmosféry odstraňuje CO₂ z povrchu a přivádí CO

(2) $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$

(3) $\text{CH}_4 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{C}$ tato reakce probíhá velmi pomalu

Parciální tlaky (obj. %) složek dle rovnice 1. a 2. vzájemně souvisejí dle rovnice

(4) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (rovnice vodního plynu)

Nejvíce se uplatňuje rovnice 1., tu lze pro určitou teplotu upravit do tvaru:

$$k = \frac{p^2 \cdot \text{CO}}{p \cdot \text{CO}_2 \cdot a_c} \quad \text{z toho nauhličující potenciál atmosféry } a_c = c_p:$$



$$C_p = k \frac{p^2 \cdot \text{CO}}{p \cdot \text{CO}_2} \quad c_p \text{ je též závislý na poměru tlaků } p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$$

Parciální tlak (resp. obsah v % obj.) CO a H₂ v nauhličující atmosféře je obvykle konstantní a tak c_p závisí na obsahu CO₂ resp. H₂O.

Hodnotu nauhlič. potenciálu atmosféry lze při známých obsazeních jednotlivých složek (v % obj.) např. určit z **tab. 1** platí pro čisté železo (C_{Fe}).

Tab. 1: Numerická tabulka pro stanovení potenciálu uhlíku [1]:

- a) v relaci s parciálními tlaky CO₂ a CO
- b) v relaci s parciálními tlaky H₂O, CO a H₂.

Potenciál % C	Teplota				Obsah CO		Obsah H ₂		Obsah CO ₂				Rosný bod			
	A	°C			obj.%	D	obj.%	E	obj.%	γ	obj.%	γ	°C	°C		
0,25	442	750	566	414	15	0	20	0	0,0149	0	0,186	500	-20	239	0	593
0,30	392	760	538	394	16	13	22	19	0,0165	20	0,206	520	-19	258	1	607
0,35	358	770	551	374	17	25	24	37	0,0186	40	0,227	540	-18	277	2	622
0,40	328	780	484	354	18	36	26	63	0,0202	60	0,251	560	-17	296	3	635
0,45	301	790	458	335	19	47	28	77	0,0224	80	0,278	580	-16	315	4	649
0,50	277	800	432	316	20	57	30	91	0,0247	100	0,308	600	-15	333	5	663
0,55	255	810	407	297	21	67	32	104	0,0274	120	0,340	620	-14	351	6	677
0,60	235	820	382	279	22	76	34	116	0,0303	140	0,377	640	-13	369	7	690
0,65	216	830	358	261	23	85	36	127	0,0334	160	0,416	660	-12	387	8	703
0,70	198	840	334	244	24	94	38	138	0,0370	180	0,460	680	-11	405	9	716
0,75	181	850	310	227	25	102	40	148	0,0409	200	0,508	700	-10	423	10	729
0,80	165	860	287	210	26	110	42	158	0,0453	220	0,563	720	-9	440	11	742
0,85	150	870	264	193	27	117	44	167	0,0501	240	0,623	740	-8	457	12	755
0,90	136	880	241	177	28	124	46	176	0,0553	260	0,688	760	-7	474	13	768
0,95	122	890	219	161	29	131	48	184	0,0612	280	0,761	780	-6	491	14	781
1,00	109	900	197	145	30	138	50	192	0,0678	300	0,843	800	-5	508	15	794
1,05	96	910	176	129	31	145	52	200	0,0750	320	0,933	820	-4	525	16	807
1,10	84	920	155	114	32	151	54	208	0,0830	340	1,030	840	-3	542	17	820
1,15	72	930	135	99	33	157	56	215	0,0916	360	1,160	860	-2	559	18	833
1,20	61	940	115	84	34	163	58	222	0,1010	380	1,260	880	-1	576	19	845
1,25	50	950	95	69	90	356	60	229	0,1120	400	1,400	900	Celkový tlak			
1,30	40	960	75	55	92	361	62	236	0,1240	420	1,550	920	(atm. + protlak peci)			
1,35	30	970	56	41	94	365	64	241	0,1370	440	1,710	940	Torr	H	Torr	H
1,40	20	980	37	27	96	369	66	247	0,1520	460	1,890	960	720	6	780	24
1,45	10	990	18	13	98	373	68	253	0,1680	480	2,090	980	740	12	800	30
1,50	0	1000	0	0	99,9	377	70	259					760	18		

Měření CO₂: γ = A + B + 2D + E Měření rosného bodu: G = A + C + D + E + 2H

Skutečné nauhličení oceli ovlivňuje její chemické složení. Gunnarson sestavil empirickou rovnici:

$$I_e(C_{Fe}/C_{leg}) = 0,555 \text{ Si} + 0,014 \text{ Ni} - 0,013 \text{ Mn} - 0,04 \text{ Cr} - 0,013 \text{ Mo} \dots\dots [\% \text{ hm. v oceli}]$$



C_{Fe} pot. v čistém železe

C_{leg} pot. v legované oceli

Poměr C_{Fe} / C_{leg} pro normální cementační ocele je mezi 0,8 až 1,2. Pro 12 010 (C 10) 1,02; 14 220 (16 MnCr 5) 0,91; 16 220 (15 CrNi 6).... 1,05. Chromové ocele se tedy více nauhličují než uhlíkové, nebo oceli s Niklem.

Důležité je množství uhlíku vstupujícího z atmosféry do povrchu. Pro ně platí přibližně rovnice:

$$m = -\beta \cdot (c_p - c_R) \quad [g / cm^2 s]$$

c_p potenciál atmosféry

c_R obsah C v povrchu

(koeficient přestupu β má při 850 až 1000°C hodnotu cca $1,0 \cdot 10^{-5}$ cm/s pro endoatmosféru a hodnotu $2 \cdot 10^{-5}$ cm/s pro atmosféru z kapalinek)

Koeficient β má největší hodnotu při max součinu % CO.H₂. Zředění atmosféry dusíkem snižuje hodnotu β , atmosféry z generátorů mají nižší přestupní koeficient, než atmosféry z kapalinek.

Z nasyceného povrchu dochází vlivem koncentračního spádu mezi povrchem a jádrem k difuzi uhlíku do jádra. Rychlost difuze je závislá na teplotě a na koncentračním spádu obsahu C. Průběh celého procesu nauhličení závisí na velikosti koeficientu přestupu a rychlosti difuze. Vždy je rozdíl mezi nauhličeným potenciálem atmosféry a obsahu C v povrchové vrstvě oceli. Tento rozdíl se zmenšuje se zvětšující se dobou cementace a asi po 20 hod pochodu se ustaví dynamická rovnováha.

4.2.5.1. Kontrola nauhličeného potenciálu

- dle obsahu CO₂ v atmosféře

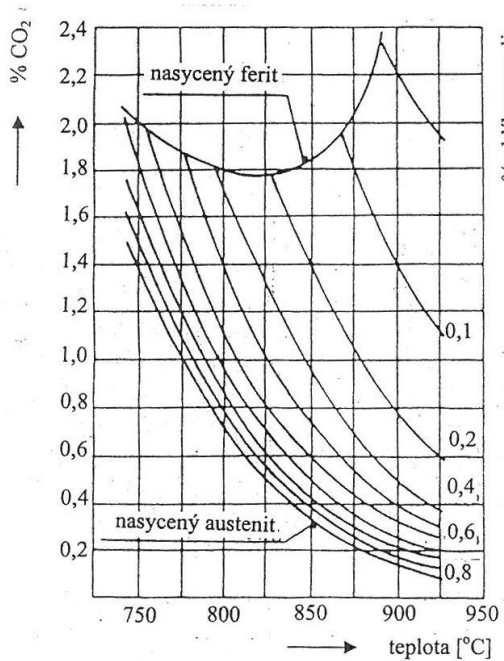
Obsah CO₂ se měří infraanalysátory a dle něho se nauhličující potenciál i reguluje. Přesnost regulace $\pm 0,05$ %. Vztah mezi obsahem CO₂ a C_{Fe} , viz **obr. 9**, který platí pro endotermickou atmosféru vyrobenou z C₃H₈.

**-dle obsahu H₂O v atmosféře**

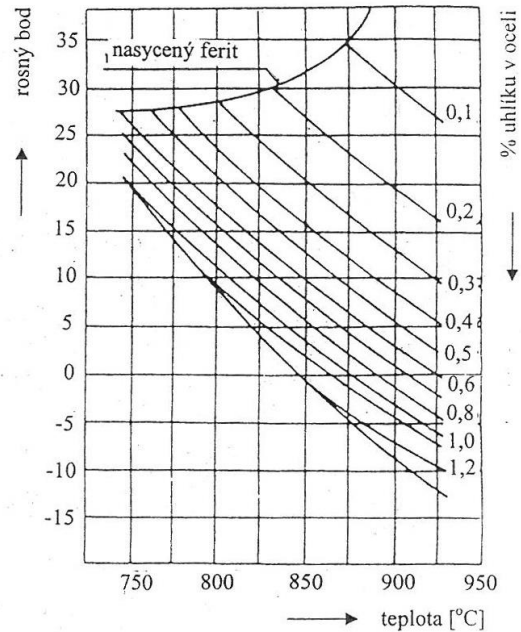
Obsah H₂O se určuje stanovením tzv. rosného bodu (R_b) atmosféry. Užívají se čidla s LiCl, nebo se měří teplota koncentrace vodních par obsažených v atmosféře na chlazeném zrcadle. Vztah mezi hodnotou R_b a C_{Fe} viz **obr. 10**, platí pro endo-atmosféru vyrobenou z C₃H₈.

