

Vysoká škola strojní a textilní v Liberci
nositelka Řádu práce

Fakulta strojní

Obor 23 - 07 - 8
strojírenská technologie
zaměření
strojírenská metalurgie

Katedra materiálů a strojírenské metalurgie

STUDIUM STRUKTUR IONTOVĚ NITRIDOVANÝCH VRSTEV
PROSTŘEDKY OPTICKÉ MIKROSKOPIE

KMM - 035

Evžen Š u l c

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jiří Horyna, CSc
VŠST Liberec

Konzultanti: Ing. Daniela Fryaufová
Ing. Karel Daďourek, CSc

Rozsah práce a příloh

Počet stran: 51
Počet tabulek: 1
Počet obrázků: 38
Počet příloh: 0
Počet výkresů: 0

KMM/204

Vysoká škola: strojní a textilní
v Liberci

Katedra: materiálů a strojírenské
metalurgie

Fakulta: strojní

Školní rok: 1980 - 81

DIPLOMOVÝ ÚKOL

pro s. Evžena Š U L C E

obor strojírenská technologie

Protože jste splnil... požadavky učebního plánu, zadává Vám vedoucí katedry ve smyslu směrnic ministerstva školství o státních závěrečných zkouškách tento diplomový úkol:

Název tématu: Studium struktur iontově nitrídaných vrstev
prostředky optické mikroskopie.

Pokyny pro vypracování:

1. Seznante se podrobně s technologií iontové nitrídace.
2. Studujte struktury nitrídaných vrstev ocelí při různém zpracování výbrusů.
3. Proveďte totéž na vzorcích iontově nitrídaných.
4. Porovnejte výsledky mezi sebou, příp. s výsledky rtg difrakce, které dostanete k dispozici.
5. Pokuste se o vyhodnocení.

Autorské právo se řídí směrnicemi
MŠK pro státní záv. zkoušky č.j. 31
72/100/72 ze dne 13. července
1982 a článkem LXXVII, sešit 24 ze
číslo 20. 1982/83 dot. z č. 115/53 Sb.

VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÍ A TEXTILNÍ
Ustřední knihovna
LIBEREC 1, STUDENTSKÁ 6
PSČ 461 17

Rozsah grafických laboratorních prací:

Rozsah průvodní zprávy: 40 - 50 stran

Seznam odborné literatury:

Lachtin: Azitirovanije sta li
Píšek: Nauka o materiálu II,2
Časopisecká literatura dle dispozic vedoucího práce.

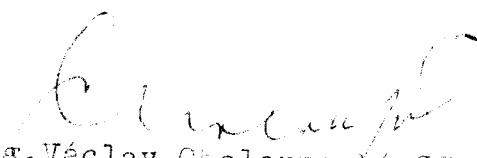
Vedoucí diplomové práce: Ing. Jiří Horyna, CSc

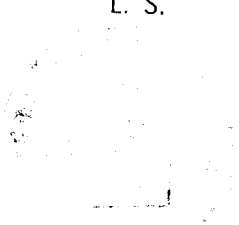
Konsultanti: Ing. Daniela Fryaufová
Ing. Karel Daňourek, CSc

Datum zahájení diplomové práce: 1.9.1980

Datum odevzdání diplomové práce: 12.6.1981

L. S.


Doc. Ing. Václav Chaloupecký, CSc
Vedoucí katedry


Doc. RNDr. Bohuslav Stříž, CSc
Děkan

v Liberci

dne

1.9.

19 80

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

V Liberci, dne 12. června 1981

Evžen Šulc



O B S A H

str.

1. ÚVOD	4
2. TEORETICKÁ ČÁST	5
2.1 Podstata iontové nitridace	5
2.1.1 Vývoj iontové nitridace	5
2.1.2 Základní vlastnosti iontově nitridovaných vrstev	6
2.1.3 Mechanismus iontové nitridace ...	7
2.1.4 Pracovní atmosféra při procesu iontové nitridace	15
2.1.5 Zvláštnosti procesu iontové nitridace	18
2.2 Výrobní zařízení pro iontovou nitridaci	23
2.3 Dosavadní zkušenosti s iontovou nitridací v ČSSR	25
3. EXPERIMENTÁLNĚ METODICKÁ ČÁST	29
3.1 Použitý materiál zkoumaných vzorků	29
3.2 Příprava vzorků k metalografickému pozorování	29
3.3 Vyvolání struktury iontově nitridovaných vrstev	32
3.3.1 Výsledky po naleptání nitalem ...	32
3.3.2 Výsledky po naleptání leptadlem Rollason	35
3.3.3 Výsledky po naleptání kombinací leptadel nital - Rollason	39
3.3.4 Výsledky pozorování na elektronovém mikroskopu	42
3.4 Mikrotvrdost iontově nitridovaných vrstev	45
4. DISKUZE A VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	49
5. ZÁVĚR	51
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	

1. Ú V O D

Dynamický rozvoj československé ekonomiky je nemyslitelný bez zavádění a rozšiřování nových produktivních technologií, které by zajistily nejen úsporu materiálu, ale i investičních nákladů a pracovních sil. To jsou velmi důležité aspekty pro plnění našich ekonomicko-hospodářských plánů, jejichž cílem je neustálé rozvíjení a modernizování materiálně technické základny národního hospodářství.

S rostoucími požadavky na zvýšení mechanických vlastností, na omezení jejich deformací a na zlepšení efektivnosti a hospodárnosti vzrůstá význam pokrokových metod. Mezi pokrokové metody v oblasti tepelného zpracování patří i iontová nitridace.

Dnešní surovinová a energetická situace ve světě neustále nutí k vyhledávání takových způsobů tepelného zpracování, při kterých se projeví úspora přísadových prvků a zlepšení energetické bilance těchto nových pochodů.

Již první výzkumy a praktické pokusy ukázaly, že vliv iontové nitridace na zpracovávaný materiál je neobyčejně velký. Tímto se před chemicko-tepelným zpracováním materiálů otevřely nové cesty, dosud nepoznané, které vedou k lepším vlastnostem zpracovávaných materiálů.

V posledních letech přináší odborná literatura články, příznivě a optimisticky hodnotící způsob sycení oceli dusíkem pomocí iontové nitridace. Dosahované výsledky ukazují, že jde o perspektivní technologii v oblasti tepelného zpracování.

Cílem této práce je především stanovit neoptimálnější metodiku přípravy metalografického výbrusu iontově nitridovaných vzorků a zviditelnění struktury iontově nitridovaných vrstev prostředky optické mikroskopie.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Podstata iontové nitridace

2.1.1 Vývoj iontové nitridace

V průběhu posledních 30 let se rozvinul nový způsob chemicko-tepelného zpracování materiálů, a to iontová nitridace. Zaujal jedno z předních míst mezi tradičními způsoby chemicko-tepelného zpracování.

Vývoj této pokrokové metody je úzce spjat se jménem B. Berghaus, výzkumným pracovníkem firmy „Klöckner Ionon GmbH“ z Kolína nad Rýnem. Pod jeho vedením byla tato pokroková technologie tepelného zpracování materiálů zpracována a připravena k praktickému využívání.

V SSSR se tímto problémem zabývá řada výzkumných pracovišť. Jedno z předních míst patří kolektivu výzkumných pracovníků vedených profesorem J.M. Lachtinem a kolektivu vedeného profesorem D.A. Prokoškinem. Velký kus práce v tomto směru odvedl také Moskevský ústav kovů a slitin pod vedením kandidáta technických věd G.D. Kuzněcova.

První publikace o nitridaci v doutnavém výboji se objevily na konci 20. let. Byl to německý patent, No 375 235, publikovaný 15.1.1920. Následující publikace se již vztahují ke 30. létům, a to opět německý patent, No 668 639, publikovaný 20.7.1932, dále švýcarský patent, No 172 436, publikovaný 15.7.1933. V této době se začíná systematicky publikovat o využití iontové nitridace v chemicko-tepelném zpracování. Hlavní pozornost se soustředila na zdokonalení celého procesu, protože jeho technické využití neustále vzrůstalo /1/.

V ČSSR se začala systematicky používat iontová nitridace na počátku roku 1978 v n.p. ŽĐAS ve Žďáru nad Sázavou na zařízení, které dodala firma „Klöckner Ionon GmbH“ z Kolína nad Rýnem. Škoda Plzeň n.p. v současné době kontrahuje podobné zařízení od téže firmy.

Zařízení pro iontovou nitridaci bylo v ČSSR také vyvinuto a je dílem pracovníků ústavu Pragounion Liberec. Je instalováno v Plastimatu n.p. Liberec.

2.1.2 Základní vlastnosti iontově nitridovaných vrstev

Teplotní rozsah iontové nitridace začíná při 350°C a sahá až nad 600°C. Z tohoto teplotního rozsahu vyplývá, že oceli citlivé k popouštění je možno iontově nitridovat stejně dobře, jako ty slitiny, u nichž je možná difuze dusíku pouze při vyšších teplotách.

Obvyklé doby nitridace se pohybují mezi 10 minutami pro řezné nástroje z rychlořezných ocelí, které se nitridují krátkodobě, a 36 hodinami pro různé součásti např. motorů. Vzhledem k velkému množství dusíku na povrchu nitridovaného předmětu, je možné dosáhnout velké hloubky nitridace v relativně krátkých časech. Iontová nitridace je za všech podmínek rychlejší než klasická nitridace v plynu /2/.

Odprašování povrchu katody je zpravidla tak intenzivní, že nemusí být předměty určené k nitridaci zvláště depasivovány. To je užitečné především u austenitických ocelí. V případě potřeby můžeme pracovat s atmosférou zcela prostou vodíku, čímž je zabráněno vzniku vodíkové křehkosti u těchto ocelí.

Protože nitridace probíhá v plynném médiu, odpadá jakékoliv dodatečné čištění nitridovaných ploch.

Iontově nitridované součásti se vyznačují vysokou odolností proti otěru, zvýšenou mezí únavy ve střídavém ohybu a vysokou tvrdostí. Mohou být zpravidla používány bez dalšího opracování.

Vhodná volba parametrů procesu iontové nitridace umožňuje na rozdíl od konvenčních způsobů nitridace volit složení vrstvy nitridů ze směsi ϵ a ϵ' fází nebo pouze ϵ fáze, případně ϵ' fáze. Je možné též získat povrch pouze s difuzní vrstvou, bez vrstvy nitridů. To umožňuje široce přizpůsobit vlastnosti nitridovaného povrchu způsobu jeho namáhání.

Složení a tloušťku iontově nitridovaných vrstev je nutné volit podle druhu namáhání součásti asi takto /3/:

- a) u součástí namáhaných převážně na otěr volit vrstvu nitridů tloušťky 10-15 μm , složenou pouze z ϵ fáze
- b) u součástí namáhaných navíc dynamicky (případně s vysokými tlaky) volit vrstvu nitridů tloušťky 4-8 μm , složenou pouze z fáze ϵ'

c) u čistě dynamicky namáhaných součástí nitridovat tak, aby vznikla pouze difuzní vrstva, bez vrstvy nitridů

V souvislosti s fázemi iontově nitridovaných vrstev je třeba si všimnout fázového diagramu Fe-N, viz obr. 1. V rozsahu teplot pod 600°C, který nás zajímá, existují v soustavě Fe-N následující fáze:

α - ferit s mřížkovou konstantou 28,66 - 28,77 μm

β' - karbidový austenit, dusík je rozložen ve středech elementárních krychlí austenitické mříže, jde o tuhý roztok na bázi nitridu Fe_4N . Může obsahovat (při 590°C) 5,30 - 5,75 % N. Mřížkové konstanty 37,91 - 38,01 μm .

ϵ - fáze je tuhý roztok na bázi nitridu Fe_{2-3}N , může obsahovat 4,55 - 11 % N. Základem jeho krystalické mříže je hexagonální těsné uspořádání atomů železa. Atomy dusíku jsou v oktaedrických pórech, tvořících podmřížku typu grafitu.

ζ - fáze je nitrid Fe_2N , má rhombickou krystalickou mřížku. Může obsahovat 11,07 - 11,18 % N. Tento nitrid vzniká jen ve vyjimečných případech.

Tvrdości fází systému Fe-N jsou poměrně malé. Hodnoty HM 50 jsou /4/:

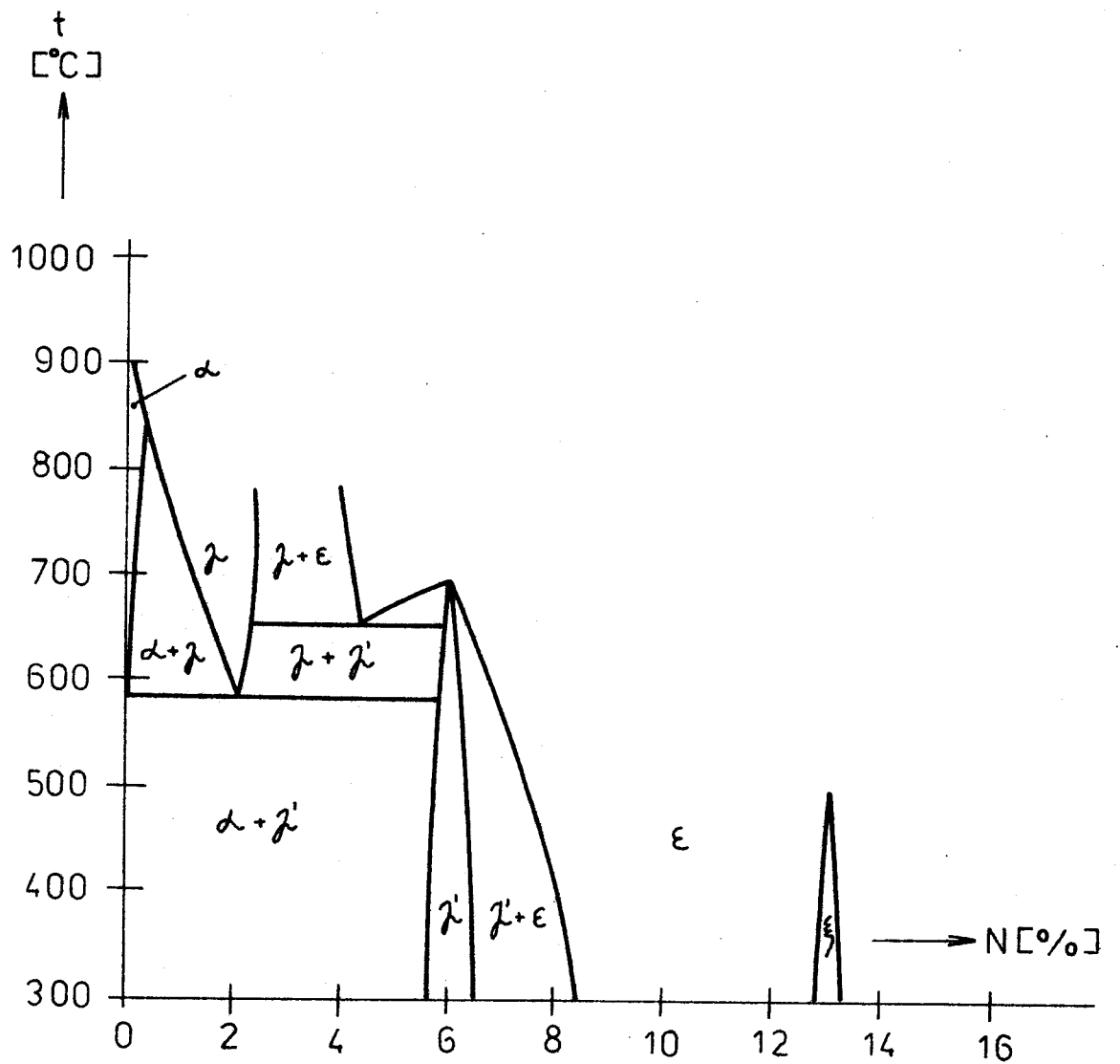
α - fáze	100 - 150
β' - fáze	450 - 500
ϵ - fáze	250 - 300

