



Stanovení základních fyzikálních veličin využitelných při difúzním svařování

Diplomová práce

Studijní program:

N0715A270015 Materiály a technologie

Autor práce:

Bc. Milan Pekárek

Vedoucí práce:

doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Šárka Bukovská
Katedra strojírenské technologie





Zadání diplomové práce

Stanovení základních fyzikálních veličin využitelných při difúzním svařování

Jméno a příjmení: **Bc. Milan Pekárek**
Osobní číslo: S20000215
Studijní program: N0715A270015 Materiály a technologie
Zadávací katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2021/2022**

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se teoreticky s principem a podstatou difúzního svařování.
2. Seznamte se teoreticky s možnostmi nanášení kovových vrstev (plazmové, galvanické, chemické).
3. Seznamte se s možnostmi EDX analýzy realizované pomocí elektronové mikroskopie.
4. Navrhněte experimentální program vedoucí ke stanovení rychlosti difúze jednotlivých prvků do materiálu.
5. Experimenty proveďte ve vakuové peci pro různé hodnoty teploty a času výdrže.
6. Difúzi jednotlivých prvků vyhodnoťte pomocí EDX analýzy.
7. Proveďte zhodnocení výsledků a diskuzi.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

obrázky, tabulky, grafy
cca 50 stran textu
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] KAZAKOV, N. *Difuzní svařování*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1983.
[2] MORAVEC, J. *Teorie svařování a pájení II: speciální metody svařování*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-439-9.
[3] MORAVEC, J. a J. BRADÁČ. *Možnosti a využití teplotně-napěťového simulátoru Gleeble při výzkumu technologické zpracovatelnosti materiálů*. Liberec: Technická univerzita, 2014. ISBN 978-80-7494-138-2.
[4] KOUKAL, J., SCHWARZ, D. a J. HAJDÍK. *Materiály a jejich svařitelnost*. Ostrava: Český svářečský ústav, 2009. ISBN 978-80-248-2025-5.

Vedoucí práce:

doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Šárka Bukovská
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce:

30. listopadu 2021

Předpokládaný termín odevzdání:

30. května 2023

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

L.S.

doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 30. listopadu 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

14. května 2022

Bc. Milan Pekárek

Anotace

Diplomová práce se zabývá vyhodnocováním difúze niklu z nanesených kovových povlaků do základních materiálů AISI 316L a AISI 304. V teoretické části je popsána podstata difúze a vznik svarových spojů při difúzním svařování. Dále jsou vysvětleny základní principy nanášení kovových povlaků, a nakonec stručně popsána elektronová mikroskopie se zaměřením na EDX analýzu. Experimentální část práce je zaměřena na vytvoření postupu k vyhodnocování difúze prvků z kovového povlaku směrem do základního materiálu. U experimentů jsou zkoumány vlivy různých úrovní teplot a doby výdrže aplikovaných na vzorky a hodnoceny vzájemné rozdíly v difúzi mezi zkoumanými materiály. Dále jsou pomocí výpočtů stanoveny difúzní koeficienty niklu a základních materiálů. V závěru práce je posouzeno porovnání provedených experimentů vzhledem k počátečním podmínkám a navržena možnost optimalizace celého procesu výzkumu.

Klíčová slova

Difúze/ difuze, difúzní/ difuzní svařování, EDX analýza, kovové povlaky, chemické povlakování, ocel AISI 316L, ocel AISI 304

Annotation

The diploma thesis deals with the evaluation of nickel diffusion from deposited metal coatings into basic materials AISI 316L and AISI 304. The theoretical part describes the nature of diffusion and the formation of welds in diffusion welding. Furthermore, the basic principles of metal coating are explained, and finally electron microscopy is briefly described with a focus on EDX analysis. The experimental part of the work is focused on creating a procedure to evaluate the diffusion of elements from the metal coating towards the base material. In the experiments, the effects of different temperature levels and residence times applied to the samples are investigated and the mutual differences in diffusion between the investigated materials are evaluated. Furthermore, the diffusion coefficients of nickel and base materials are determined by calculations. At the end of the work, a comparison of performed experiments with respect to the initial conditions is assessed and the possibility of optimizing the entire research process is proposed.

Key words

Diffusion, diffusion welding, EDX analysis, metal coatings, chemical coating, steel AISI 316L, steel AISI 304

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu své diplomové práce doc. Ing. Jaromíru Moravcovi, Ph.D. za jeho cenné rady, věnovaný čas během konzultací, ochotu, poskytnuté materiály a odbornou pomoc při vypracování této diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Šárce Bukovské za pomoc a konzultace v průběhu realizace experimentální části. V neposlední řadě také Ing. Martinu Švecovi Ph.D. za cenné rady a pomoc při vyhodnocování experimentů pomocí elektronové mikroskopie. Také bych rád poděkoval své rodině a přátelům za podporu v průběhu celého studia a při psaní této diplomové práce.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	8
1. Úvod	9
2. Teoretická část	10
2.1 Princip difuze v kovech	10
2.2 Mechanismus vzniku difuzního spoje.....	13
2.3 Parametry difuzního svařování	15
2.4 Povrchová příprava svařovaných součástí	17
2.5 Výhody a nevýhody difuzního svařování.....	18
2.6 Kovové povlaky a způsoby jejich nanášení	19
2.6.1 Tvorba kovových povlaků.....	19
2.6.2 Žárové pokovování v lázni roztaveného kovu.....	20
2.6.3 Žárové nástřiky kovů	21
2.6.4 Chemické pokovování.....	22
2.6.5 Elektrochemické (galvanické) pokovování.....	23
2.6.6 Fyzikální a fyzikálně-chemické povlakování	25
2.7 Elektronová mikroskopie	29
2.7.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	30
2.7.2 Energiově-disperzní rentgenová spektroskopie (EDX)	31
3. Experimentální část	32
3.1 Návrh experimentálního programu	32
3.2 Příprava vzorků pro experimenty ve vakuové peci	33
3.3 Aplikace teplotních cyklů a příprava na vyhodnocení	34
3.4 Vyhodnocení difuze u vzorků	36
3.5 Výpočet difuzního koeficientu.....	42
3.6 Přibližné stanovení potřebné tloušťky povlaku	51
4. Diskuze výsledků	53
5. Závěr	55
Seznam použité literatury	56



Seznam použitých zkratk a symbolů

BSE	– zpětně odražené elektrony	
c	– konstanta úměrnosti	[-]
C_A	– koncentrace prvku A	[mol.m ⁻³]
CVD	– Chemical Vapour Deposition	
D	– koncentrace difuze	[m ² .s ⁻¹]
D_A	– difuzita, difuzní koeficient při teplotě T	[m ² . s ⁻¹]
D_0	– konstanta úměrnosti	[m ² . s ⁻¹]
DP	– diplomová práce	
e	– Eulerovo číslo	[-]
EDX	– energiově disperzní spektroskopie	
erf(z)	– chybová funkce	[-]
J_A	– difuzní tok	[mol.m ⁻² .s ⁻¹]
PVD	– Physical Vapour Deposition	
p_{sv}	– svařovací tlak	[MPa]
Q	– aktivační energie difuze	[J. mol ⁻¹]
R	– plynová konstanta	[J. mol ⁻¹ .K ⁻¹]
R_a	– drsnost povrchu	[-]
SE	– sekundární elektrony	
SEM	– skenovací elektronová mikroskopie	
t	– čas změny koncentrace	[s]
t_{sv}	– čas svařování	[min]
T	– absolutní teplota	[K]
T_T	– teplota tavení	[°C]
T_{sv}	– teplota svařování	[°C]
TEM	– transmisní elektronová mikroskopie	
x	– směr změny koncentrace difuze	[m]



1. Úvod

Difúzní svařování je jednou z metod tlakového spojování kovů, při které dochází k vytvoření spoje mezi materiály v tuhém stavu za současného působení teploty a zvýšeného tlaku na stykových plochách spojovaných materiálů. Během procesu difúzního svařování nedochází k natavování základního materiálu, jako u běžných metod tavného svařování, a tudíž nevzniká klasická tepelně ovlivněná oblast, pouze mikroskopické deformace na stykových plochách způsobené zvýšeným tlakem. Celý proces svařování je realizován v uzavřené komoře vyplněné vakuem nebo ochrannou atmosférou inertních plynů, což chrání svarové plochy před nepříznivými vlivy okolní atmosféry.