-Foliovou metodou

Ocelová Folie s obsahem C cca 1 %, tloušťka 0,05 mm se nauhličuje 5 min a z přírůstků – úbytků – její hmotnosti se určí nauhličující potenciál atmosféry. Předpokladem je úplné prouhličení folie. [1]



Obr. 9: Rovnováha mezi obsahem uhlíku v oceli a procentem CO₂ v endotermické atmosféře [1]



Obr. 10: Rovnováha mezi obsahem uhlíku a rosným bodem v endotermické atmosféře [1]



4.2.6. Cementace v Monocarbu (HOA)

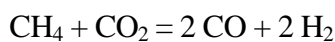
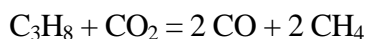
Dílce po uložení do přípravku se jeřábem zavezou do otevřené, vyhřáté pece (920°C). Po založení se zavře víko, upraví se zásyp. Dojde k poklesu teploty. Po dosažení 750°C se začne vpouštět kapalina, založí se kontrolní vzorky a zapálí hořáček u komínku, kterým se vystupuje atmosféra. Po určité době se atmosféra zapálí. Před ukončením procesu se vyjmou a zakalí vložené vzorky, zkontroluje hloubka nauhličení a dle ní se odhadne konec cyklu. Před vyjímáním se zastaví kapalina, otevře víko, vsázka se vyjme jeřábem a ochladí buď na vzduchu, nebo v ochlazovací jednotce. Je možné též přímé kalení.

Vhodné pece: Typ HOA [1]

4.2.7. Cementace v generátorové atmosféře

Princip: Do pece se přivádí atmosféra, vyrobená ve vyvíječi krakováním topného plynu (propan, zemní plyn), s přidavkem takového množství vzduchu, aby probíhalo nedokonalé spalování. Krakování probíhá v retortě naplněné katalysátorem, který snižuje obsah CO₂ a CH₄ v atmosféře. Retortu je nutné zvenčí ohřívat na teplotu cca 1050°C. Vycházející plyn se ochlazuje ve vodním chladiči a obsahuje asi 20 % CO, pod 40 % N₂, 0,8 % CH₄ a 0,4 % CO₂.

Tato atmosféra má nauhličující potenciál asi 0,6 % C. Před pecí se k ní přidává ke zvýšení C_p 1 až 5 % propanu, nebo 3 až 15 % metanu. Tím se snižuje obsah CO₂ v pecní atmosféře a zvyšuje C_p.



Nauhličující potenciál pecní atmosféry se většinou zjišťuje dle obsahu CO₂ a automaticky se reguluje změnou přidavku propanu (metanu). Začíná se zjišťovat dle obsahu O₂, zirkonovou sondou.

Vhodné pece: Víceúčelové pece, průběžné pece, šachtové pece [1]



4.2.8. Cementační oceli

Pro cementaci jsou v naprosté většině případů užívány oceli s obsahem uhlíku 0,15 - 0,35 % C. Tento obsah uhlíku je optimální z hlediska dosažení dobré houževnatosti jádra součástí.

Cementační oceli je možné rozdělit do dvou základních skupin:

a) uhlíkové oceli tř. 12

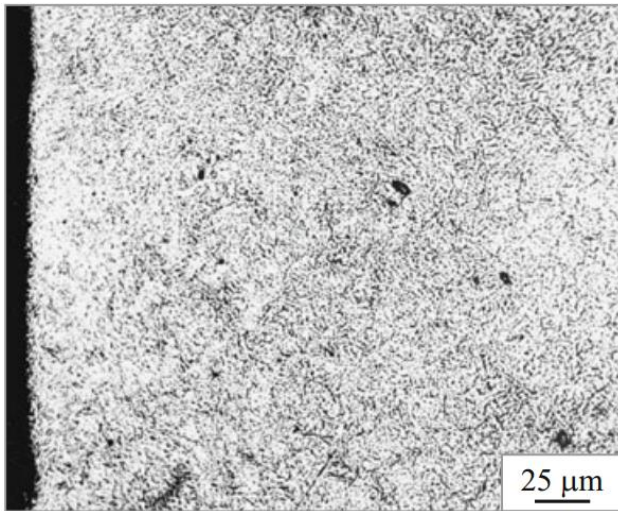
jejich pevnost je dána zejména obsahem uhlíku a rozměrem zpracovávané součásti. Prokalitelnost těchto ocelí je malá, kalí se většinou do vody, pouze velmi malé průměry do oleje. Používají se pro jednoduché méně namáhané součásti.

b) oceli slitinové tř. 14 a 16

Skupiny slitinových ocelí: chromomanganová, chromniklová, chromové niklové, oceli s molybdenem.

Slitinové oceli se vyznačují vyšší prokalitelností, kalí se většinou do oleje. Téměř všechny typy ocelí vyžadují před kalením podchlazení pod teplotu A_{c1} a ohřev na kalicí teplotu za účelem zjemnění austenitického zrna. Pro přímé kalení jsou vhodné pouze oceli dezoxidované hliníkem se zvýšeným obsahem dusíku (vzniklý nitrid hliníku blokuje růst austenitického zrna), nebo oceli se speciálními přísadami (Ti, V, Nb), případně oceli s molybdenem. Přímé kalení bez podchlazení pod A_{c1} , pouze s přichlazením na kalicí teplotu, je hojně užíváno a je spojeno s výraznými energetickými úsporami.

Oceli s niklem se sytí uhlíkem obtížněji (vyšší hodnoty $C_{p,c}/C_{p,leg}$) a jsou méně náchylné ke vzniku přesycených vrstev. Oceli s chromem naproti tomu jeví tendenci k tvorbě silně nadeutekto-
idních povrchových vrstev přesycených uhlíkem (nízká hodnota $C_{p,c}/C_{p,leg}$). Oceli obsahující nikl mohou obsahovat vyšší podíl zbytkového austenitu, protože austenit je niklem stabilizován. V některých případech je nutné tyto oceli po zakalení zmrazovat. Oceli chromoniklové vyžadují vysokou prokalitelnost a v důsledku toho i při poměrně nízkém obsahu uhlíku dosahují pevnosti jádra a zároveň dobré houževnatosti. Užívají se pro zvláště namáhané součásti. [1]



Obr. 11: Optimální struktura povrchové vrstvy po cementaci oceli 19 CrNi 8 (20Kh2N4A). [12]

4.2.8.1. Tendence při vývoji cementačních ocelí

a) oceli jemnozrnné, mikrolegované Ti, V, Nb, Al nebo Mo, umožňují cementaci bez podchlazení

b) oceli s vyšším obsahem uhlíku (0,25 – 0,4 % C). Dovolují v důsledku větší pevnosti jádra užití menších hloubek vrstev pro stejná povrchová zatížení a v důsledku toho zkrácení doby cementace a úspory energie [1]

4.3. Nitridace

Nitridace je proces povrchového tvrzení ocelí i litin, při kterém se povrchová vrstva za teplot 500 až 550°C nasycuje dusíkem, který vytváří s legujícími prvky tvrdé nitridy. Tak vzniká vrstva o tvrdosti přes 1000 HV, odolná proti opotřebení, hluboká až 0,7 mm i více (**obr. 12**). Nitridační atmosféru vytváří rozložený (disociovaný) čpavek $\text{NH}_3 = \text{N} + 3/2 \text{H}_2$ a stupeň nasycení povrchu je dán nitridačním potenciálem a_{N} a teplotou.



$$a_N = k \frac{P_{\text{NH}_3}}{(p_{\text{H}_2})^{3/2}}$$

Ze vzorce vyplývá, že s rostoucím obsahem NH_3 v atmosféře, roste i stupeň sycení vrstvy dusíkem. Difuze dusíku probíhá pouze feritem; cementit a legující prvky (Mn, Cr, Mo, Ni, W) a uhlík brzdí difuzi. Aby ocel dosáhla nitrací vysokou tvrdost, musí obsahovat např. Al (14 340 (34 CnAl 6), 15 340 (41 CrAlMo 7)), Cr (15 230, 19 436), Mo, V. Obsah dusíku (vlivem jeho difuze do jádra) klesá od povrchu k jádru a dle obsahu N se vytváří na povrchu ϵ – fáze (Fe_{2-3}N v Pe, max 11% N, měkká, křehká; zásoba dusíku pro difuzi, u konstrukčních ocelí se obrušuje), hlouběji pak γ' (Fe v Fe_4N , max 5,75 %N) až α (ferit).

Použití: Ozubená kola, hřídele, nástroje, vložky válců, zalomené hřídele apod.

Postup:

- Dílce z vhodných ocelí určené k nitridaci se buď zušlechťují, nebo kalí a vysoko popouštějí. Teplota nitridace musí být nižší, než teplota popouštění.
- Před nitridací se odmašťují, jemně tryskají, příp. fosfátují (Synfát A 1 – oceli Al)
- Ochrana před nitridací – galvanickým cínováním, pasty (Anita, Condursal)
- Vrstva cínu nesmí být silná, aby při nitridaci nestékal.
- Vkládání do studené pece, poplach čpavkem, ohřev na teplotu, nastavení množství čpavku dle požadované disociace (obvykle 20%, pak 30%), výdrž na teplotě (0,3 mm – 20 h, 0,5 mm – 60 h), pak ochlazení pod čpavkem, vyjímání asi při 150 °C.