2.1.3 Mechanizmus iontové nitridace

Proces nitridování, jakož i jiné procesy difuzního sycení v plynném prostředí, se skládá ze dvou hlavních etap:

- reakce na povrchu zpracovávané součásti
- difuze dusíku do hloubky materiálu součásti

Iontová nitridace využívá možnosti nárazové ionizace molekul nebo atomů v anomálním doutnavém výboji při tlacích 50 - 500 Pa. Charakteristika elektrického výboje v prostoru o tlaku 100 Pa je na obr. 2. Napětí je udáno v závislosti na hustotě proudu na katodě. Oblast A-B je oblastí využívanou při iontové nitridaci.



592°C eutektoidní reakce $\gamma \longleftrightarrow \alpha + \gamma'$

650°C eutektoidní reakce $\epsilon \longleftrightarrow \gamma + \gamma'$

Obr.1 Rovnovážný diagram systému Fe-N

Anomální doutnavý výboj je velmi výhodný pro iontovou nitridaci, protože v této oblasti zasahuje výboj (na rozdíl od normálního doutnavého výboje) celou plochu katody, rovnoměrně ji ohřívá a současně bombarduje ionty plynů obsažených v atmosféře pece. Využívání anomálního doutnavého výboje vyžaduje především bezpečné zvládnutí všech procesů v plazmě a velmi dobrou elektrickou regulaci zařízení, zabráňující vzniku nežádoucích stavů, především oblouku.

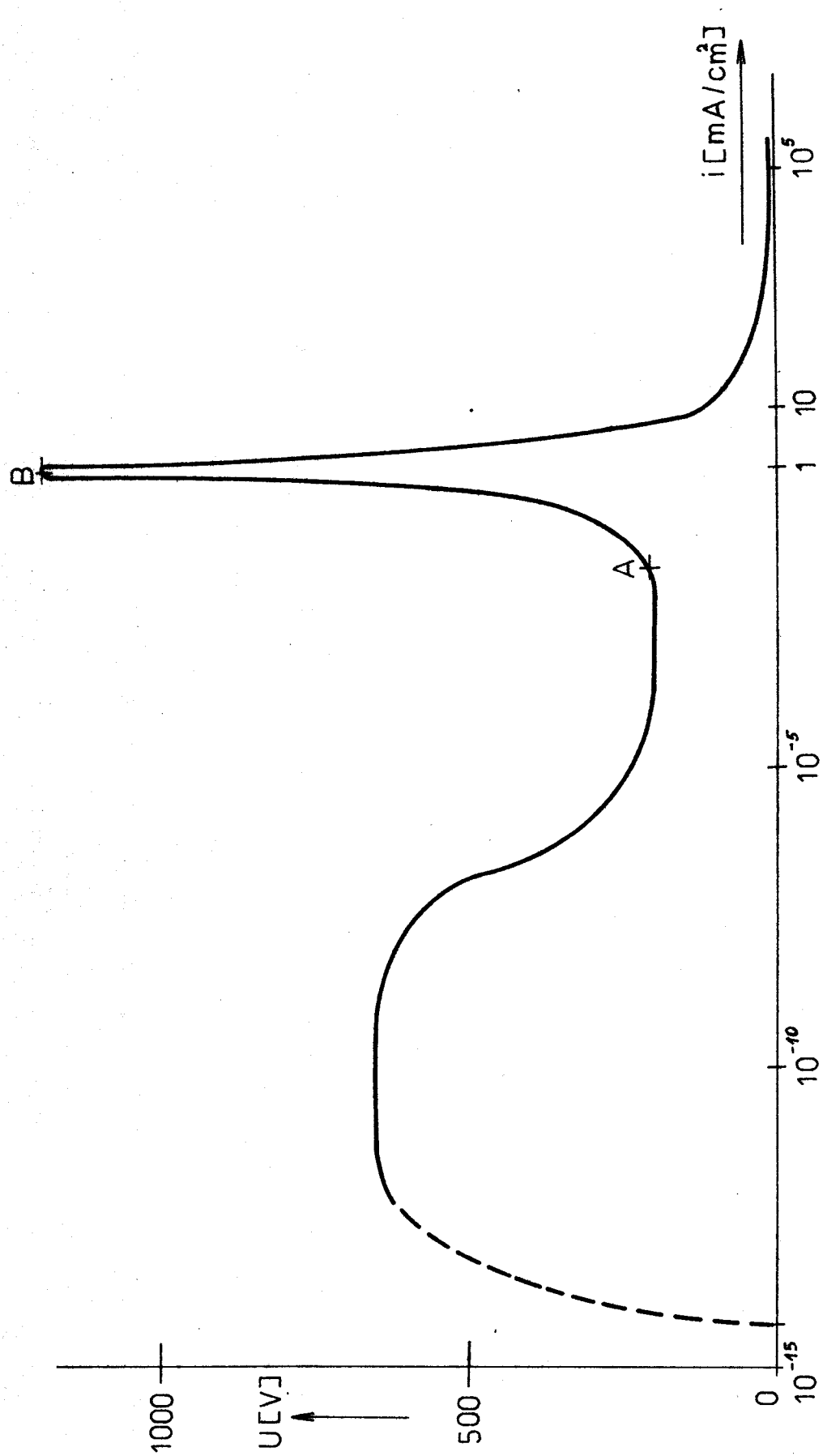
V prostoru, v němž hoří anomální doutnavý výboj, probíhají dva vzájemně protikladné procesy na katodě:

- a) iontové odprašování - povrch katody je bombardován kationty vzniklými v plasmatu doutnavého výboje a přitahovanými elektrickým polem ke katodě. Ionty vyrážejí při svém dopadu na katodu atomy z povrchu katody. Je-li použita ocelová katoda, jsou lépe vyráženy atomy intersticiálních příměsí, např. N, C, O než atomy Fe. Odprašování čistí povrch katody např. od oxidů. Odprašování je tím intenzivnější, čím větší je energie dopadajících iontů, tedy čím větší je napětí mezi anodou a katodou a čím nižší je tlak.
- b) adsorbce atomů nebo molekul rekombinovaných z iontů v plasmatu výboje. Adsorbce je tím silnější, čím více iontů může rekombinovat, tedy čím vyšší je tlak.

Katodové odprašování nitridovaného povrchu bylo objeveno při studiu závislosti změny rozměrů nitridované součásti na čase. Z obr. 3 je vidět, že při plyné nitridaci existuje lineární závislost změny rozměrů na čase. Je zde znázorněna závislost změny rozměrů součásti na době nitridace u oceli 31CrMoV9 (30CHMFA) /1/.

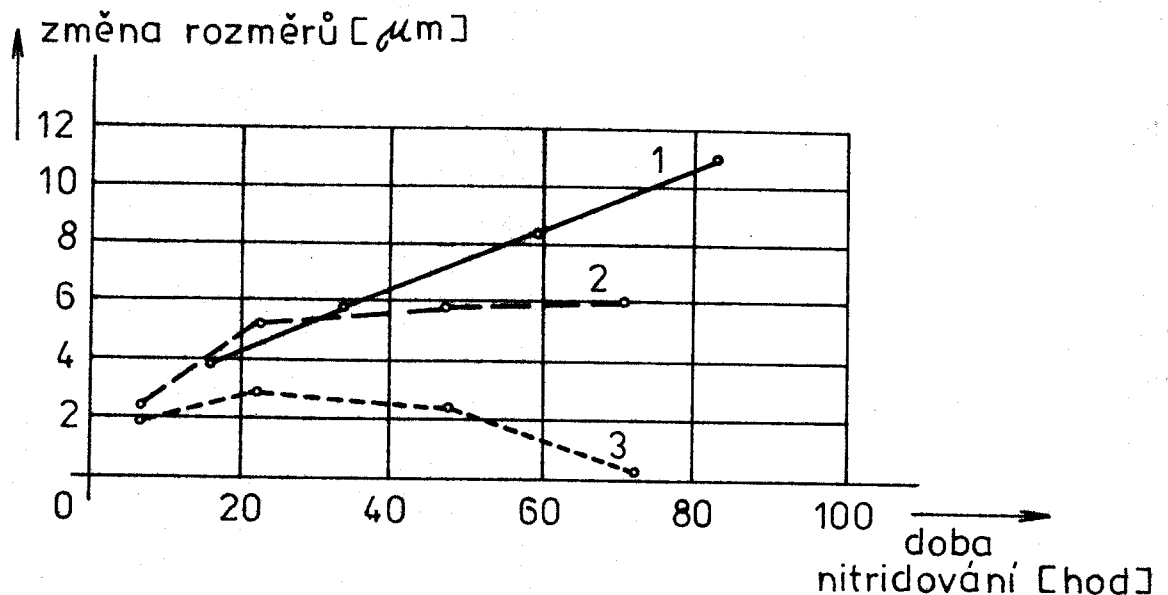
Obsahuje-li plasma doutnavého výboje ionty dusíku, vzniklé ionizací buď molekulárního dusíku, nebo čpavku, rekombinují tyto ionty s atomy (nebo ionty) Fe, které vnikají do plasmatu v důsledku iontového odprašování z povrchu oceli, na molekuly nejvyššího nitridu FeN. Tyto molekuly se adsorbují na povrchu ocelové katody. V důsledku jednak nestability nitridu FeN, jednak rozdílu koncentrace dusíku v oceli a v povrchové vrstvě, se tento nitrid rozpadá na nižší nitridy a dusík

Obr.2 Charakteristika elektrického výboje v plynu o tlaku 100 Pa



z něho difunduje do oceli. Část dusíku se též ztrácí zpět do plasmatu iontovým odprašováním. Na povrchu zpracovávaného materiálu se tímto způsobem postupně vytváří vrstva nitridů ϵ nebo γ' a do oceli difundující dusík vytváří difuzní vrstvu. Schema znázorňující procesy probíhající při iontové nitridaci je na obr.4 /5/.

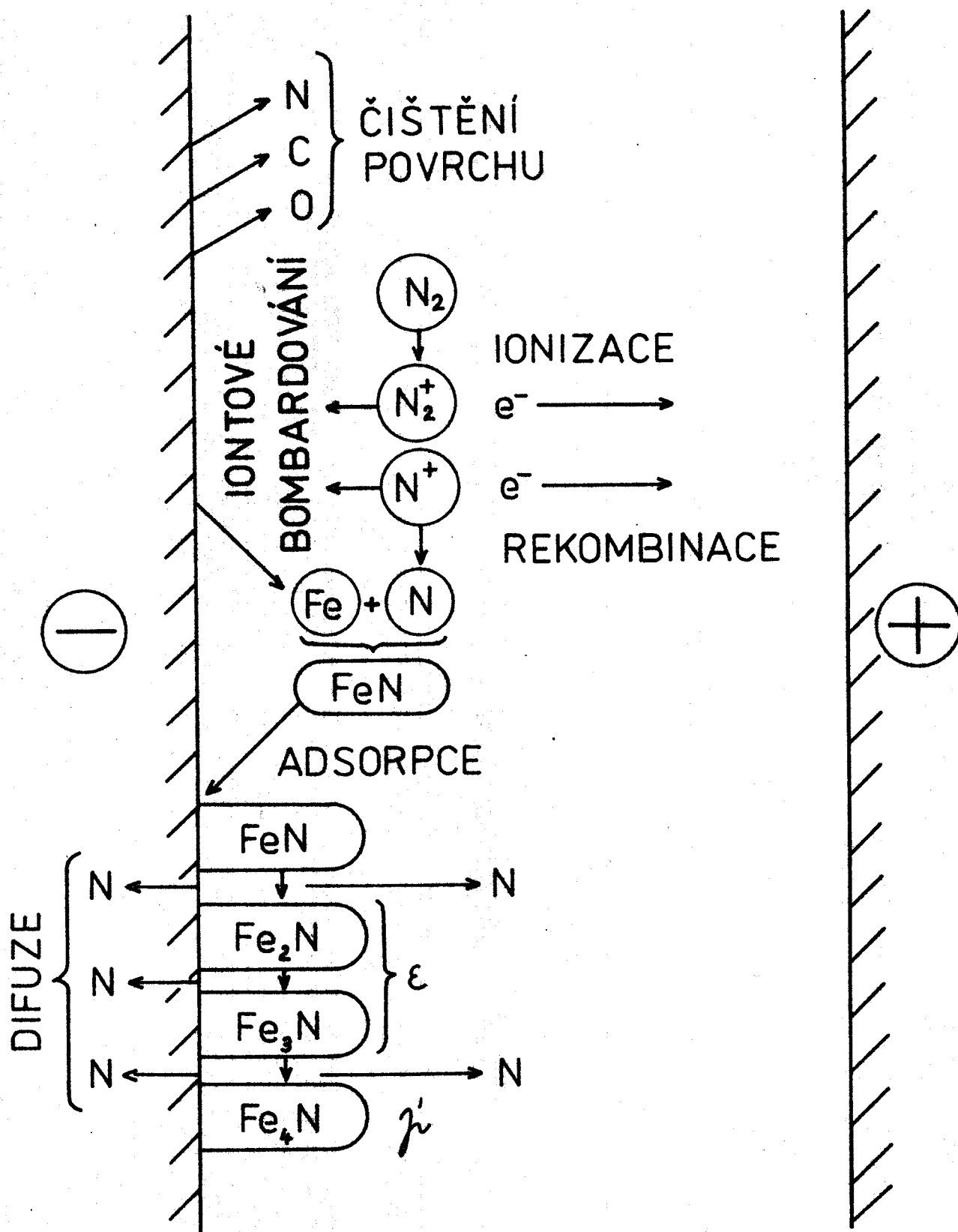
- 1-plynná nitridace při 500°C
- 2-iontová nitridace při 510°C za podmínek slabého katodového odprašování
- 3-iontová nitridace při 520°C za podmínek intenzivního katodového odprašování



Obr.3 Závislost změny rozměrů součástí na době nitridace oceli 31CrMoV9 (30CHMFA)

Výboj na nitridované součásti ukazuje fotografie okénkem vakuové komory, viz obr.5. Je patrný rovnoměrný výboj na celém povrchu součásti, včetně vnitřního povrchu otvorů.