Spoje vzniklé při difúzním svařování se vyznačují vysokou kvalitou a výbornými mechanickými vlastnostmi, které jsou téměř totožné jako vlastnosti základního materiálu. Aby tohoto mohlo být dosaženo, musí se nejprve vhodně nastavit základní svařovací parametry. Mezi základní parametry difúzního svařování patří tlak působící mikrodeformace na svarové plochy, teplota, při které je svařování realizováno a v neposlední řadě také čas nezbytný k tomu, aby difúze proběhla v celé ploše spoje. Správné nastavení těchto parametrů zaručuje ideální difúzi mezi spojovanými materiály.

Jelikož náklady na pořízení zařízení pro difúzní svařování jsou velmi vysoké, a i samotný proces svařování je nákladný, vzhledem k době trvání celého procesu, je důležité znát difúzní pochody napříč jednotlivými materiály. Tím je možné zefektivnění svařovacího procesu a snížení zmetkovitosti při nevhodně nastavených parametrech.

Pro posouzení difúze v kovech se používají tzv. difúzní koeficienty, které udávají jak rychle a v jakém množství jsou schopny atomy jednoho materiálu pronikat do materiálu druhého. Jelikož difúze je složitý proces závislý na mnoha faktorech, není jednoduché stanovit univerzální postup pro vyhodnocování a nastavování vhodných parametrů napříč různými materiály a je proto nutné tyto informace nejprve experimentálně ověřit.

V současné době je díky stále modernějším technologiím možné vyhodnocování provádět rychleji, a proto se i výzkum v této dané oblasti posouvá výrazně dopředu. S přibývajícími novými materiály v průmyslu dochází i k doplňování informací ve všech odvětvích včetně možností a schopností tyto materiály svařovat.

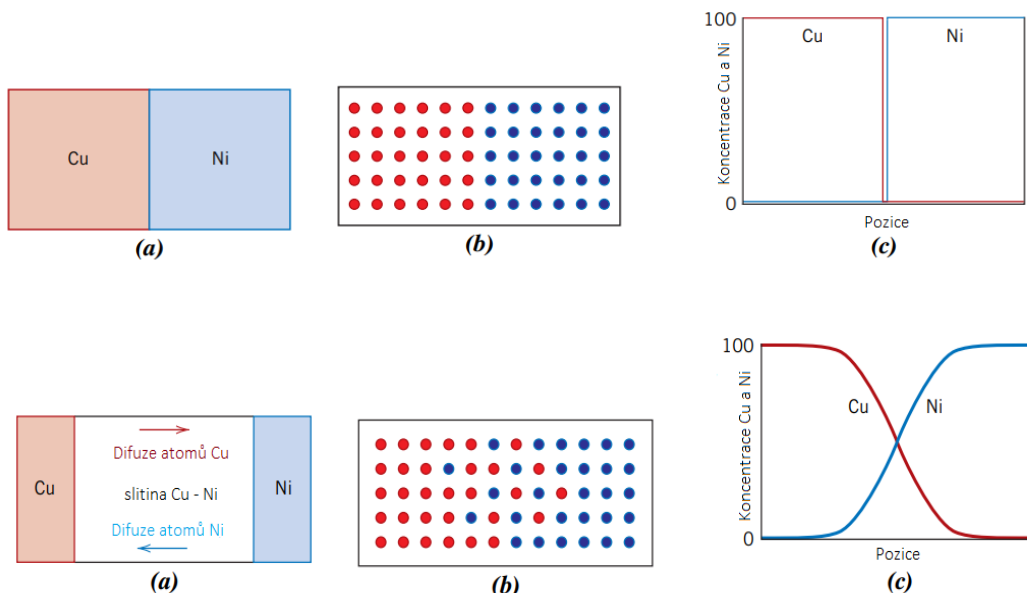


2. Teoretická část

V teoretické části bude vysvětlen princip difúze v kovech, je zde definována metoda difúzního svařování a následuje vysvětlení základních parametrů difúze. Další část věnuje pozornost přípravě povrchu svařovaných součástí a poté je věnována pozornost zhodnocení výhod a nevýhod této metody svařování. Vzhledem ke studiu difúzních koeficientů v této DP bude vysvětlen také princip nanášení povrchových vrstev různými metodami (galvanicky, chemicky, plazmově). V závěru teoretické části bude popsána elektronová mikroskopie a možnosti zkoumání difuzivity jednotlivých prvků z povrchových vrstev do základního materiálu.

2.1 Princip difúze v kovech

Difúze je proces, při němž se hmota (atomy, ionty, molekuly) přesouvají na větší než meziatomové vzdálenosti na základě rozdílných chemických gradientů, a to většinou z látky o větší koncentraci do látky s menší koncentrací na základě koncentračního spádu (dosažení rovnováhy). Jedná se o děj samovolný a nevratný, který je možné pouze tepelně aktivovat a urychlit. K aktivování difúze je důležité, aby se atomy uvolnily ze svých rovnovážných poloh. Zvyšováním teploty dochází k rozkmitání atomů v mřížce, které jsou jinak v mřížce poměrně pevně vázány, a k jejich následnému uvolnění. [1]



Obr. 2.1.1 Difúzní článek tvořený mědí a niklem před a po teplotním zpracování [2]

Schematická představa difúze je zobrazena na obr. 2.1.1, kde je znázorněn článek tvořený dvěma různými kovy (mědí a niklem) v přímém kontaktu čelních ploch těchto kovů a rozložení jejich atomů napříč rozhraním. V druhé části obrázku je znázorněn vliv



dlouhodobějšího zahřátí článku na teplotu nižší, než je teplota tavení obou kovů, s následným ochlazením na běžnou teplotu. Čisté kovy jsou jen na okrajích článku a mezi nimi se nachází jejich tuhý roztok. [2]

Proces difúze můžeme rozdělit na dva druhy, a to na samodifúzi a heterodifúzi.

Samodifúze – při tomto druhu difúze dochází k uložení atomů v základní mřížce materiálu, kde kromě gradientu teploty a napětí dochází především ke vzniku gradientu koncentrace. Vzniklé koncentrační gradienty je možné vyjádřit pomocí dvou Fickových zákonů. První Fickův zákon (2.1) vyjadřuje změnu koncentrace prvku A ve směru x za jednotku času při přechodu ze vzorku 1 do vzorku 2. Difúzní tok J_A atomů prvku A je za jednotku času ve směru osy a přes jednotku plochy úměrný koncentračnímu gradientu.

$$J_A = -D \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (2.1)$$

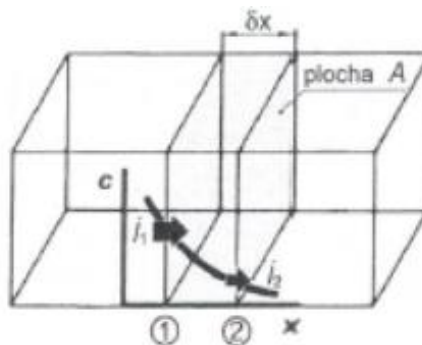
Nestacionární difúzi, která je závislá na čase, je možné odvodit pomocí druhého Fickova zákona (2.2) Tento zákon vychází z prvního Fickova zákona a liší se tím, že bere v úvahu možnost změny objemové koncentrace c v závislosti nejen na poloze, ale i na čase.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \quad (2.2)$$

kde:

