

Technická univerzita v Liberci
Fakulta strojní



Michal Zabořil

POTENCIOSTATICKÉ LEPTÁNÍ
IONTOVĚ NITRIDOVANÝCH OCELÍ

Diplomová práce

1995

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

obor 23-07-8

Strojírenská technologie

Zaměření

Tepelné zpracování a zkoušení materiálů

Katedra materiálu

POTENCIOSTATICKÉ LEPTÁNÍ IONTOVĚ
NITRIDOVANÝCH OCELÍ

Michal Zabořil

KMT-051

Vedoucí diplomové práce: Ing. Vendula Štefanová

Rozsah práce: počet stran: 60
 počet tabulek: 11
 počet obrázků: 16
 počet grafů: 4

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146066031

datum: 26.5.1995

Fakulta strojní

Katedra materiálu

Školní rok: 1994/95

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

pro Michal Z A B O Ř I L

obor Strojírenská technologie

zaměření Tepelné zpracování a zkoušení materiálu

Vedoucí katedry Vám ve smyslu zákona č. 172/1990 Sb. o vysokých školách určuje tuto diplomovou práci:

Název tématu: Potenciostatické leptání iontově nitridovaných ocelí

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s iontovou nitridací ocelí a problematikou identifikace vzniklých nitridických fází.
2. Seznamte se s potenciostatickou metodou leptání a s křivkami korozního potenciálu povrchu oceli.
3. Upravte potenciostat tak, aby umožňoval provádět leptání povrchových nitridických fází.
4. Proveďte experiment s potenciostatickým leptáním iontově nitridované oceli.
5. Vyhodnoťte získané výsledky a vyvoďte závěry.

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Univerzitní knihovna
Voroněžská 1329, Liberec 1
PSČ 461 17

V24/95 S

Oceli nitridované
Nitridace iontová
Porostupnost
Vědeckost porostupnosti

KNT/TZ
GOA.

Rozsah grafických prací:

Rozsah průvodní zprávy: cca 40 - 60 stran

Seznam odborné literatury:

- /1/ DAŘOUREK, K. a kol.: Úvod do technologie iontové nitridace. V.v. zpráva, Liberec 1987.
- /2/ STANISLAV, J. a kol.: Materiálové listy iontové nitridace. V.v. zpráva, Liberec 1987.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Vendula Štefanová

Konzultant:

Zadání diplomové práce: 25.10.1994

Termín odevzdání diplomové práce: 26.5.1995



Doc. Ing. Karel Dařourek, CSc.

Prof. Ing. Jaroslav Exner, CSc.

Vedoucí katedry

Děkan

V Liberci

dne 20.10. 1994

OBSAH:

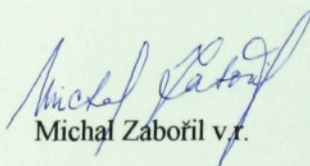
1. Anotace	4
2. Úvod	5
3. Iontová nitridace	7
3.1. Vedení elektřiny v plynech	7
3.2. Výboj ve zředěném plynu	7
3.3. Princip iontové nitridace	9
3.4. Difúze dusíku	11
3.5. Specifika iontové nitridace	12
3.6. Soustava železo-dusík	12
3.7. Fázové složení iontově nitridovaných vrstev	14
3.8. Vliv legur na nitridaci	15
3.9. Základní typy nitridačních vrstev	15
3.10. Vlastnosti iontově nitridovaných povrchových vrstev	16
3.10.1. Zvýšení korozní odolnosti	17
3.11. Iontově nitridované konstrukční oceli	18
3.12. Iontově nitridované nástrojové oceli	19
4. Problematika identifikace vzniklých nitridických fází	21
4.1. Úvod	21
4.2. Metoda rentgenové difrakce	22
5. Teorie potenciostatické metody leptání	24
5.1. Úvod	24
5.2. Koroze kovů a slitin v elektrolytech	24
5.3. Kinetická teorie	25
5.4. Průchod elektrického proudu elektrolytem	29
5.5. Potenciální rozdíl dvou elektrod	30
5.6. Pasivní stav kovů	31
5.7. Stanovení koncového bodu u potenciostatické metody	31
5.8. Křivky korozního potenciálu povrchu oceli	33
6. Zařízení pro potenciostatické leptání	35
6.1. Úvod	35
6.2. Elektronika potenciostatu	35
6.2.1. Popis	35
6.2.2. Uvedení do provozu	36
6.3. Leptací buňka	36
6.3.1. Popis leptací buňky	36

6.3.2. Uvedení leptací buňky do provozu	38
6.4. Zapisovač	38
7. Měření iontově nitridovaných povrchů oceli na potenciostatu	39
7.1. Úprava vzorků	39
7.2. Zjištění potenciodynamické křivky	39
7.3. Potenciostatické leptání	40
8. Experimentální část	41
8.1. Uvedení zařízení do provozuschopného stavu	41
8.2. Použité vzorky a jejich příprava	41
8.3. Snímání potenciodynamické křivky	41
8.4. Potenciostatické leptání vzorků	50
8.5. Spektrální analýza použitých vzorků	51
8.6. Fotodokumentace vzorků	53
9. Diskuse výsledků	56
10. Závěr	58
11. Poděkování	59
12. Literatura	60

Místopřísežné prohlášení

Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci dne 26.5.1995



Michal Zabořil v.r.

1 ANOTACE

V úvodu diplomové práce je vysvětlena podstata a princip iontové nitridace, její specifika a fázové složení výsledné povrchové vrstvy. Dále jsou popsány základní typy iontové nitridovaných vrstev, jejich vlastnosti a praktické využití u konstrukčních a nástrojových ocelí. Následuje problematika identifikace vzniklých nitridických fází směřující k metodě potenciostatického leptání dle křivek korozního potenciálu povrchu oceli. Závěrečná část obsahuje experiment provedený na potenciostatu Technické univerzity v Liberci v souvislosti s možností potenciostatického naleptání povrchové bílé vrstvy oceli.

2 ÚVOD

V současnosti dochází k bouřlivému rozvoji nových progresivních technologických metod zpracování materiálů díky světovému trendu úspory energie, zvyšování kvality a šetření drahými materiály.

Vlivy působící na životnost většiny strojních součástí jsou především otěr povrchu, vznik únavových trhlin a koroze. Odolnost materiálu vůči těmto nepříznivým jevům bezprostředně souvisí s povrchovou vrstvou součástí. To vedlo k výzkumu v oblasti povrchových vrstev a vývoji nových technologií k jejich ovlivnění.

Velká část nových technologických zpracování povrchů materiálů je založena na difúzi, principiálně vycházející z nasycení vrstvy povrchu dalšími látkami. Výhodou je soudržnost se základním materiálem a jejich homogenita. Největší význam mají metody vytvářející povrchové vrstvy o vysoké tvrdosti, dobré houževnatosti a plasticitě.

S rozvojem elektrofyzikální chemie v 60. letech došlo k využití elektrických polí. To přispělo k objevu ionizace částic zředěného plynu, při které jsou kladné ionty urychlovány ke katodě, která je tvořena součástí. Aktivní prostředí tedy tvoří ionizovaný plyn-plazma.

Následně dochází k perspektivnímu využití těchto doutnavých výbojů v chemicko-tepelném zpracování při procesech nitridování, cementování, křemíkování, titanování a boridování.

Jednou z nejvíce užívaných technologií je iontové nasycování povrchu dusíkem, tzv. iontová nitridace.

Iontová nitridace je typický difúzní proces, vysoce variabilní a řízený přesně nastavitelnými parametry s možností ovládání vzniku a tloušťky povrchové vrstvy nitridů. Výsledkem tohoto procesu je dusík interstiticky uložený v mřížce železa nebo vázaný k legujícím prvkům ve formě nitridů. Velkou výhodou je hladkost povrchu, zanedbatelná změna rozměrů a nepatrné přesycení hran.

S rozvojem této, ale i ostatních technologií zpracování povrchu došlo k zákonitému rozvoji a vývoji v oblasti kontroly výsledných vlastností a struktury, ke zkoumání vlivů na proces iontové nitridace, což v konečném důsledku

přispívá k poznání procesu, k jeho zdokonalování, k eliminaci nebo částečnému odstranění nepříznivých jevů, případně k objevení dalších technologických možností.

Jednou z kontrol výsledků iontové nitridace je kontrola výsledné struktury, především bílé a difúzní vrstvy, které ovlivňují výsledné vlastnosti. Nejběžněji používanou metodou, umožňující úplnou kvantitativní fázovou analýzu je metoda rentgenové difrakce. K mnoha výhodám, které jsou obecně známy a vycházejí z principu měření je nutno uvést i nevýhodu, kterou je samotné rentgenové zařízení. Tento vysloveně laboratorní přístroj je nevhodný do běžných provozních podmínek

Snahou tedy je objevení jiné metody, přinejmenším stejně dobré, jejíž výhodou by byla snadná proveditelnost ve výrobních podmínkách. Vzhledem k dobré korozní odolnosti iontové nitridovaných vrstev není možné využít klasické rozrušení povrchu chemickým leptadlem. Elektrolytické leptání také nepřineslo uspokojivé výsledky. Nabízí se možnost využití potenciostatického leptání, vycházejícího z principu leptání určitým korozním potenciálem, který způsobí korozi(naleptání) pouze určité fáze v materiálu, přičemž ostatní fáze budou naleptány minimálně. Tento korozní potenciál lze zjistit z korozní křivky povrchu, což je křivka závislosti proudové hustoty na potenciálu.

Experiment provedený s potenciostatickým leptáním v rámci této diplomové práce je prvním pokusem v oblasti nitridovaných vrstev, není tedy možné jeho výsledky zevšeobecňovat. Samotné experimentální měření je nutné brát pouze jako přiblížení do problematiky potenciostatického leptání nitridických vrstev.

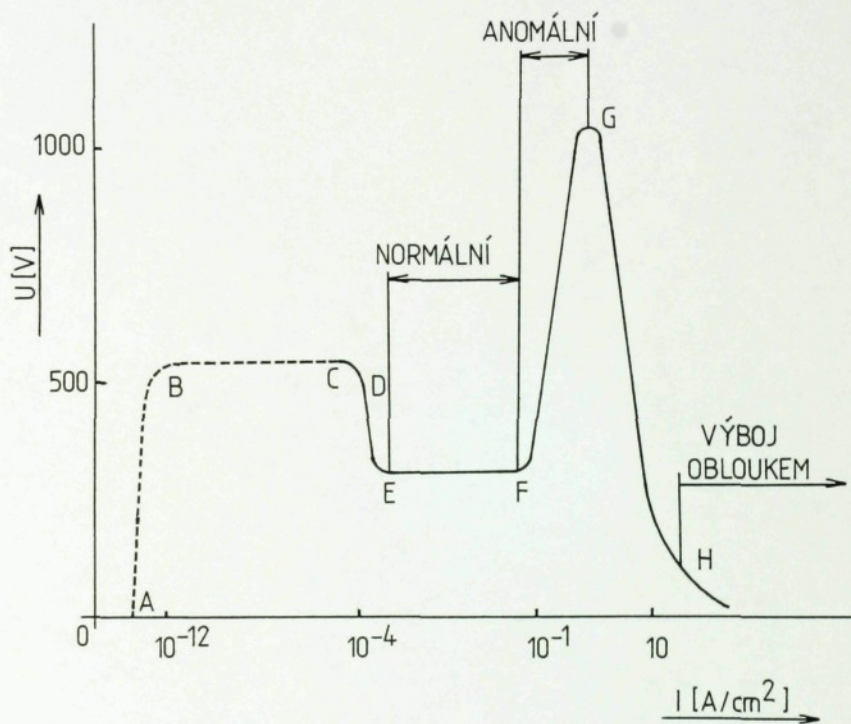
3 IONTOVÁ NITRIDACE

3.1 Vedení elektřiny v plynech

Snížíme-li mezi dvěma elektrodami (katodou a anodou), připojenými k dostatečně vysokému napětí, tlak plynu, jsou molekuly plynu v elektrickém poli mezi elektrodami štěpeny a atomy ionizovány. Ionizace je odtržení jednoho nebo více elektronů z obalu atomu, přičemž se částice plynu rozdělí na kladné ionty a volné záporné elektrony. V důsledku nárazů migrujících molekul a pohybu nosičů nábojů v elektrické poli dochází neustále k dalšímu štěpení a ionizaci, vznikají stále nové nosiče nábojů, přičemž kladné ionty jsou urychlovány ke katodě a elektrony se pohybují směrem k anodě. V důsledku toho se plyn stane vodivým a obvodem začne proudit elektrický proud. Tento jev nazýváme výboj[1].