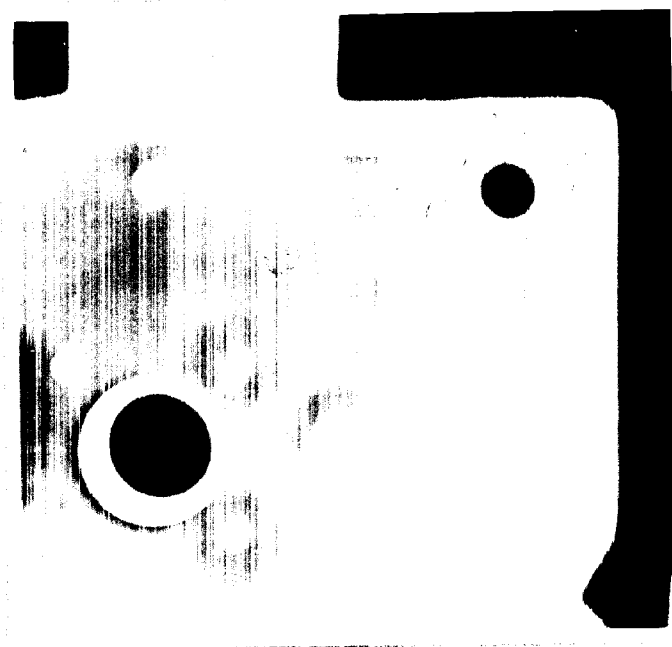
Rozdíl mechanismu iontové nitridace oproti klasické plynné nitridaci je spjat se změnou podmínek na zpracovávaném povrchu. Při iontové nitridaci dochází k očištění



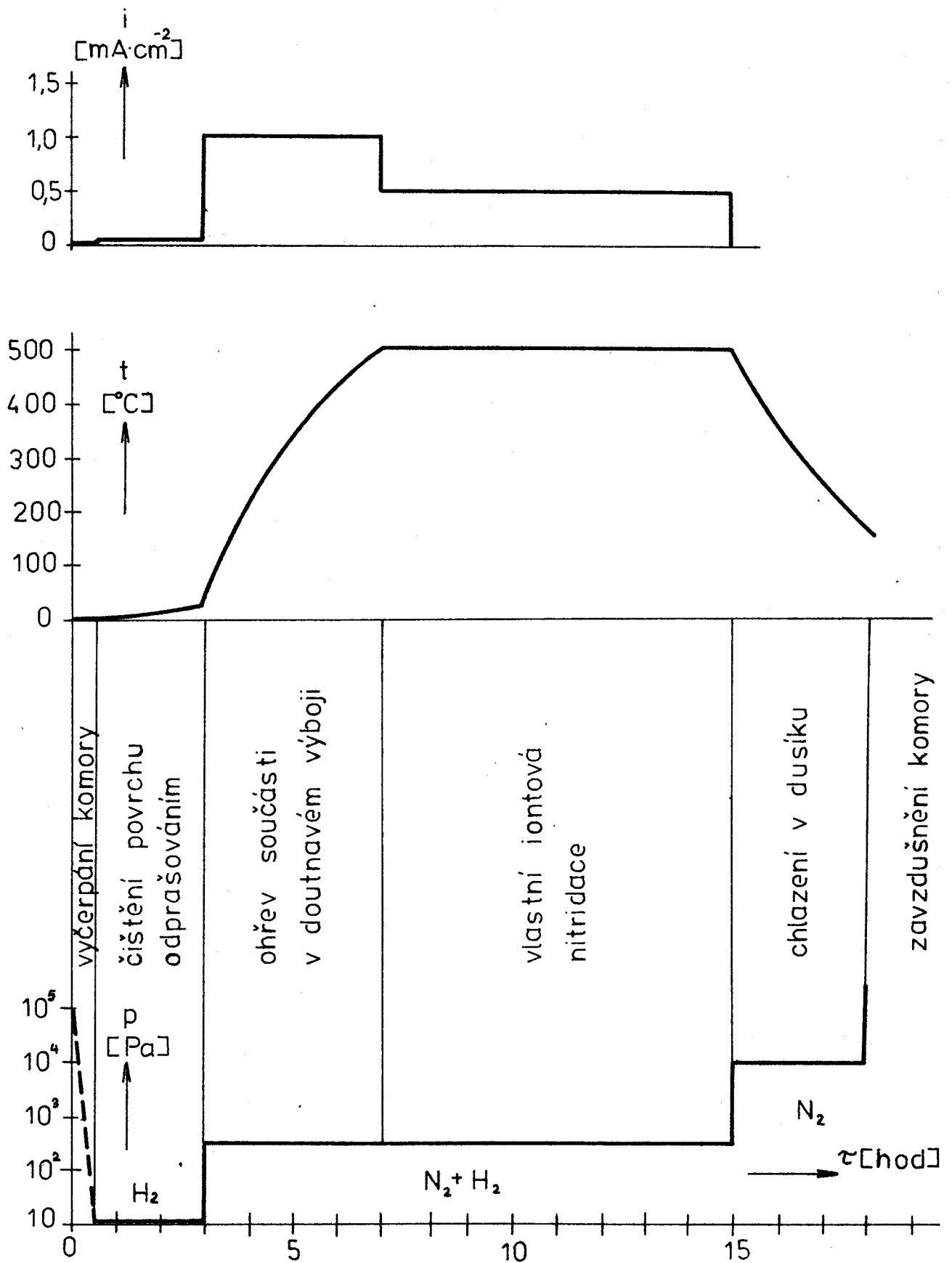
Obr.4 Schematické znázornění pochodů během iontové nitridace

a aktivaci zpracovávaného povrchu, které je zabezpečeno intenzivním katodovým odprašováním. Změna podmínek na zpracovávaném povrchu při doutnavém výboji vede k blokování difuze dusíku po hranicích zrn a intenzifikaci objemové difuze uvnitř zrn /1/.

Intenzifikace objemové difuze je spojena se vznikem strukturních nedokonalostí materiálu, z nichž některé mají vliv na vlastní difuzi. K takovýmto nedokonalostem patří i dislokace. Ve studii /6/ byla pozorována dislokační struktura kovových fólií, vznikající při bombardování ionty. Ukázalo se, že vznikající dislokace se pohybují v rovině skluzu kolmé ke zpracovávanému povrchu. Tzn., že směr jejich pohybu se shoduje se směrem difuzního sycení, zejména dusíku. Tento fakt ukazuje, že dislokace vznikající v průběhu procesu, mohou znatelně zvýšit rychlost difuzního přemísťování atomů dusíku v materiálu.



Obr.5 Ukázka výboje na povrchu nitridované součásti



Obr.6 Schema průběhu iontové nitridace. Závislosti proudové hustoty, teploty a tlaku na čase.

Další možnosti vlivu strukturních nedokonalostí na difuzní procesy při iontové nitridaci jsou zpracovány ve studii /7/.

Při iontové nitridaci má na samotný proces velký vliv průběh tlaku, teploty a proudové hustoty na katodě. Jejich závislost na čase je znázorněna na obr.6.

Mechanismus nitridace v doutnavém výboji je velmi složitý. Tento výklad se dotýká pouze jedné ze stránek tohoto složitého procesu. Role katodového odprašování je v procesu nitridace v doutnavém výboji velmi důležitá. O tom svědčí fakt přerušení procesu nitridování tantalu a niobu při zavedení těžkého inertního plynu do pracovní atmosféry /1/. Roli katodového odprašování je nutno upřesnit. Pro vytvoření lepší představy je nutno znát zákonitosti vzájemného působení i v jiných prostředích.

2.1.4 Pracovní atmosféra při procesu iontové nitridace

Při nitridaci v doutnavém výboji, jakož i při klasickém plynném nitridování, má největší vliv na kvalitu pracovní atmosféry dusíko-vodíková směs, obsahující maximálně do 30 % dusík, amoniak, směs amoniaku s vodíkem (do 50 % objemových). Na rozdíl od plynné nitridace je možno nitridaci v doutnavém výboji provádět i v čistém dusíku. Při iontové nitridaci, jak vyplynulo z pokusů, je důležité mít materiál zbavený kyslíčků a sloučenin obsahujících kyslík /1/.

Pro vysvětlení specifiky procesu nitridace v doutnavém výboji je nutno v první řadě sledovat charakter působení výboje na pracovní prostředí obsahující dusík. Buzení výboje je doprovázeno ionizací prostředí. Výsledkem je vzájemné působení zpracovávaného povrchu a iontů. Objasnění vzájemného působení pracovního prostředí a zpracovávaného materiálu nemůže být dáno bez známosti typu iontů v pracovním prostředí a změny jejich poměrného počtu při změně podmínek zpracování. Touto problematikou se zabývalo již mnoho výzkumných pracovníků.

V tab.1 je ukázáno, jaké je iontové složení prostředí při nitridaci. Napětí při hoření výboje 800 V, tlak 133 Pa /8/. Z tabulky je zřejmé, že hlavní díl z celkového počtu iontů připadá na ionty atomárního a molekulárního dusíku. Dodání vodíku do prostředí vede ke zmenšení koncentrace iontů molekulárního dusíku. Přítomnost kyslíku v prostředí je příčinou zmenšení koncentrace iontů atomárního dusíku. Dostáváme ionty obsahující kyslík. Potom pro udržení značné koncentrace iontů dusíku, v první řadě iontů atomárního dusíku, je obsah kyslíku v pracovním prostředí nepřijatelný.

Tab.1 Iontové složení prostředí při nitridaci (napětí při hoření výboje 800 V, tlak 133 Pa)

typ iontu	složení plynného prostředí				
	čistý dusík	99%N ₂ + +1%H ₂	95%N ₂ + +5%H ₂	75%N ₂ + +25%H ₂	99%N ₂ + +1%O ₂
N ⁺	16,8	15,1	11,8	9,8	8,1
N ₂ ⁺	55,5	40,0	35,6	30,0	61,5
N ₃ ⁺	6,0	1,2	-	-	-
N ₄ ⁺	13,8	5,7	3,1	2,3	0,8
NH ₄ ⁺	2,1	9,6	16,1	16,7	-
NH ₃ ⁺	1,2	0,5	-	-	-
N ₂ H ⁺	1,6	8,6	10,7	10,8	1,9
NO ⁺	-	-	-	-	9,0
N ₂ O ⁺	0,8	0,5	0,3	-	1,1
H ⁺	1,4	11,7	14,4	17,0	1,8
H ₂ ⁺	0,6	5,1	8,0	13,0	0,8
H ₃ ⁺	-	0,7	-	-	-
H ₃ O ⁺	-	-	-	-	9,0
O ₂ ⁺	0,4	-	-	-	9,5
N ⁺ /N ₂ ⁺ .100%	30,1	37,9	33,2	32,7	13,2

Zvyšování napětí při hoření výboje od 400 V do 1000 V vede ke zvětšení koncentrace iontů atomárního dusíku 10-krát a iontů molekulárního dusíku 7-krát za příslušného zmenšení koncentrace jiných druhů iontů. Zvětšení tlaku pracovního prostředí při stálém napětí podstatně neovlivní koncentraci iontů atomárního dusíku, ale vede ke zvětšení koncentrace iontů molekulárního dusíku. Z těchto údajů vyplývá, že největší koncentrace iontů atomárního dusíku v pracovním prostředí dosáhneme při nižším tlaku a vyšším napětí při hoření výboje.

Energie iontů v prostředí obsahujícím dusík záleží na napětí a tlaku. Zvětšení těchto parametrů v čistém dusíku vede ke vzrůstu energetické hladiny pracovního prostředí jako celku i ke zvýšení části iontů s vysokou energií.

Zvětšení tlaku při stejném napětí vede ke zmenšení teploty elektronů. Ve studii /9/ se uvádí, že při zvyšování tlaku dusíku od 665 Pa do 6650 Pa se teplota elektronů zmenšuje od $25,8 \cdot 10^3$ °K do $14,6 \cdot 10^3$ °K. Přítomnost vodíku a kyslíku v množství 1% (objemového) v prostředí vede ke zřejmému snížení energetické hladiny pracovního prostředí.

Zvětšení koncentrace iontů molekulárního dusíku za přítomnosti kyslíku brzdí proces nitridování a v některých případech vede k jeho zastavení.

Tyto údaje jsou také přímým určením role iontů atomárního dusíku při nitridaci v doutnavém výboji.

Buzení výboje v pracovním prostředí obsahujícím čpavek vede při různých energetických stavech výboje k různému iontovému složení. Při malé energii je přítomen molekulární vodík a ionty NH_4^+ . Při velké energii probíhá rozpad tohoto iontu na molekulární dusík a vodík.

Co se týče vlastností obdržených nasycených vrstev, nepodařilo se pozorovat podstatné rozdíly z hlediska kinetiky procesu iontové nitridace. Ale při nitridaci takových kovů, jako titan a jeho slitiny, je nutno použít čistý dusík /10/.