J_A	-	Difúzní tok	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
D	-	Koncentrace difúze	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
C_A	-	Koncentrace prvku A	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
x	-	Směr změny koncentrace difúze	$[\text{m}]$
t	-	Čas změny koncentrace	$[\text{s}]$

Pro lepší představu poslouží model hranolu, kde jsou na obou koncích rozdílné koncentrace látky. Tento model je znázorněn na obr. 2.1.2



Obr. 2.1.2 Difúzní tok v modelu hranolu [7]

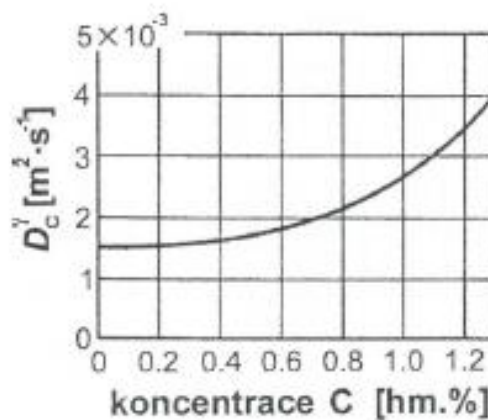


Dochází zde tedy k přenosu látky z místa s vyšší koncentrací do místa s nižší koncentrací průřezem plochy A přes daný kontrolní objem. Větší množství látky vstupuje zleva, část látky v kontrolním objemu zůstává a menší množství vystupuje vpravo. [7]

Za předpokladu konstantního difúzního toku lze druhý Fickův zákon zjednodušit následujícím vzorcem (2.3).

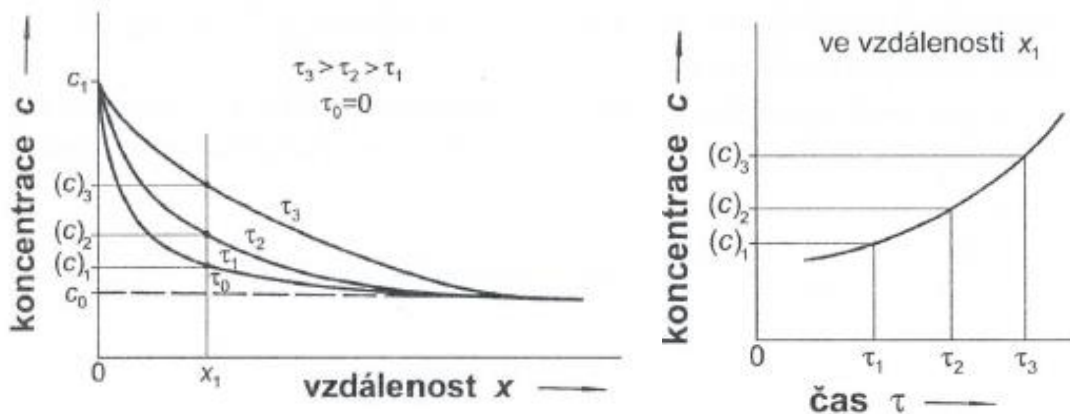
$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

Předpoklad konstantního difúzního toku však nebývá vždy v souladu s realitou. Vhodným příkladem může být difuzivita uhlíku v železe v závislosti na jeho koncentraci při teplotě 927 °C zobrazená na obr. 2.1.3:



Obr. 2.1.3 Difúzní tok uhlíku v železe v závislosti na obsahu uhlíku při 927 °C [7]

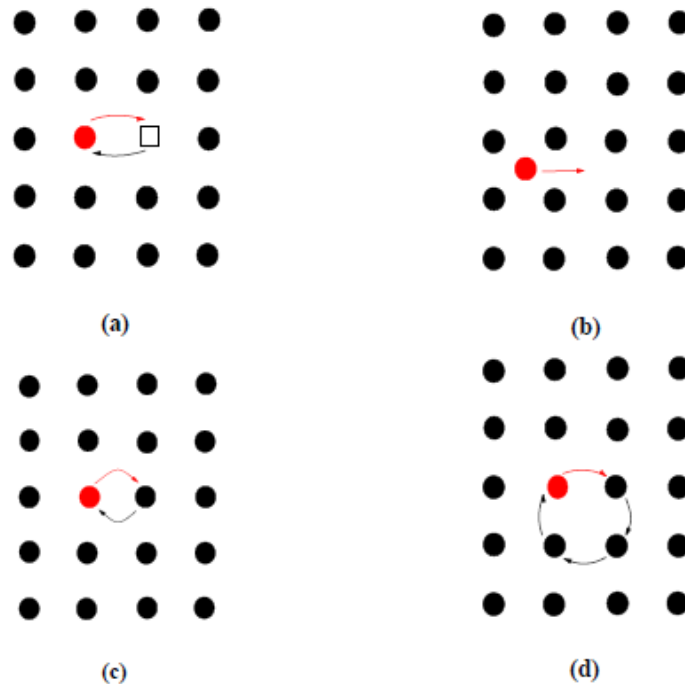
Změna koncentrace v čase je zobrazena na obr. 2.1.4 vlevo, kde je možné pozorovat ve vzdálenosti x_1 rozdílné koncentrace pro různé časy. Platí podmínka $\tau_0=0$ a $\tau_0 < \tau_1 < \tau_2 < \tau_3$. Přímá závislost změny koncentrace v čase ve vzdálenosti x_1 je graficky znázorněna na obr. 2.1.4 vpravo. [7]



Obr. 2.1.4 Závislost změny koncentrace v čase a v dané vzdálenosti [7]



Heterodifúze – v tomto případě probíhá difúze mezi dvěma fázemi materiálu. Při heterodifúzi musí mít atom dostatečné množství energie. Při pohybu atomu v krystalové mřížce vzniká na jeho místě vakance (prázdné místo). Přemísťování atomů se děje postupně skoky z jedné polohy do druhé. Různé mechanismy pohybu atomu v krystalové mřížce jsou zobrazeny na obr. 2.1.5 realizované jak s pomocí vakancí, tak i bez nich.



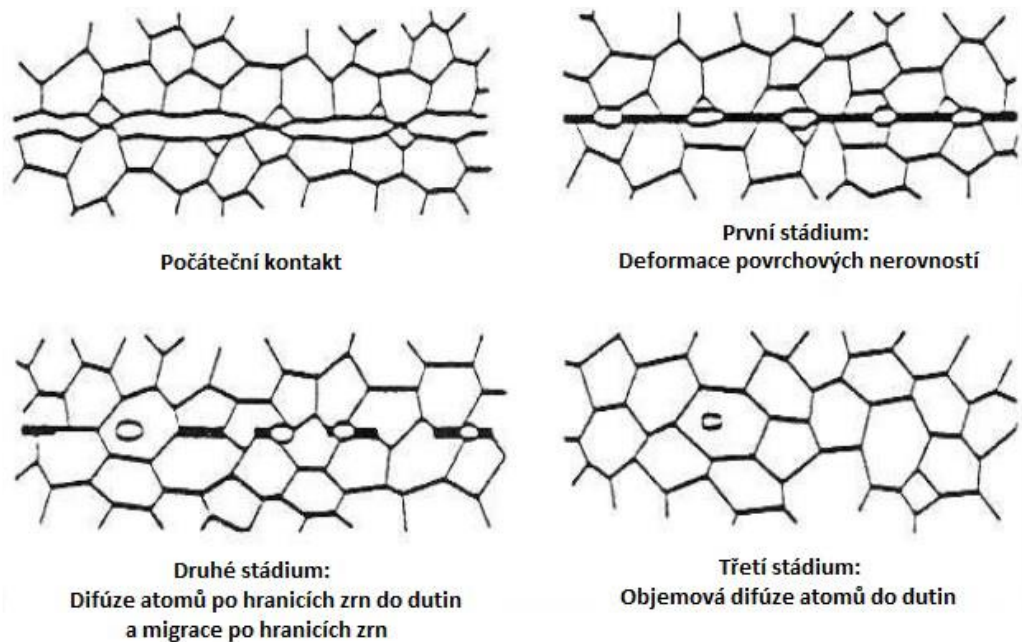
Obr. 2.1.5 Mechanismy difúze [16]