3.2 Výboj ve zředěném plynu

Voltampérová charakteristika takového výboje je na obr.1. První část charakteristiky vyjadřuje tzv. normální doutnavý výboj, charakteristický tím, že napětí výboje je téměř nezávislé na proudu výboje a je poněkud větší než napětí zápalné. Výboj v tomto případě hoří jen na části katody, která se s rostoucím výbojem stále rozšiřuje. V bodě F dojde k rozšíření výboje na celou katodu a tím současně i ke změně jeho parametrů. Od tohoto okamžiku napětí výboje začíná růst s rostoucím proudem, a to čím dále tím rychleji, až téměř k bodu G. Výboj v oblasti F-G nazýváme **anomální doutnavý výboj**. Největší spád napětí je v oblasti katody, kde se mění podstatná část energie iontů v plazmatu výboje na teplo a v důsledku toho je katoda při anomálním doutnavém výboji velmi silně zahřívána. Za bodem G charakteristika velmi rychle spadá až k bodu H. V této oblasti má výboj záporný odpor a je tedy nestabilní. Od bodu H pak začíná oblast obloukového výboje při nízkém tlaku. Výboj hoří při daleko nižším napětí a daleko vyšším proudu než odpovídá doutnavému výboji, přičemž se na anodě výboj soustřeďuje do jedné anodové skvrny, ve které dochází k velmi rychlému ohřátí[2].



obr.1. V-A charakteristika výboje

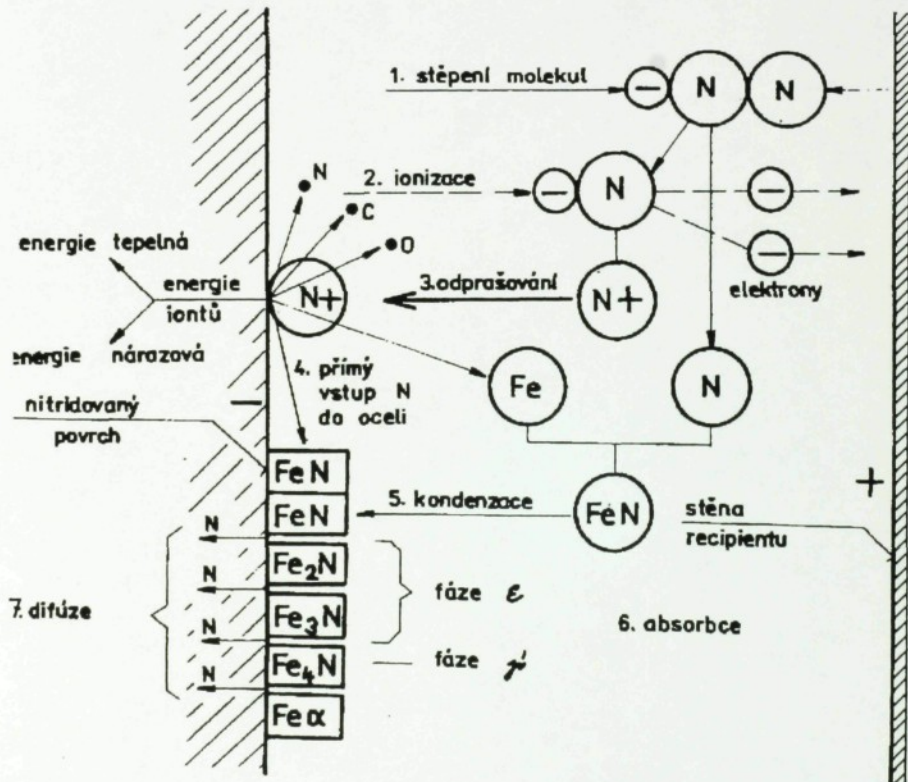
3.3 Princip iontové nitridace

Iontová nitridace je typický difúzní proces, při němž proniká dusík buď po hranicích zrn nebo objemově přes mřížku do oceli. Tento proces se řídí základními difúzními zákony a jeho výsledkem je dusík, uložený interstiticky v mřížce Fe nebo vázaný k legujícím prvkům ve formě nitridů. Iontová nitridace je podmíněna přítomností atomárního dusíku na povrchu kovu. Tato podmínka platí i pro ostatní způsoby nitridování. Tento atomární dusík je schopný pronikat za zvýšené teploty přes povrchovou absorpční vrstvičku nitridů do mřížky základního kovu a difundovat do oceli[1].

Praktické provedení iontové nitridace spočívá v uložení nitridovaných součástí izolovaně ve vakuové nádobě(recipientu) a zapojením jako katoda. Vakuová nádoba(recipient) je zapojena jako anoda a udržuje se v ní snížený tlak. Směs plynů potřebných pro proces nitridace je nejčastěji směs dusíku a vodíku(N_2+H_2).

Připojením stejnosměrného proudu a napětí asi 400 až 1000V vznikne mezi anodou(stěna recipientu) a katodou(povrch součástí) elektrické pole. Anomální výboj je podmíněn správným nastavením napětí, proudu a tlaku, které musejí tomuto výboji odpovídat. Ve vzniklém elektrickém poli dochází k silné migraci molekul zředěného plynu. Důsledkem nárazu dojde k jejich štěpení a ionizaci. Kladné ionty jsou urychlovány k povrchu nitridovaných součástí, tzn. ke katodě[1]. Nárůst rychlosti těchto urychlených iontů, a tím i jejich kinetické energie, není lineární. K prudkému nárůstu rychlosti dochází v bezprostřední blízkosti povrchu součástí v oblasti katodového úbytku napětí. Následkem toho je, že největší intenzita výboje je soustředěna do úzkého pásma okolo povrchu součástí bez ohledu na tvar nebo vzdálenost od stěny vakuové nádoby(recipientu) -anody. Ke štěpení molekul a k ionizaci atomů dochází především v tomto úzkém pásmu. Proto hovoříme o plošném charakteru anomálního výboje, neboť jeho svítící korona kopíruje povrch součástí[1].

Zjednodušeně lze říct, že povrch součástí (obr.2) neustále bombardují kladné ionty, které při dopadu přemění část své kinetické energie v teplo a tím



obr.2. Schéma dějů při iontové nitridaci

součásti zahřívají. Kromě tohoto ohřevu dopadající ionty vyražejí z povrchu oceli atomy železa a dalších prvků. Podle většiny autorů je tento jev nazývaný odprašování nebo katodové odprašování nejzávažnějším dějem procesu iontové nitridace. Reakce dopadajících iontů s odprášenými atomy vede ke vzniku dusíkem bohatých nitridů železa, které kondenzují a vytvářejí povrchovou absorpční vrstvičku s vysokou koncentrací dusíku. K odprašování dochází (kromě železa) i u dalších prvků především uhlíku, kyslíku a dusíku. Volbou vhodného napětí, plošné hustoty proudu, tlaku, doby nitridace a složení atmosféry v recipientu lze ovládat tvorbu povrchové vrstvičky nitridů. V této povrchové vrstvičce se nitridy rozpadají na nižší složky, jak je znázorněno v dolní části obr.2. Část uvolněného dusíku difunduje do povrchu oceli a vytváří vazbou na nitridované prvky **difúzní podpovrchovou nitridační vrstvu [1]**.

3.4 *Difúze dusíku [1]*

Dusík v atomárním stavu je v tuhém roztoku obsažen ve feritu nebo v austenitu. Dusík v molekulárním stavu není schopen difúze, neboť nemůže vstoupit do mřížky kovu. V austenitu a ve feritu tvoří dusík interstitický tuhý roztok. Vznik tohoto tuhého roztoku je dán poloměrem rozpuštěných atomů, který nemůže být o mnoho větší než volná místa mezi těsně uspořádanými atomy v mřížce základního kovu. Interstitický tuhý roztok vzniká v těsně uspořádané mřížce tehdy, když není účinný poloměr atomů rozpuštěného kovu větší než 0,59% účinného poloměru základního kovu. Vzhledem k tomu, že poměr účinného poloměru atomů dusíku a železa je 0,55, je soustava železo-dusík pod hranicí možnosti tvoření interstitického tuhého roztoku. Z toho lze usuzovat větší rozpustnost než u soustavy železo-uhlík. Při interstitické difúzi zaujímá dusík v kubické, plošně centrované mřížce austenitu pouze část mezimřížkových oktaedrických poloh, přičemž částice s větší energií než aktivační přeskakují při difúzi na neobsazenou sousední oktaedrickou polohu.

- ◆ Veliký vliv na difúzi má nitridační teplota.
- ◆ S růstem obsahu uhlíku v oceli klesá koeficient difúze a tím i tloušťka nitridační vrstvy.

3.5 Specifika iontové nitridace

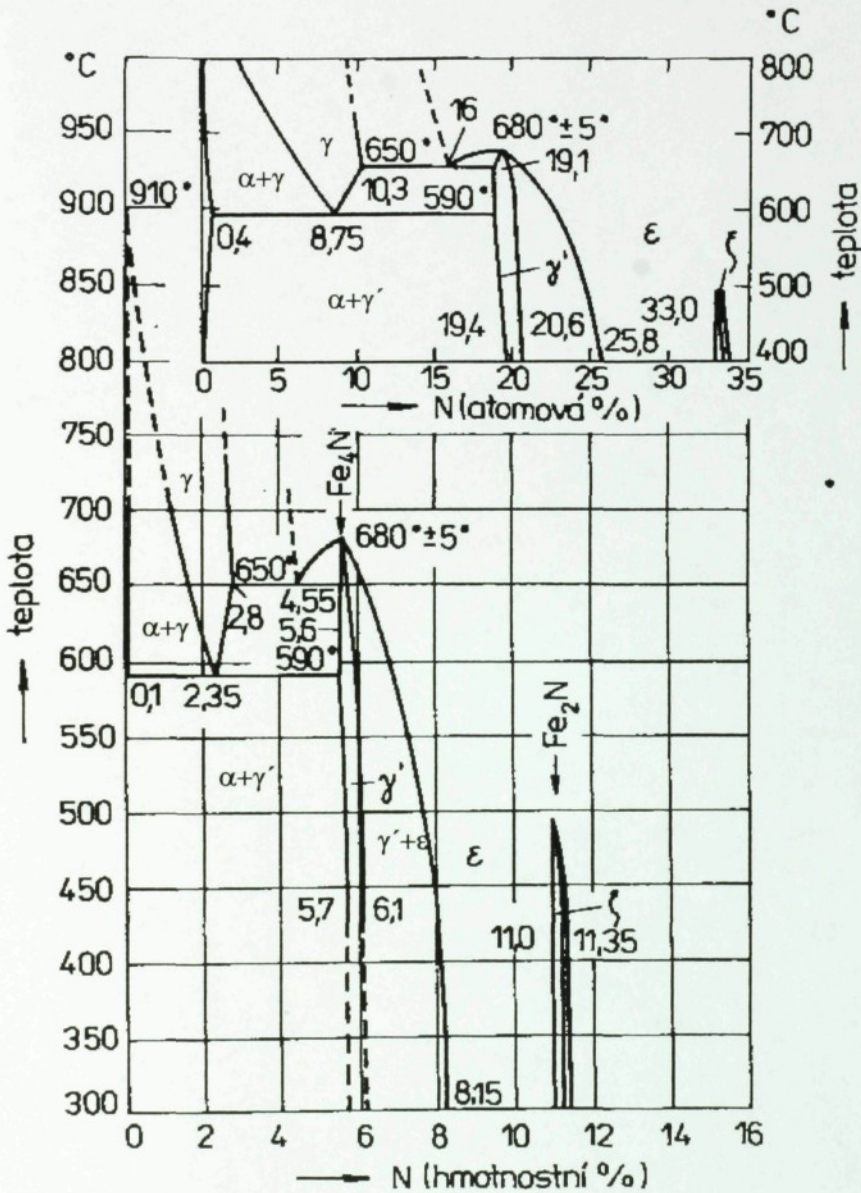
Ekonomickým specifikem iontové nitridace je rychlejší růst vrstvy oproti jiným způsobům nitridování. Rozdíl v rychlosti nárůstu vrstvy je větší u menších hloubek, přičemž s narůstající hloubkou se rozdíl snižuje. Iontová nitridace je vysoce variabilní proces řízený přesně nastavitelnými parametry. K nejvýznamnějším technickým přednostem patří možnost ovládání vzniku a tloušťky povrchové, tzv. **bílé vrstvy nitridů**. Zvláště výhodná je eliminace této vrstvy u řezných nástrojů, neboť vede ke zvýšení houževnatosti řezných hran. Charakteristické pro iontově nitridované povrchy je hladkost, malý, ve většině případů zanedbatelný nárůst rozměrů a jen nepatrné přesycení hran. Povrch součástí je ohříván rovnoměrně a tedy deformace jsou minimální. Díky přesnému nastavení všech parametrů iontové nitridace a jejich trvalé automatické kontroly lze dosáhnout opakovaně vysoké a rovnoměrné kvality nitridačních vrstev. Celý proces je vysoce stabilní [1].

Nevýhodou procesu iontové nitridace je nutnost snížení tlaku v recipientu, zajištění těsnosti a udržování přesně nastaveného tlaku po dobu nitridace. Výhodou je, že při sníženém tlaku nemohou z vakuové nádoby unikat žádné škodlivé látky. Zařízení je automaticky vypnuto v případě porušení těsnosti v důsledku změny parametrů výboje [1].

3.6 Soustava železo-dusík [1]

Diagram soustavy železo-dusík (obr.3) podle V.G.Paranjpeho, M.Cohena, M.B.Bevera a C.Flota, který je považován v současnosti za nejpřesnější, je podobný diagramu železo-uhlík.

- ◆ Rozpustnost dusíku ve feritu i v austenitu je větší než rozpustnost uhlíku ve feritu a v austenitu. Při teplotě A_1 soustavy železo-dusík (590°C) se ve feritu rozpouští 0,10% dusíku a v austenitu 2,35% dusíku.
- ◆ Mezi železem a uhlíkem se vytváří pouze jedna stálá sloučenina-cementit, který je stálý až do teploty tavení. Reakcí mezi železem a dusíkem vznikají nitridy železa, které se ve srovnání s cementitem vyznačují mnohem vyšší metastabilitou.

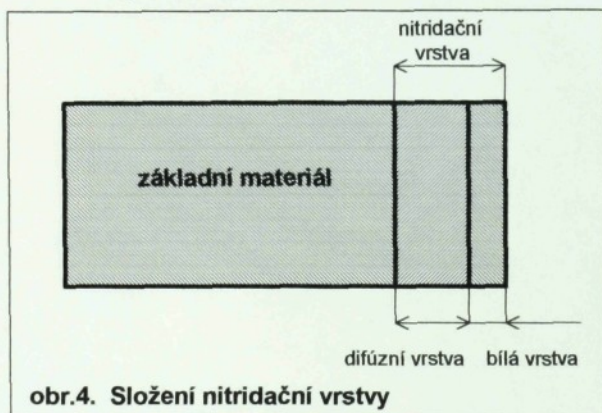


obr.3. Diagram soustavy železo-dusík

- ♦ Nitrid γ' - Fe_4N má nejnižší obsah dusíku. Atomy železa tvoří v nitridu γ' kubickou, plošně centrovanou mřížku. Nitrid existuje v okolí teploty A_1 v rozmezí 5,30 až 5,75% dusíku a je stálý pouze do teploty 670°C , potom se přeměňuje v nitrid ϵ .
- ♦ Nitrid ϵ je při vyšším obsahu dusíku stabilní i za teplot nižších než 670°C . Atomy železa v něm obsahují uzlové body hexagonální mřížky, dusík zaujímá proměnlivou část interstitických poloh. Vyznačuje se velmi širokým rozmezím složení, které se mění s teplotou. Např. při teplotě 670°C je to 4,35 až 11,0% dusíku.
- ♦ Ortorombický nitrid ξ o přibližném složení Fe_2N . Existuje v rozmezí 11,07 až 11,18% dusíku a je stálý v rovnováze se čpavkem v okolí 450°C .