2.1.5 Zvláštnosti procesu iontové nitridace

Tlaky používané při procesu iontové nitridace se pohybují v rozmezí 10 - 800 Pa, běžně se v praxi používají tlaky v rozmezí 50 - 500 Pa. Tlak je ovšem možno dovést až do hodnoty 133 000 Pa. Použití nejvyšších tlaků při nitridování ocelí není vhodné, protože dochází k přehřátí zpracovávaných součástí. Kromě toho, čím vyšší tlak, tím větší pravděpodobnost přechodu výboje v oblouk. Dojde také ke zmenšení koncentrace iontů atomárního dusíku v pracovním prostředí /1/.

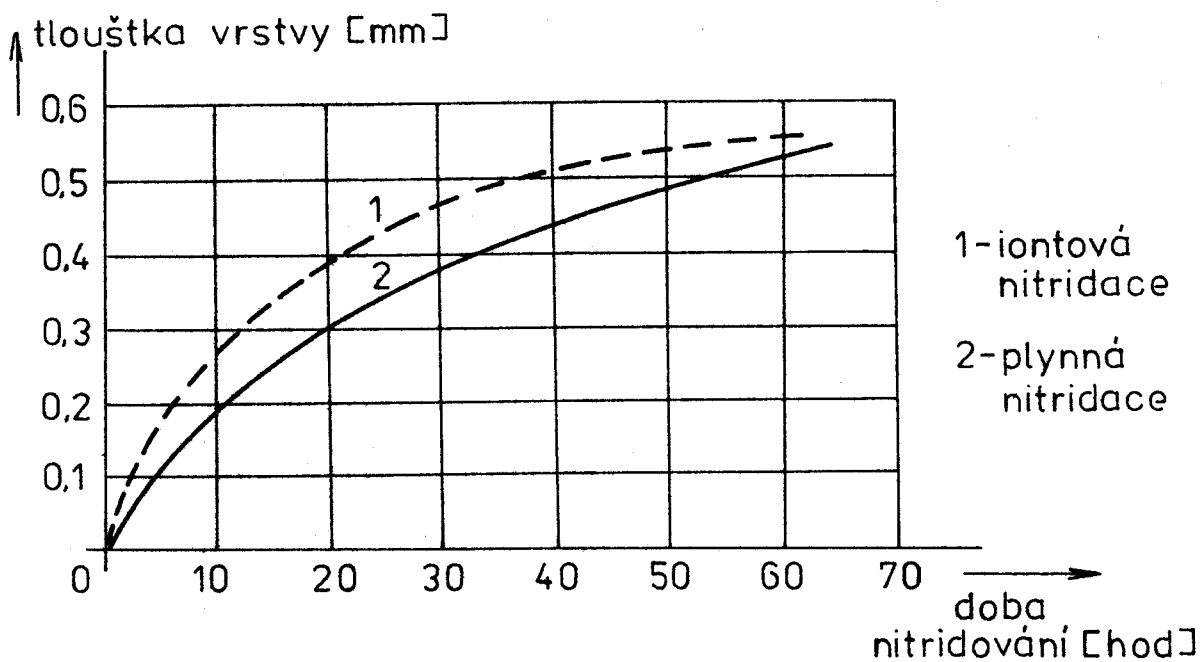
Optimum tlaku se určí podle účelu použití zpracovávané součásti, potřeb technologie a stability hoření výboje.

Hustota proudu výboje při iontové nitridaci má malý vliv na vlastnosti nitridované vrstvy a pohybuje se v rozmezí 0,5 - 20 mA/cm.

Výkon výboje určuje intenzitu zahřátí zpracovávané součásti. Potom vzájemný vztah hustoty proudu výboje a napětí při hoření nutno volit z požadavku technologie a z požadavků na vlastnosti nitridované vrstvy.

Ohřev se uskutečňuje bombardováním ionty. Doba nitridování v doutnavém výboji je menší než při klasické plyné nitridaci.

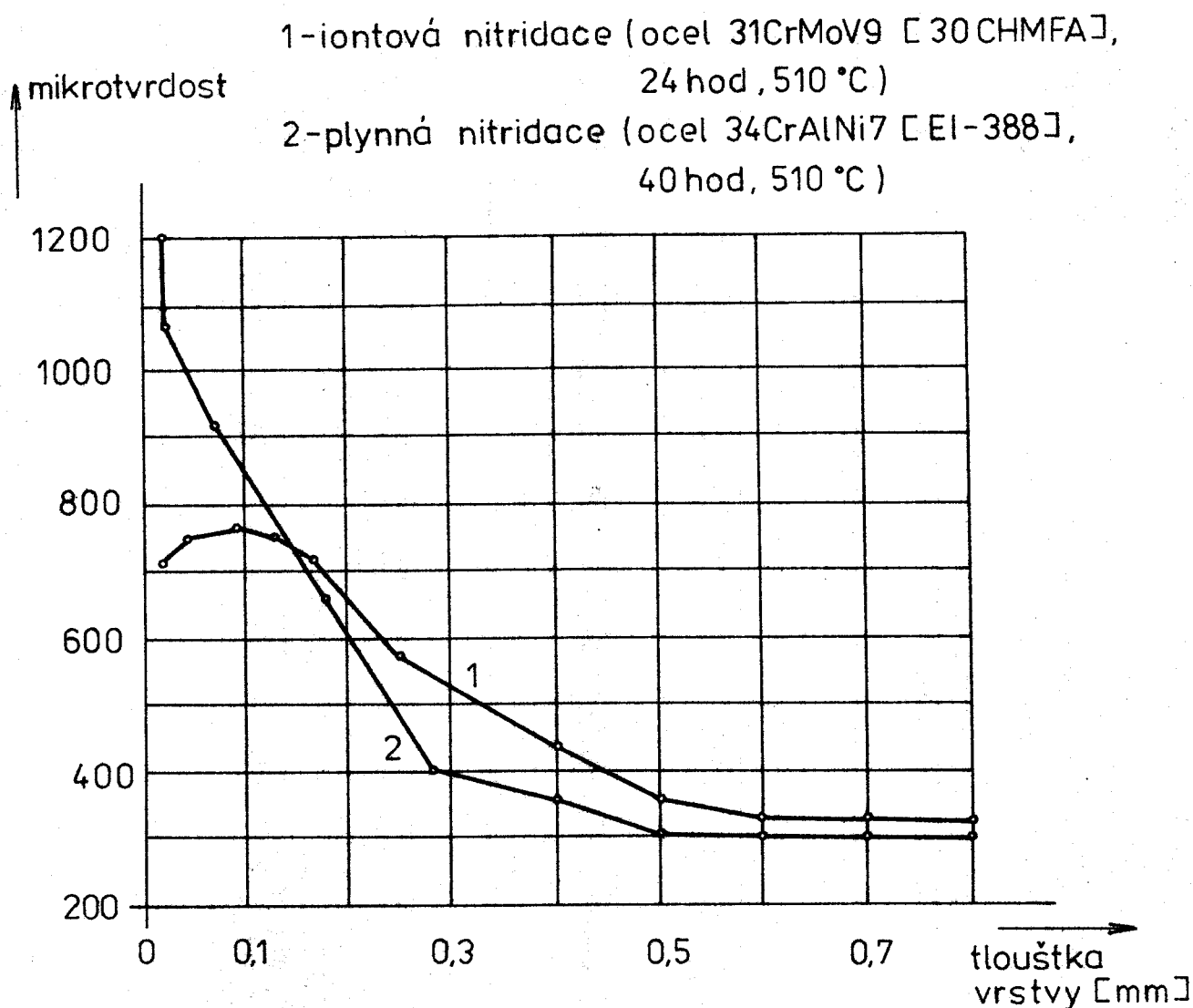
Na obr.7 je znázorněna závislost tloušťky nitridované vrstvy u oceli 30CrMo (30CHMA) na době nitridace /11/.



Obr.7 Závislost tloušťky nitridované vrstvy u oceli 30CrMo (30CHMA) na době nitridace

Provádět nitridaci bez podstatných změn rozměrů součásti je umožněno vystavením zpracovávaného povrchu katodovému odprašování. Tím je umožněno zmenšení drsnosti výchozího povrchu a tedy zvýšení jakosti povrchu hotové součásti po nitridaci. Zvýšení povrchové drsnosti může být dosaženo dodatečným přidáním atmosféry, obsahující uhlík. Zpracování v takovémto prostředí vede také ke zvětšení tloušťky povrchové vrstvy.

Závislost mikrotvrdomosti na tloušťce nitridované vrstvy je na obr. 8 /1/. Při sledování této závislosti na první pohled upoutá menší strmost klesání mikrotvrdomosti v závislosti na tloušťce nitridované vrstvy při iontové nitridaci.



Obr. 8 Závislost mikrotvrdomosti na tloušťce nitridované vrstvy

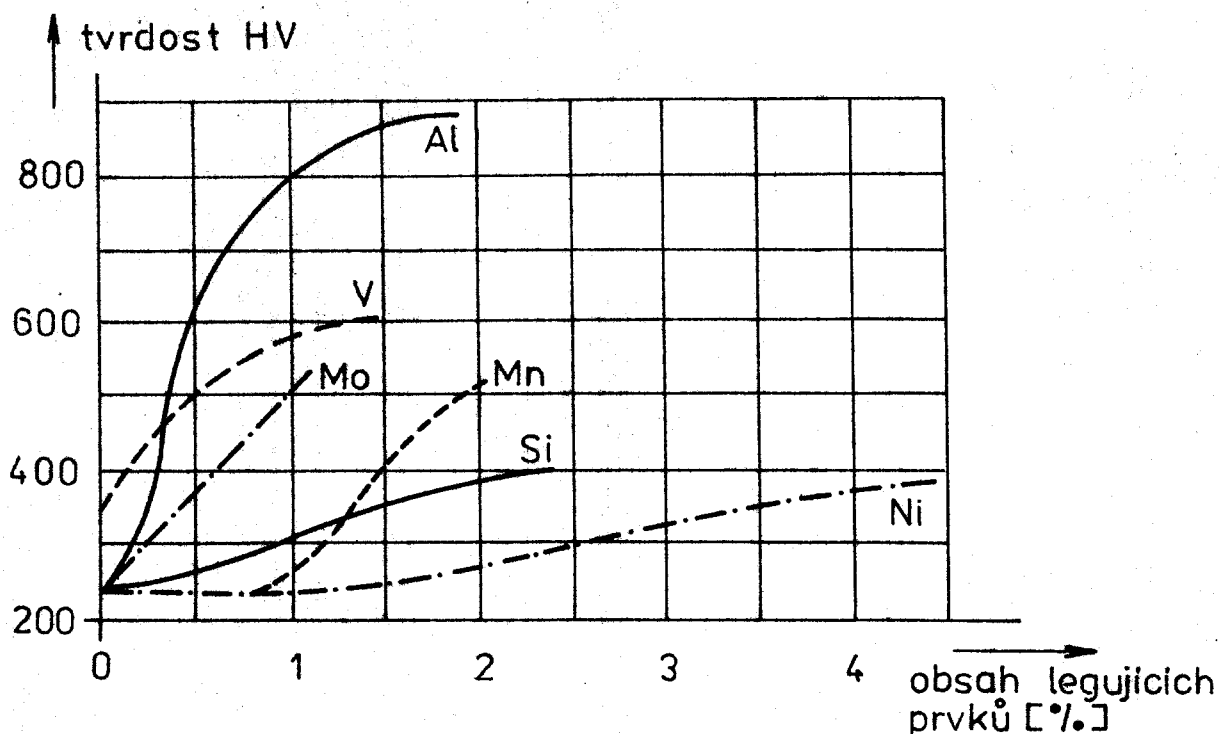
Čím více do hloubky nitridované vrstvy, tím více se snižuje tvrdost, což je zvláště typické pro iontovou nitridaci, protože zmenšování tvrdosti je spjato se vznikem ϵ - fáze na povrchu o složení Fe_{2-3}N , místo λ' - fáze o složení Fe_4N při plynné nitridaci.

Při sledování rozložení tvrdosti po průřezu vzorků o tloušťce 10 mm z oceli AISI M7 byl pozorován přímo po iontové nitridaci ostrý pokles hodnot tvrdosti HV od povrchu směrem k zónám, vzdálených od povrchu 60 - 80 μm /12/. Po zdvojeném popouštění vzorků při 560 °C se maximální hodnoty tvrdosti HV na povrchu snížily z 1250 HV na 1100 HV. Přitom tvrdost HV vzrostla v hloubce 50 μm od 1030 HV do 1100 HV a gradient tvrdosti HV ve směru do hloubky vzorků byl nižší než před popouštěním. Snížení doby iontové nitridace nebo zvýšení obsahu vodíku v plynné směsi snížilo obsah dusíku v nitridované vrstvě a byla též snížena tvrdost HV nanitridované vrstvy po iontové nitridaci.

Při experimentech /13/ na oceli 30HN2MFA se ukázalo, že zmenšení % dusíku ve směsi $\text{N}_2 + \text{H}_2$ vyvolává maximální mikro-tvrdost v blízkosti povrchu při růstu celkové tloušťky vrstvy. Monofázová vrstva s fází λ' byla obdržena při použití předběžného oduhličení před nitridací.

Fáze, které je možno pozorovat ve vrstvě po iontové nitridaci, mají větší parametry krystalografické mřížce než fáze vznikající při klasické plynné nitridaci. To svědčí o tom, že dusík v mřížce těchto fází je přítomen v maximálních koncentracích. Jednotlivé fáze se nacházejí v souladu s diagramem Fe - N, viz obr. 1. Nanitridovaná vrstva, kterou obdržíme po iontové nitridaci, je plastičtější s menšími sklony k praskání.

Vliv doutnavého výboje při nitridování různých druhů ocelí není stejný. Hlavní vliv mají legující prvky, o čemž svědčí obr. 9. Je zde znázorněna závislost tvrdosti nitridované vrstvy na typu a obsahu legujících prvků ve slitině. Jak je patrné z tohoto obrázku, stupeň vlivu na tvrdost nitridační vrstvy se zmenšuje při legování prvky v následujícím pořadí: Al, V, Mo, Mn, Si, Ni /14/.