Na obr. 2.1.5.a probíhá postupné přemísťování vakancí, při kterém atom přeskočí do místa, kde byla vakance, a uvolní tak místo dalšímu atomu. Obr. 2.1.5.b ukazuje tzv. intersticiální mechanismus. Na obr. 2.1.5.c lze vidět jednoduchou výměnu dvou atomů. Čtvrtý způsob, zobrazený na obr. 2.1.5.d, je jeden z nejreálnějších posuvů u kovů se soudržnou mřížkou a jedná se o tzv. kruhovou výměnu. Čtyři atomy se vzájemně vymění po kružnici. [16]

2.2 Mechanismus vzniku difúzního spoje

Pro vznik kvalitního spoje dvou vzorků je třeba přiblížení na dostatečnou vzdálenost, při níž dojde k difúzi a vzniku atomových vazeb. Jelikož se na povrchu spojovaných součástí nacházejí absorpční vrstvy plynu, vody a ostatní látky, je třeba tyto nečistoty nejprve odstranit. Při důsledném odstranění těchto vrstev lze očekávat vznik spolehlivějšího a

pevnějšího spoje. Dále lze proces vzniku difúzního spoje rozdělit do tří stádií znázorněných na obr. 2.2.1.



Obr. 2.2.1 Stadia vzniku difúzního spoje [1]

- První stádium** – vznik počátečního kontaktu povrchů, následná deformace nerovností a povrchových vrstev pro vznik mechanického kontaktu.
- Druhé stádium** – dochází k přemísťování vakancí a dislokací a k vzájemné difúzi atomů po hranicích zrn do dutin materiálu. Pro vznik kvalitního spoje je důležitý dostatečný čas pro umožnění důkladné difúze.
- Třetí stádium** – dochází k objemové difúzi atomů do dutin materiálu. V důsledku toho dochází k vymizení původního rozhraní vzorků a vzniku konečného spoje.

Vytvoření obecného modelu pro difúzní svařování je velmi obtížné, jelikož svařování probíhá za různých podmínek vázaných na konkrétní materiály a jejich specifické vlastnosti. Výsledek svařování je podmíněn fyzikálním jevem, který převládá. Například při svařování za nižšího tlaku je potřeba prodloužit svařovací čas.

V případě svařování materiálů, které mají příliš rozdílné mechanické nebo fyzikálně-mechanické vlastnosti, mohou vznikat intermetalické fáze a struktury, jež mohou být křehké a mohou rovněž narušovat kvalitu spoje. Pro předcházení těmto nežádoucím přeměnám je vhodné použít různé tzv. mezivrstvy ve formě přechodových materiálů. Tyto materiály mohou také zajistit lepší čistotu povrchu, difúzi za nižších teplot, lepší přizpůsobení se povrchu za nižších teplot a podporu plastického tečení. Přechodové materiály se nejčastěji vyskytují ve formě různých povlaků (stříkaných, či galvanicky nebo chemicky nanášených), prášků nebo fólií. [1]



2.3 Parametry difúzního svařování

Procesními parametry difúzního svařování jsou teplota, tlak (přítlačná síla) a svařovací čas. Za další parametry, které se řadí mezi technologické, lze ovšem považovat i ochrannou atmosféru či vakuum a jejich kvalitu, případně čistotu a drsnost povrchu. [4]

Teplota – je závislá na teplotách tavení svařovaných materiálů. Při rozdílných materiálech a teplotách tavení se řídí nižší tavicí teplotou. Svařovací teplota se volí mezi 50 až 90 % teploty tavení materiálu. V praxi lze říci, že optimální teplota je rovna přibližně 0,7 násobku teploty tavení T_T . Zvolená teplota ovlivňuje hlavně rychlost difúze jednotlivých prvků v materiálu. S nárůstem teploty se zvyšuje také plasticita materiálu. Při svařování je ovšem snaha teplotu co nejvíce snižovat. Závislost teploty na stanovení difúzního koeficientu lze vyjádřit rovnicí (2.4) [4]

$$D_A = D_0 \cdot e^{-Q/RT} \quad (2.4)$$

kde:

D_A	–	difuzita, difúzní koeficient při teplotě T	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_0	–	konstanta úměrnosti	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
e	–	Eulerovo číslo	[-]
Q	–	aktivační energie difúze	$[J \cdot mol^{-1}]$
R	–	plynová konstanta	$[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$
T	–	absolutní teplota	[K]

Tlak – je třeba volit dostatečně vysoký, aby byla pomocí mikroplastických deformací zajištěna difúze po co největší ploše, ale zároveň aby nedocházelo k makroskopickým deformacím v materiálu. Tlak je volen v závislosti na mechanických vlastnostech, chemickém složení, výši použité teploty nebo také podle druhu použité mezivrstvy, která se nachází mezi svařovanými materiály. Pro svařování ocelí se svařovací tlak nejčastěji pohybuje mezi 10 a 20 MPa.

Čas – je volen v závislosti na předchozích dvou parametrech pro zajištění dostatečné difúze vzhledem k různé rychlosti difúze jednotlivých prvků a k velikosti svařovaných ploch. Nejčastěji se pohybuje v jednotkách nebo desítkách minut, a to převážně v intervalu 5 až 60 minut. Ve speciálních případech může být interval i delší. Časovou závislost na vzdálenosti, do které atomy difundují lze vyjádřit rovnicí (2.5) [4]

$$x = c \cdot (D \cdot t)^{1/2} \quad (2.5)$$



kde:

x	–	délka difúze	[mm]
c	–	konstanta úměrnosti	[–]
D	–	difúzní koeficient při teplotě T	[m ² . s ⁻¹]
t	-	čas	[s]

Příklady doporučených parametrů difúzního svařování pro různé materiály jsou uvedeny v tabulce 2.1.

Tabulka 2.1: Parametry difúzního svařování pro různé materiály [1]

Svařované materiály	T _{sv} (°C)	p _{sv} (MPa)	t _{sv} (min)	Svařované materiály	T _{sv} (°C)	p _{sv} (MPa)	t _{sv} (min)
Nízkouhlíková ocel	950	16	6	Grafit + Ti	950	7	20
Středněuhlíková ocel	1000	12	5	TiC + Mo	1427	5	10
Ocel 12 060 + 19858	1000	20	3	ZrC + Nb	1400	15	10
Cr-Al ocel	1000	20	5	ZrC + Ta	2000	5	10
Austenitická ocel + Cu	650	18	40	ZrC + W	1800	15	10
Al-Si 12 + ocel	370	2	10	NbC + Nb	1600	5	10
Cu + ocel (0,5%C)	850	5	10	NbC + Ta	1700	5	10
Ni (pórovitý) + austenitická ocel	950	5	25	NbC + Mo	1800	5	10
Austenitická ocel	1150	14	15	NbC + W	1800	5	10
Cu	885	5,6	8	TaC + Nb	1200	5	10
Al + Cu	450	3	8	TaC + Ta	1900	5	10
Mo	1600	10	20	TaC + Mo	1600	5	10
Cu + Mo	900	5	15	TaC + W	2000	5	10
Nb	1300	15	10	Mo ₂ C + Mo	1400	5	10
Mo + Nb	1400	10	20	MoC + W	1500	5	10
W	2000	10	20	WC + Mo	1850	5	10
AlMg6	500	2	10	WC + W	1900	5	10