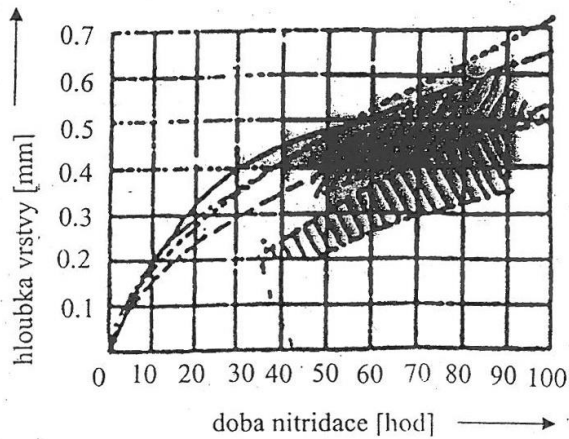
Vhodné pece: Zvoncové (ZNO), komorové s retortou, šachtové (RSHZM) apod.^[1]

Poznámky:

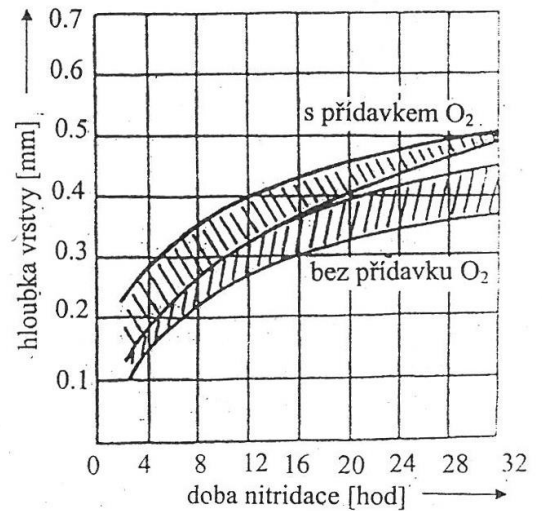
- Vliv disociace: nízká (přesycení povrchu dusíkem, silná vrstva); vysoká (vrstva se nevytvoří)
- Vliv teploty: vyšší (hlubší vrstva, měkčí - fáze ϵ); nižší (slabší vrstva, tvrdší)
- Ředěním NH_3 produkty jeho rozpadu ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) se snižuje hloubka vrstvy nitridů a zvětšuje hloubka difusní vrstvy
- Zrychlení nitridace viz **obr. 13**
- Pro dlouhé doby nitridace ocelí s Mo, zkrěhnutí



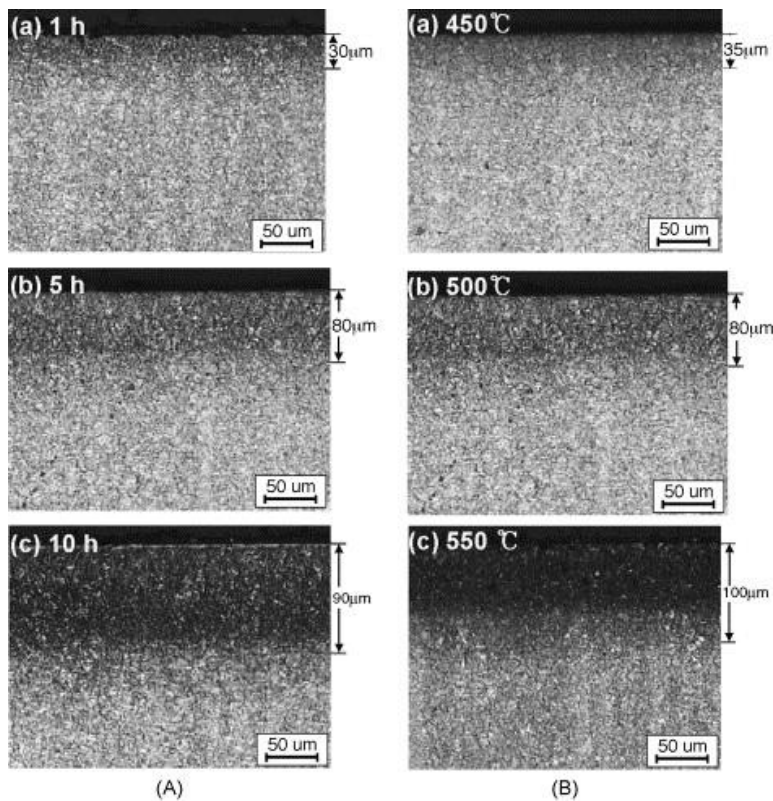
- Nitridace proti korozi, 600 až 650 °C (40 až 90 min. dis. 60 %), případně 700 až 720 °C (20 až 30 min. dis. 40 až 60 %)



Obr. 12: Závislost hloubky nitridované vrstvy na době nitridace pro ocel 15230 (+Mo) [1]



Obr. 13: Vliv přídavku O₂ na zvětšení hloubky nitridované vrstvy pro ocel 15230 (+Mo) [1]



Obr. 14: Nitridace oceli X40CrMoV5 1 (SKD61), (A) Závislost tloušťky difuzní vrstvy plasmově nitridované oceli na čase při 500 °C, (B) Závislost tloušťky difuzní vrstvy plasmově nitridované oceli na teplotě po 5 hodinách. [19]

4.4. Nitrocementace

Účelem je vytvořit na povrchu oceli vrstvu, která vedle uhlíku (0,8 – 1 %) obsahuje menší množství dusíku (0,3 %). Dusík snižuje teplotu A1 a proto teplota procesu může být nižší, než u cementace – 860 °C. Dusík zároveň zvyšuje prokalitelnost vrstvy a snižuje teplotu Ms, což vede ke vzniku cca 30% zbytkového austenitu ve vrstvě po kalení. **Obr. 15.** Nižší teplota pochodu nevede ke zhrubnutí austenitického zrna, a proto je možné použít přímé kalení.

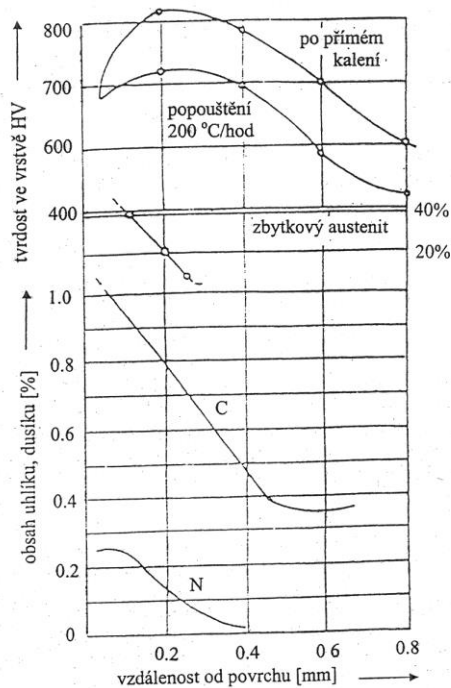
Použití: U ozubených kol menších modulů, jako náhrada cementace. Dosahuje se menších deformací při vysoké odolnosti vrstvy proti opotřebení. Dále u slabostěnných detailů, vyráběných z uhlíkových cementačních ocelí, které je možné po nitrocementaci kalit do oleje.



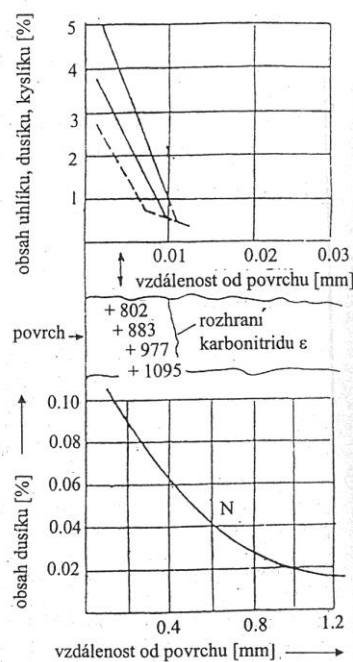
Postup: Proces probíhá při teplotě 860 °C. Jako optimální hloubka vrstvy se považuje 0,25 až 0,5 mm, které dosahují za 2 až 5 hod. Pokud se nitrocementace provádí v šachtových pecích HOA, vkapává se kapalina Teral s 20 – 30 % anilinu nebo pyridinu. Provádí-li se nitrocementace ve víceúčelové nebo průběžné peci, používá se jako nosná endoatmosféra a přidává se 2 až 5 % uhlovodíku a 2 až 7 % čpavku. Po skončení procesu se provádí kalení z 860 °C (nebo po poklesu na 840 °C) do oleje nebo do teplé lázně (cca 160 °C) a nízké popouštění.

Struktura vrstvy je směsí martensitu a zbytkového austenitu, tvrdost vrstvy 58 až 61 HRC. Vhodné materiály: 12 020 (C 15), 14 220 (16 MnCr 5), 14 140 (37 Cr 4), 14 230 apod.

Vhodné pece: Víceúčelová pec, průběžná pec, šachtová pec HOA (jen je-li těsná), typ RSHZM. [1]



Obr. 15: Průběh tvrdosti a obsahu C, N, zbytkového austenitu v nitrocementované vrstvě. [1]



Obr. 16: Průběh obsahu C, N, O, a tvrdosti karbonitridů v karbonitridované vrstvě. [1]



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta strojní
Ústav materiálové inženýrství

4.5. Karbonitridace

Karbonitridace je proces, při kterém je povrch součástí nasycován za teploty 570 – 620 °C současně uhlíkem a dusíkem. Na povrchu se vytváří vrstva karbonitridu ϵ o hloubce 10 až 15 μm , která obsahuje přes 8 % N, přes 2 % C, a asi 1 % O_2 , viz **obr. 16**. Vrstva má tvrdost blížící se 1000 Hm a je odolná proti otěru a zadírání. Těsně u povrchu má vrstva drobné póry.

Pod touto vrstvou nitridů proniká dusík do feritu do hloubky až 1 mm a zpevňuje jej na 300 až 400 HV. Tato tzv. difusní vrstva podporuje nosnost vrstvy karbonitridů a zvyšuje únavovou pevnost karbonitridovaných dílců.

Použití: ozubená kola (náhon tachometru, rozvod), pouzdra, vložky válců, poloosy, páky řízení, vačky, vodící plechy, zalomené hřídele, vačkové hřídele, ojnice, lamely pojek apod.

Vhodné materiály: 12 020 (C15), 12 060 (C 55), 14 140 (37 Cr 4), 13 240 (37 MnSi 5), 14 240 (36 Mn 7), atd., šedá litina, též nástrojové oceli.

Postup: proces se prováděl původně v kyanidové soli provzdušňované vzduchem (25 % NaCN, 75 % KCNO), kelímek vyložen titanem. Technologii vyvinula firma Degussa a označila Tenifer. S ohledem na vysokou jedovatost lázně vedl další vývoj ke vzniku řady technologií karbonitridace v plynu. U této technologie je nositelem dusíku čpavek, který se na povrchu dílců rozkládá dle rovnice:



Vznikající atomární dusík je absorbován povrchem a difunduje k jádru. Difuze N ve feritu je 50 krát rychlejší než v austenitu, i když jeho rozpustnost ve feritu je malá. Nitridačním potenciál lze vyjádřit rovnicí:

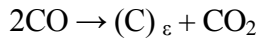
$$a_{\text{N}} = k \frac{p_{\text{NH}_3}}{(p_{\text{H}_2})^{3/2}}$$

Stupeň nasycení vznikajícího ϵ – karbonitridu dusíkem závisí na a_{N} a na aktivitě dusíku



v karbonitridu. Aby vrstva karbonitridu vznikla, má být a_N větší než 1, obvykle 1,5 až 2.