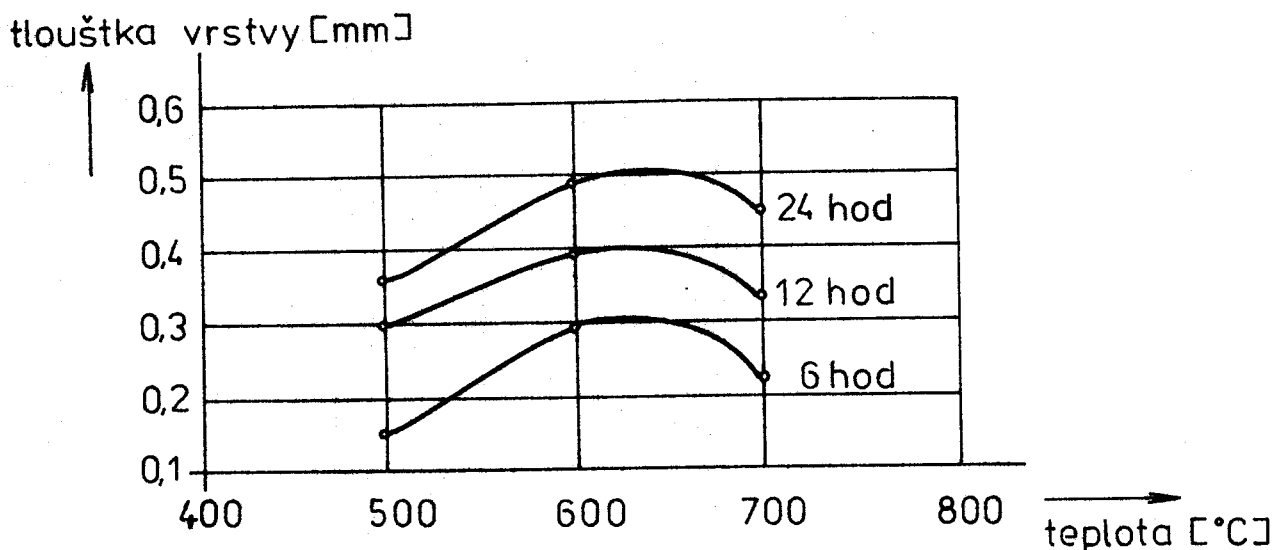
Obr.9 · Závislost tvrdosti nitridované vrstvy na typu a obsahu legujících prvků ve slitině

Při sledování vlivu chromu na proces iontové nitridace se došlo k závěru, že při obsahu chromu větším než 5% dusík nahrazuje uhlík v karbidech chromu, následkem čehož se mění mechanické vlastnosti. Uvolněný uhlík se může hromadit na úrovni fronty difuze dusíku. Při tom vzniká mřížka cementitu /15/.

Co se týče vlivu chromu, křemíku a velikosti poměru $Ti : C$, jsou známy výsledky experimentů podrobně popsanych ve studii /16/. Bylo objeveno náhlé zvýšení hodnoty tvrdosti HRA na povrchu vzorků po iontové nitridaci při teplotě $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a více, ve srovnání s tvrdostí vzorků zpracovávaných při nižších teplotách. Zvláště se tento fakt projevil u oceli s poměrem $Ti : C = 5,2$, u které se po iontové nitridaci při $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ pohybovala hodnota tvrdosti okolo 80 HRA. Se zvýšením obsahu chromu v oceli se hloubka nitridací zpevněné vrstvy zvětšila, při čemž pro vzorky s poměrem $Ti : C$ menší než 4, byla tato hloubka stejná. Pro poměr $Ti : C$ větší a rovno 4 byla hloubka nitridací zpevněné vrstvy větší a hodnoty tvrdosti se pohybovaly okolo 800 HV a více. Ve struktuře oceli s chromem byl po iontové nitridaci objeven braunit, zatímco

u oceli s chromem a titanem objeven nebyl. Dodání 1% křemíku do jedné ze slitin, z nichž byly zhotoveny vzorky, vedlo k vylučování β' - fáze ve zpevněné vrstvě.

Nitridovat v doutnavém výboji lze i litinu (legovanou a nelegovanou šedou litinu, litinu s kulovým grafitem). Při nitridaci hořčíkové litiny byly obdrženy údaje, které ukazují na hlavní odlišnosti nitridace v doutnavém výboji. Tyto údaje mají vztah se závislostí tloušťky nitridované vrstvy na teplotě, viz obr.10 /17/.



Obr.10 Závislost tloušťky nitridované vrstvy u litiny na teplotě při nitridaci v doutnavém výboji

Na rozdíl od klasické plyné nitridace, při které hloubka nanitridované vrstvy exponenciálně závisí na teplotě, intenzita iontové nitridace má maximum při 600 °C nezávisle na čase. V práci profesora Lachtina /17/ se uvádí, že povrchová tvrdost nanitridované vrstvy začíná od 600 °C prudce klesat. Obě tato fakta objasňují předpoklad, že rychlost působení dusíku na zpracovávaný povrch je při teplotě 600 °C největší. Další zvyšování teploty, tedy i velikosti výboje, vede ke snížení rychlosti vzájemného působení.

S větší podrobností byla teplotní závislost tloušťky nanitridované vrstvy zkoumána při iontové nitridaci niobu a tantalu. Patrné zmenšení tloušťky nanitridované vrstvy bylo obdrženo při zavedení argonu do dusíko-vodíkové atmosféry. Některé podrobnější výsledky pozorování vlastností tantalu při iontové nitridaci jsou např. v práci /18/.

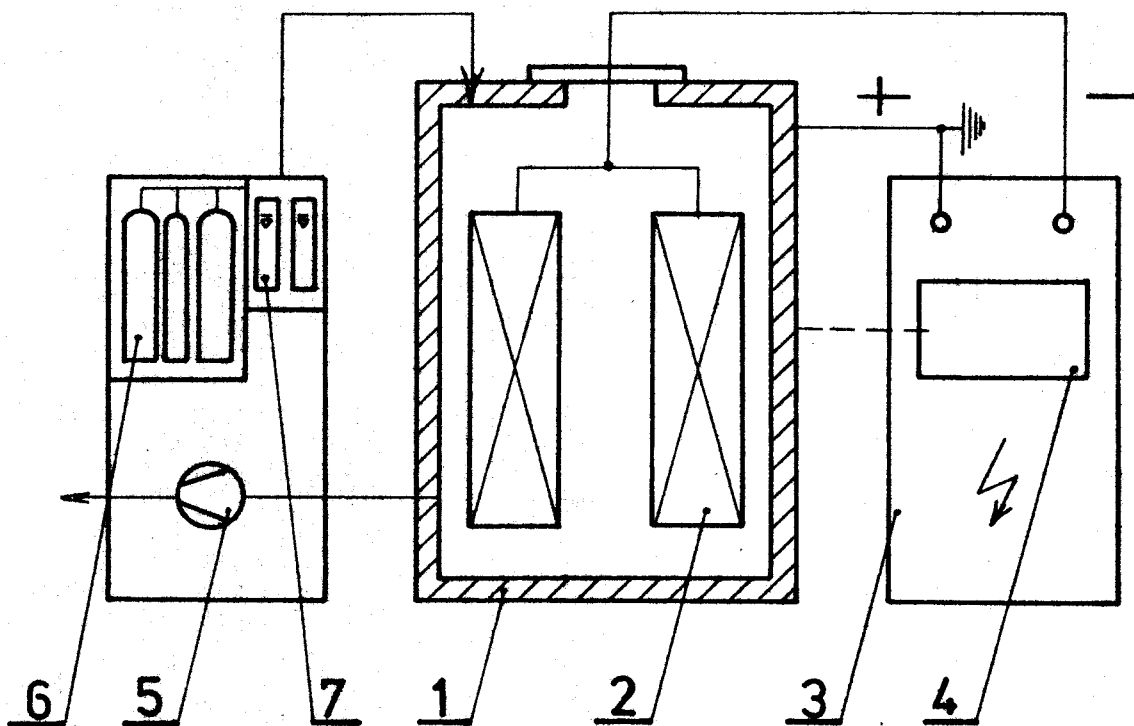
Doplňkového tepelného zpracování součástí po iontové nitridaci si všímá B. Berghaus /19/, a to kvůli změně vlastností uvnitř součástí. Doplňkovou změnu povrchových vlastností po iontové nitridaci je možno obdržet následným povrchovým kalením /20/.

2.2 Výrobní zařízení pro iontovou nitridaci

Konstrukce zařízení pro iontovou nitridaci je schematicky znázorněna na obr. 11. Zařízení se skládá z následujících částí /5/:

- a) vakuová komora 1, zpravidla dvouplášťová, chlazená vodou, uzemněná a spojená s kladným pólem zdroje. Uvnitř této komory je izolovaně umístěna vsázka 2, spojená se záporným pólem zdroje.
- b) regulovaný zdroj elektrického proudu 3 s elektronickým regulátorem, stabilizujícím anomální doutnavý výboj a s regulátorem teploty 4
- c) vakuový systém skládající se z vývěvy 5 a z měřicího zařízení, případně i regulátoru vakua
- d) plynový systém skládající se z lahví s pracovními plyny 6 a z průtokoměrů s regulátory tlaku plynů a škrticími ventily 7

Nejprve se musí vyčerpát vakuová komora, ve které je uložena nitridovaná součást zapojena jako katoda zdroje stejnosměrného elektrického proudu. Je-li dosaženo ve vakuové komoře tlaku asi 10 Pa, je zapojen zdroj tak, aby pracoval s napětím 500 - 800 V. Proudová hustota má být nízká, asi 0,01 - 0,1 mA/cm². Za těchto podmínek probíhá pouze čištění povrchu předmětu iontovým odprašováním. Adsorbce není téměř vůbec žádná.



- 1 vakuová komora
- 2 vsázka
- 3 zdroj elektrického proudu
- 4 regulátor teploty
- 5 vývěva
- 6 lahve s pracovními plyny
- 7 regulátory

Obr.11 Schema zařízení pro iontovou nitridaci

Atmosférou v komoře může být buď zbytek neodčerpaného vzduchu, nebo se připouští čistý vodík. To se provádí hlavně u chromových ocelí, kde je třeba zintenzivnit čištění povrchu. Zda je povrch předmětu čistý, je možno posoudit podle toho, že doutnavý výboj je již zcela stabilní a bez poruch. Potom se zvýší tlak v komoře na 100 - 500 Pa a do komory se začne přivádět pracovní atmosféra (N_2 , směs $N_2 + H_2$ nebo čpavek). Současně se zvyšuje proudová hustota až na hodnotu okolo 1 mA/cm^2 . Doutnavý výboj o takovéto intenzitě již stačí k ohřátí na pracovní teplotu. Po dosažení pracovní teploty je tato teplota automaticky udržována regulátorem teploty, který při jejím překročení sníží proudovou hustotu.

Po skončení nitridačního procesu je vypnut zdroj elektrického proudu a předmět se nechá ochladit. Ochlazení může probíhat buď přímo ve zbylé pracovní atmosféře v komoře, nebo se komora naplní k urychlení chlazení dusíkem až na tlak asi 10^4 Pa . Po skončení chlazení je pak komora zavzdušněna a nanitridovaná součást vyjmuta.

Mezi nejznámější výrobce zařízení pro iontovou nitridaci patří firma „Klöckner Ionon GmbH“ (NSR). Ve světě je ovšem celá řada výrobců těchto zařízení. Jsou to např. firmy:

„Rau a Böing GmbH“ Hohenlimburg, „Berna Ionics AG“ Olten (NSR), dále „General Electric Co“, „Abar Co“ (USA), „Kawasaki Co“ (Japonsko), „Efptom“ Sašo Kofardjiev (BLR).

V ČSSR se zatím zařízení pro iontovou nitridaci seriově nevyrábí, ale jejich výroba se již připravuje. S touto výrobou se v nejbližší budoucnosti počítá v n.p. ZEZ Rychnov u Jablonce nad Nisou.

2.3 Dosavadní zkušenosti s iontovou nitridací v ČSSR

Iontová nitridace má určité přednosti ve srovnání s klasickou nitridací, má však i určité nedostatky. Hodnocení iontové nitridace lze provést jen na základě podrobného kritického rozboru výsledků dosahovaných touto technologií, prove-

denou v praxi. Kriticky je nutno přijímat zejména publikované práce a informace vycházející z okruhu zahraničních výrobců zařízení pro iontovou nitridaci, které jsou obvykle tendenčně laděny, neboť pisatelé jsou obvykle zaměstnanci výrobců těchto zařízení.

Žďárské strojírný a slévárny n.p. Žďár nad Sázavou zavedly jako první v ČSSR iontovou nitridaci. Zařízení dodala západoněmecká firma „ Klöckner Ionon GmbH " z Kolína nad Rýnem. Po tříletém provozu tohoto pracoviště, které patří k největším na světě, můžeme potvrdit oprávněnost zavedení této technologie v oblasti kusové a maloseriové výroby těžkého strojírenství, především v oboru těžkých přímočarých hydromotorů. Do 31.3.1981 bylo iontově nitridováno 10 300 ks součástí o celkové hmotnosti 1 454 tun, což odpovídá průměrné hmotnosti součásti 140 kg. Dosud nejtěžší nitridovaná součást na tomto pracovišti byl hydraulický válec hmotnosti 8 300 kg, nejdelší součástí byla pístnice o délce 7 820 mm. Součástková základna, která je zpracovávána na tomto zařízení, je rozmanitá. Ionově se nitridují pístnice, plunžry a válce přímočarých motorů, ořechy zubových spojek, šrouby stavění stolic, šneky, nástroje a jiné drobné součásti. Pro nitridaci musí být součásti kovově čisté a odmaštěné. Nepřipouští se označování barvou. Na výkresech musí být označeny plochy, které mají být nitridovány a které mají být chráněny. Ochrana proti nanitridování je jednoduchá. Stačí pouhé zakrytí plochy nebo otvoru, lze též používat pastu. Měřením přístrojem „Surtronic“ před a po iontové nitridaci nebylo zjištěno zhoršení povrchu. Naprášené částice nitridů, které lze snadno setřít, měření neovlivňují a téměř u všech součástí je iontová nitridace předepisována jako poslední operace bez další úpravy povrchu. Do výrobního postupu se nepředepisuje ani rovnání, jen vyjimečně se deformace vyskytly u oceli 17 023. Pro zlepšení nitridace dlouhých štíhlých otvorů je výhodné vkládat do nich pomocné anody ve formě trubky /21/.

V n.p. ŽĐAS mají také zkušenosti s iontovou nitridací nástrojů. Tvářecí nástroje (pro tváření za tepla i za studena) se nitridují dlouhodobě, zpravidla 24 hodin, většinou v atmo-

sféře NH_3 . Bylo dosaženo velmi dobrých výsledků. Řezné nástroje z rychlořezných ocelí se nitridují krátkodobě 10 - 30 minut. Vyžadují dodržení podmínek nitridace (teploty a složení atmosféry) ve velmi úzkých tolerancích. Tím je ztížena dokonalá reprodukovatelnost procesu a u nitridovaných nástrojů se projevily značné rozptyly dosažených výsledků.