Jak již bylo výše zmíněno, dalším neméně důležitým parametrem je kvalita pracovního vakua, případně ochranné atmosféry jako jsou argon, helium nebo jiné inertní plyny. Hodnota použitého vakua je limitována typem použitého zařízení a její optimální hodnota se volí na základě druhu materiálu a předešlých zkoušek. Příliš nízká hodnota vakua může vést k riziku oxidace povrchu spoje. Na druhou stranu příliš vysoká hodnota zvyšuje cenu svařování a také snižuje jeho produktivitu. Vysoká hodnota vakua může být odůvodněna



pouze v případě potřeby dokonalého očištění svařovaných ploch a zabránění oxidace povrchu a přístupu různých plynů. Ve zvláštních případech je možné volit svařování ve volné atmosféře, ale v těchto případech nemůže dojít ke vzniku stejně kvalitních spojů jako ve vakuu. Dalším zvláštním případem je difúzní svařování v kapalných prostředích. Příklady používaných roztoků jsou shrnuty v tabulce 2.2. [1,5]

Tabulka 2.2: Příklady používaných roztoků při difúzním svařování [1]

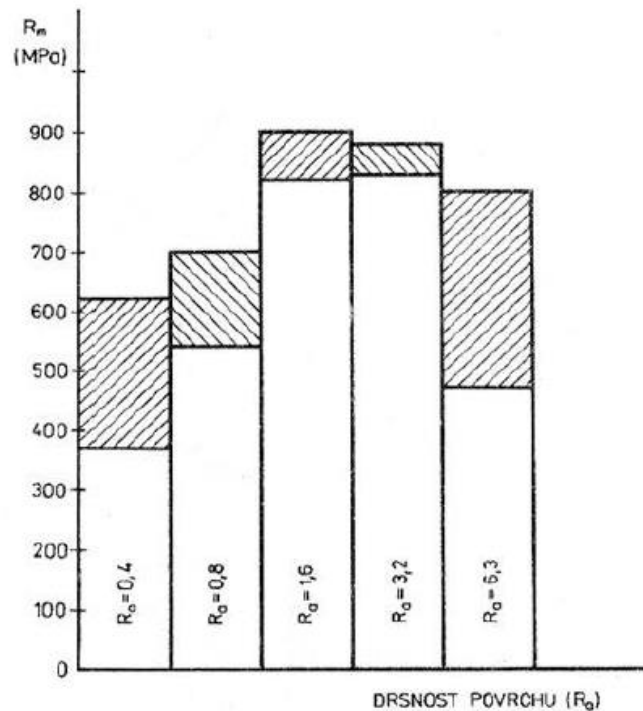
Složení roztoků	T_T (°C)	T_{sv} (°C)
100% BaCl ₂	962	1020 až 1320
90% BaCl ₂ + 10% NaCl	-	950 až 1300
100% Ba ₂ O ₃	577	1200 až 1400
100% NaCl	800	850 až 920
100% KCl	776	820 až 920
78% BaCl ₂ + 22% NaCl	-	700 až 950
80% BaCl ₂ + 20% KCl	640	680 až 1060
70% BaCl ₂ + 30% KCl	-	680 až 900
53% BaCl ₂ + 20% NaCl + 27% KCl	550	600 až 900
80% Na ₂ CO ₃ + 10% NaCl + 10% SiC	-	870 až 900
56% KCl + 44% NaCl	660	700 až 815
83% BaCl ₂ + 17% BaF ₂	844	900 až 1000
100% KNO ₃	338	350 až 600
100% NaNO ₃	317	330 až 600
100% NaOH	318	350 až 580

2.4 Povrchová příprava svařovaných součástí

Příprava povrchu svařovaných součástí má velký vliv na celkovou kvalitu výsledného spoje, proto je nutné součásti řádně očistit a opracovat na požadovanou drsnost. Jelikož je povrch všech součástí nerovnoměrný a obsahuje spoustu mikroskopických nerovností, je tedy velice obtížné dosáhnout ideálního styku v dosedacích plochách materiálů. Po přiblížení se součásti dotýkají pouze v určitých bodech. Tento faktor lze eliminovat použitím různých operací, například obrábění (nahrubo nebo načisto), broušení, leštění nebo za použití ultrazvukového čištění. Po obrábění nahrubo je drsnost povrchu R_a větší než 6,3 μm , po obrábění načisto se R_a pohybuje mezi 1,6 – 3,2 μm . Dalšími operacemi je možné dosáhnout až na drsnost R_a pod 0,2 μm . [6] Jelikož ovšem meziatomární síly u kovových materiálů začínají působit ve vzdálenosti 1 - 5.10⁻⁷ mm je nutné použití přitlačné síly, a to i při vysoké kvalitě drsnosti povrchu svařovaných ploch. Příklad vlivu drsnosti povrchu na pevnost



difúzního svaru při svařování ocelí 12 060 a 19 436 je znázorněn na obrázku 2.4.1. Svařování bylo prováděno při $T = 950\text{ °C}$, tlaku $p = 20\text{ MPa}$ a s dobou výdrže $t = 5\text{ min}$. [1]



Obr. 2.4.1 Vliv drsnosti na pevnost difúzního svaru [1]

Po opracování povrchu svařovaných součástí přichází na řadu čištění svarových ploch. Čím jsou svarové plochy hladší a čistější, tím je vyšší kvalita výsledného svaru. Na povrchu materiálu se totiž nachází absorpční vrstvičky, které také brání dostatečnému přiblížení, a je tedy nutné je odstranit. Toho lze docílit více způsoby. Jedním z nich je například chemické moření, v případě povrchových oxidů, ohřev ve vakuu nebo v případě tukových vrstviček důkladné odmaštění svařovaných povrchů, například acetonem. [4,5]

2.5 Výhody a nevýhody difúzního svařování

Difúzní svařování se vyznačuje množstvím významných výhod. Jednou z nich je svařování materiálů bez vzniku lící struktury, která má nepříznivý vliv na pevnost spoje a vzniká prakticky u všech metod tavného svařování. Při volbě správných svařovacích podmínek má výsledný svar vysokou pevnost a téměř totožné mechanické vlastnosti jako základní materiál. Další výhodou je možnost vzájemného svařování silnostěnných a tenkostěnných materiálů i možnost svařování materiálů se stejnými nebo i velice rozdílnými chemickými vlastnostmi. Svařování může být prováděno s minimálními deformacemi, a tak je snížena i nutnost následného mechanického opracování výsledného svařence. Další z výhod je také úspora materiálu při svařování, jelikož není třeba dodávat žádné přídavné materiály, jako jsou svařovací dráty, tavidla, elektrody atd. Svařování se realizuje nejčastěji ve vakuu, proto

je zde z ekonomického hlediska i značná úspora nákladů na udržování tlakových lahví s ochrannými plyny. Výhodou je také hygienické pracovní prostředí pro svařeče, které neobsahuje žádné nebezpečné záření, prach nebo dým. Jelikož je proces plně programovatelný, je zde i následná eliminace jeho ovlivnění obsluhou stroje a také dobré zajištění opakovatelnosti svařovacích cyklů. [1,8]

Jednou z hlavních nevýhod difúzního svařování je vysoká pořizovací cena svařovacího zařízení, dále pak značné omezení rozměrů svarků způsobené rozměry vakuové svařovací komory. Další z nevýhod je rovněž poměrně náročná příprava svarových ploch oproti běžnějším metodám svařování, viz. kapitola 2.4. Poměrně dlouhé svařovací časy mohou být také nevýhodou, avšak ty jsou nastavovány převážně u svařování materiálů s většími průřezy, které by musely být při konvenčních metodách svařování vyplněny větším množstvím housenek. [1,8]