3.7 Fázové složení iontově nitridovaných vrstev

Nitridační vrstva je složena ze dvou vrstev (obr.4).



obr.4. Složení nitridační vrstvy

Na povrchu součásti je jen několik mikrometrů tlustá tzv. **bílá vrstva**. Ta je tvořena intermetalickou sloučeninou železa a dusíku. Tato vrstva se na metalografickém výbrusu jeví jako bílá, proto byla takto pojmenována. Pod ní je **difúzní vrstva** sahající do hloubky několika desetin milimetru [1].

Fáze vyskytující se v nitridované oceli:

- ♦ α - fáze -ferit, ve kterém se může rozpustit max.0.11% N, s klesající teplotou se rozpustnost snižuje až na 0.004% N při pokojové teplotě.

- ◆ γ' - fáze -nitrid Fe_4N s krychlovou plošně centrovanou mřížkou. Tvrdost této fáze je okolo 450-500HV. Rozpustnost uhlíku v γ' fázi je zanedbatelná, i v soustavě Fe - N - C má tato fáze čistě nitridický charakter.
- ◆ ε - fáze -nitrid $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$, krystalizující s hexagonální těsně uspořádanou mřížkou. Atomy dusíku jsou v oktaedrických dutinách hexagonální mřížky, proto je tento nitrid stabilní ve velmi širokém rozmezí obsahu dusíku (4.5 až 11% N). Tvrdost této fáze je 250 - 300HV. Za přítomnosti uhlíku v oceli dochází k nahrazení části dusíku uhlíkem a vzniká ε karbonitrid $\text{Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$. Tvrdost tohoto karbonitridu je 400 až 450HV a je křehčí než ε nitrid.
- ◆ Cementit Fe_3C - část uhlíku může být nahrazena dusíkem a vzniká karbonitrid $\text{Fe}_3(\text{C},\text{N})$ se strukturou cementitu. Při zvýšení obsahu dusíku dochází v průběhu nitridace k jeho překrystalizaci na ε karbonitrid.

3.8 Vliv legur na nitridaci

W, Mo, Cr, Ti a V pokud jsou rozpuštěné ve feritu, silně zvyšují rozpustnost dusíku ve feritu (až na 3%). S postupující difúzí dusíku se místo nitridů resp. karbonitridů železa vytvářejí komplexní nitridy $(\text{Fe},\text{M})_4\text{N}$, $(\text{Fe},\text{M})_{2,3}\text{N}$ resp. karbonitridy $(\text{Fe},\text{M})_4(\text{N},\text{C})$, $(\text{Fe},\text{M})_{2,3}(\text{N},\text{C})$. Dusík difundující přímo do oceli může reagovat s některými příměsmi a vytvářet tak jejich nitridy. Nejsnadněji vznikají nitridy zirkonu, titanu, vanadu, niobu, wolframu, molybdenu a chromu. To je příčinou zvýšení tvrdosti nitridované vrstvy. Chrom, molybden, titan a hliník zvyšují tvrdost nejvíce [2].

3.9 Základní typy nitridačních vrstev

Základní typy nitridačních vrstev dosažitelných iontovou nitridací :

- ◆ Na povrchu je monofázová vrstva nitridu γ' (tloušťky do $8\mu\text{m}$) a pod ní je difúzní vrstva, v níž je dusík rozpuštěn v α fázi. Tato vrstva je poměrně tažná a velmi odolná vůči únavě a otěru. Tyto vlastnosti jsou dané krychlovou strukturou nitridu γ' .

- ◆ Na povrchu je monofázová vrstva nitridu nebo karbonitridu ϵ (tloušťky do $15\mu\text{m}$). Pod ní je difúzní vrstva s dusíkem rozpuštěným v α fázi. Nitrid ϵ má hexagonální strukturu a je proto křehčí než nitrid γ' . Má nižší koeficient tření a větší odolnost proti korozi. Odolnost proti otěru je dobrá.
- ◆ Na povrchu je vrstva nitridů ϵ , γ' . Tato vrstva je velice křehká, neboť tyto dva nitridy mají zcela odlišné krystalické mřížky a proto dochází v této vrstvě ke značným vnitřním pnutím. Vlastnosti této vrstvy nejsou nejlepší a proto se snažíme této vrstvě vyhnout.
- ◆ Na povrchu oceli je difúzní vrstva s dusíkem rozpuštěným v α fázi. Tato vrstva je měkčí, vůči otěru je méně odolná. Má velmi dobré únavové vlastnosti a nejvyšší dosažitelnou tažnost [2].

3.10 Vlastnosti iontově nitridovaných povrchových vrstev [1]

Po iontové nitridaci získá povrchová vrstva

- ◆ odolnost proti opotřebení, protože má vysokou tvrdost
- ◆ odolnost proti teplu, což je významné u součástí namáhaných třením za vysokých teplot (válce motorů, ventily), neboť např. tvrdost cementované nebo kalené vrstvy klesá při teplotě 200°C , zatímco tvrdost nitridované vrstvy nepoklesne ani při ohřevu na 500 až 600°C
- ◆ větší odolnost proti korozi v mnoha prostředích

Nitridováním

- ◆ zvýšíme mez únavy. Nitridovaná vrstva je ve stavu vnitřních tlakových pnutí působící proti tahovým pnutím, jimiž vznikají únavové lomy
- ◆ zlepšíme odolnost proti zadírání

Nitridování je možné dělit podle účelu použití na tři skupiny [1]:

- 1.) pro zvýšení tvrdosti
- 2.) ochrana proti korozi
- 3.) za účelem zvýšení meze únavy

- ◆ Zvýšení odolnosti proti korozi závisí na co nejkompaktnější, nejtlustší a na dusík nejbohatší bílé vrstvě
- ◆ Pro zvýšení meze únavy je rozhodující tloušťka a tvrdost difúzní vrstvy
- ◆ Iontová nitridace se využívá především k zvýšení povrchové tvrdosti, tj. ke zlepšení kluzných vlastností a ořezavzdornosti
- ◆ Musíme přihlížet k hloubce vrstvy, k jejímu možnému zkrěhnutí a k průběhu tvrdosti směrem do jádra
- ◆ Podstatný význam u strojních součástí má stupeň zpevnění vrstvy a její křehkost

Tabulka č.1 udává vhodnost nebo nevhodnost fázového složení bílé vrstvy a difúzní vrstvy podle charakteru namáhání a obsahu legur v oceli.

Charakter namáhání	Obsah legur v oceli	Fázové složení bílé vrstvy			Difúzní vrstva
		γ'	ϵ	$\gamma' + \epsilon$	
Otěrem	nízký	+	++	Vícefázová vrstva není vůbec vhodná	-
	střední	++	+		-
	vysoký	-	-		++
Únavou	nízký	+	++		-
	střední	+	+		++
	vysoký	-	-		++
Korozi	nízký	-	++		-
	střední	+	++		-
	vysoký	-	+		-

Tab.č.1. Vhodnost fázového složení(- nevhodné, + vhodné, ++ velmi vhodné)

3.10.1 Zvýšení korozní odolnosti [1]

Po iontové nitridaci je považována odolnost oceli proti korozi za nepodstatný a pouze doprovodný přínos. Koroze však snižuje provozní

spolehlivost, neboť mění kovy v korozní produkty, které se nevratně rozpadají. Proti korozi je možné nitridovat oceli nízkouhlíkové, vysokouhlíkové, slitinové a šedou litinu. Vytvořená vrstva je odolná proti korozi v mnoha mediích s výjimkou kyselin. Předměty s hladkým povrchem jsou odolnější než součásti se stopami po obrábění.

Nový pohled na korozní odolnost iontově nitridovaných povrchů přinesla práce V.Hrubého a J.Tulky, kde se hodnotí koroze na základě polarizačního chování povrchu.

Iontově nitridované ocelové povrchy posouvají hodnoty korozních potenciálů k vyšším hodnotám. Na rozdíl od posunu dílčí anodické křivky k vyšším hodnotám, což vede obecně ke zvýšení rychlosti oxidace kovu je v případě iontově nitridovaných povrchů změna E_{KOR} současně doprovázena výrazným snížením strmosti anodické části křivky v okolí E_{KOR} .

Zpomalení korozního procesu je dáno především změnami na fázovém rozhraní

- ◆ Iontová nitridace pozitivně ovlivňuje podmínky ke snížení oxidace železa, mění příznivě podmínky pro zpomalení katodické depolarizace
- ◆ U povrchů legovaných ocelí je průběh polarizačních křivek složitější. Korozní potenciál E_{KOR} je posunut k pozitivním hodnotám, přechod z katodické oblasti do anodické má menší strmost. Křivka přechází do anodické oblasti přes pasivační potenciál. V oblasti vyšších potenciálů přechází kov do transpasivního stavu. Podle typu oceli je přechodů do pasivního stavu i více na jedné křivce a prodlevy pasivního stavu mají různě široká rozmezí potenciálové změny.

3.11 Iontově nitridované konstrukční oceli [1]

Oceli nelegované třídy 11 a 12

- ◆ difúzní vrstva je vytvořena dusíkem zpevněným feritem
- ◆ rozhodující význam má povrchová bílá vrstva
- ◆ malé docenění těchto ocelí pro méně náročné provozní namáhání
- ◆ použití pro zpevnění povrchu, zlepšení kluzných vlastností a zvýšení meze únavy u jinak netvrzených součástí

Nízkolegované oceli typu MnV

- ◆ úsporně legované levné oceli
- ◆ vhodné pro střední provozní požadavky
- ◆ na výrazném zvýšení tvrdosti se podílí vanad
- ◆ velmi vhodné pro iontovou nitridaci ozubených kol do modulu 6

Středně a vysoce legované oceli MnCr, CrV, CrMo, CrMoV.

Třídy 14 a 15

- ◆ vlastnosti tvoří dominantně chrom, méně molybden a vanad
- ◆ pro vysokou odolnost proti otěru jsou vhodné oceli 14 340 a 15 340 s obsahem Al
- ◆ pro komplexně namáhané součásti (opotřebení povrchu, vysoké kontaktní a další mechanické namáhání) jsou vhodné oceli 15 330, 15 230, 15 241, 15320, 15 142, 15 260 a 14 331.

Oceli třídy 16 typu CrNi nebo CrNiMo

- ◆ nejsou předurčeny k nitridování
- ◆ používají se pro vysoce namáhané součásti s požadavkem nejvyšší houževnatosti
- ◆ nejčastěji se nitridují oceli s obsahem molybdenu
- ◆ poněkud nižší tvrdost vrstvy
- ◆ velká hloubka vrstvy
- ◆ vyšší plasticita

Oceli třídy 17

- ◆ iontově se nitridují pro zvýšení povrchové tvrdosti
- ◆ mají největší odolnost proti opotřebení a zadírání
- ◆ nevýhodou je snížení odolnosti proti korozi vazbou chromu na nitridy

3.12 Iontově nitridované nástrojové oceli [1]

- ◆ Při obrábění jsou řezné nástroje znehodnocovány otěrem, vymíláním a ztrátou tvrdosti bříty vlivem teploty od sil mezi obráběným materiálem a řezným nástrojem. Nitridační vrstvy zvyšují trvanlivost ostří, povrchovou

tvrdost, snižují koeficient tření a vyznačují se dobrými protiadhézními vlastnostmi.

- ◆ Nástroje pro tváření za tepla (kovací zápustky, lisovací trny, formy na tlakové lití) musí mít vysokou pevnost, houževnatost, odolnost proti tepelné únavě, povrch nesmí mít sklon k nalepování materiálů a k vzniku trhlin od střídání teplot. Tomuto namáhání dobře odolávají nitridační vrstvy s povrchovou bílou fází γ' a difúzní vrstvou s maximálně potlačenou sítkou nitridů po hranicích zrn.
- ◆ Nástroje pro tváření za studena (teplota menší než 250°C) jsou namáhány vysokým tlakem a otěrem, často dochází k adheznímu spojování nástroje s materiálem a k jeho nalepování. Odolnost těchto nástrojů proti otěru se běžně dosahuje kalením a následným popouštěním. Přesto i zde přináší iontová nitridace řadu zlepšení.

4 PROBLEMATIKA IDENTIFIKACE VZNIKLÝCH NITRIDICKÝCH FÁZÍ

4.1 Úvod

Po iontové nitridaci kontrolujeme tvrdost, která klesá od povrchu do hloubky nerovnoměrně a hloubku nitridační vrstvy, ta je normou ČSN 42 0448-80 určena jako vzdálenost od povrchu až k ose vtisku, kde se dosáhne předem stanovené hodnoty tvrdosti tj. tvrdosti vyšší o 50 jednotek mikrotvrdosti HV 0,05 nebo HV 0,3 až 1, než je skutečná tvrdost jádra. Mimo tuto kontrolu se u důležitých součástí, při zkoumání vlivů na iontově nitridovanou vrstvu a obecně při výzkumu iontově nitridovaných vrstev identifikují vzniklé nitridické fáze.

Mikrostruktura nitridační vrstvy je s ohledem na rovnovážný diagram velmi složitá. Jednotlivé fáze jsou od sebe poměrně ostře odděleny. Vrstva je nehomogenní, fáze Fe_mN (m je 2 až 4) i nitridy legur mají v různých hloubkách vrstvy různou koncentraci dusíku.