Nositelem uhlíku je CO nebo CH₄ (zemní plyn).



Zatímco čpavek je základem pro všechny vyvinuté technologie karbonitridace, jsou jako zdroj CO používány různé plyny, resp. atmosféry.

SVÚM: NH₃ + 5 % C₃H₈; disoc. 60-70%, 620 °C

Nitroc – Aichelin: NH₃ +exoatm. 1:1

Nitemper – NIKOtrieren – Ipsen: NH₃ +endoatm. -1:1 – dis. 30-60%, 570 °C

Deganit – Degussa: NH₃ +exo, dis. 25% - 2 hod, 570-580 °C

NH₃ +endo-dis. různé, 570-580 °C

Vhodná zařízení: Víceúčelové pece, průběžné pece, šachtové pece [1]

4.6. Difusní sírování

Účelem je vytvořit slabou vrstvu karbonitridu ε – Fe_{2,3}(NC) s těsně u povrchu vyloučenými částicemi FeS. Tento siričák značně zlepšuje odolnost proti zadírání proti vrstvě vzniklé při karbonitridaci.

Požítí: U uhlíkových a středně legovaných konstrukčních ocelí a litiny. Např. čelní ozubená kola, šneková kola ze šedé litiny, pístní kroužky, vložky válců, kluzná ložiska, nástroje.

Postup: Proces lze provádět jednak v soli (sulfinizace), jednak v plynné atmosféře (sulfonitridace).

Sulfinizace se provádí ve směsi kyanidu sodného a siřičitanu sodného při teplotě 570± 10 °C /30 min až 3 hod. Nová lázeň obsahuje 95% NaCN a 5% Na₂SO₃. Během provozu vzniká oxidací kyanidu kyslíkem ze vzduchu v lázni kyanatan NaCNO. Asi po 30 hod provozu klesá obsah NaCN na 25%, což je mezní stav, vznikající vrstva má zvýšený obsah FeS, je křehká a ztrácí odolnost proti zadírání. Lázeň je nutno denně kontrolovat a přidávat buď NaCN nebo Na₂SO₃. Součásti se vkládají do soli odmaštěné. Po skončení procesu se ochlazují na vzduchu a opírají teplou vodou.

Sulfonitridace se provádí v pecích určených k nitridaci. Po založení se retorta propláchně čpavkem a za stálého průtoku čpavku se zvyšuje teplota. Po dosažení 600 °C se vpouští 10 min 97% NH₃ a 3% sirovodík H₂S. Pak se poměr změní na 98:2. Kontroluje se disociace, má být 20%.



Doba procesu 1-2 hod. Při ochlazování se zastaví přívod sirovodíku a vpouští se větší množství čpavku až do 150 °C. Pak se čpavek vytěsni dusíkem a dílce se vyjmou.

Vhodná zařízení: Kelímkové lázně, z vnějšku vytápěné. Zvoncové pece, příp. šachtové pece RSHZM. [1]

4.7. Difúzní bórování

4.7.1. Všeobecná charakteristika bórování

Charakteristickým rysem vrstev vzniklých konvenčními způsoby CHTZ – cementací, nitrocementací, nitridací – je plynulá změna jejich struktury a vlastností směrem k jádru součástí. Vrstvy takto získané nemají ostré fázové rozhraní s matricí ocele a jejich hloubka je proto metalograficky obtížně zjistitelná. Za účinnou hloubku se obvykle považuje vzdálenost od povrchu do oblasti, kde tvrdost poklesla na předem stanovenou hodnotu.

K nekonvenčním metodám tvrzení povrchu patří difúzní bórování. Difúzně bórování vrstvy má zcela jiný charakter než vrstvy vzniklé konvenčními způsoby zpracování. Od matrice oceli je difúzně bórovaná vrstva oddělená ostrým fázovým rozhraním, na kterém se složení i vlastnosti fázi mění skokem. Nejdůležitější předností, jíž se vyznačuje povrch bórované oceli je výrazné zvýšení tvrdosti a tím otěruvzdornosti. Vede-li cementace a nitrocementace k tvrdosti povrchu HV 10 ~ 80 a nitridace zvyšuje tvrdost běžně na HV 10 ~ 100, v případě speciálních nitridačních ocelí až na HV 10 ~ 1200, pak bórováním lze dosáhnout povrchové tvrdosti HV 10 ~ 1800 ~ 2100.

Proces bórování lze uskutečnit v zásadě třemi technologickými způsoby podle druhu použitého bórovacího média:

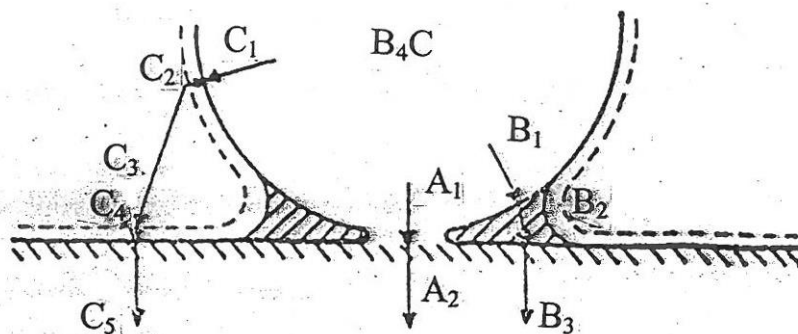
- bórování v plynném prostředí
- bórování v kapalném prostředí
- bórování v pevném prostředí

Uvedené skupiny technologických postupů byly v nejnovější době doplněny zkoumáním postupu plazmochemického a postupu vytváření amorfních vrstev obsahujících bór za pomoci laseru. Nejvíce je rozšířeno bórování v práškových zásypech. [1]



4.7.2. Bórování v tuhém prostředí

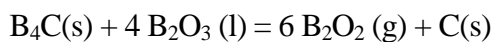
Model práškové částice karbidu bóru dotýkající se ocelového podkladu na **obr. 17** schematicky ukazuje, že rychlost difúze je v místě styku určována jednak přemísťováním atomů bóru k povrchu práškové částice – A_1 – a jednak již zmíněnou difúzí bóru v oceli – A_2 , je-li zanedbán vliv rozhraní obou tuhých fází.



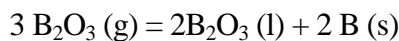
Obr. 17: Schematické znázornění mechanismů boridování [1] A – v pevné fázi
B – v kapalné fázi
C – v plynné fázi

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

Protože technický karbid bóru, který je základem většiny bórovacích zásypů, obsahuje až 3% nezreagovaného oxidu boritého B_2O_3 , u teorie přenosu bóru přes plynnou fázi se vychází z rovnice:



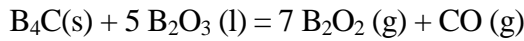
Z níž vyplývá, že „přenašečem bóru“ je plynný suboxid B_2O_2 , který se při kondensaci na povrchu oceli mění zpět v oxid boritý podle reakce:



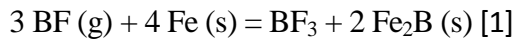
Oxid boritý tak cykluje a vrací se do rovnice (21) k reakci s dalším množstvím karbidu bóru. Hmotnostně spektroskopickou analýzou byly molekuly B_2O_2 nad soustavou $B_4C + B_2O_2$ pro-



kázány, naproti tomu nebyla zjištěna přítomnost molekul oxidu uhelnatého a tudíž nedochází k reakci:



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



4.7.3. Bórování v kapalném prostředí

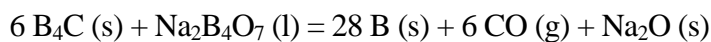
K předcházejícímu modelu difuze ($B_1 = A_1$, $B_3 = A_2$) přibývá transport bóru kapalnou fází B_2 , která se může vytvářet ze zbytkového oxidu boritého B_2O_3 , který vždy provází technický karbid bóru, příp. ze záměrně přidávaných přísad. Tento případ vystihuje též mechanismus bórování v roztavených solích, kdy se např. do roztaveného boraxu přidává práškový B_4C .

V **tab. 2** jsou uvedeny nejdůležitější sloučeniny, užívané pro bórování v kapalně fázi. Doplněny jsou i vlastnosti karbidu bóru a amorfního bóru, používaných jako tuhé příměsi do lázní.

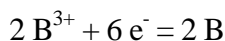
Tab. 2: Sloučeniny používané pro bórování v kapalně fázi a jejich vlastnosti [1]

Sloučenina	Vzorec	Mol. hmotnost	Teor. obsah B [%]	Bod tání [°C]
oxid boritý	B_2O_3	69,64	31,07	450
kyselina metaboritá	HBO_2	43,83	24,69	rozkl.
borax bezvodý	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	201,26	21,5	741
fluoroboritan sodný	NaBF_4	109,81	9,85	rozkl.
karbid bóru	B_4C	55,29	78,26	2450
amorfní bór	B	10,82	100	2050

Bórování v roztavených solích probíhá nejčastěji ve směsi boraxu s redukční přísadou karbidu bóru – B_4C . Typickou reakcí s uvolňováním velkého množství elementárního bóru je reakce:

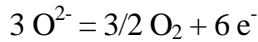


Pokud se na bórovací lázeň aplikuje elektrolýza ($0,1 - 0,25 \text{ A/cm}^2$) dochází na katodě – bórováný předmět – k vylučování bóru:





a na anodě – grafitová tyč – se uvolňuje kyslík:



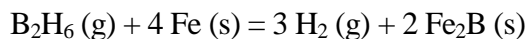
Nerovnoměrné rozdělení proudových hustot u složitějších předmětů vede k rozdílným tloušťkám vrstev, přičemž velkou úlohu má též vliv stínění (poloha bórovaneho předmětu vzhledem k anodě). [1]

4.7.4. Bórování v plynném prostředí

Jak již bylo řečeno, rozhodující vliv u difúzního bórování má transport bóru plynnou fází. K již dříve popsaným mechanismům ($C_1 = A_1$; $C_5 = A_2$), přibývá transport bóru plynnou vrstvou absorbovanou na částice B_4C (C_2), konvekce obklopující plynnou atmosféru (C_3), transport bóru plynnou vrstvou absorbovanou na oceli (C_4), která může mít jiný charakter i tloušťku než v případě C_2 a konečně C_6 – odvod plynných zplodin reakce, při níž vzniká atomární bór difundující do oceli. Každý z těchto mechanismů se může za určitých podmínek stát řídicím procesem bórování. Přehled vlastností plynných sloučenin, zkoušených k bórování oceli je v **tab. 3**.