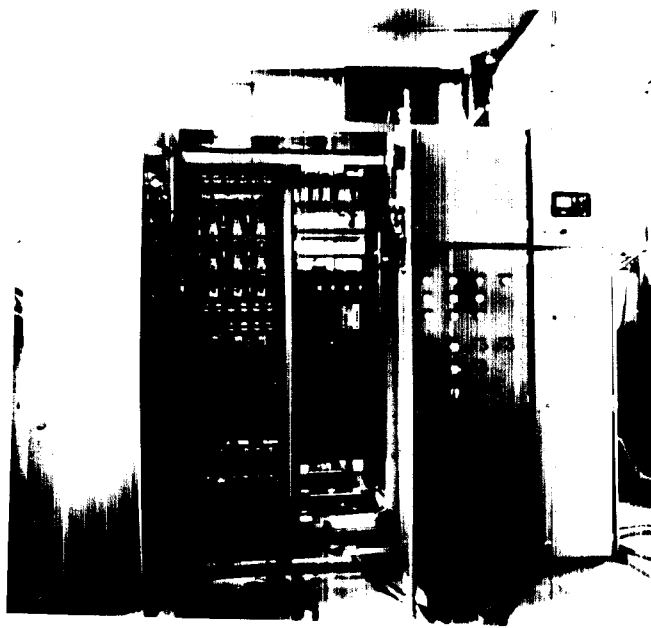
V současné době bylo pracoviště v n.p. ŽDAS ve spolupráci s firmou „ Klöckner Ionon GmbH “ modernizováno o plynové mísící zařízení GM 3 - 500. Tím je umožněno směšování dvou nebo třech plynů s přesností 0,1 objemových % u N_2 a H_2 , 0,01 objemových % u CH_4 . První zkoušky ukazují, že toto zařízení podstatně zvyšuje variabilitu procesu iontové nitridace z hlediska ovládnutí charakteristiky nitridačních vrstev.

O dodávce podobného zařízení pro iontovou nitridaci se uvažuje pro n.p. Škoda Plzeň. Dodavatelem by měla být opět firma „ Klöckner Ionon GmbH “.

V ČSSR bylo zatím vyvinuto jedno zařízení pro iontovou nitridaci, které je dílem pracovníků ústavu Pragounion, středisko Liberec. Je instalováno v n.p. Plastimat Liberec. Vzhled vakuové komory s vývěvami je patrný z fotografie na obr. 12. Regulátor a elektrický zdroj zařízení je na obr. 13.



Obr. 12 Vakuová komora s vývěvami (vyvinuto v ústavu Pragounion, středisko Liberec)



Obr.13 Regulátor a elektrický zdroj (vyvinuto v ústavu
Pragounion, středisko Liberec)

3. EXPERIMENTÁLNĚ METODICKÁ ČÁST

3.1 Použitý materiál zkoumaných vzorků

Materiálem zkoumaných vzorků je ocel 15340. Iontová nitridace byla provedena západoněmeckou firmou „ Klöckner Ionon GmbH“ z Kolína nad Rýnem.

Jedná se o ušlechtilou slitinovou konstrukční ocel. Chemické složení (dle ČSN 41 42 20): 0,35 - 0,42 % C ; 0,3 - 0,6 % Mn ; 0,17 - 0,37 % Si ; 1,35 - 1,65 % Cr ; 0,7 - 1,1 % Al ; 0,15 - 0,25 % Mo ; max. 0,035 % P ; max. 0,035 % S. Chemické složení bylo potvrzeno ústavem Prago-union, středisko Liberec. Z tohoto chemického složení je vidět, že jde o ocel chrom - hliníko - molybdenovou.

Dusík, který difunduje v průběhu nitridace v atomárním stavu do povrchu oceli, se slučuje s legujícími prvky a železem na nitridy. Slučuje se s těmi legujícími prvky, které mají k dusíku největší afinitu. Je tedy potřeba, aby nitridační oceli obsahovaly hliník, chrom nebo vanad, tedy prvky, které nitridy nejlépe vytvářejí.

Vzorky byly dodány již rozříznuté z ústavu Pragounion, středisko Liberec.

Označení vzorků: 1 - převažuje fáze λ'
2 - převažuje fáze ϵ

Podmínky procesu iontové nitridace, za kterých byly vzorky zpracovány: 510 °C , 8 hod.

3.2 Příprava vzorků k metalografickému pozorování

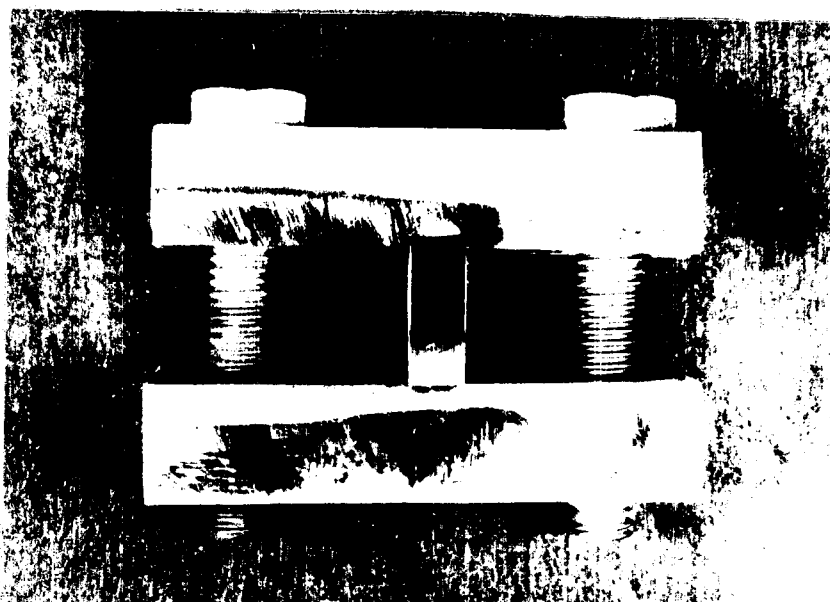
K posouzení kvality a tloušťky nitridované vrstvy, získané iontovou nitridací, je nutné se seznámit s mikrostrukturou povrchové vrstvy zpracovaného materiálu.

Úkolem této práce je studovat strukturu iontově nitridovaných vrstev prostředky optické mikroskopie, proto bylo nutné věnovat přípravě vzorku, určeného k pozorování, velkou pozornost.

Příprava metalografického výbrusu a vyvolání struktury iontově nitridovaných vrstev sebou přináší nemalé problémy. Nejprve byl jeden zkušební vzorek zalit do dentacrylu a připraven metalografický výbrus. Došlo však k odloupení povrchové vrstvy nitridů. Toto odlupování bylo největším problémem, který se musel při přípravě vzorků k pozorování řešit. Ze zkušeností pracovníků Katedry materiálů a strojírenské metalurgie VŠST Liberec a pracovníků ústavu Pragounion, středisko Liberec se došlo k závěru, že nejvýhodnější směr broušení vzorku je směrem do materiálu. Při přechodu z hrubšího brusného papíru na jemnější byl vzorek vždy pootočen o 45° proti směru předcházejícího broušení. Broušení se provádělo na brusných kotoučích Metasinx o drsnostech brusného papíru 220 , 400 , 600 , 800 , vždy s použitím vody.

Leštění vzorků bylo mechanické s použitím řídké suspenze kysličníku hlinitého. Aby při leštění směrem ven z materiálu nedošlo k odtržení iontově nitridované vrstvy, bylo nutné použít vhodný přípravek, viz obr. 14.

Protože se zalití do dentacrylu ukázalo jako nevhodné, byl zhotoven speciální držák nejprve z kalené oceli. Přípravek z tohoto materiálu se ukázal také jako nevhodný, protože neustále docházelo k odlupování povrchové vrstvy nitridů. Po několika odborných konzultacích s pracovníky Katedry materiálů a strojírenské metalurgie VŠST Liberec byla mosaz s více % Cu shledána jako materiál vhodnější pro zhotovení speciálního držáku. Protože tento materiál není příliš tvrdý, ale ani příliš měkký, došlo k zamáčknutí vzorku do materiálu držáku a tím bylo znemožněno odlupování tenké povrchové vrstvy nitridů, viz obr. 15. Při všech experimentech se potom používal držák dle obr. 14.



Obr.14 Speciální držák vzorku



Obr.15 Zamezení odlupování povrchové vrstvy nitridů použitím speciálního držáku vzorku

3.3 Vyvolání struktury iontově nitridovaných vrstev

3.3.1 Výsledky po naleptání nitalem

Při použití nitalu, jako chemického leptadla, nedošlo při žádném z experimentů k odlišení jednotlivých strukturních fází přímo v povrchové vrstvě nitridů. Vždy byla pouze vyvolána struktura přechodové vrstvy (viz obr.16), která se jevila jako tmavší oproti základnímu materiálu. Na povrchu je patrna vrstva nitridů, k jejíž naleptání nedošlo.



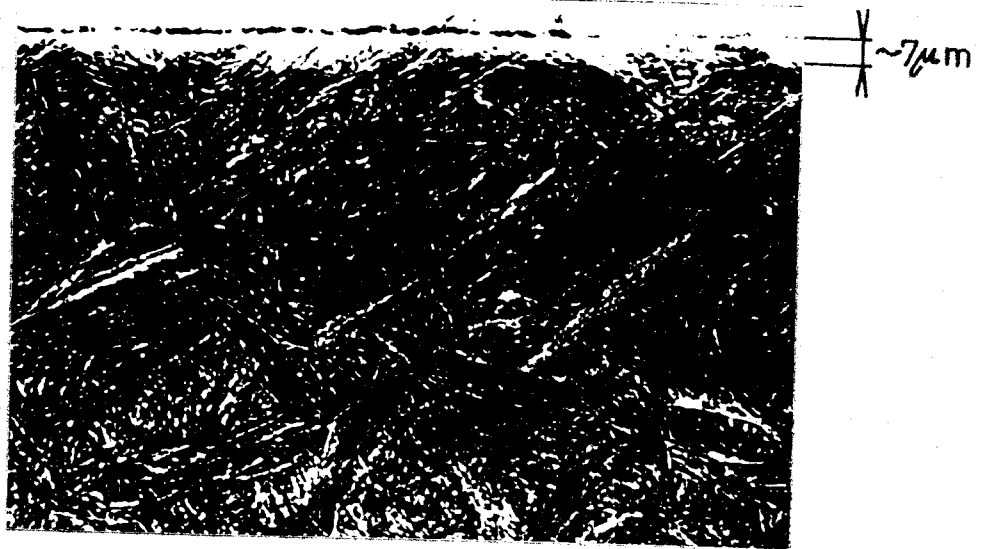
200 x

nital

Obr.16 Vzorek 1 , zvětšeno 200 x , nital

Povrchová vrstva nitridů je vždy zvýrazněna oproti přechodové vrstvě. Jeví se jako souvislá bílá vrstva o tloušťce asi $7\mu\text{m}$ u vzorku 1 (obr.17), u vzorku 2 o tloušťce asi $10\mu\text{m}$ (obr.18).

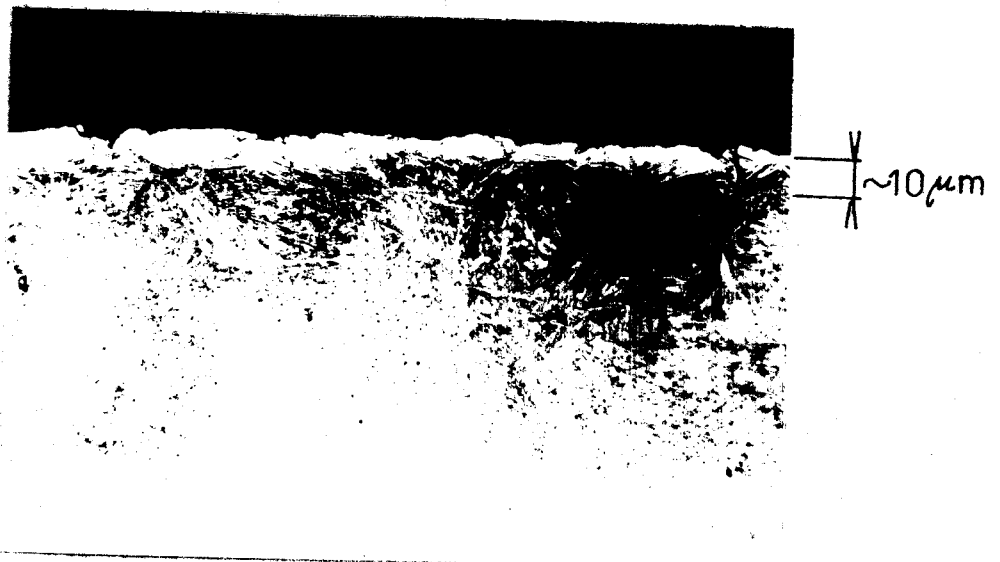
Z obr.19 a 20 je patrné, jak důležitý je čas leptání. Na obr.19 je struktura přechodové vrstvy po 1,5 sec.leptání, na obr.20 po 2 sec.leptání.



500 x

nital

Obr.17 Vzorek 1 , zvětšeno 500 x , nital



500 x

nital

Obr.18 Vzorek 2 , zvětšeno 500 x , nital



500 x

nital

Obr.19 Vzorek 1 , zvětšeno 500 x , nital



500 x

nital

Obr.20 Vzorek 1 , zvětšeno 500 x , nital

Ani delší doba leptání nepřinesla žádoucí efekt. Na obr.21 je struktura přechodové vrstvy po 2,5 sec.leptací doby,ale v povrchové vrstvě nitridů nejsou jednotlivé strukturní fáze od sebe odlišitelné.Stále se nám vrstva nitridů jeví jako bílá vrstva o tloušťce asi $10\mu m$.

Při delších leptacích časech než 2,5 sec.již docházelo k pře leptání materiálu vzorku.



800 x

nital

Obr.21 Vzorek 2 , zvětšeno 800 x , nital

3.3.2 Výsledky po naleptání leptadlem Rollason

Poněkud lepších výsledků,co se týče naleptání pásma nitridů,bylo dosaženo použitím leptadla Rollason.Jak je patrné z obr.22,došlo v tomto případě k částečnému naleptání povrchové vrstvy nitridů.