Nitridační vrstva se skládá ze dvou částí:

- ◆ z povrchové vrstvy nazývané bílá vrstva, obsahující fázi γ' nebo ε nebo $\varepsilon + \gamma'$. Tloušťka nebývá větší než 0,01mm [1]
- ◆ z difúzní vrstvy, ležící pod bílou vrstvou, obsahující fáze γ' a α . Difúzní vrstva obsahuje dusík v tuhém roztoku a sloučený s železem a legovacími prvky tvořící síťové nitridy po hranicích zrn nebo vyloučený ve formě nitridů uvnitř zrn. Tloušťka difúzní vrstvy je několik setin až desetin milimetrů [1].

Zkoumání klasického metalografického výbrusu naleptaného např. 3% nitalem nám umožní zkoumat strukturu materiálu včetně nitridační vrstvy s výjimkou zkoumání bílé vrstvy, která není naleptaná a v mikroskopu se jeví bíle lesklá. Z tohoto metalografického posouzení můžeme zjistit vytvoření výrazného síťového nitridů po hranicích zrn (k tomu je potřeba mít i vzorek materiálu před iontovou nitridací), změnu struktury po iontové nitridaci a přibližnou tloušťku bílé vrstvy.

K identifikování nitridických fází je nutné použít jinou metodu. Nejběžněji používanou metodou, umožňující úplnou kvantitativní fázovou analýzu iontově nitridovaných vrstev je metoda rentgenové difrakce.

4.2 Metoda rentgenové difrakce

Rentgenografické difrakční metody jsou dnes klasickým nástrojem pro zkoumání struktury látek a pro sledování strukturálních změn materiálů v závislosti na technologickém zpracování. Pomocí ní je možné zjišťovat kvalitativní i kvantitativní složení všech přítomných složek, stanovit obsah dusíku v nitridovaných vrstvách ocelí a studovat vlivy dusíku, uhlíku a kyslíku na fázové složení povrchové vrstvy.

Rentgenografické metody jsou založeny na principu difrakce rentgenového záření na krystalech. Charakteristickým rysem těchto metod je jejich nedestruktivnost, tj. možnost provádět analýzu látek beze změny jejich krystalickochemického složení. Navíc většinou postačuje velmi malé množství analyzovaného materiálu [7].

Difrakční obraz zkoumané látky závisí na struktuře, tj. v první řadě na periodicitě prostorového uspořádání atomů v krystalech a dále na druhu atomů tvořících tuto látku. Výsledkem strukturální analýzy je určení druhu atomů, jejich vzájemný poměr a uspořádání v jednotkové buňce krystalu. Ve srovnání se spektrálními metodami (optickými nebo rentgenovými) je tedy výsledek bohatší o údaje týkající se geometrického uspořádání atomů [7].

Kvantitativní analýza složení látek je založena na měření intenzit reflexí jednotlivých složek směsi nebo heterogenní pevné látky. Intenzita reflexí dané složky, fáze, závisí přímo na objemovém podílu krystalitů této složky v celkovém ozářeném objemu. Předností proti chemické analýze nebo rentgenové fluorescenční analýze je **přímé určení relativního množství** krystalické sloučeniny nebo slitiny **na rozdíl od** stanovení **relativního množství atomů** různých druhů v látce [7].

Metoda kvantitativní rentgenové analýzy vícekomponentních látek spočívající na vypočtených hodnotách R-faktorů může poskytnout přesné výsledky v případech, kdy se jedná o přesně definované sloučeniny jak po stránce chemického složení tak krystalografické struktury, kdy velikost zrn všech

přítomných fází je přibližně 1-10 μ m a kdy nejsou příliš velké rozdíly v hustotě jednotlivých fází. Nejnížší identifikované množství látky ve zkoumané směsi je řádově v jednotkách procent a závisí především na reflexní mohutnosti difrakčních čar, na mikrostruktuře materiálu, stavu napjatosti materiálu a rentgenografické metodice. U nitridovaných vrstev dochází ke snížení přesnosti měření, neboť většina z přítomných fází nemá konstantní chemické složení. Proměnný obsah dusíku i uhlíku mění poměr Fe:N, nebo Fe:N:C, eventuelně Fe:(C,N). Výsledek kvantitativní analýzy musí být proto zatížen určitou chybou, která většinou nepřekročí $\pm 10\%$ z výsledku, což je pro technickou praxi postačující.

5 TEORIE POTENCIOSTATICKÉ METODY LEPTÁNÍ

5.1 Úvod

Přesné rozeznávání jednotlivých fází v metalografickém výbrusu oceli patří mezi základní způsoby dávající nám přehled o daném materiálu.

Nejpoužívanější způsob sledování metalografického výbrusu je pozorování optickým mikroskopem, velmi často doplněný chemickým leptáním, elektrolytickým leptáním a potenciostatickým leptáním.

Podstatou chemického leptání je působení chemického činidla na vyleštěný povrch, přičemž dochází nejčastěji ke vzniku reliéfu vlivem různé rozpouštěcí schopnosti jednotlivých strukturních složek. To nám podstatně zlepší sledování struktury.

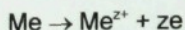
Elektrolytické leptání používáme u kovů vyznačujících se vysokou chemickou stálostí, u kterých leptáním nelze dosáhnout uspokojivých výsledků. Princip spočívá ve vložení vzorku do nádoby s elektrolytem. Působením procházejícího proudu (vhodného napětí a proudové hustoty) dojde k vytvoření struktury vzorku vznikem reliéfu.

Třetí metoda, potenciostatická, umožňuje vyšší přesnost rozeznávání fází díky přesnému naleptání pouze určité fáze. Tato metoda je podobná elektrolytické, rozdíl spočívá v tom, že u elektrolytické metody se leptá bez ohledu na to, která fáze bude naleptána více nebo méně, kdežto touto metodou naleptáme pouze určitou, přesně stanovenou fázi. To nám umožní lepší rozeznávání normálně těžce rozeznatelných fází.

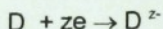
K pochopení podstaty a principu potenciostatického leptání kovů a slitin je potřeba pochopit podstatu a problematiku koroze kovů a slitin v elektrolytech.

5.2 *Koroze kovů a slitin v elektrolytech*

Kov (Me) ve styku s kapalným prostředím přechází ve formě iontů do roztoku (oxiduje je):

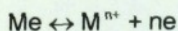


Důsledkem je zpolarizování kovu, vznik tzv. elektrické dvojvrstvy. Kov nekoroduje v případě, že nejsou odčerpávány elektrony z kovu. Důvodem je rovnováha mezi kovem a roztokem. Koroze pokračuje díky odčerpávání elektronů z kovu tzv. depolarizační reakcí. Ta je uskutečňována redukcí některé složky roztoku, která přijímá elektrony:



Soustava ve které probíhají tyto děje, tvoří tzv. redox systém. Koroze materiálu, jeho oxidace, bude probíhat pouze tehdy, když bude současně probíhat redukce některých složek roztoku.

Ponořením kovu do elektrolytu vznikne poločlánek (= elektroda ponořená do roztoku). Po určité době se mezi elektrodou a roztokem ustaví rovnovážný elektrodový potenciál [4]. Dojde k dosažení termodynamické rovnováhy, ionty kovů přecházejí do roztoku a zase zpět na elektrodu:



Rovnováhy je dosaženo právě tehdy, když je rychlost vylučování kovu na povrchu elektrody (v_k) rovna rychlosti rozpouštění (v_a). Rozpouštění a vylučování lze popsat Faradayovým zákonem:

$$\frac{m}{t} = \frac{M \cdot I}{n \cdot F} \quad (1)$$

kde: FFaradayův náboj, $F=96\,488\text{C}$,

mmnožství přeměněné látky,

Matomová (molekulová) hmotnost látky,

npočet vyměněných elektronů při elektrodové reakci,

Iproud,

tčas, po který prochází proud elektrolytem.

Z rovnice je patrná závislost hmotnostního úbytku na prošlém proudu.

5.3 Kinetická teorie

Tato teorie uvažuje anodickou reakci (rozpouštění kovu) i katodickou reakci (vylučování). Rychlost těchto reakcí můžeme vyjádřit dílčím anodickým proudem I_a a dílčím katodickým proudem I_k . V případě termodynamické

rovnováhy je rychlost oxidace kovu určena výměnným anodickým proudem $I_{0,a}$ a rychlost redukce výměnným katodickým proudem $I_{0,k}$. Potenciál při kterém probíhá oxidace i redukce stejnou rychlostí nazýváme rovnovážný elektrodový potenciál E_r , přičemž platí:

$$|I_0| = |I_{0,a}| = |I_{0,k}| \quad (2)$$

Pokud budeme chtít, aby rychlost anodické reakce v_a byla vyšší než rychlost katodické reakce v_k , musí elektrochemická reakce probíhat při potenciálu odlišném od rovnovážného. Z obr.5 je zřejmé, že při pozitivním zvýšení potenciálu od rovnovážného potenciálu E_r dojde ke zvýšení anodického proudu $I_{a,ox}$, přičemž bude do roztoku přecházet více iontů kovu a zároveň se sníží katodický proud $I_{k,ox}$, poklesne rychlost vylučování kovu na povrchu elektrody[4].

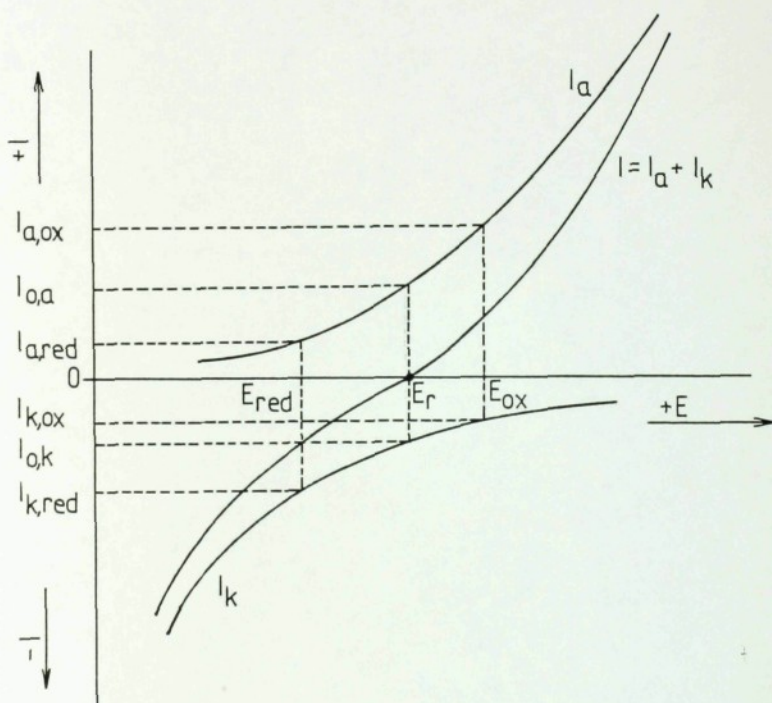
Opak nastane pokud potenciál snížíme negativně od rovnovážného potenciálu E_r . Rychlost katodické reakce bude vyšší než anodické reakce $v_k > v_a$ a i dílčí proudy se budou lišit jak je patrné z obr.5.

Výsledný proud je roven součtu dílčích proudů $I = I_a + I_k$. Výsledná proudová křivka je dána součtem obou křivek a nazývá se polarizační křivka. Z polarizační křivky je zřejmá závislost rychlosti oxidační a redukční na proudu I . S vyšším proudem přibývá rozdíl mezi rovnovážným potenciálem E_r kovu a potenciálem E , při kterém probíhá reakce. Rozdíl nazýváme u vratné reakce přepětí a je definováno takto:

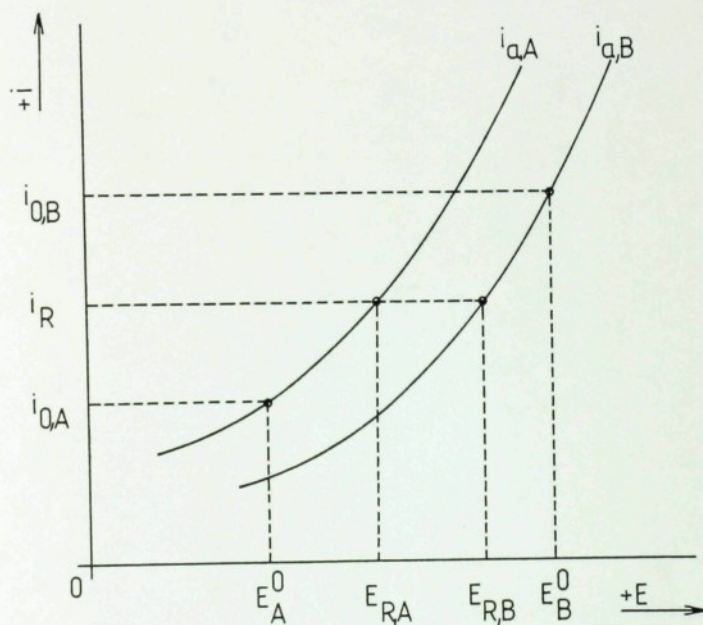
$$\eta = E - E_r \quad (3)$$

Ke změně potenciálu elektrody dojde tehdy, pokud budou ionty kovu odváděny od povrchu, dochází k anodické oxidaci nebo jsou-li ionty kovu k povrchu přiváděny, probíhá redukce.

Na obr.6 jsou zakresleny křivky anodického rozpouštění kovů A a B. Zvolené dílčí anodické proudové hustoty i_R odpovídají potenciály počátku anodického rozpouštění $E_{R,A}$ a $E_{R,B}$. Protože hodnota i_R odpovídá korozní odolnosti, určuje hodnota E_R hranici mezi korozí v aktivním stavu ($E > E_R$) a korozí sníženou pod technicky významnou mez (kov je v imunním stavu), $E < E_R$. Z toho plyne: Nabude-li kov pozitivnější potenciál oproti E_R (z vnějšího zdroje nebo účinkem prostředí) ocitá se kov v oblasti aktivního stavu (dojde ke



obr.5. Polarizační křivka



obr.6. Závislost potenciálu E_R na zvolené proudové anodické hustotě pro kovy A a B

zvýšení rychlosti koroze) a naopak nabude-li zápornějšího potenciálu ocitne se v oblasti imunity [4].