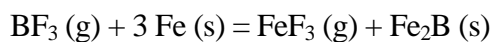
Bórování probíhá zpravidla v trubkových pecích s keramickými nebo křemennými trubkami.

Nejsnazší reakcí z chemického hlediska je využití diboranu.:



který však nelze v provozním měřítku využít pro jeho nadměrnou toxicitu.

Provozně schůdné jsou ověřené reakce plynných halogenidů:



Tab. 3: Plynné sloučeniny zkoušené k bórování a jejich vlastnosti [1]

Sloučenina	Vzorec	Mol. hmotnost	Teor. obsah B [%]	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]
diboran	B_2H_6	27,69	39,08	-165,5	-92,5
trimethylbor	$(\text{CH}_3)_3\text{B}$	55,62	19,35	-161,5	-20
triethylbor	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$	98,01	11,04	-95	-5
bortrifluorid	BF_3	67,82	15,95	-133,8	-101
bortrichlorid	BCl_3	117,19	9,23	-107,3	13
bortribromid	BBr_3	250,57	4,32	-46	90,1



5. Vyhodnocování tvrzených vrstev

Vyhodnocování kvality tvrzených vrstev se provádí hlavně na základě hloubky tvrzené vrstvy a metalografie.

5.1. Metalografie

Metalografie je nedílnou součástí hodnocení kvality tvrzených povrchových vrstev. Optickou metalografií se rozumí pozorování metalografických vzorků pomocí optických mikroskopů, a to především klasických světelných mikroskopů nebo speciálních metalografických mikroskopů.

Metalografický vzorek je vzorek připravený ke studiu struktury jeho materiálu, která není obvykle bez předchozí úpravy sledovaného vzorku pozorovatelná. K jejímu zviditelnění je nutné provést sérii kroků. Příprava metalografických vzorků má svá pravidla, která musí být dodržena, aby nedošlo ke změně struktury vzorku během jeho přípravy. Konkrétní analýzy či pozorovací techniky mohou vyžadovat specifický postup přípravy vzorků a rovněž různé druhy materiálů není možné připravovat stejným způsobem.

Vlastnosti materiálu jsou významným vnějším projevem jeho struktury a mohou být na základě znalostí struktury v různé míře předvídaný. Makrostruktura je pozorovatelná pouhým okem, popřípadě lupou. Ke zkoumání mikrostruktury se používá některá z mikroskopických metod. Sleduje se zejména homogenita povrchu, kontroluje se výskyt vad, trhlin, velikost zrna, tip mikrostruktury, přítomné fáze a jiné strukturální útvary. Zejména pak u cementovaných ocelí a povrchově kalených ocelí s vyšším obsahem uhlíku je kontrolováno množství zbytkového austenitu

Mezi nejvážnější vady mikrostruktury povrchově tvrzených vrstev je řazena oxidace, oduhlíčení povrchu, přebytek zbytkového austenitu a nesprávná velikost zrna (zhrubnutí). [3], [9], [10]

5.1.1. Metalografický vzorek, výbrus

Metalografický vzorek, nebo též vzorek pro optickou metalografii, je vzorek připravený za účelem studia struktury materiálu. Metalografický vzorek, jehož jedna plocha je připravena k metalografické analýze, se nazývá výbrus. Tyto typy vzorků, určené pro optickou nebo skenovací elektronovou mikroskopii, se v metalografii používají nejčastěji. Kromě výbrusů je možné analyzovat také speciálně připravené tenké řezy, které jsou určeny k pozorování pomocí optických mikroskopů na průchod světla nebo transmisních elektronových mikroskopů. Již před započítáním samotné



přípravy vzorku musí být definováno, k jakému účelu má být vzorek určen. Na základě materiálu vzorku, toho, co chceme analyzovat a s ohledem na použitou mikroskopickou metodu je nutné zvolit odpovídající postup jeho přípravy. [9]

5.1.2. Odběr vzorku

Při odběru vzorku nesmí dojít k mechanickému ani tepelnému ovlivnění jeho struktury. Vzorek proto nesmí být plasticky deformován a jeho teplota nesmí dosáhnout teploty případných fázových transformací. Pro odběr vzorků je proto naprosto nevhodné řezání kyslíko- acetylenovým plamenem nebo obloukem. Velikost vzorku se volí dle možností mikroskopu, pomocí něhož je prováděno následné pozorování. Místo, ze kterého bude vzorek odebrán, musí být zvoleno tak, aby vzorek vystihl charakter zkoumané struktury součásti. Není-li součást strukturně homogenní, je nutné odebrat více vzorků z několika míst. Při odběru je vzorek označen tak, aby byla zřejmá poloha plochy jeho výbrusu vůči předmětu, jehož metalografický rozbor se provádí. [9]

5.1.3. Broušení

Broušení je odstraňování materiálu používáním pevných brusných částic, které vytvářejí třísky materiálu vzorku. Proces vytváření třísek pomocí ostrého brusného zrna vytváří nejmenší množství deformace při vysokém úběru materiálu. Leštění v zásadě používá stejný mechanismus jako broušení. [10]

5.1.4 Leštění

Leštění patří k poslednímu kroku procesu preparace. Používáním po sobě jdoucích a stále se zmenšujících zrnitostí a suken s vyšší pružností lze pomocí leštění odstranit všechny deformace a rýhy po broušení. U leštění existuje nebezpečí, že se vytvoří reliéf a dojde k zaoblení hran z důvodu pružnosti leštících suken. Tyto nedostatky lze snížit udržováním co nejkratších dob leštění. [10]



5.1.5 Hodnocení metalografických vzorků

Metalografické vzorky lze hodnotit makroskopicky nebo mikroskopicky v neleptaném nebo naleptaném stavu. Při makroskopickém hodnocení jsou vzorky pozorovány ve skutečné velikosti nebo při malém zvětšení. K mikroskopickému pozorování se obvykle používají světelné mikroskopy (zvětšení do 1000x), nově také laserové konfokální mikroskopy (zvětšení do 10000x). Je-li požadováno vyšší zvětšení, přechází se k elektronové mikroskopii. Vzorek pro elektronovou mikroskopii musí splňovat speciální požadavky a především musí být vodivý. [9]

5.2. Stanovení hloubky tvrzených vrstev

Tvrzená vrstva je v technické dokumentaci definována povrchovou tvrdostí (HRC nebo HV) a hloubkou. Postupy stanovení a ověření hloubky těchto vrstev se liší. Povrchově kalené a cementované vrstvy se vyhodnocují normalizovanými postupy, u ostatních se ujednotila metodika spojená s dlouholetou praxí (např. pro nitridované vrstvy). V případě, že požadavek na vyhodnocení neodpovídá normě nebo obecně používanému postupu, je třeba vždy způsob stanovení hloubky vrstvy jednoznačně definovat dohodou. Princip zjišťování hloubky vrstev CHD (Case hardened depth) je založen na měření průběhu tvrdosti od povrchu do jádra na kolmém příčném metalografickém výbrusu. Z gradientu tvrdosti je pak stanovena hloubka vrstvy v souladu s předpisem.

Pro stanovení i ověření hloubky tvrzené vrstvy je vždy třeba připravit broušením a leštěním kvalitní metalografický výbrus bez zaoblených hran a tepelného ovlivnění. Často je vyžadována souběžně i dokumentace mikrostruktury a stanovení podílu nežádoucího měkkého zbytkového austenitu. V těchto případech je třeba vzorky vždy naleptat. [4]

5.3. Hloubka cementované a nitrocementované vrstvy

Stanovuje se hloubka cementace CHD, což je kolmá vzdálenost od povrchu, ve které je tvrdost vrstvy rovna 550 HV1 [5]. V technické dokumentaci se také vyskytuje hloubka cementace pod označením Eht (Einsatzhärtungstiefe). Obvyklá tloušťka je 0,3 až 1,2 mm.

Průběh tvrdosti ve správně cementované vrstvě má klesající charakter a odpovídá koncentračnímu profilu uhlíku, kterým je povrchová vrstva oceli difúzně sycena. Povrch součásti se sytí na eutektoidní, případně mírně nadeutektoidní koncentraci uhlíku. Obsah uhlíku (obvykle 0,8 % až 1 %) je dán jedním ze tří hlavních parametrů cementace tzv. uhlíkovým potenciálem atmosféry C_p .



Množství uhlíku ve vrstvě od povrchu postupně klesá až na hodnotu odpovídající chemickému složení cementované oceli, obvykle kolem 0,2 %. Syčení povrchu uhlíkem je difúzní proces, proto dalšími důležitými parametry pro dosažení požadované hloubky nauhličení jsou teplota, která difúzi urychluje a čas. S rostoucí teplotou a dobou procesu však dochází k nežádoucímu hrubnutí austenitického zrna.

Následným zakalením a nízkoteplotním popouštěním vzniká v nauhličené vrstvě martensitická struktura, jejíž tvrdost od povrchu klesá úměrně s klesajícím množstvím uhlíku a přibývajícím podílem bainitu (u legovaných ocelí), případně i feritu a perlitu u ocelí uhlíkových. Mikrostruktura jádra a tedy i jeho výsledná tvrdost je pak závislá na vlastním chemickém složení oceli. Veškeré strukturální změny a s nimi související průběhy tvrdostí je třeba posuzovat v souladu s ARA diagramy.