800 x

Rollason

Obr.22 Vzorek 2 , zvětšeno 800 x , Rollason

Na obr.23 a 24 je porovnání vyvolané struktury vzorků 1 a 2. Je zde patrný rozdíl v tloušťce povrchové vrstvy nitridů. U vzorku 1 je asi $7\mu m$, u vzorku 2 asi $10\mu m$. Tento fakt se shoduje s případem, kdy byl použit jako leptadlo nital.

Podobný případ porovnání vzorků 1 a 2 je na obr.25 a 26, ale při větším zvětšení.

Ve všech případech použití leptadla Rollason došlo k částečnému naleptání povrchové vrstvy nitridů. Povrchová vrstva nitridů se zřetelně odlišovala od přechodového pásma a základního materiálu jako tmavá vrstva se světlými jehlicemi. K naleptání a zviditelnění přechodového pásma a základního materiálu nedošlo při žádném z prováděných experimentů. Leptací časy byly ve všech případech stejné, a to 2 sec.. Při delších leptacích časech již došlo k pře-leptání materiálu vzorku.

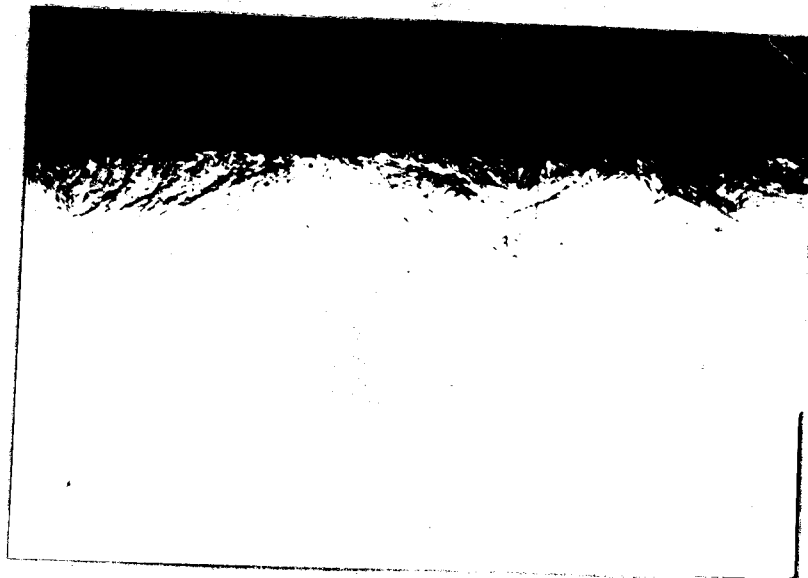


$\sim 7 \mu\text{m}$

500 x

Rollason

Obr.23 Vzorek 1 , zvětšeno 500 x , Rollason

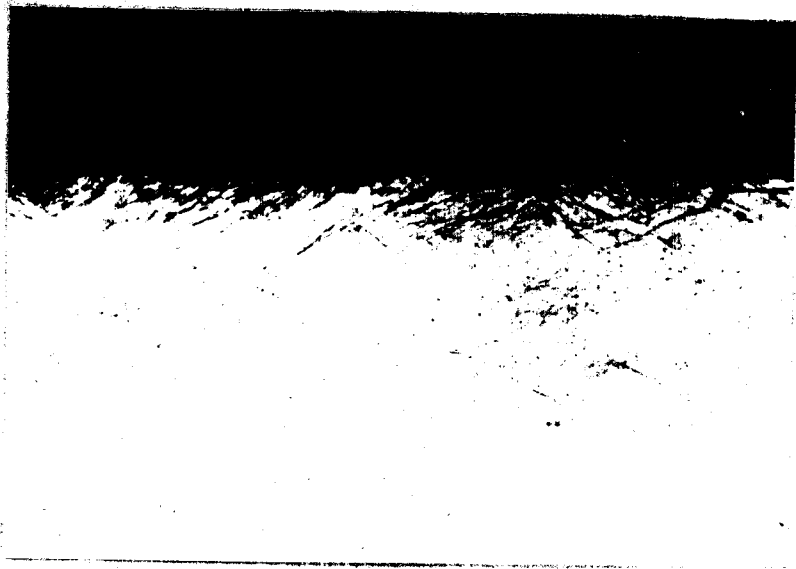


$\sim 10 \mu\text{m}$

500 x

Rollason

Obr.24 Vzorek 2 , zvětšeno 500 x , Rollason



$\sim 7\mu\text{m}$

800 x

Rollason

Obr.25 Vzorek 1 , zvětšeno 800 x , Rollason



$\sim 10\mu\text{m}$

800 x

Rollason

Obr.26 Vzorek 2 , zvětšeno 800 x , Rollason

3.3.3 Výsledky po naleptání kombinací leptadel nital- -Rollason

Z pokusů s leptadly nital a Rollason vyvolat strukturu iontově nitridovaných vrstev vyplynulo, že zřejmě jednou z vhodných metod jak zviditelnit strukturu povrchové vrstvy nitridů, je kombinace právě těchto dvou leptadel nital-
-Rollason. Nital s uspokojivými výsledky leptal přechodovou vrstvou a základní materiál. Leptadlo Rollason leptalo zase vrstvou nitridů.

Na obr.27 a 28 je struktura nejprve po 1 sec.leptání nitalem a dále po 0,5 sec.leptání Rollasonem.

Pro lepší zviditelnění povrchové vrstvy nitridů byl při jiném experimentu volen delší leptací čas pro leptadlo Rollason (z 0,5 sec. na 1 sec.), leptací doba nitalu se ponechala 1 sec.. Výsledek je na obr.29 a 30. Zejména je rozdíl v leptacích časech patrný při porovnání obr.27 a 29.

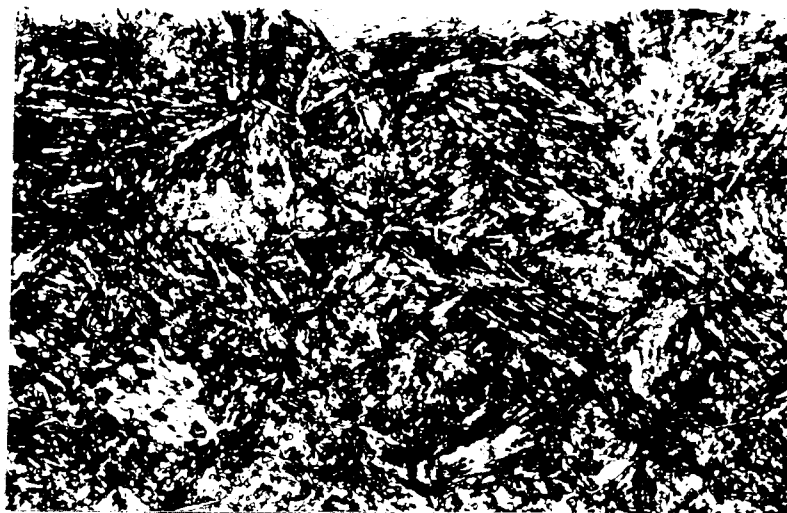
Na obr.31 je výsledek experimentu, při kterém byl zvýšen leptací čas leptadla Rollason z 1 sec. na 1,5 sec..



500 x

nital - Rollason

Obr.27 Vzorek 1 , zvětšeno 500 x , nital - Rollason



500 x

nital - Rollason

Obr.28 Vzorek 2 , zvětšeno 500 x , nital - Rollason



800 x

nital - Rollason

Obr.29 Vzorek 1 , zvětšeno 800 x , nital - Rollason



800 x

nital - Rollason

Obr.30 Vzorek 2 , zvětšeno 800 x , nital - Rollason



800 x

nital - Rollason

Obr.31 Vzorek 1 , zvětšeno 800 x , nital - Rollason

3.3.4 Výsledky pozorování na elektronovém mikroskopu

Prostředky optické mikroskopie se nepodařilo dostatečně rozlišit jednotlivé strukturní fáze iontově nitrinovaných vrstev. Mnohem větší rozlišovací schopnosti a tím i užitečného zvětšení se dosahuje použitím elektronového mikroskopu.

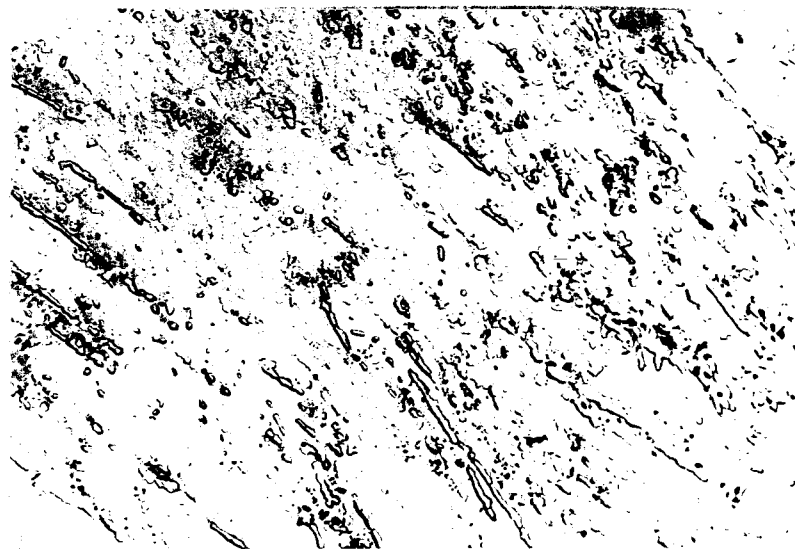
Na základě těchto faktů a toho, že se uspokojivě podařilo naleptat leptadlem Rollason povrchovou vrstvu nitridů, byly pro konečný celkový efekt rozlišení jednotlivých strukturních fází vyzkoušeny prostředky elektronové mikroskopie.

Vzorek byl vybroušen dle zásad platných pro přípravu vzorku pro optickou mikroskopii a vyleštěn elektrolyticky, naleptán leptadlem Rollason a z povrchové vrstvy nitridů byly zhotoveny uhlíkové repliky pro elektronový mikroskop. Nutno podotknout, že velice obtížné je obdržet repliku právě z tenké povrchové vrstvy nitridů o tloušťce 7 - 10 μm . Tímto faktem mohou být výsledky ovlivněny.

Na obr. 32, 33, 34 jsou snímky typických míst obdržené z replik ze vzorku 1.

Na obr. 35 je snímek typického místa z repliky ze vzorku 2.

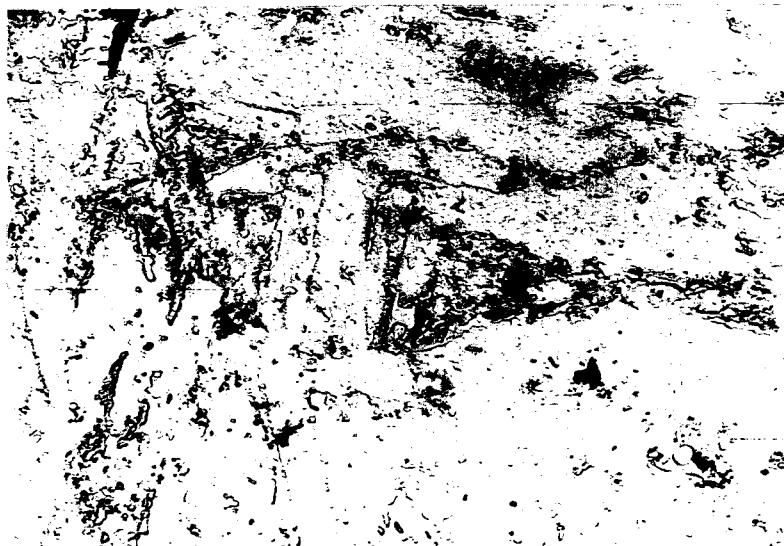
Z uvedených snímků obdržených z elektronového mikroskopu vyplývá, že elektronovou mikroskopií lze dosáhnout mnohem lepšího rozlišení jednotlivých strukturních elementů oproti optické mikroskopii, ale jejich bližší určení identifikace je i v tomto případě velmi obtížné.



10 800 x

Rollason

Obr.32 Elektronový mikroskop, vzorek 1



6 900 x

Rollason

Obr.33 Elektronový mikroskop, vzorek 1



10 800 x

Rollason

Obr.34 Elektronový mikroskop, vzorek 1



6 900 x

Rollason

Obr.35 Elektronový mikroskop, vzorek 2

3.4 Mikrotvrдость iontově nitridovaných vrstev

Mikrotvrдость je jedním z možných měřítek, se kterými se mohou dosažené metalografické výsledky porovnat.

Podle hodnot mikrotvrđosti se dá určit tloušťka nitridované vrstvy. Norma firmy „ Klöckner Ionon GmbH “ /5/ udává, že tloušťka nitridované vrstvy se určí jako průsečík čáry průběhu mikrotvrđosti a hodnoty tvrdosti jádra + 50 HV.

Průběh mikrotvrđosti iontově nitridované oceli 15340 je na obr.37 /22/.

Průběh mikrotvrđosti závisí do značné míry na kvalitě celého procesu iontové nitridace. Proto se mohou námi dosažené hodnoty mikrotvrđosti do určité míry lišit od hodnot daných normou, v našem případě normou firmy „ Klöckner Ionon GmbH “.

Na obr.36 je možno vizuálně porovnat velikost vpichu mikrotvrđosti u povrchové vrstvy nitridů přes přechodovou vrstvu až po základní materiál. Vpich v levé horní části povrchové vrstvy nitridů neodpovídá normě. Jeho velikost je ovlivněna tím, že byl proveden příliš blízko povrchu.