5.4 Průchod elektrického proudu elektrolytem

Pokud prochází elektrolytem elektrický proud dochází na elektrodách a v roztoku k chemickým změnám.

Anoda je elektroda, kterou je do roztoku přiváděn kladný náboj a katoda je elektroda, kterou odvádíme z roztoku kladný náboj. U elektrolýzy (= rozklad elektrolytu elektrickým proudem) je elektrický proud přiváděn ze zdroje, přičemž anoda je proti katodě pozitivnější. Anoda je tedy (+) a katoda (-).

Při elektrochemické reakci dochází ke změně složení elektrolytu. Množství látky změněné elektrochemickou reakcí vyjadřují Faradayovy zákony.

1.Faradayův zákon říká, že množství změněné látky je úměrné náboji procházejícího elektrolytem.

$$m = K \cdot I \cdot t \quad (4)$$

kde: m.....množství přeměněné látky,

K.....tzv. elektrochemický ekvivalent,

I.....proud,

t.....čas, po který prochází proud elektrolytem.

Dle 2.Faradayova zákonu je k rozpuštění nebo vyloučení jednoho ekvivalentu jakékoliv látky potřeba vždy stejný náboj. Tento náboj je tzv. Faradayův náboj F.

$$K = \frac{M}{n \cdot F} \quad (5)$$

kde: F.....Faradayův náboj, F=96488 C,

n.....počet vyměněných elektronů při elektrodové reakci,

M.....atomová(molekulová) hmotnost látky, k jejíž přeměně dochází.

Dosazením do rovnice(4) dostaneme:

$$m = K \cdot I \cdot t = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot t \quad (6)$$

5.5 Potenciální rozdíl dvou elektrod

Změřit nebo vypočítat elektrické napětí jednotlivé elektrody není možné, můžeme pouze změřit potenciální rozdíl dvojice elektrod ($\Delta\varphi_2 - \Delta\varphi_1$), který je roven rovnovážnému napětí U_r galvanického článku, vzniklého spojením dvou elektrod [4].

$$\text{Rovnice:} \quad U_r = \Delta\varphi_2 - \Delta\varphi_1 \quad (7)$$

bude platit i tehdy, když elektrické napětí elektrod snížíme o zvolenou konstantu C . Potom rovnovážné napětí článku U_r tvořeného standardní elektrodou a libovolnou elektrodou x je:

$$U_r = (\Delta\varphi_2 - C) - (\Delta\varphi_1 - C) = \Delta\varphi_x - \Delta\varphi_{ST} \quad (8)$$

Hodnotu C pro elektrodu označovanou jako standardní volíme tak, aby platilo

$$\Delta\varphi_{ST} = C \quad (9)$$

Potom rovnovážné napětí U_r článku je dáno vztahem:

$$U_r = \Delta\varphi_x - \Delta\varphi_{ST} = \Delta\varphi_x - C \quad (10)$$

Měřením elektrod vůči standardní získáme hodnoty vyjádřené rovnicí (10).

Standardní elektrodou byla zvolena vodíková elektroda sycená za dané teploty vodíkem pod tlakem 101,3 kPa a ponořená do roztoku o jednotkové aktivitě vodíkových iontů, přičemž:

$$C = \Delta\varphi_{H_2,ST} \quad (11)$$

Pro libovolnou elektrodu X platí elektrodový potenciál E_X :

$$E_X = \Delta\varphi_X - \Delta\varphi_{H_2,ST} \quad (12)$$

Elektrodový potenciál kovové elektrody ponořené do roztoku svých iontů je dán Nemstovou rovnicí:

$$E_k = E_k^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{K^{n+}} \quad (13)$$

kde: E_k^0 standardní elektrodový potenciál této elektrody,

R plynová konstanta,

T absolutní teplota,

a_k^{n+} aktivita(přibližně koncentrace) iontů kovu v roztoku,

npočet vyměněných elektronů při elektrodové reakci,

FFaradayův náboj.

5.6 Pasivní stav kovů

U některých kovů se za vyšších potenciálů zpomaluje koroze. To souvisí se schopností kovu přecházet do pasivního stavu. Tuto pasivitu objasňují dvě teorie:

a.) Na kovu vzniká tenká povrchová vrstva korozních produktů bránící před další korozí. Nejčastěji je složena z oxidů, vznikajících přímou reakcí kovu s aniontem roztoku, s kyslíkem nebo s vodou.

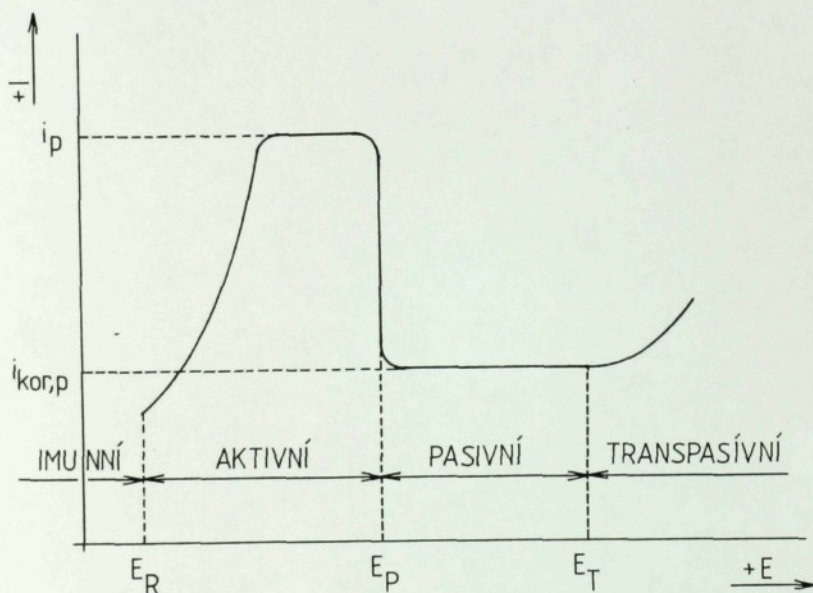
b.) Chemické aktivní vazby vycházející z kovu jsou blokovány adsorbci některých složek roztoku [4].

Na obr.7 je typická polarizační křivka pasivovatelného kovu. Z této křivky je zřejmé, že v oblasti aktivní koroze se s rostoucím potenciálem zvyšuje anodický proud a tím i rychlost koroze až do kritické hodnoty i_p (kritická pasivační proudová hustota). Při dalším zvyšování potenciálu korozní proud klesá velmi prudce až na hodnotu $i_{kor,p}$. Materiál přechází do pasivního stavu. V této oblasti se korozní proud prakticky nemění až do hodnoty potenciálu transpasivace E_T , kdy opět vzrůstá. V oblasti transpasivace nemusí zvýšení proudu odpovídat zvýšení rychlosti koroze, neboť toto zvýšení může být způsobeno sekundárními reakcemi v roztoku [4].

5.7 Stanovení koncového bodu u potenciostatické metody

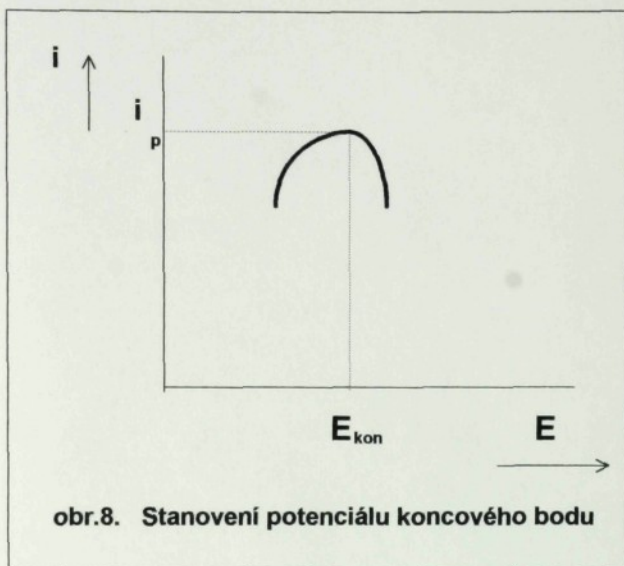
Potenciostatická metoda principiálně vychází ze zavedení proudu do elektrody a tím k dosažení jedné samovolně probíhající reakce. Druhá dílčí reakce je nahrazena dodáváním a odběrem elektrických nábojů.

Jedním z úkolů této metody je stanovení koncového bodu, tj. bodu kdy je leptaná látka ve stechiometrickém poměru s leptacím činidlem. Za účelem stanovení koncového bodu je nutné zjistit průběh potenciodynamické křivky. Koncový bod je charakteristický kritickou hodnotou proudu i_p v oblasti aktivní koroze. Této kritické hodnotě odpovídá potenciál koncového bodu E_{kon} (obr.8).



obr.7. Polarizační křivka pasivovatelného kovu

i_p - pasivační hustota proudu, $i_{kor,p}$ - hustota korozního proudu v pasivním stavu,
 E_R - potenciál počátku anodického rozpouštění, E_P - potenciál počátku pasivace,
 E_T - potenciál počátku transpasivace



5.8 Křivky korozního potenciálu povrchu oceli

Křivka popsaná na obr.7 je pouze pro jeden určitý jednofázový materiál. U vícefázových, tj. se dvěma a více fázemi, probíhají korozní procesy s každou fází zvlášť. Výsledná polarizační křivka je součtem polarizačních křivek jednotlivých fází. Po získání této křivky lze odečíst koncové body jednotlivých fází.

U povrchů legovaných ocelí je průběh polarizačních křivek složitější. Korozní potenciál E_{KOR} je posunut k pozitivním hodnotám, přechod z katodické oblasti do anodické má menší strmost. Křivka přechází do anodické oblasti přes pasivační potenciál. V oblasti vyšších potenciálů přechází kov do transpasivního stavu. Podle typu oceli je přechodů do pasivního stavu i více na jedné křivce a prodlevy pasivního stavu mají různě široká rozmezí potenciálové změny.

Iontově nitridované ocelové povrchy posouvají hodnoty korozních potenciálů k vyšším hodnotám. Na rozdíl od posunu dílčí anodické křivky k vyšším hodnotám, což vede obecně ke zvýšení rychlosti oxidace kovu je v případě iontově nitridovaných povrchů změna E_{KOR} současně doprovázena výrazným snížením strmosti anodické části křivky v okolí E_{KOR} .

Např. z potenciodynamické křivky oceli 11 340 byly stanoveny koncové body s potenciály 1.1 a 2.9V (při použití platinové elektrody), kterými byl vzorek potenciostaticky leptán. Po postupném naleptání těmito potenciály byl mikroskopickým pozorováním identifikován perlit (1.1V) a ferit (2.9V). Vždy byly naleptány jen tyto fáze, ostatní fáze byly naleptány minimálně nebo vůbec.

Znalost potenciálu těchto bodů nám umožní vyleptat pouze jednotlivé fáze přičemž ostatní zůstanou zachovány. To využijeme při optickém vyhledávání fází na metalografickém výbrusu.

6 ZAŘÍZENÍ PRO POTENCIOSTATICKÉ LEPTÁNÍ

6.1 Úvod

Potenciostat je elektronický přístroj, kterým udržujeme potenciál mezi elektrodou a roztokem na zvolené hodnotě.

Zařízení pro potenciostatické leptání se skládá z těchto částí:

- a.) elektronika potenciostatu,
- b.) leptací buňka,
- c.) souřadnicový zapisovač.

Potenciostatické zařízení slouží k leptání metalografických výbrusů při zvoleném potenciálu a k automatickému snímání potenciodynamických křivek kovových materiálů.

Potenciostatické zařízení se dále využívá např. při studiu rychlosti elektrodových dějů, při studiu koroze, při snímání polarizačních křivek, při elektrolýze organických látek apod.

Potenciostatické zařízení použité k experimentu je vyvinuté a vyrobené na katedře materiálu Technické univerzity v Liberci v rámci diplomové práce Pavla Nádvorníka v roce 1984.

Princip činnosti: Napětí referenční elektrody (kalomelové) proti pracovní (vzorku) se srovnává s napětím z referenčního zdroje v porovnávacím obvodu. Tento napěťový rozdíl je zesilován v zesilovači a přes výstup zesilovače je ovládán proud a napětí pro pomocnou elektrodu (v tomto zařízení grafitovou) tak, aby se tento rozdíl minimalizoval. Velikost výstupní veličiny je možné nastavit na konstantní hodnotu nebo měnit podle časového programu změnou referenčního napětí, které vyrábí rampový zdroj. Referenční napětí je také možné připojit z vnějšího zdroje s libovolným průběhem [6].

6.2 Elektronika potenciostatu [6]

6.2.1 Popis

Přístroj obsahuje:

- a.) Lineárně časově proměnný zdroj rampového napětí (-5 až +15V) s délkou změny 1,2,3 a 4 minuty. Tento zdroj dále vytváří referenční napětí potřebné polarity a velikosti, které lze nastavit potenciometrem a změřit vestavěným voltmetrem,
- b.) Předzesilovač, který zesiluje rozdíl mezi napětím z rampového zdroje a napětím referenční elektrody,
- c.) Koncový výkonový zesilovač, zajišťující potřebný leptací proud.

6.2.2 Uvedení do provozu

Schematické rozmístění ovládacích prvků a zdírek je na obr.9.