Průběh tvrdosti je zjišťován na základě provedení alespoň dvou páسů vtisků metodou dle Vickerse (ISO 6507-1), případně metodou dle Knoopu (ISO 4545). Použité zatížení musí ležet v rozmezí od HV 0,1 (0,98 N) do HV 1 (9,8 N). Vyhodnocení se provádí s použitím optického zařízení nebo z fotografie při zvětšení alespoň 400x. Přesnost měření vzdálenosti vtisků od povrchu musí být $\pm 25 \mu\text{m}$, pro délky úhlopříček pak $\pm 0,5 \mu\text{m}$. Pro každý pás se výsledky měření graficky zpracují (tvrdost HVX, kde X je použité zatížení, je funkcí vzdálenosti od povrchu). Z každé takové křivky se vyhodnotí hloubka cementace. Pokud rozdíl naměřených hloubek ve dvou pásech není větší než 0,1 mm, je hloubka cementace CHD jejich aritmetickým průměrem. V opačném případě je měření nutno opakovat. Výsledek měření se zapisuje ve formě CHD = 0,5 mm [5].

Kritérium 550 HV1 lze použít u ocelí, které ve vzdálenosti rovné trojnásobku hloubky cementace nedosahují tvrdosti vyšší než 450 HV1. V případě vyšší tvrdosti se smluvně zvyšuje kritérium po 25 jednotkách. Tuto skutečnost je třeba vždy uvést stejně jako u smluvního použití nestandardního zatížení, například zápisem ve výkresové dokumentaci: CHD 575 HV5 = (0,6 \pm 0,1) mm.

Průběh tvrdosti v cementační vrstvě dokumentuje správně provedenou cementaci. Pokud je v povrchové partii patrná nízká tvrdost, její nárůst a následný pokles nebo křivka leží příliš blízko definované tvrdosti, nesplňuje cementovaná vrstva předepsané vlastnosti. Tento efekt může být způsoben vysokým podílem zbytkového austenitu, oduhličením nebo oxidací povrchových partií cementované vrstvy. Množství zbytkového austenitu je závislé na chemickém složení oceli zejmé-



na uhlíku, manganu, niklu a chromu. Jeho množství také ovlivňuje nedostatečná rychlost ochlazení v oblasti martensitické transformace.

Nežádoucí vnitřní oxidace případně oduhličení povrchu bývají způsobeny nesprávným nastavením atmosféry zejména v konečných fázích cementace nebo jejím výpadkem. Vnitřní oxidace může nastat vlivem nesprávného nastavení poměru plynů v atmosféře vzhledem k chemickému složení oceli (např. Ti a Cr). [4]

5.4. Hloubka nitridované a karbonitridované vrstvy

Nitridace a karbonitridace jsou CHTZ, při nichž se povrch dílu sytí dusíkem, případně kombinací dusíku a uhlíku. Zpevnění je dosaženo tvorbou disperzních nitridů železa a zejména legujících prvků (Cr, Al, V) již v průběhu sytícího procesu. Po nitridaci se neprovádí další tepelné zpracování.

Podle potřebných parametrů vrstvy se pak volí nitridační prostředí. V případě kapalného (solné lázně) je proces řízen teplotou a časem. V případě nitridace v plynu lze regulovat také potenciál nasycování tzv. nitridačním číslem, které vyjadřuje schopnost atmosféry sytit povrch oceli dusíkem. Vrstvy vytvořené při vyšší teplotě jsou silnější, ale méně nasycené dusíkem. Jejich tvrdost je pak oproti vrstvám nitridovaným při nižší teplotě menší. Tloušťky nitridace se vzhledem k malé difúzní rychlosti pohybují obvykle v rozsahu (30 až 60) μm . Proto je pro zaručení únosnosti tenkých vrstev před CHTZ nutné součásti zušlechtit, tj. zakalit a vysokoteplotně popustit.

Základní parametry nitridovaných vrstev jsou povrchová tvrdost, případně tvrdost jádra po zušlechtnění a případně tloušťka difúzní nitridované vrstvy, vyjádřená kritériem CHD nebo Nht. Tato tloušťka obvykle odpovídá hloubce, v níž je dosažena tvrdost jádra + 50 HVX (X je použité zatížení). Pokud je vyžadována, udává se i tloušťka sloučeninové (tzv. bílé) vrstvy nitridů v mikrometrech. [4]

5.5. Hloubka povrchově kalené vrstvy

Povrchově kalené vrstvy dosahují tloušťky až několika mm. Součásti se před povrchovým kalením obvykle zušlechťují, případně normalizačně žijají. Hloubka povrchově kalené vrstvy se stanovuje pro tzv. mezní tvrdost, jejíž hodnota je 0,8x minimální tvrdost povrchu. Vzdálenost od



povrchu, ve které je dosaženo mezní tvrdosti, se nazývá efektivní hloubka prokalení a značí se $D. S.$ [5].

Měření tvrdosti se provádí v hloubce 0,15 mm a dále v krocích po 0,1 mm. Vzhledem ke značným hloubkám se vzájemná vzdálenost vtisků může zvětšit. Měření v oblasti mezní tvrdosti však musí být provedeno vždy předepsaným krokem 0,1 mm. [4]

6. Zkoušky tvrdosti

Velmi rozšířené zkoušky, jednoduché při provedení. Při vhodném uspořádání nevylučují další funkční použití zkoušeného dílce. Hodnoty tvrdosti velmi citlivě reagují na celkovou kvalitu materiálu, např. na stav struktury po tepelném zpracování. Praktické využití mají a jsou všeobecně standardizované metody vtiskovací, které se dále třídí podle tvaru zkušební tělesa (indentoru) a dalších podmínek. [2]

6.1. Zkouška tvrdosti podle Vickerse (ČSN ISO 6507-1 (42 0374))

Vickersova metoda je universální, je vhodná pro měření tvrdosti homogenních, jak velmi tvrdých tak měkkých materiálů. Vyžaduje kvalitně připravený povrch, nejlépe broušený. Princip metody je v podstatě shodný s metodou Brinellovou, ale zkušební těleso z diamantu má tvar jehlanu o vrcholovém úhlu 136° . Hodnota tvrdosti HV je dána:

$$HV = 0,102 \cdot F/A = 0,189 \cdot F/d^2$$

kde $d = (d_1 + d_2) / 2$, d_1 a d_2 jsou úhlopříčky vtisku.

Podmínky zkoušky jsou předepsány odlišně pro zatížení 49,03 až 980,7 N (HV 5 až HV 100) a pro nízká zatížení od 1,92 až do méně než 49,03 N (HV 0,2 až HV < 5). Zvláštní skupinu zkoušek představují zkoušky mikrotvrdosti, prováděné zatíženími od 0,1 N do 1,92 N. Doba zatížení je 10 až 15 s. Volbu podmínek zkoušení s ohledem na tloušťku materiálu a jeho předpokládanou tvrdost umožňují nomogramy v ČSN. Pro měření na zakřivených plochách jsou normami stanoveny opravné koeficienty. U symbolu metody je nutné uvádět symbol vyjadřující zatížení, např. HV 10 = 68 pro $F = 98$ N (10 kp). [2]



6.1. Zkouška tvrdosti podle Knoop (ČSN ISO 4545 (420376))

Při zkoušce je vnikající těleso zatlačováno silou F do povrchu zkoušeného materiálu, kde vytvoří vtisk (**obr. 18**). Po odlehčení je měřicím mikroskopem tvrdoměru změřena délka delší úhlopříčky d . Tvrdost podle Knoop HK je dána vztahem:

$$HK = 1,451 \cdot \frac{F}{d^2}$$

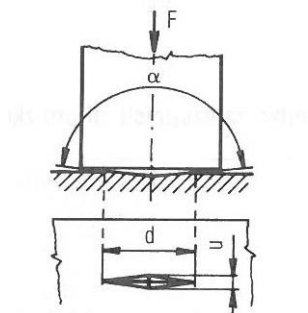
Zkouška tvrdosti podle Knoop je podobná zkoušce Vickersově. Liší se tvarem vnikacího tělesa, kterým je diamantový jehlan s kosočtverečnou základnou (**obr. 19**).

Zkouška je vhodná pro měření průběhu tvrdosti, protože dovoluje umístit jednotlivá měření blíže k sobě. Používá se i pro měření mikrotvrdosti.

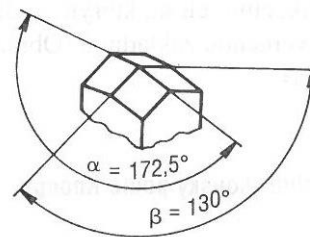
Stanovení podmínek zkoušky:

Síla: Jsou používány zatěžující síly podle **tab. 4** zatěžujících sil pro zkoušku Knoop, kde jsou uvedeny i způsoby označení tvrdosti. Pro ověřování tvrdoměrů (tvar vnikacího tělesa, přesnost zatěžování a měření vtisku) platí norma ČSN ISO 4546 (25 0262).

Doba zatížení: základní doba zatížení je 10 až 15 s. Pro konkrétní situace může být stanovena i delší doba působení zatížení. [2]



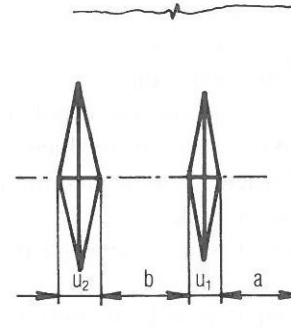
Obr. 18: Princip zkoušky dle Knoop [2]



Obr. 19: Vnikací těleso dle Knoop [2]



Obr. 20: Minimální vzdálenost pro umístění vtisku AL, Mg, Pb, Sn a další měkké kovy a jejich slitiny: $a = 3u_1$, $b = 6u_2$, Fe, Cu, Ni a jejich slitiny: $a = 2,5u_1$, $b = 3u_2$ [2]



Tab. 4 Zatěžující síly pro zkoušku Knoop [2]

Symbol tvrdosti	Zkušební síla (N)
HK 0,01	$98,07 \cdot 10^{-3}$
HK 0,02	0,1961
HK 0,025	0,2452
HK 0,05	0,4903
HK 0,1	0,9807
HK 0,2	1,9656
HK 0,3	2,942
HK 0,5	4,903
HK 1	9,807

6.3. Zkouška tvrdosti podle Rockwella (ČSN 42 0373)

Rockwellova zkouška je méně citlivá, rychlá metoda především pro oceli a litiny.