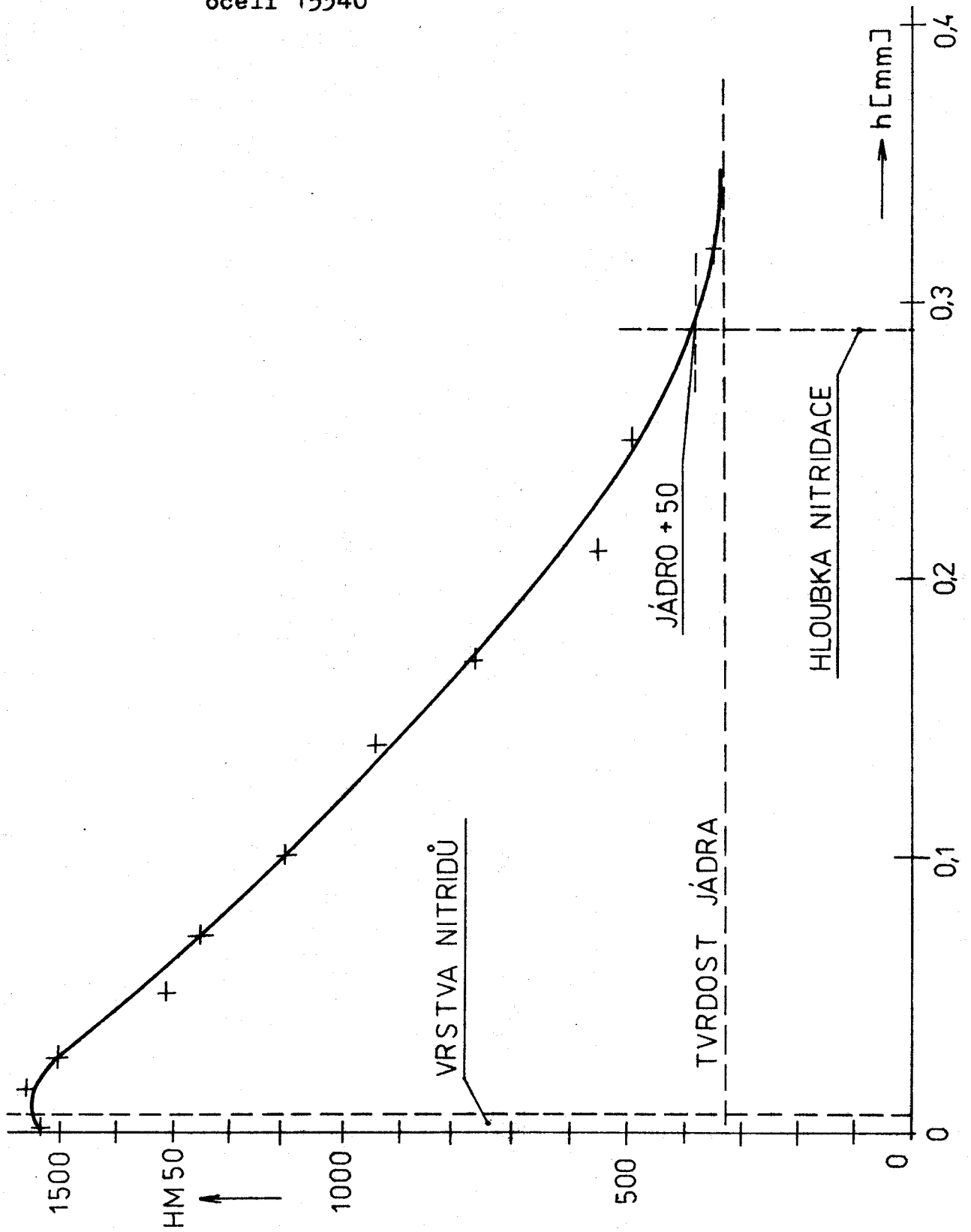


200 x

nital - Rollason

Obr.36 Mikrotvrđost, vzorek 1

Obr.37 Průběh mikrotvrlosti iontově nitrídované oceli 15340



Hodnoty mikrotvrlosti obdržené při experimentech zhruba odpovídají průběhu dle obr.37. Orientační hodnoty velikosti mikrotvrlosti pro jednotlivé vpichy:

1.vpich	1 200 HV _{0,2}
2.vpich	900 HV _{0,2}
3.vpich	700 HV _{0,2}
4.vpich	600 HV _{0,2}
5.vpich	500 HV _{0,2}
6.vpich	300 HV _{0,2}

Nutno podotknout, že tyto hodnoty slouží pouze pro demonstraci, jak se liší mikrotvrlost povrchové vrstvy nitridů po iontové nitridaci od jádra.

Na obr.38 je opět možno vizuálně porovnat velikosti jednotlivých vpichů, jejichž hodnoty odpovídají hodnotám orientačním (výše uvedených).



500 x

nital - Rollason

Obr.38 Mikrotvrđost, vzorek 1

4. DISKUZE A VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Úkolem této práce bylo studium struktur iontově nitridovaných vrstev prostředky optické mikroskopie. Šlo tedy především o stanovení nejoptimálnější metodiky přípravy metalografického výbrusu iontově nitridovaných vzorků a zviditelnění jejich struktur.

Pro leptání struktur byla použita leptadla nital a Rollason. Co se týče použití jiných druhů leptadel, např. Comstock nebo Vilella, ta použita nebyla. O jejich nevhodnosti ke zviditelnění struktur iontově nitridovaných vrstev jsem vycházel ze závěrů práce /23/.

Experimenty, při kterých byl k leptání použit nital, ukázaly, že zřejmě k rozlišení jednotlivých strukturních fází nedojde. Vždy došlo pouze ke zviditelnění pásma nitridů, které se jevilo jako souvislá bílá vrstva o tloušťce 7 - 10 μm . Přechodová vrstva a základní materiál byly vždy naleptány s uspokojivými výsledky. Přechodová vrstva byla tmavší než základní materiál.

Při použití leptadla Rollason již došlo k částečnému naleptání povrchové vrstvy nitridů. K naleptání přechodové vrstvy a základního materiálu nedošlo při žádném z prováděných experimentů.

Další pozornost byla zaměřena na použití kombinace leptadel nital - Rollason. Z fotografií struktur leptaných touto kombinací je vidět, že co do kvality zviditelnění a rozlišení jednotlivých strukturních fází je tato metoda lepší než použití samotného nitalu nebo samotného Rollasonu. Z těchto faktů vyplývá, že zřejmě hledáním vhodné kombinace leptadel ve spojení s optimálním zvětšením na mikroskopu, lze obdržet hodnotné výsledky.

Zvětšení, která lze dosáhnout na optickém mikroskopu a při tom jsou vhodná k fotografování struktur, nepřesahují 1 000 násobné zvětšení. Pouze použití imersního oleje a patřičného objektivu nám dovolí dosáhnout poněkud větších zvět-

tšení. Zřejmě bude výhodnější použití elektronového mikroskopu, kde se užitečná zvětšení pohybují běžně okolo 10 000.

Rentgenografií bylo zjištěno, že u vzorku s označením 1 je fáze λ' v množství 77,65 %, fáze ϵ v množství 22,35 %. Hloubka nitridů $7\mu m$. U vzorku s označením 2 je fáze λ' v množství 41,67 %, fáze ϵ v množství 58,33 %. Hloubka nitridů $10\mu m$. Pro oba vzorky platí to, že fáze ϵ vystupuje k povrchu, fáze λ' se nachází pod fází ϵ .

Co se týče porovnání metalografických výsledků s mikrotvrdostí, možno říci, že v zásadě námi dosažené výsledky se shodují s normou. Toto porovnání má pouze demonstrativní charakter.

Elektronovou mikroskopií lze dosáhnout velmi dobře rozlišení jednotlivých strukturních elementů, ale jejich bližší určení, tedy identifikovat fáze λ' a ϵ , lze i v tomto případě velmi těžko.

Identifikace fází λ' a ϵ a jejich rozlišení je úkolem, kterým je nutno se zabývat v nejbližší budoucnosti. Jednu z možných cest, jak dospět k tomuto cíli, vidím v použití buď analytického elektronového mikroskopu nebo pomocí elektronové difrakce.

5. Z Á V Ě R

Na základě výsledků, kterých bylo dosaženo prostředky optické mikroskopie při studiu iontově nitridovaných vrstev, lze konstatovat následující fakta.

Ke zviditelnění struktury iontově nitridovaných vrstev pomocí nitalu nedojde. Ta oblast, kterou chceme aby byla naleptána, tedy oblast nitridů na povrchu materiálu do hloubky 7 - 10 μm , se nepodařilo naleptat ani při jednom z experimentů. Vrstva nitridů se vždy jevila jako bílá vrstva bez možnosti rozlišit jednotlivé strukturní fáze. Přechodová vrstva a základní materiál byly naleptány s uspokojivými výsledky.

Použitím leptadla Rollason se podařilo částečně naleptat vrstvu nitridů, ale rozlišení jednotlivých strukturních fází je obtížné. Přechodovou vrstvu a základní materiál se nepodařilo naleptat.

Kombinace leptadel nital - Rollason nám dala již lepší výsledky. Došlo vždy k naleptání přechodové vrstvy, základního materiálu a částečně i vrstvy nitridů. Rozlišení jednotlivých strukturních fází je obtížné i v tomto případě.

Výsledkem všech našich experimentů tedy je, že chemickou cestou lze naleptat jak vrstvu nitridů, tak přechodovou vrstvu a základní materiál. Prostředky optické mikroskopie se ale nepodařilo určit jednotlivé strukturní fáze.

S E Z N A M P O U Ž I T É L I T E R A T U R Y

- /1/ BABAD - ZACHRJAPIN, A.A. - KUZNEČOV, G.D. : Chimiko -
- termičeskaja obrabotka v tlejuščem razrjadě.
Moskva 1975.
- /2/ HUTTERER, K. - KALTENBRUNNER, W. - KOHNHAUSER, A. :
Vergleichende Nitrierversuche an hochlegierten
Edelstählen, Härtereitechnische Mitteilungen. 1976,
s. 145.
- /3/ SCHWEER, B. - EDENHOFER, B. : Ionitrieren - Anlagen
und Anwendungsgebiete. Elektrowärme International.
1976, s. 298.
- /4/ LACHTIN, J.M. - KOGAN, J.D. : Azitirovanije stali.
Mašinostrojenije. Moskva 1976.
- /5/ Klöckner Ionon GmbH - Köln : Ionitrieren ist mehr
als Härten. Firemní materiály.
- /6/ BUTĚNKO, O.I. - LACHTIN, J.M. : O mechanizme uskopje-
nija diffusii azota v železje pri ionnom насыščeniji.
Metallovedenije i termičeskaja obrabotka metallov.
1963, No 6, s. 21.
- /7/ HAUCH, W. : Ionitrieren - ein Verfahren der Oberflä-
chenbehandlung von Eisenwerkstoffen. Techn. Zbl.
prakt. Metallbearb. 1969.
- /8/ MICHAJLOV, A.J. : Issledovanije gazovoj sredy i obra-
zovanija diffuzionnych slojev pri ionnom azotirova-
niji. Dissertacija. 1970.
- /9/ RADE, S.V. - VASILJEV, S.S. : Izmerenije elektronnoj
tēperatury zondovoj metodikoj v plazme tlejuščego
razrjada v azotě i vozduchje pri srednich davleni-
jach. 1970.
- /10/ JEGOROVA, J.K. - SYSKOV, N.I. - RJABČENKO, E.V. : Kine-
tika azotirovanija titana v tlejuščem razrjadje. 1970.

- /11/ KNÜPPEL, H. - BROTZMAN, K. : Nitrieren von Stahl in der Glimmentladung. F. Eberhard stahl. v. Eisen 1958, No 26, s. 1871.
- /12/ CHIDETOSI, M. - KADZUO, I. - JASUO, F. - TAKAO, T. : Tetsu to hagane. J. Iron and steel Inst. Jap. 1978, No 4, s. 381.
- /13/ KIELSA, A. - ZBOROWSKI, J. : Badanie mozliwosci sterowania budowa warstwy azotowanej ionowo na stali 30HN2 MFA. Biul. WAT J. Dabrowskiego 1979, No 6, s. 139 - 147.
- /14/ KLÄUSLER, J. : Ionitrierverfahren in der Maschinenindustrie. Maschinenmarkt 1969.
- /15/ LEROY, G. - MICHAEL, H. - GANTOIS, M. : Nituration ionique des aciers au chrome. 7iea Simp. Int. met. fiz. si tratamente term., Bucuresti 1979, Ref. T. 2, s. 413 - 421.
- /16/ JUSIO, I. - TERUCHISA, O. - KENITI, F. : Tetsu to hagane. J. Iron and steel Inst. Jap. 1978, No 11, s. 329.
- /17/ LACHTIN, J. M. - KRYMSKIJ, J. N. - SEMENOV, R. A. : Azotirovanije vysokopročnogo čuguna v tlejuščem razrjadě. Metallovedenije i těrmičeskaja obrabotka metallov 1964, No 3, s. 37.
- /18/ BOJKO, L. G. - POPOVA, S. S. : Kristaličeskaja struktura svjerch provodjaščije svojstva nitrida tantala, polučjennogo pri vysokich davlenijach. Pisma v žurn. eksperiment. i teor. fiz. 1970, No 2, s. 101.
- /19/ BERGHAUS, B. - BUCEK, H. : Verfahren zur Herstellung von werkstücken mit hoher Massgenauigkeit, grosser Kernfestigkeit und vergüteter Oberfläche. Švýcarský patent No 357 420, publikováno 14. 4. 1962.
- /20/ BERGHAUS, B. : Verfahren zur Oberflächenvergütung von Metallogegenständen und nach dem Verfahren Hergestellter Metallgegenstand. Švýcarský patent No 396 563, publikováno 31. 12. 1966.

- /21/ HOLEMÁŘ, A. : Zkušenosti se zařízením pro iontovou nitridaci v n.p. ŽDAS. Referát, SVÚM Praha 1981.
- /22/ DAŘOUREK, K. : Iontová nitridace matric pro TMS Pardubice. Výzkumná zpráva, Liberec, Pragounion, 1980.
- /23/ MÍKA, E. : Diplomová práce, Liberec 1980 - KMM VŠST FS.

Dovoluji si touto cestou poděkovat Ing. Jiřímu Horynovi, CSc, Ing. Karlu Dačůrkovi, CSc a Ing. Daniele Fryaufové za odborné vedení, rady a cenné připomínky při vypracování této diplomové práce. Poděkování patří také laborantkám Haně Kerdové a Haně Pokorné za rady a cennou pomoc při provádění experimentů v metalografické laboratoři.

V Liberci, dne 12. června 1981

Evžen Šulc

P r o h l á š e n í

Souhlasím, aby moje diplomová práce byla podle směrnice uveřejněné v Pokynech a informacích č.1/1975, se kterou jsem byl seznámen, zapůjčena nebo odprodána za účelem využívání jejího obsahu. Jsem si vědom, že práce je majetkem školy a že s ní nemohu sám disponovat.

Souhlasím, aby po pěti letech byla diplomová práce vrácena na uvedenou adresu, nebo v případě nedoručitelnosti zkartována.

podpis

Evžen Š u l c

Smetanova 2181

Dvůr Králové n.L.

544 00