Před zapnutím síťového vypínače 7 do polohy "ZAP" je nutné, aby ovládací prvky byly v těchto polohách:

- přepínač 6 v poloze KALIBRACE
- přepínač 4 a 5 v polohách větších rozsahů
- přepínač 2 v poloze REFERENČNÍ NAPĚTÍ
- potenciometr 1 a 11 nastaven na polohu 0 V

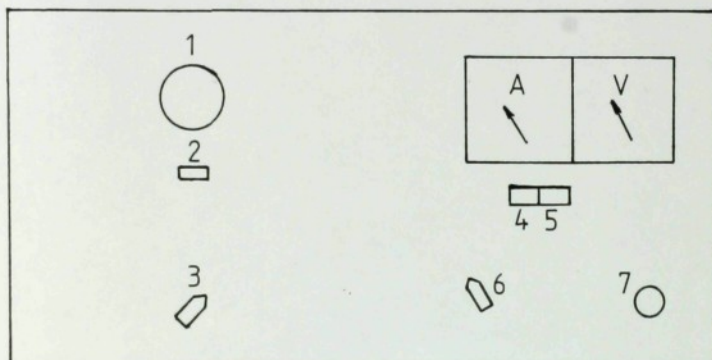
Přepnutím síťového vypínače do polohy zapnuto uvedeme přístroj do provozu. Poté potenciometrem 1 nastavíme na vestavěném ampérmetru nulovou hodnotu proudu a překontrolujeme zda této hodnotě odpovídá nulová hodnota napětí. Pokud při změně napětí -5 až 13 V je možné naměřit proud v rozmezí -0,5 až +1 A je přístroj v pořádku a připraven k měření.

6.3 Leptací buňka [6]

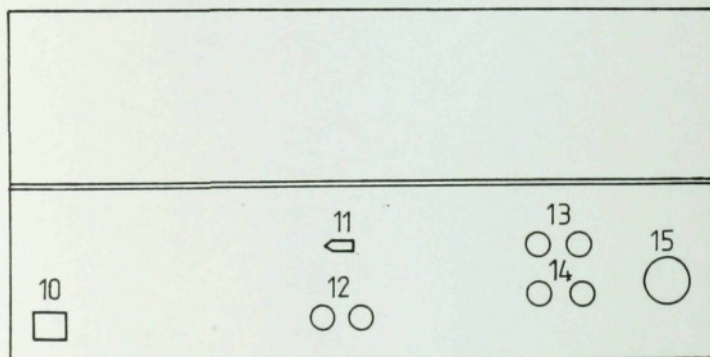
6.3.1 Popis leptací buňky

Použitá leptací buňka byla vyrobena v rámci diplomové práce P.Nádvorníka jako leptací buňka č.3. Leptací buňka je vyrobena celá z PVC. Tvoří ji dvě nádoby, jedna pracovní v níž jsou elektrody a leptaný vzorek a druhá vyrovnávací, sloužící ke zvedání elektrolytu při manipulaci se vzorkem. Vzorek je přitlačen k leptacímu okénku měděným hrotem, který je přitlačován ke vzorku pružinou.

PŘEDNÍ PANEL



ZADNÍ PANEL



obr.9. Schéma rozmístění ovládacích prvků a zdířek na předním a zadním panelu potenciostatu

6.3.2 Uvedení leptací buňky do provozu

Před nalitím vhodného elektrolytu o správné koncentraci musí být vyrovnávací nádobka v nejnižší poloze. Jako elektrolyt jsem použil u všech vzorků 5% kyselinu chlorovodíkovou (5% HCl), především z důvodu, že této kyselině běžné oceli za normálních teplot dobře odolávají, takže nedojde k naleptání vzorku jejím působením. Poté můžeme nalít do buňky elektrolyt až k horní hranici leptacího okénka. Vyrovnávací nádobka je v tomto případě zaplněna. Do nádoby vsuneme kalomelovou elektrodu a připojíme ji. Grafitovou elektrodu připojíme do zdířky a okénkem víčka prostrčíme do elektrolytu. Buňku propojíme s potenciostatem pomocí kabelu. Po vložení vzorku, který budeme leptat, vyvedneme vyrovnávací nádobku do horní polohy.

Při zasouvání kalomelové elektrody do leptací buňky, je nutno dbát na to, aby pod kalomelovou náplní nebyla zachycena bublina vzduchu, která by přerušila průchod proudu referenční elektrodou!

6.4 Zapisovač

K potenciostatickému zařízení lze připojit jakýkoliv souřadnicový zapisovač s oddělenými napětíovými vstupy pro osu X a Y. Použitý souřadnicový plošný zapisovač XY 4106 je výrobkem spol.s.r.o. Ekom. Slouží k automatickému zápisu funkcí $y=f(x)$ v pravoúhlém souřadnicovém systému, přičemž velikost proměnných X a Y jsou vyjádřeny dvěma stejnosměrnými elektrickými signály. Pohyb záznamového pera je ve dvou navzájem kolmých osách vyvolán polohovým servomechanismem podle velikosti napětí na vstupu.

7 MĚŘENÍ IONTOVĚ NITRIDOVANÝCH POVRCHŮ OCELI NA POTENCIOSTATU

7.1 Úprava vzorků

Při snímání potenciodynamické křivky je vzorek přímo leptán ze strany vrstvy. Omezujícím faktorem je velikost vzorku, rovná plocha ze strany vrstvy a s tím související dobré přitlačení vzorku na leptací okénko buňky. Minimální průměr vzorku je 10mm.

Pro potenciostatické leptání je nutné vzorek metalograficky rozříznout, vložit do metalografického svěráčku, vybrousit a vyleštit. Metalografický svěráček je nutno použít, protože při broušení vzorku zalitého klasickým způsobem do dentacrylu dojde k destrukci tenké povrchové bílé vrstvy. Upravený a vyleštěný vzorek již můžeme potenciostaticky lepat.

7.2 Zjištění potenciodynamické křivky

Po propojení leptací buňky s přístrojem a zapisovačem nastavíme potenciometrem 1 (přepínač 6 je v poloze KALIBRACE) výchozí polohu snímané křivky v rozsahu napětí od -3,5 do +13V. Potom přepneme přepínač 2 do polohy RAMPOVÉ NAPĚTÍ. Od tohoto okamžiku dodává rampový zdroj proměnné napětí z nastavené hodnoty. Dobu trvání tohoto rampového průběhu lze volit přepínačem 3 v rozsazích 1,2,3,4 minuty.

Přepnutím přepínače 6 z polohy KALIBRACE do polohy MĚŘENÍ se začne snímat polarizační křivka vloženého vzorku.

Po ukončení zápisu přepneme přepínač 6 do polohy KALIBRACE a přepínač 2 do polohy REFERENČNÍ NAPĚTÍ.

Chceme-li odečíst nejzajímavější hodnoty napětí ze získané křivky stačí nastavit potenciometrem 1 psací pero zapisovače na žádaný bod na ose x a hodnotu odečíst z vestavěném potenciometru nebo na přesném měřícím přístroji připojeném na svorky 13 zadního panelu.

7.3 Potenciostatické leptání

Základní příprava přístroje je obdobná jako v předcházejícím případě. V poloze přepínače 6 KALIBRACE nastavíme potenciometrem 1 referenční napětí na zvolený leptací potenciál. Nyní přepneme přepínač 6 do polohy MĚŘENÍ a vzorek leptáme zvoleným časem. Po uplynutí leptací doby přepneme přepínač 6 do polohy KALIBRACE.

Fotografie potenciostatického zařízení použitého k experimentu je na obr.10.



obr.10. Fotografie potenciostatického zařízení

8 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

8.1 *Uvedení zařízení do provozuschopného stavu*

Vzhledem k tomu, že zařízení bylo vyrobeno v rámci diplomové práce před 11 roky a nenacházelo se na naší katedře bylo nutné nejdříve sehnat jednotlivé části zařízení nacházejících se na naší univerzitě. Vzhledem ke ztrátě platinové elektrody, která byla použita v původním zařízení, jsem provedl její náhradu za elektrodu grafitovou. Následně bylo zařízení uváděno do provozuschopného stavu a odzkoušeno na vzorcích běžné konstrukční oceli třídy 11. Tyto práce probíhaly od prosince 1994 do února 1995.

8.2 *Použití vzorky a jejich příprava*

K experimentu byly použity 4 vzorky iontově nitridované oceli neznámého chemického složení, bez známosti jeho předcházejícího tepelného zpracování a původu.

Dále je použito značení vzorků č. 1, č. 2, č. 3 a č. 4.

Z každého vzorku jsem příčným řezem k povrchu metalograficky odřízl malou část, kterou jsem později použil pro potenciostatické leptání. Zbývající větší část jsem použil pro snímání potenciodynamické křivky.

8.3 *Snímání potenciodynamické křivky*

Nejdříve jsem vzhledem k maximální obvyklé tloušťce bílé vrstvy přibližně 10 μm [1] zjišťoval hloubku naleptání při snímání potenciodynamické křivky. Pokus jsem provedl na vzorku č. 3 s dobou trvání snímání křivky 1.5 minuty. Následně jsem vzorek příčně rozřízl, vybrousil a vyleštil a na mikroskopu změřil hloubku naleptání 35 μm . To znamená, že i při minimální době snímání křivky dojde ve většině případů k proleptání bílé vrstvy. Tomu lze zabránit snížením proudové hustoty, tj. zmenšením plochy snímaného povrchu. To ovšem vede k tomu, že výsledná křivka nebude zaznamenaná celá, neboť proudové hodnoty vzorku přesáhnou maximální proudový rozsah potenciostatu.

Proto byly u všech vzorků změřeny tři potenciodynamické křivky. První a druhá byly změřeny postupně ze strany iontově nitridované vrstvy, třetí z druhé strany vzorku, tj. tam kde se nenachází nitridovaná vrstva. Označení první, druhé a třetí křivky je písmeny A, B a C.

Vzorek č.1:

Grafický záznam potenciodynamických křivek A, B a C je v grafu č. 1

Z křivek byly odečteny hodnoty potenciálů E_{KON} dosud neidentifikovaných fází. Hodnoty potenciálů jsou v tabulce č.2

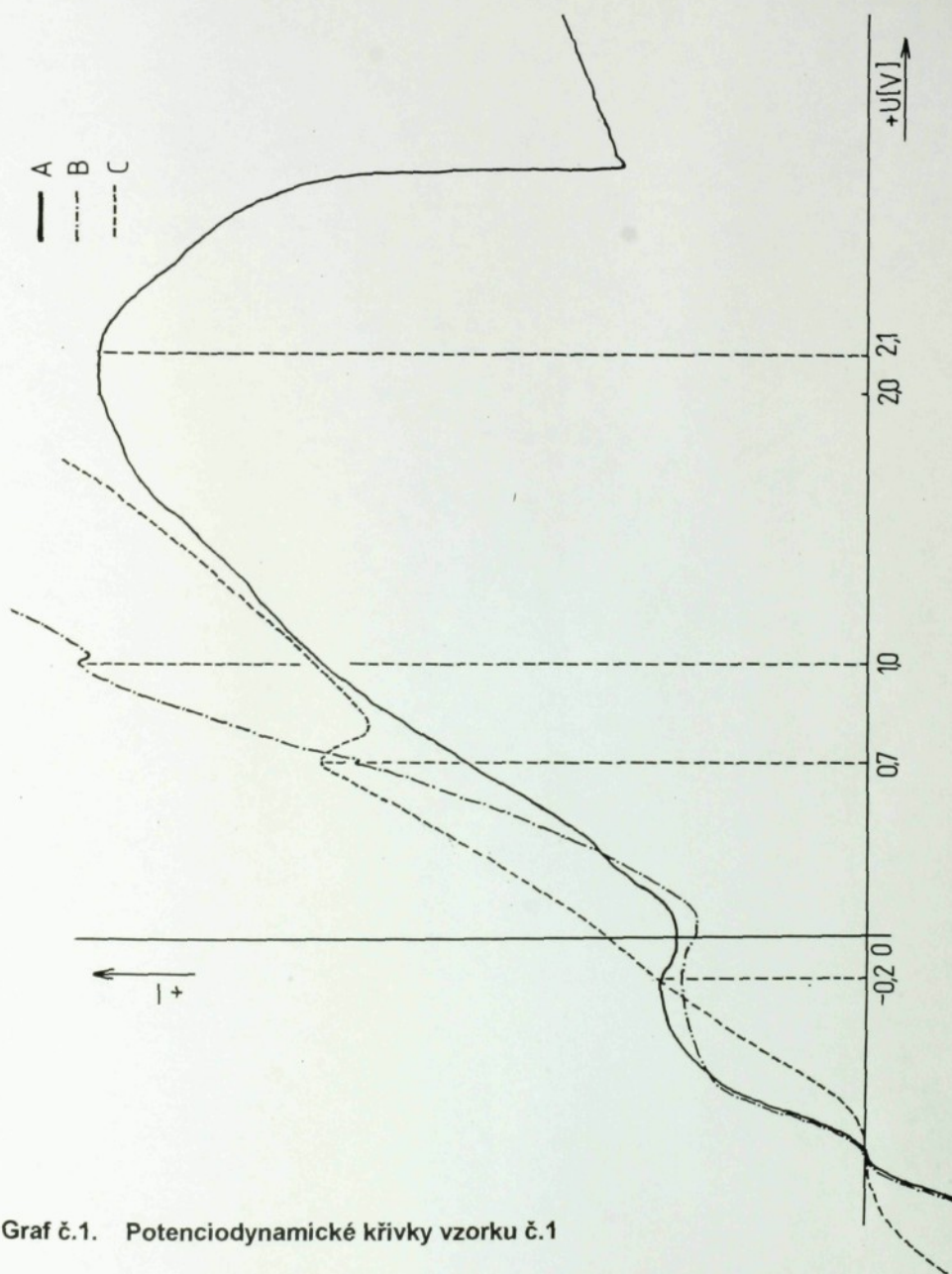
Vzorek č.1	
Křivka	$E_{\text{KON}}[\text{V}]$
A	-0,2
	2,1
B	-0,2
	0,7
	1,0
C	0,7

Tab.č.2. Hodnoty potenciálů E_{KON} vzorku č.1

Z těchto hodnot jsem sestavil tabulku výskytu těchto potenciálů neznámých fází směrem od povrchu vrstvy (křivka A,B) do nitra materiálu (C).