Princip metody: zkušební těleso – kužel nebo kulička $1/16''$ (1,587 mm) nebo $1/8''$ (3,175 mm) je zatlačována silou $F = F_0 + F_1$ do zkoušeného předmětu. Hodnoty síly a typ zkušebního tělesa pro jednotlivé varianty zkoušky (HRA až HRK) jsou uvedeny v následující tabulce.

Při zkoušce se měří hloubka vtisku e v μm od výchozí polohy, dané předzátížením $F_0 = 98$ N. Tvrdost je definována vztahy:

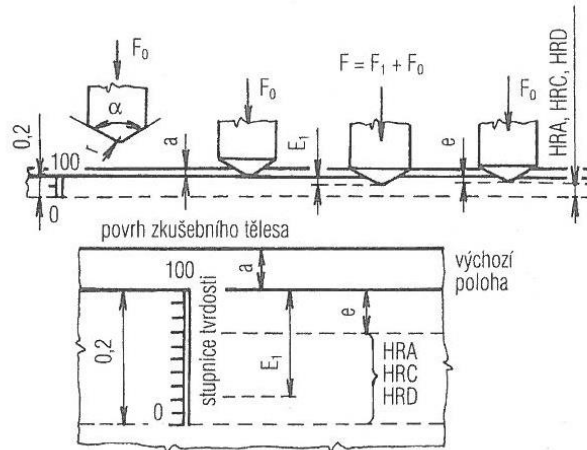
$$\text{HRA, HRC, HRD} = 100 - e$$

$$\text{HRB, HRE, HRF, HRG, HRH} = 130 - e$$

Princip a postup měření pro metody HRA, HRC a HRD je znázorněn na **obr. 21** Pro zkoušku HRB, HRE až HRH je postup stejný; pouze hloubce vtisku $0,2 \mu\text{m}$ odpovídá tvrdost 30.



Přepočet tvrdostí, naměřených jednotlivými metodami je pouze informativní, stejně jako přepočet tvrdosti na pevnost (obr. 22) [2]



a – hloubka vniknutí indentoru pod působením F_0 ,

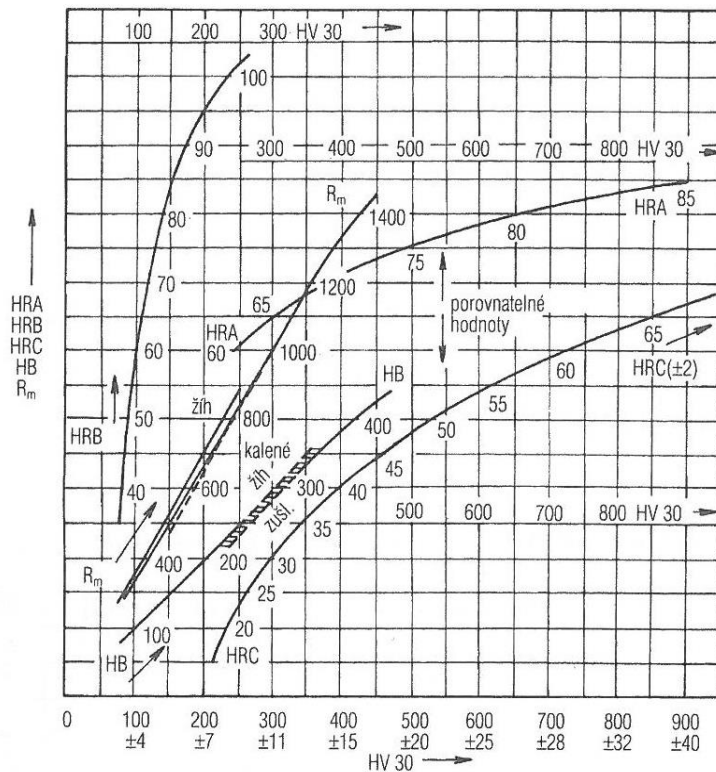
E_1 – hloubka vtisku při plném zatížení $F_0 + F_1$,

e - hloubka trvalého vtisku (zatížení F_0 zajišťuje kontakt indentoru s povrchem vtisku)

Obr. 21: Postup zatěžování a určení tvrdosti pro metody HRA, HRC, HRD [2]

Tab. 5: Podmínky jednotlivých metod podle Rockwella [2]

Metoda	Typ vnikacího tělesa	F_1 [N]	F [N]	Oblast použití
HRA	Diamantový kužel	490,3	588,4	20 - 88 HRA
HRB	Ocelová kulička 1,587 mm	882,6	980,7	20 - 100 HRB
HRC	Diamantový kužel	1373,0	1471,0	20 - 70 HRC
HRD	Diamantový kužel	882,6	980,7	40 - 77 HRD
HRE	Ocelová kulička 3,175 mm	882,6	980,7	70 - 100 HRE
HRF	Ocelová kulička 1,587 mm	490,3	588,4	60 - 100 HRF
HRG	Ocelová kulička 1,587 mm	1373,0	1471,0	30 - 94 HRG
HRH	Ocelová kulička 3,175 mm	490,3	588,4	80 - 100 HRH
HRK	Ocelová kulička 3,175 mm	1373,0	1471,0	40 - 100 HRK



Obr. 22: Převodní diagram tvrdostí a pevnosti [2]

6.4. Zkoušky mikrotvrdomosti

Často je nutné zjistit tvrdost velmi malých součástí, tenkých vrstev a povlaků, v metalografii měřit vlastnosti strukturních složek i určitých míst struktury. Pro tyto případy byly zavedeny metody měření mikrotvrdomosti principiálně shodné s metodou Vickersovou při zatíženích v rozsahu 4nN až 2 N. Vnikací tělísko, ať již Vickersův jehlan či velmi často indentor Knoopův, jsou usazeny přímo v objektivě metalografického mikroskopu. [3]

7. Pnutí a trhliny v kalených součástech

Při kalení vzniká v kalené součásti teplotní a strukturní pnutí. Překročí-li velikost tahových pnutí mez pevnosti materiálu, dojde ke vzniku trhlin. Pnutí v kaleném předmětu jsou trojího druhu:

Pnutí prvního druhu – zaujímají v podstatě celý objem předmětu a jejich orientace je ve vztahu k tvaru předmětu.



Pnutí druhého druhu se vyrovnávají přibližně v objemech srovnatelných s velikostí zrna a jejich orientace je nezávislá na geometrickém tvaru kaleného předmětu. Odstraněním části předmětu se tato pnutí nemění.

Pnutí třetího druhu se týkají nepatrných objemů srovnatelných s velikostí elementárních mřížek.

Dále pnutí dělíme na tepelná a strukturní.

Tepelná pnutí jsou důsledkem teplotního spádu v dílci během teplotního zpracování.

Strukturní pnutí jsou důsledkem rozdílu měrných objemů jednotlivých strukturních fází, které postupně vznikají během tepelného zpracování. Nejmenší měrný objem má austenit, u rozpadových produktů austenitu se objem zmenšuje v řadě: tetragonální martenzit, popuštěný martenzit, bainit, perlit.

Typologie trhlin vznikajících při kalení je uvedena na **obr. 23** spolu s průběhem napětí způsobujících vznik těchto trhlin. V důsledku pnutí prvního druhu, které jsou způsobeny rozdílem teplot v průřezu dílce a nesoučasností průběhu strukturních změn vznikají trhliny I. – IV. typu.

I. typ - Hluboké trhliny vycházející z povrchu. Většinou jsou podélné, někdy mění směr dle tvaru dílce. Ačkoliv jsou tečná pnutí menší než osová, vyvolává menší pevnost v příčném směru (napříč vláken), vznik podélných trhlin. Tento typ trhlin vzniká v úplně prokalených průřezích.

II. typ – Obloukovité vnitřní trhliny vznikají v určité vzdálenosti od povrchu a někdy vyběhají až k povrchu. Vyskytují se hlavně v rozích. Vznikají v neprokalených nebo cementovaných dílcích vlivem tahových pnutí na rozhraní zakalené vrstvy s větším objemem a jádra součásti.

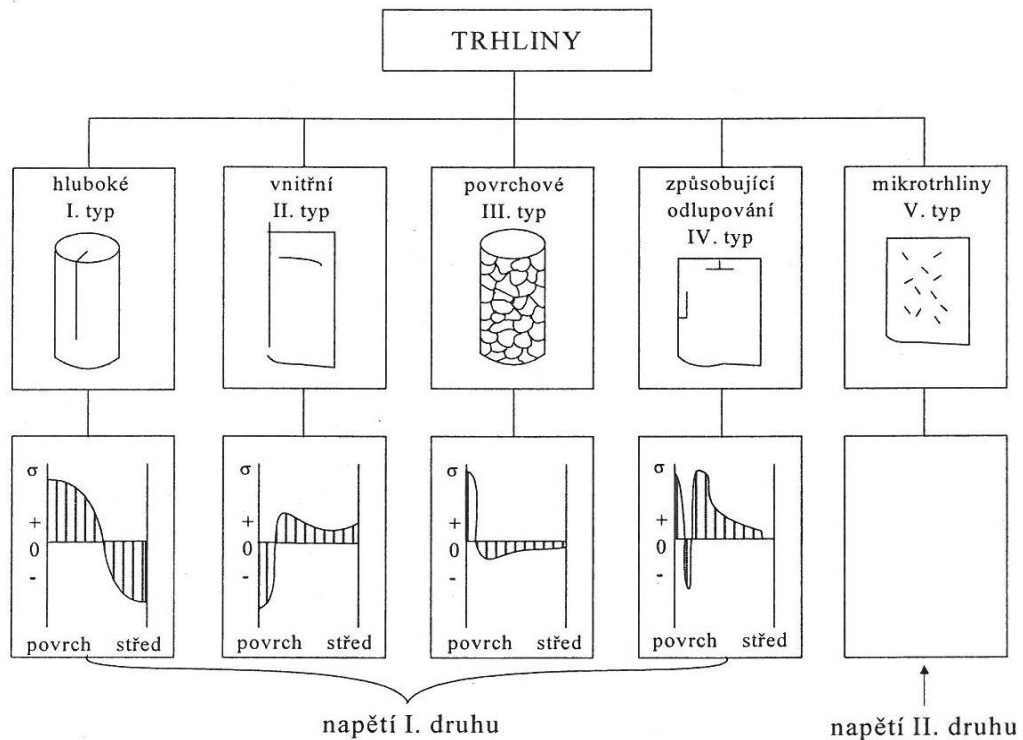
III. typ – Povrchové trhliny různého směru často vytvářejí síť, pronikají do hloubky 0,01 až 2 mm. Vznikají vlivem tahových pnutí v povrchové vrstvě, je-li vrstva málo tvárná (zakalená) a to v případech, kdy na povrchu vznikne vrstva s menším specifickým objemem (změna chemického složení, oduhličení, vznik pasivních karbidů, ohřev povrchové vrstvy při broušení, při kterém je popuštěn martenzit a sníží se jeho objem zmenšením tetragonality a precipitací karbidů).