2.6 Kovové povlaky a způsoby jejich nanášení

Kovové povlaky jsou jedním z mnoha způsobů realizace povrchových úprav materiálů. Nejčastější použití kovových povlaků a také ostatních povrchových úprav se provádí z důvodu ochrany povrchu základního materiálu a zabránění korozi. Pro vytváření povrchových vrstev se používá celá řada kovů, slitin kovů nebo oxidů. Využívají se převážně měď, chrom, nikl, hliník, cín, zinek a olovo. Nejdůležitějším hlediskem pro hodnocení kvality kovových povlaků je jejich tloušťka a poréznost. Nanášení povlaků na povrch materiálu se provádí zejména po předběžných technologických přípravách a samotné nanášení lze provést různými způsoby, které budou popsány v následujících podkapitolách. [9]

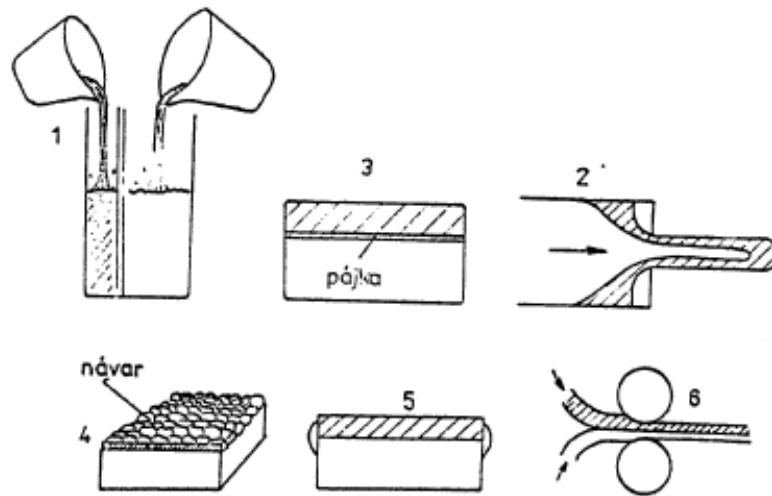
Kovové povlaky lze ale také použít například na tvorbu kovových mezivrstev při tvorbě difúzních spojů. Jelikož součástí praktické části bude zkoumání niklových povlaků a difúze niklu do základního materiálu, budou i v následujících podkapitolách podrobněji popsány tvorby niklových povlaků.

2.6.1 Tvorba kovových povlaků

Touto metodou jsou vytvářeny silnější kovové vrstvy (zhruba 0,1 až několik mm) a vhodně se zde kombinují mechanické vlastnosti a cenová dostupnost základního kovu s požadovanými vlastnostmi dražších materiálů, které tvoří samotné povlaky. Mezi požadované vlastnosti materiálu patří převážně korozivzdornost a odolnost vůči opotřebením. Spojení základního materiálu s vrstvou povlaku se děje převážně mechanicky tzv. obkládáním, ale při následném tepelném zpracování za vyšších teplot lze získat i difúzní spojení materiálů. Příklad základních používaných technologií pro plátování je zobrazen na



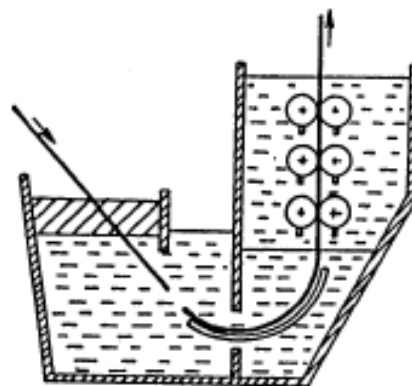
obr. 2.6.1. Volba vhodné metody plátování je závislá převážně na fyzikálních vlastnostech kovů, kterými plátujeme.[9]



Obr. 2.6.1 Příklad metod používaných při tvorbě kovových vrstev (1- lití, 2- protlačování, 3- pájení, 4- navařování, 5- tváření výbuchem, 6- válcování za studena i za tepla) [9]

2.6.2 Žárové pokovování v lázni roztaveného kovu

Jedná se o poměrně jednoduchou metodu pro tvorbu kovových povlaků o dostatečně velkých tloušťkách a malé pórovitosti. Princip metody je poměrně jednoduchý. Jedná se o ponoření očištěného základního materiálu přes tavidlo do kovové lázně, nejčastěji zinkové, cínové nebo olověné, jedná se zkrátka kovy s nízkou teplotou tání. Vrstva, která ulpí na povrchu je po ztuhnutí hlavní částí výsledného povlaku.



Obr. 2.6.2 Schéma žárového cínování ocelových plechů [9]

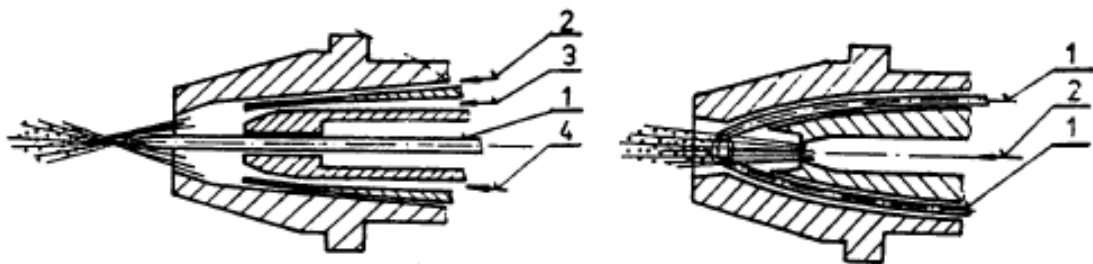
Při reakci základního materiálu s roztaveným kovem vznikají difúzní mezivrstvy intermetalických fází, které zajišťují správnou soudržnost povlaku a materiálu. Mají však negativní vliv na mechanické vlastnosti povrchu. Nejčastěji se tento princip využívá pro úpravy plechů, drátů, trubek atd. [9]

Na obrázku 2.6.2 je znázorněn příklad žárového pokovování v cínové lázni, kde jsou plechy po moření v kyselině chlorovodíkové ještě mokré ponořeny skrze vrstvu tavidla chloridu zinečnatého a amonného do cínové lázně. Z cínové lázně se vytahují přes lázeň palmového oleje a tloušťka povlaku je regulována tzv. cínovacími válečky.

2.6.3 Žárové nástřiky kovů

Tento proces, též nazývaný jako metalizace, spočívá v nanášení natavených částic kovu proudem vzduchu na povrch pokovované součásti, která může být téměř z libovolného materiálu. Touto metodou lze nanášet povlaky libovolného kovu nebo slitiny a tloušťku povlaku je možné regulovat od tenkých až po tlusté vrstvy. Tato výhoda udává široké využití technologie ať už k ochraně proti korozi, k povrchovým úpravám nekovových materiálů, k opravám vadných či porézních odlitků nebo například k renovacím strojních součástí.