č.1	Výskyt potenciálů $E_{\text{KON}}[\text{V}]$ (+...ANO, -...NE)			
Křivka	$E_{\text{KON}}[\text{V}]$			
	-0,2	0,7	1,0	2,1
A	+	-	-	+
B	+	+	+	-
C	-	+	-	-

Tab.č.3. Výskyt potenciálů E_{KON} u vzorku č.1



Graf č.1. Potenciodynamické křivky vzorku č.1

Vzorek č.2:

Grafický záznam potenciodynamických křivek A,B a C je v grafu č.2

Z křivek byly odečteny hodnoty potenciálů E_{KON} dosud neidentifikovaných fází. Hodnoty potenciálů jsou v tabulce č.4.

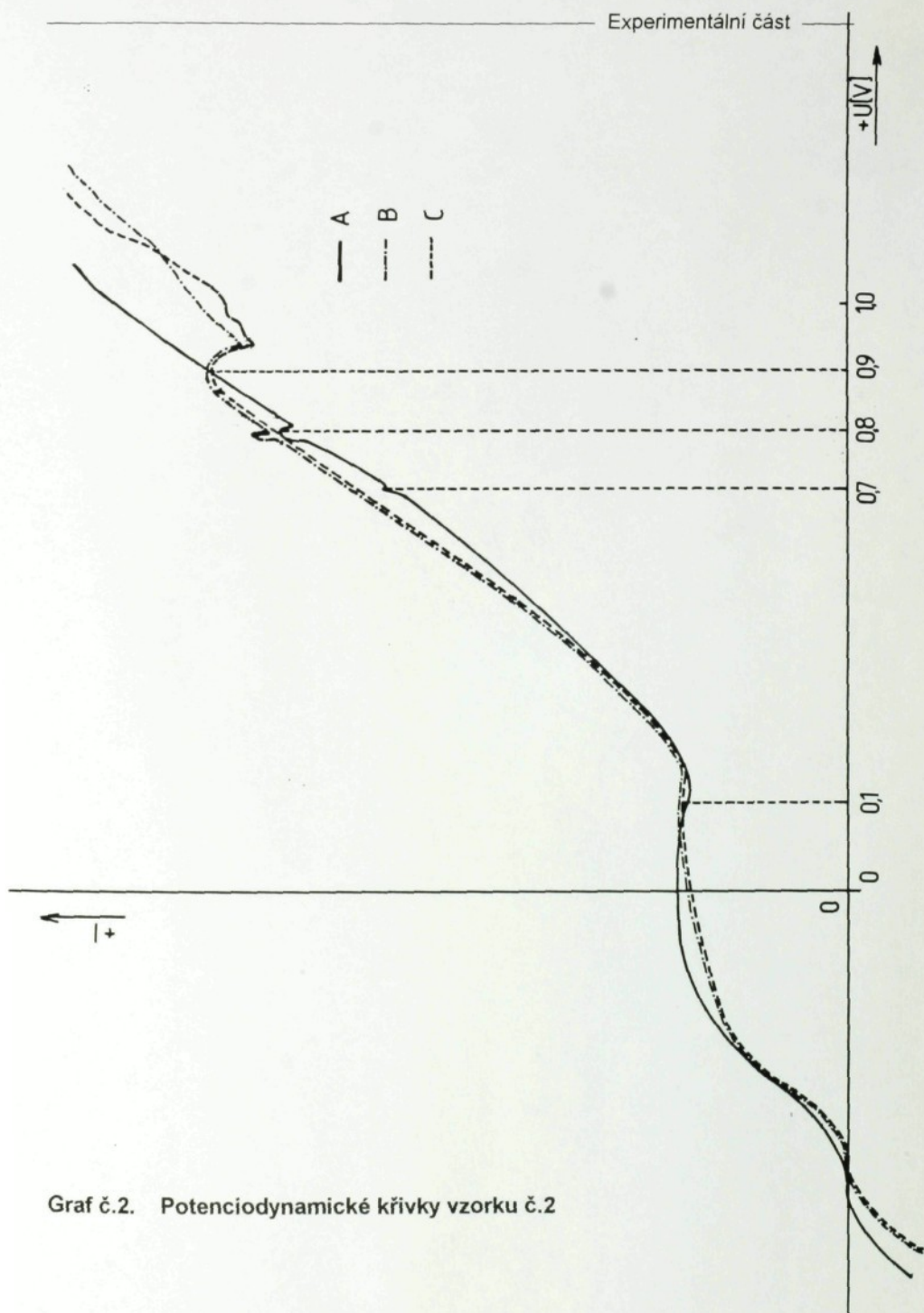
Vzorek č.2	
Křivka	$E_{\text{KON}}[\text{V}]$
A	0,7
	0,8
B	0,1
	0,8
	0,9
C	0,1
	0,9

Tab.č.4. Hodnoty potenciálů E_{KON} vzorku č.2

Z těchto hodnot jsem sestavil tabulku č.5 výskytu těchto potenciálů neznámých fází směrem od povrchu vrstvy (křivka A,B) do nitra materiálu (C).

č.2	Výskyt potenciálů $E_{\text{KON}}[\text{V}]$ (+...ANO, -...NE)			
Křivka	$E_{\text{KON}}[\text{V}]$			
	0,1	0,7	0,8	0,9
A	-	+	+	-
B	+	-	+	+
C	+	-	-	+

Tab.č.5. Výskyt potenciálů E_{KON} u vzorku č.2



Graf č.2. Potenciodynamické křivky vzorku č.2

Vzorek č.3

Grafický záznam potenciodynamických křivek A,B a C je v grafu č.3.

Z křivek byly odečteny hodnoty potenciálů E_{KON} dosud neidentifikovaných fází. Hodnoty potenciálů jsou v tabulce č.6.

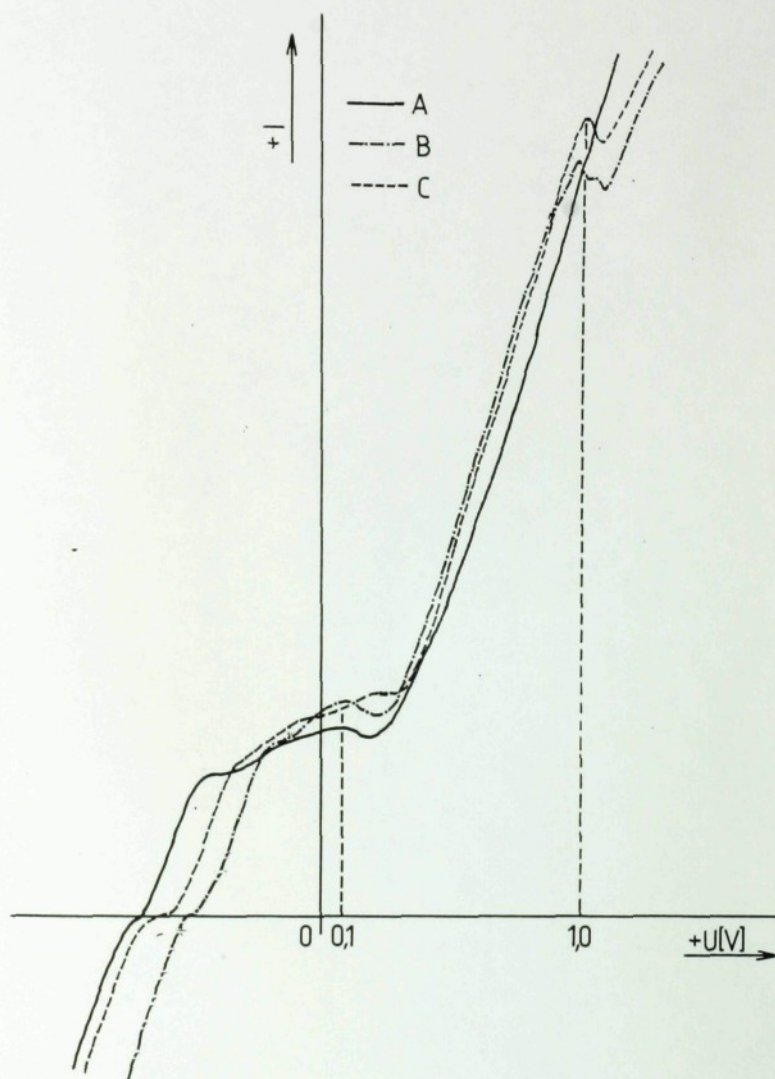
Vzorek č.3	
Křivka	$E_{\text{KON}}[\text{V}]$
A	0,1
B	0,1
	1,0
C	1,0

Tab.č.6. Hodnoty potenciálů E_{KON} vzorku č.3

Z těchto hodnot jsem sestavil tabulku č.7 výskytu těchto potenciálů neznámých fází směrem od povrchu vrstvy (křivka A,B) do nitra materiálu (C).

č.3	Výskyt potenciálů $E_{\text{KON}}[\text{V}]$ (+...ANO, -...NE)	
Křivka	$E_{\text{KON}}[\text{V}]$	
	0,1	1,0
A	+	-
B	+	+
C	-	+

Tab.č.7. Výskyt potenciálů E_{KON} u vzorku č.3



Graf č.3. Potenciodynamické křivky vzorku č.3

Vzorek č.4:

Grafický záznam potenciodynamických křivek A,B a C je v grafu č.4

Z křivek byly odečteny hodnoty potenciálů E_{KON} dosud neidentifikovaných fází. Hodnoty potenciálů jsou v tabulce č.8.

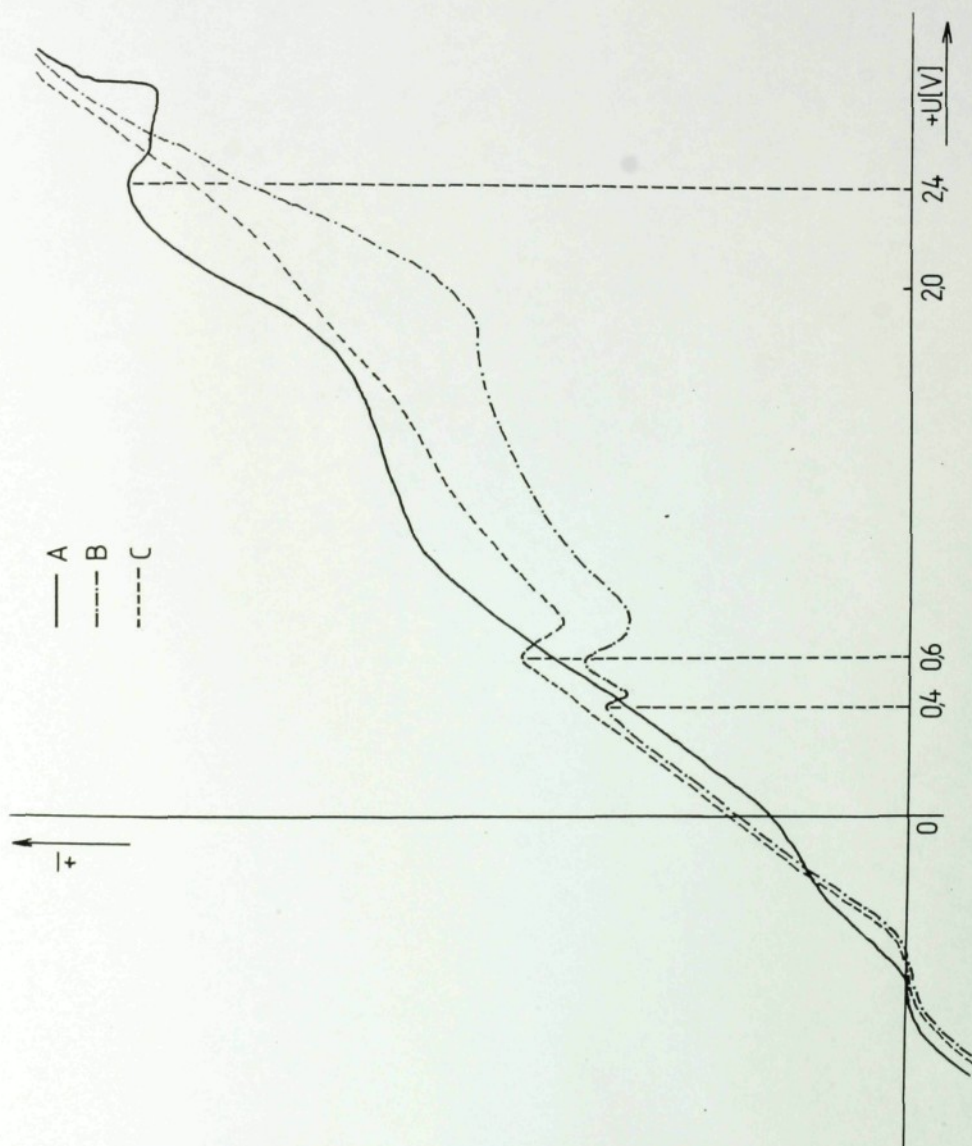
Vzorek č.4	
Křivka	$E_{\text{KONL}}[\text{V}]$
A	2,4
B	0,4
	0,6
C	0,6

Tab.č.8. Hodnoty potenciálů E_{KON} vzorku č.4

Z těchto hodnot jsem sestavil tabulku č.9 výskytu těchto potenciálů neznámých fází směrem od povrchu vrstvy (křivka A,B) do nitra materiálu (C).

Č.4	Výskyt potenciálů $E_{\text{KON}} [\text{V}]$ (+...ANO, -...NE)		
	$E_{\text{KONL}}[\text{V}]$		
	0,4	0,6	2,4
Křivka			
A	-	-	+
B	+	+	-
C	-	+	-

Tab.č.9. Výskyt potenciálů E_{KON} u vzorku č.4



Graf č.4. Potenciodynamické křivky vzorku č.4

Ze všech hodnot jsem sestavil výslednou tabulku č.10 výskytu potenciálů u vzorků č.1, č.2, č.3, č.4.