IV. typ – Trhliny způsobující odlupování povrchové vrstvy vznikají vlivem tlakových pnutí, jestliže přechod mezi tlakovým a tahovým pnutím nastává ve velmi úzkém pásmu (10^{-2} - 10^{-3} mm). Podmínky vzniku trhlin jsou podobné jako u trhlin III. typu, tj. nestejnorodost chemického složení v povrchové vrstvě, velké rozdíly teplot (broušení, VF ohřev), trhliny IV. typu však mohou vzniknout i pod povrchem.



V důsledku pnutí druhého druhu (mikropnutí) jsou způsobeny trhliny IV. typu – trhliny jsou velmi jemné a mohou být způsobeny celou řadou faktorů:

- v kalených dílcích, které nebyly popuštěny, mohou vznikat trhliny sekundy, minuty až hodiny po zakalení (v závislostech na vlastnosti oceli, použitém způsobu ochlazování a tvaru dílce). Trhlinám je možné zabránit popuštěním bezprostředně po zakalení.
- nepříznivý vliv má příliš vysoká kalící teplota
- náchylnost ke vzniku trhlin se též zvyšuje prodlužováním na kalící teplotě nebo vícenásobným kalením, u neprokalených dílců má opakované kalení pouze malý vliv na vznik trhlin
- hrubé austenitické zrna, karbidické sít'oví po hranicích austenitických zrn, vysoká koncentrace uhlíku v austenitu např. po cementaci podporují vznik trhlin
- nepříznivě působí i hrubé primární austenitické zrna (kontrola podle vzhledu lomu)
- ferit v austenitu a výskyt většího množství zbytkového austenitu působí proti vzniku trhlin (mají větší plasticitu) ^[1]



Obr. 23: Typy trhlin vznikající při tepelném zpracování ocelových výrobků a jejich souvislost s charakterem a rozložením napětí ^[1]



8. Závěr

Práce shrnuje základní technologie tvorby tvrzených vrstev používaných při zpracování ocelí. Popisuje nejčastěji používané metody vyhodnocování jejich kvality s důrazem na měření tvrdosti, které je pokládáno za jedno z nejspolehlivějších kritérií, zejména pro stanovení dosažené hloubky.

Tato práce též může posloužit jako základ pro hlubší zpracování některých z aspektů této problematiky, například hodnocení jednotlivých vrstev na konkrétních produktech, vzorcích a jejich porovnávání, nebo zhodnocení stávajícího technologického postupu.

Snahou bylo vzít v potaz běžné (relativně široce dostupné) technologie používané pro vytváření tvrzených vrstev a ukázat metody měření, které mohou v praxi snadno dopomoci k určení (základnímu srovnání) kvality těchto vrstev.



Seznam použitých obrázků

Strana – číslo obrázku: název

- 10 - **Obr. 1:** Závislost tvrdosti po kalení na obsahu uhlíku v oceli [1]
- 10 - **Obr. 2:** Vliv obsahu uhlíku na teplotu počátku (M_s) a konce (M_f) martenzitické přeměny [1]
- 11 - **Obr. 3:** Vliv legujících prvků na ARA diagram [1]
- 11 - **Obr. 4:** Vliv obsahu uhlíku na množství zbytkového austenitu v oceli zakalené do oleje [1]
- 12 - **Obr. 5:** Vliv rychlosti ochlazování na strukturu uhlíkové oceli C45 (ČSN 12 050) s 0,5 % C po anizotermickém rozpadu austenitu [4]
- 15 - **Obr. 6:** Diagram IRA (a) a ARA (b) pro podeutektoidní legovanou ocel (plné čáry) a pro eutektoidní uhlíkovou ocel (čárkovaně). Pevnost strukturních složek vzniklých při IRA ve výše uvedených dvou ocelích (c) [3]
- 16 - **Obr. 7:** Zbytkový austenit [11]
- 19 - **Obr. 8:** Hranice austenitických zrn po cementaci [11]
- 24 - **Obr. 9:** Rovnováha mezi obsahem uhlíku v oceli a procentem CO_2 v endotermické atmosféře [1]
- 24 - **Obr. 10:** Rovnováha mezi obsahem uhlíku a rosným bodem v endotermické atmosféře [1]
- 27 – **Obr. 11:** Optimální struktura povrchové vrstvy po cementaci [12]
- 29 - **Obr. 12:** Závislost hloubky nitridované vrstvy na době nitridace pro ocel 15230 (+Mo) [1]
- 29 - **Obr. 13:** Vliv přídavku O_2 na zvětšení hloubky nitridované vrstvy pro ocel 15230 (+Mo) [1]
- 30 – **Obr. 14:** Nitridace oceli [13]
- 31 - **Obr. 15:** Průběh tvrdosti a obsahu C, N, zbytkového austenitu v nitrocementované vrstvě. [1]
- 31 - **Obr. 16:** Průběh obsahu C, N, O, a tvrdosti karbonitridů v karbonitridované vrstvě. [1]
- 35 - **Obr. 17:** Schematické znázornění mechanismů boridování [1]
- 44 - **Obr. 18:** Princip zkoušky dle Knoopu [2]
- 44 - **Obr. 19:** Vnikací těleso dle Knoopu [2]



- 45 - **Obr. 20:** Minimální vzdálenost pro umístění vtisku AL, Mg, Pb, Sn a další měkké kovy a jejich slitiny: $a = 3u_1$, $b = 6u_2$, Fe, Cu, Ni a jejich slitiny: $a = 2,5u_1$, $b = 3u_2$ [2]
- 46 - **Obr. 21:** Postup zatěžování a určení tvrdosti pro metody HRA, HRC, HRD [2]
- 47 - **Obr. 22:** Převodní diagram tvrdostí a pevnosti [2]
- 49 - **Obr. 23:** Typy trhlin vznikající při tepelném zpracování ocelových výrobků a jejich souvislost s charakterem a rozložením napětí [1]

Seznam použitých tabulek

Strana – číslo tabulky: název

- 21 - **Tab. 1:** Numerická tabulka pro stanovení potenciálu uhlíku [1]
- 34 - **Tab. 2:** Sloučeniny používané pro bórování v kapalně fázi a jejich vlastnosti [1]
- 35 - **Tab. 3:** Plynné sloučeniny zkoušené k bórování a jejich vlastnosti [1]
- 41 - **Tab. 4:** Zatěžující síly pro zkoušku Knoop [2]
- 42 - **Tab. 5:** Podmínky jednotlivých metod podle Rockwella [2]



Seznam použité literatury

- [1] Kurz tepelného zpracování: učební texty. 1. vyd. Praha: Ecosond, 2009, [181] s., 29 s. obr. příl. ISBN 978-80-904462-1-2.
- [2] KOČMAN, Karel. Aktuální příručka pro technický úsek: základní dílo - stav únor 1999 - včetně 8 aktualizací. Praha: Verlag Dashöfer, 1999, (různé stránkování). ISBN 80-902247-2-5.
- [3] MACEK, Karel a Petr ZUNA. *Strojírenské materiály*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2003, 204 s. ISBN 80-01-02798-8.
- [4] ČIŽMÁROVÁ, Elena a Jana SOBOTOVÁ. *Nauka o materiálu I. a II.: cvičení*. 1. vyd. V Praze: České vysoké učení technické, 2014, 103 s. ISBN 978-80-01-05550-2.
- [5] ČSN EN ISO 2639 (42 0448), Ocel – Stanovení a ověření hloubky cementace, Praha: Český normalizační institut, 2003
- [6] ČSN EN 10328 (42 0446) Železo a ocel – Stanovení smluvní hloubky prokalení po povrchovém ohřevu, Praha: Český normalizační institut, 2005
- [7] ČSN 42 0002 (42 0002), Číselné označování a rozdělení ocelí ke tváření, Praha: Úřad pro normalizaci a měření, 1976
- [8] Dionis Diez: Leica Microsystems, Metallography – an Introduction, 2013 [online], dostupné z <http://www.leica-microsystems.com/science-lab/metallography-an-introduction/>
- [9] Hana Šebestová, Základy přípravy vzorků pro optickou metalografii, 2007 [online], dostupné z <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujitek/texty/znm2-1.pdf>
- [10] STRUERS A/S, Proces mechanické preparace, 2015 [online], dostupné z <http://www.struers.cz/>
(kompletní adresa: http://www.struers.cz/default.asp?top_id=5&main_id=19&sub_id=27&doc_id=105)
- [11] PARRISH, Geoffrey. *Carburizing: microstructures and properties*. Materials Park, Ohio: ASM International, 1999, vii, 247 p.
- [12] RUDENKO, VALKO, MOSUNOV . Structure of carburized layers of transmission gears of power-saturated vehicles, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 54, Nos. 3 – 4, July, 2012



- [13] INSUP, Lee, IKMIN, Park. Microstructures and mechanical properties of surface-hardened layer produced on SKD 61 steel by plasma radical nitriding, *Materials Science & Engineering A*, ISSN 0921-5093, 2007, Volume 449, pp. 890 - 893