Nanášení povlaku se realizuje za pomoci metalizační pistole, do níž je přiváděn nanášený kov ve formě prášku nebo drátu a ohříván je na teplotu tání. Ohřev je prováděn buď přímým kontaktem plamene s drátem (plynové pistole), nebo teplem oblouku (elektrické pistole, plazmového hořáku). Množství nataveného materiálu je dáno druhem materiálu, kterým povlakujeme, intenzitou zdroje tepla a také rychlostí podávání drátu do pistole. Při nanášení žárových nástřiků dochází k drobným změnám chemického složení naneseného kovu oproti materiálu drátu, které jsou dány fyzikálně-chemickými změnami při rozprašování. Jedná se hlavně o oxidaci kovu. Množství oxidů obsažených v povlaku je hlavním ukazatelem výsledné jakosti povrchu. [9]



Obr. 2.6.3 Schéma metalizačních pistolí / 1 – drát, 2 – přívod vzduchu, 3 – přívod kyslíku, 4 – přívod plynu [9]

Samozřejmostí je kvalitní příprava povlakovaného povrchu, jako je odstranění nečistot, jež se provádí odmaštěním a mořením, a dále jeho vhodné zdrsnění. Tím je zajištěna dobrá přilnavost vrstev. Na obrázku 2.6.3 jsou schematicky znázorněny pistole pro nanášení povlaků. Vlevo plynová pistole, která je v praxi díky své cenové dostupnosti nejrozšířenější, a vpravo elektrická pistole, jež oproti plynové pistoli umožňuje získat vrstvy s mnohem větší přilnavostí a nižší pórovitostí. Výhodou technologie žárových nástřiků je možnost její automatizace, mobilita zařízení či možnost nástřiku povlaků na rozměrnější konstrukce. [9]



2.6.4 Chemické pokovování

Technologie bezproudového chemického pokovování je založena na vylučování ušlechtilějšího kovu na povrchu méně ušlechtilého kovu. To je dáno rozdílem potenciálů v roztoku nebo vyredukováním kovu z jeho soli za pomoci vhodného redukčního činidla. Složení pokovovací lázně je tvořeno solí kovu, kterým chceme povlakovat, a z redukčního činidla, jež redukuje kov z kovové soli. Velkou výhodou chemického pokovování je možnost chemicky vylučovat povlaky téměř libovolných kovů. Dále pak odpadá potřeba drahých a složitých zařízení. Není také limitována hloubková účinnost lázně, což umožňuje nanášení povlaků na rozměrnější a tvarově složitější díly. Naopak nevýhody této technologie spočívají v pomalejší rychlosti povlakování a dále ve vyčerpávání lázně, kterou lze jen obtížně regenerovat. Chemické povlakování je možné realizovat následujícími způsoby:

- Ponorem do chemických lázní, které jsou tvořeny roztoky kovových solí. Proces je možné provádět za tepla i za studena a trvá většinou několik vteřin. Delší použitou dobou expozice se zvětšuje i tloušťka výsledného povlaku.
- Vyvařování ponorem do vroucích roztoků kovových solí. Tímto způsobem jsou vytvářeny dobře přilnavé tenké vrstvy. Doba tvorby povlaku je na rozdíl od ostatních způsobů delší.
- Kontaktem, kde pokovovaná součást je spojena s elektronegativním kovem, např. Al, Zn. Kontaktní kov se rozpouští a následně je ušlechtilější kov vylučován na povrch součásti. Tato metoda se používá pro kovy, které se jinak špatně vylučují.
- Potíráním upravované součásti roztokem, jenž může obsahovat také prášek kontaktního kovu. Výhoda potírání spočívá v možnosti nanášení povlaku na rozměrnější součásti, u nichž by bylo neekonomické pořizování příliš velké nádoby.
- Redukcí, kde se do roztoku kovové soli přidává redukční chemikálie, která umožňuje vylučování požadovaného kovu na upravovaném předmětu. Podle velikosti předmětu je volen způsob nanášení ponorem, potíráním, nástřikem.

Mezi nejčastěji nanášené kovy v povlacích patří měď, a to v roztoku síranu měďnatého (modrá skalice), dále pak cín, chrom, zinek, stříbro nebo nikl.

Chemické niklování bylo rozšířeno po zavedení redukční metody a v současnosti patří k nejčastějším způsobům chemického pokovování. Lázně pro chemické niklování bývají slabě kyselé nebo slabě alkalické. Volba lázně závisí na požadovaném povrchu, jelikož alkalické lázně vytváří vysoce lesklý povlak. Rozšířenější v používání jsou kyselé lázně. Niklovací lázně jsou tvořeny z nikelnatých iontů Ni^{2+} , redukčním činidlem, kterým bývá fosfornan sodný, draselný nebo nikelnatý a slouží k redukci iontů na kovový nikl či jako zdroj fosforu. Dále je lázeň tvořena komplexotvorným činidlem, jež zabraňuje srážení fosforitanu

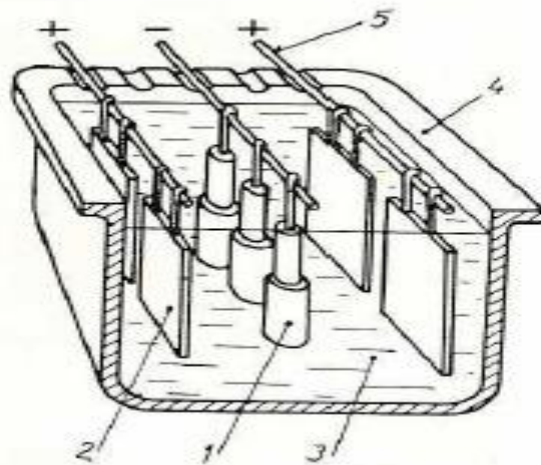


nikelnatého a udržení niklu ve formě komplexu. Dalšími složkami lázně jsou urychlovače, které zvyšují vylučovací schopnost, stabilizátory, které se přidávají za účelem zabránění vylučování niklu ve formě mechanických nečistot v lázni. Výsledný povlak je sloučeninou niklu a fosforu. Tento povlak má dokonalou přilnavost k základnímu materiálu a oproti galvanicky nanášeným povlakům má větší odolnost proti korozi. [9]

2.6.5 Elektrochemické (galvanické) pokovování

Jedná se o nejvyžívanější způsob nanášení kovových povlaků. Základním principem využívaným při této technologii je elektrolyza a pochody probíhající na galvanických člancích. Při tomto druhu nanášení kovových povlaků je využíváno vylučování iontů z elektrolytu (roztoky solí nebo tavenina) při působení stejnosměrného elektrického proudu. Dochází k rozkladu elektrolytu na kationty a anionty. Vlivem působení elektrického proudu dochází k vylučování záporně nabitých aniontů na kladné elektrodě (katodě) a kladně nabitě kationty se vylučují na záporné elektrodě (anodě). Elektrody u galvanických článků mají opačné znaménko oproti elektrodám při elektrolyze. Jako katoda je zapojen materiál, který je pokovován. Naproti katodě jsou v lázni postaveny tzv. anodové desky, které korigují úbytek kovu v lázni. Platí tedy, že množství kovu, který je rozpuštěn v lázni kovové soli, je doplněno o kov rozpuštěný z anody. Platí zde opět pravidlo vylučování na základě potenciálů kovů, tudíž předně se vylučují kovy ušlechtilejší oproti méně ušlechtilým. [9]

Základní schéma galvanické lázně je zobrazeno na obr. 2.6.4.

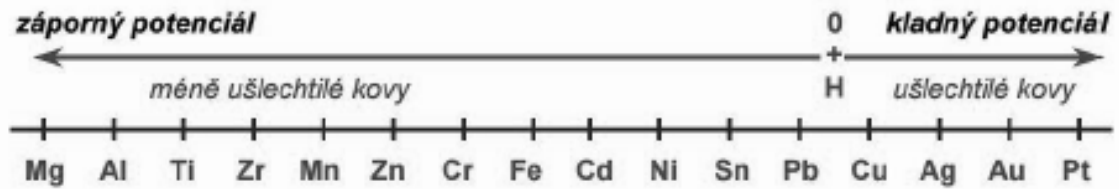


Obr. 2.6.4 Uspořádání galvanické lázně / 1 – povlakované předměty (katoda), 2 – anodové desky, 3 – galvanická lázeň, 4 – vana, 5 – závěsná tyč [10]

Při pokovování hrozí, že se na katodě vyloučí i vodík, který má nulový potenciál a je strůjcem vodíkové křehkosti. Protože je ale většina technicky používaných kovů elektronegativních, teoreticky by se měl vodík na katodě vylučovat přednostně a zabránit tím další elektrolyze. Tento případ však reálně téměř nenastává, jelikož potenciál,



při kterém se vodík vylučuje na povrchu jednotlivých kovů, je mnohem zápornější než právě teoretický nulový potenciál vodíku. Pro představu jsou jednotlivé prvky, seřazené podle svých teoretických potenciálů, znázorněny na obrázku 2.6.5.