Vzorek	Křivka	Výskyt korozního potenciálu $E_{KON}[V]$ (+...ANO, -...NE)									
		-0,2	0,1	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	2,1	2,4
č.1	A	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-
	B	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-
	C	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
č.2	A	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-
	B	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-
	C	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-
č.3	A	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
	B	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-
	C	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
č.4	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	B	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-
	C	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-

Tab.č.10. Výskyt potenciálů E_{KON} u vzorků č.1, č.2, č.3 a č.4

8.4 Potenciostatické leptání vzorků

Po zjištění potenciálů koncových bodů u jednotlivých vzorků jsem mohl vzorky těmito potenciály naleptat při různé době leptání. Následně jsem mikroskopicky zjišťoval zda došlo k naleptání bílé vrstvy, nebo ostatních fází v materiálu. Výsledky jsem pro jednotlivé vzorky zaznamenal do tabulky č.11.

Vzorek	Leptací potenciál E[V]	Leptací čas t[s]	Naleptány (+.....ANO, -.....NE , --.....SLABĚ)	
			Bílá vrstva	Ostatní fáze
Č.1	-0,2	60	-	--
	0,7	30	-	+
	1,0	30	-	+
	2,1	15	+	--
Č.2	0,1	60	-	-
	0,7	30	-	+
	0,8	5	+	--
	0,9	30	--	+
Č.3	0,1	4	+	--
	1,0	10	-	+
Č.4	0,4	30	-	+
	0,6	30	-	+
	2,4	4	+	--

Tab.č.11. Výsledky potenciostatického leptání

8.5 Spektrální analýza použitých vzorků

Na vzorcích č.1, č.2, č.3 a č.4 byla provedena spektrální analýza za účelem zjištění materiálu vzorků.

Výsledky spektrální analýzy:

Vzorek č.1: -materiál 19 436, nástrojová ocel,

-chem.složení: C.....1,92%

Cr.....12%

Vzorek č.2: -materiál 15 340, konstrukční nízkolegovaná ocel,

-chem.složení: C.....0,38%
Cr.....1,5%
Al.....0,9%
Mo.....0,2%
Mn.....0,45%

Vzorek č.3: -materiál 14 220, konstrukční nízkolegovaná ocel,

-chem.složení: C.....0,17%
Cr.....1,15%
Mn.....1,25%

Vzorek č.4: -materiál 19 436, nástrojová ocel,

-chem.složení: C.....1,92%
Cr.....12%

8.6 Fotodokumentace vzorků

Vzorky č.1, 2 a 3 jsou fotograficky zdokumentovány nejdříve naleptané klasickým chemickým způsobem tj. 3% nitalem a následně leptány potenciostaticky v 5% HCl. Vzorek č.4 není pro shodnost se vzorkem č.1 zdokumentován. U klasicky naleptaných vzorků je patrná bílá vrstva jeví se jako leskle bílá. Difúzní vrstva se nachází pod bílou vrstvou a je o něco tmavější než struktura v základní matici. Fotodokumentace potenciostaticky leptaných vzorků je omezena pouze na zaostření naleptané povrchové bílé vrstvy v důsledku nestejného naleptání ostatních fází, které je nutno ostřit samostatně a postupně. Tomu lze předejít menším zvětšením, které ovšem vede k nerozeznání naleptání bílé vrstvy. Z těchto fotografií není příliš patrná struktura bílé vrstvy.

Mikroskopické pozorování a fotodokumentace byla pořízena na laboratorním optickém mikroskopu NEOPHOT 32.

Šipka u fotografií směřuje na bílou vrstvu.

Vzorek č.1:



obr.č.11., ČSN 19 436

250x, nital

Šipka směřuje na bílou vrstvu.



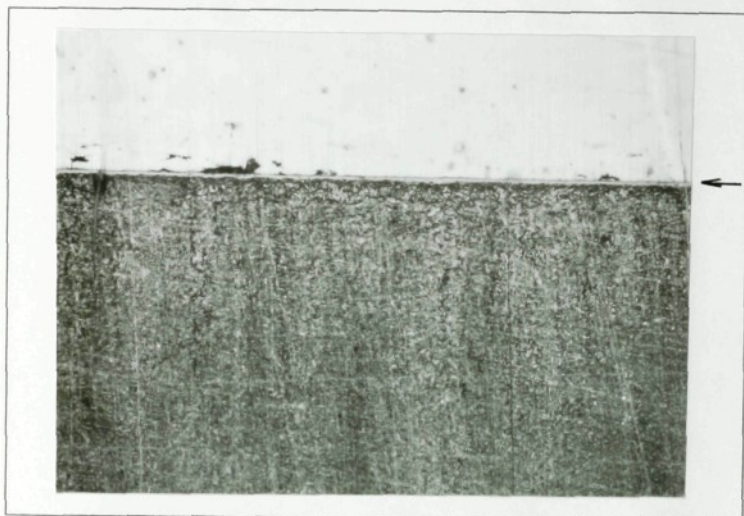
obr.č.12; ČSN 19 436

250x

Potenciostaticky leptáno; 2,1V ;15s

Šipka směřuje na bílou vrstvu.

Vzorek č.2:



obr.č.13.; ČSN 15 340

250x, nital

Šipka směřuje na bílou vrstvu.



obr.č.14; ČSN 15 340

250x

Potenciostaticky leptáno; 0,8V ; 5s

Šipka směřuje na bílou vrstvu.

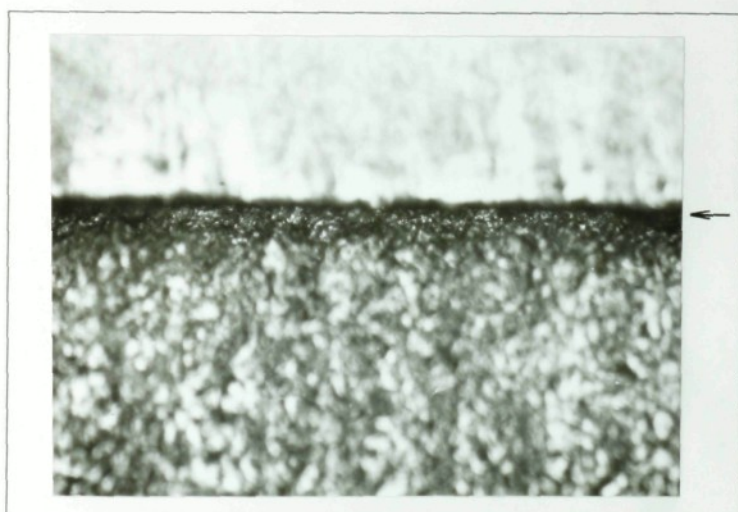
Vzorek č.3:



obr.č.15; ČSN 14 220

250x, nital

Šipka směřuje na bílou vrstvu.



obr.č.16.; ČSN 14 220

250x

Potenciostaticky leptáno; 0,1V ; 4s

Šipka směřuje na bílou vrstvu.

9 DISKUSE VÝSLEDKŮ

Na úvod diskuse výsledků znovu podotýkám, že šlo o první experimentální měření potenciostatického leptání nitridických vrstev. Není tedy možné výsledky měření nijak zevšeobecňovat, přesto jde o výsledky svým způsobem zajímavé, především možnost naleptání bílé vrstvy.

Metalografickým způsobem byla u všech vzorků, tj. u vzorků č.1 až č.4, zjištěna přítomnost bílé vrstvy.

Již při prvním snímání potenciodynamické křivky došlo u vzorku č.3 k proleptání bílé vrstvy (do hloubky $35\mu\text{m}$). Vzhledem k maximální tloušťce bílé vrstvy $10\mu\text{m}$ se dá předpokládat, že k proleptávání došlo i u ostatních vzorků.

U každého ze zkoumaných vzorků se podařilo zaznamenat tři potenciodynamické křivky a následně naleptat bílou nitridickou vrstvu podle korozních potenciálů odečtených z křivek.

U vzorku č.1 je korozní potenciál bílé vrstvy $2,1\text{V}$, který byl zaznamenán pouze na křivce A, tj. při prvním záznamu z povrchu nitridační vrstvy materiálu. Na křivkách B a C se nevyskytoval. Potenciály $0,7$ a 1V naleptávaly pouze ostatní fáze přičemž potenciál $-0,2\text{V}$ velmi slabě. Výskyt potenciálu $0,7\text{V}$ byl na křivce B a C, potenciál 1V na B a $-0,2\text{V}$ na A i B.

U vzorku č.2 byl zjištěn korozní potenciál bílé vrstvy $0,8\text{V}$, který se objevil na křivce A i B. Potenciál $0,7\text{V}$ byl pouze na křivce A a přesto nenaleptal bílou vrstvu. Ostatní potenciály $0,1$ a $0,9\text{V}$ byly nalezeny na křivkách A i B. U leptání tohoto vzorku je patrná nutnost přesného nastavení korozního potenciálu. Z tohoto důvodu je možné počítat právě u tohoto vzorku s určitou nepřesností výsledků.

Vzorek č.3 je charakteristický výskytem pouze dvou hodnot potenciálů koncových bodů $-0,1$ a $1,0\text{V}$, přičemž potenciál $0,1\text{V}$ byl pouze na křivce A a B a potenciál $1,0\text{V}$ pouze na B a C. Logickou úvahou jsem došel ke koroznímu potenciálu bílé vrstvy $0,1\text{V}$, což dokázalo i následné leptání.

Vzorek č.4 je zajímavý korozním potenciálem bílé vrstvy $2,4\text{V}$, který byl pouze na křivce A. Potenciály $0,4$ a $0,6\text{V}$ naleptávaly pouze ostatní fáze v materiálu.

U těchto vzorků nebyl nalezen žádný společný korozní potenciál bílé vrstvy, snad s výjimkou přibližné podobnosti potenciálů vzorků č. 1 a č. 4. V tomto případě jde o shodné materiály, jak ukázala spektrální analýza, o nástrojovou ocel 19 436.

Rozdílnost potenciálů může být způsobena chemickou odlišností složení materiálů, přítomností nitridů a karbonitridů železa, komplexních nitridů $(\text{Fe}, \text{M})_{2-4}\text{N}$ a karbonitridů $(\text{Fe}, \text{M})_{2-4}(\text{N}, \text{C})$, nitridů legujících prvků v materiálu obsažených, které je vytvářejí, ale i v důsledku změn složení elektrolytu příp. elektrody.

Neshodnost korozních potenciálů bílé vrstvy u těchto vzorků vede k nutnosti zjištění potenciodynamické křivky materiálu, k odečtení potenciálních bodů a následně ke zkušebnímu leptání zjištěnými potenciály.

Potenciostatickým leptáním došlo u všech vzorků ke vzniku hlubokého nestejnomyšného reliéfu. Povrch je tedy nutné zaostřovat postupně, případně použít menší zvětšení za cenu velmi horšího rozlišení struktury vzorku. Další problém nastal s naleptáváním svěrky, zvláště její hrany což vedlo k nesnadnému rozeznání hrany (v ideálním případě by to byla přímka).

Z výsledků je patrná velice krátká doba leptání bílé vrstvy vzorku (4 až 15s).

Odlišnost vzorků 2 a 3 od 1, 4 je především v chemickém složení, přičemž vzorek č. 2 obsahuje mimo uhlík a chrom, které jsou u všech vzorků, samozřejmě v různém obsahu, také větší množství hliníku (0,9% Al), manganu (0,45% Mn) a molybdenu (0,2% Mo) a vzorek č. 3 molybden (1,25% Mo). Chrom, hliník i mangan tvoří s dusíkem nitridy.

10 ZÁVĚR

Závěrem chci zdůraznit, že se podařilo z potenciodynamických křivek povrchu iontově nitridované oceli zkoumaných vzorků zjistit korozní potenciály bílé vrstvy a následně ji naleptat.

Z experimentálního proměření pouhých čtyř vzorků není možné najít obecné zákonitosti.

Pro zpřesnění výsledné potenciodynamické křivky a k vyloučení vedlejších vlivů by bylo vhodné použít větší počet vzorků stejného materiálu, pro snazší nalezení závislosti mezi různými materiály znát jaké fáze se v materiálu vyskytují a pro hledání vzájemných závislostí mezi materiály a pro zpřesnění měření korozních potenciálů snímat potenciodynamické křivky pomocí PC.

Pro zjišťování korozních potenciálů navrhuji přístroj s upraveným principem než potenciostat, tj. zdroj konstantního proudu a měření potenciálu. Výsledkem by pravděpodobně mohl být skokový diagram z něž by bylo možné zjistit korozní potenciály fází v pořadí jak jsou odleptávány směrem od povrchu vzorku. Klasický potenciostat nemusí zaznamenat např. potenciály různých fází, které jsou potenciálově velmi blízko sebe.

Z důvodu naleptávání svěrky vzorku navrhuji použít jiný materiál, který nekoroduje potenciály podobnými oceli.

11 PODĚKOVÁNÍ

Tímto chci poděkovat všem pracovníkům katedry materiálů za umožnění experimentálního měření v laboratoři katedry. Jmenovitě chci poděkovat za cenné připomínky, rady a konzultace Doc. Ing. Karlu Daďourkovi, CSc., Ing. Václavu Kubíčkovi a Ing. Vendule Štefanové.

12 LITERATURA

- [1] Holemář, A. -Hrubý, V.: Iontová nitridace v praxi. Praha, SNTL 1989.
- [2] Daďourek, K. a kol.: Úvod do technologie iontové nitridace. V.v. zpráva, Liberec 1987.
- [3] Bartoňíček, R.: Navrhování protikorozi ochrany. Praha, SNTL 1980.
- [4] Kreibich, V. -Hoch, K.: Koroze a technologie povrchových úprav. Praha, ČVUT 1991.
- [5] Stanislav, J. a kol.: Progresivní metody zvyšování životnosti strojních součástí. V.v. zpráva, Liberec 1987.
- [6] Nádvorník, P.: Potenciostatické leptání železných kovů. Diplomová práce, Liberec 1984.
- [7] Valvoda, V.: Rentgenografické difrakční metody. Praha, SPN 1979.
- [8] Vondrák, J.: Potenciostaty, teorie, konstrukce a příslušenství. Praha, ČSAV 1979.