Obr. 2.6.5 Seřazení prvků podle hodnoty potenciálu

Galvanické niklování

Jedná se o nejstarší způsob pokovování. Niklový povlak lze nanášet přímo na základní materiál nebo se v praxi používá v kombinaci s měděným povlakem, který slouží jako podkladová vrstva. Niklové povlaky se využívají buď jako podkladová vrstva, například při chromování, nebo mohou sloužit jako finální povlak. Při galvanickém niklování volíme z několika druhů elektrolytů na základě požadovaných fyzikálních vlastností výsledného povlaku. Niklové povlaky se také vyznačují výbornou protikorozní odolností i vzhledem k velmi malým tloušťkám. Nevýhodou těchto povlaků je ovšem možnost snadného znečištění a dále pak vyšší cena niklu. Z ekonomického hlediska je vzhledem k vyšší ceně niklu potřeba věnovat pozornost úspornosti celého procesu, ať už se jedná o volbu lázně nebo využití vhodných závěsů či anod. Mezi často využívané patří tzv. duplexní nebo triplexní povlaky. Jedná se o povlaky dvou nebo třívrstvé, kde jednotlivé vrstvy mají rozdílné vlastnosti. První vrstva povlaku se vyznačuje velmi dobrou vyrovnávací schopností a přilnavostí k základnímu materiálu. Vzhledově je matnější, jelikož neobsahuje síru, která způsobuje lesk povrchu. Naopak druhá vrstva povlaku obsahuje větší množství síry, a tím je způsoben velmi vysoký lesk. Vyšší obsah síry sebou ovšem nese i menší korozní odolnost oproti spodní vrstvě. Celkový povlak se díky tomu vyznačuje vyšší odolností při dosažení malé tloušťky. [9]

Pro niklování se používá několik druhů elektrolytů:

- Síranové lázně (tzv. Wattsovy) obsahují jako hlavní složku síran nikelnatý NiSO_4 a přísadu chloridu nikelnatého NiCl_2 . Tyto síranové lázně pracují při zvýšené teplotě kolem $70\text{ }^\circ\text{C}$ a s proudovou hustotou 2 až $6\text{ A}\cdot\text{dm}^2$. Vzniklé povlaky se vyznačují jemnozrnnou strukturou a matným vzhledem. Vzhled je možné vylepšit přidáním různých přísad. Povlaky mají malé vnitřní pnutí. Výhodou síranových lázní je jejich snadná údržba i celková jednoduchost. Oproti chloridovým lázním i nižší cena.



- Chloridové niklovací lázně se používají méně, a to vzhledem k horším mechanickým vlastnostem vzniklých povlaků. Tyto lázně se vyznačují vyšší proudovou hustotou až 15 A.dm². Tím je dosaženo menší spotřeby proudu. Vzniklé povlaky ovšem mají na rozdíl od síranových lázní křehčí strukturu. Přídavkem leskutvorných přísad je možné dosáhnout velmi lesklých povlaků.
- Sírano-hořečnaté lázně jsou již zastaralejším typem niklovacích lázní. Používají se při vysokých nárocích na výsledný povlak. Kromě síranu nikelnatého obsahují ještě síran hořečnatý. Vyloučené povlaky se vyznačují svou jemnozrnnou strukturou a matným vzhledem.
- Fluoroboritanové asulfamátové lázně jsou tvořeny z fluoroboritanu nikelnatého Ni(HBF₄)₂ nebo směsí niklsulfamátu Ni(NH₂SO₃) a kyseliny fluoroborité HBF₄. Vzniklé povlaky se vyznačují vyšší kvalitou oproti síranovým lázním. Nevýhodou jsou však vysoké náklady na čisté základní chemikálie, proto se využití těchto lázní příliš nerozšířilo.

Využití niklových povlaků je především v elektrotechnice, u namáhaných součástí, v letectví (jako mezivrstva) nebo při renovacích opotřebovaných součástek. [9]

Dalšími běžně používanými druhy galvanického pokovování jsou procesy mědění, zinkování chromování, cínování, stříbření nebo zlacení.

2.6.6 Fyzikální a fyzikálně-chemické povlakování

Jedná se o metody, při kterých jsou kovové povlaky vytvářeny z par kovů a sloučenin za pomoci napařování nebo katodového napařování. Povlaky je možné vytvářet jak na kovových, tak i na nekovových materiálech. Pro zvýšení produktivity těchto procesů, zvýšení adheze nebo k získání dalších speciálních vlastností jsou při realizaci metod využity speciální chemické nebo fyzikálně-chemické reakce. Je možné zvolit mnoho různých kombinací, ať už různých zdrojů tepla, ionizace nebo urychlování reakčních látek. V tabulce 2.3 je uveden přehled některých fyzikálních a fyzikálně-chemických metod.

Základní rozdělení těchto metod povlakování je rozčleněno do třech skupin:

- odpařování a rozprašování pevného zdroje atomů a kondenzace iontů zdroje materiálu na povlakovaném dílu
- plazmochemické reakce probíhající ve směsi plynů, kdy alespoň jeden je plazmaticky aktivovaný a následné ulpívání prvků na povlakovaném dílu
- přímý kontakt plazmy s povrchem povlakovaného dílu [9]



Tabulka 2.3 Fyzikální a fyzikálně-chemické metody povlakování [9]

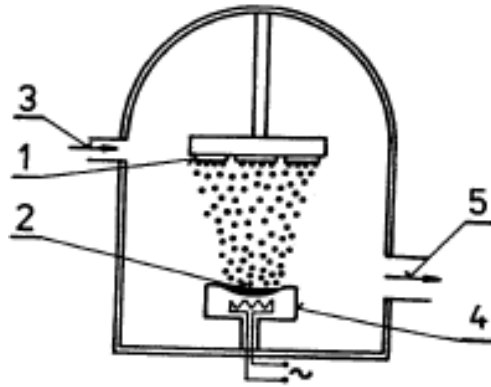
	NAPAŘOVÁNÍ	NAPRAŠOVÁNÍ	IONTOVÉ POVLAKOVÁNÍ	IONTOVÁ IMPLANTACE
Způsob získávání deponovaných částic	odpařování terče: -odpor. ohřevem, -elektr. svazkem, -oblouk. výbojem, -laserem	rozprašování terče: -dc výbojem, -rf výbojem	napařování nebo naprašování se silnou ionizací částic	vysokoenergetické ionty získáváme z výboje plazmatu
použitá atmosféra	vakuum popř. (reaktivní plyn)	argon, xenon popř. (reaktivní plyn)	argon popř. (reaktivní plyn)	vakuum
pracovní tlak	10 ⁻³ Pa	0,1 až 10 Pa	0,1 až 10 Pa	10 ⁻³ až 10 ⁻⁴ Pa
transport částic	přímá cesta na substrát s minimem srážek	rozptýl částic vlivem srážkového procesu	silný srážkový proces srážkového během depozice	přímá bezsrážková cesta na substrát
energie částic	0,2 až 1,0 eV	0,1 až 100 eV	2 až 5 keV	10 až 100 keV
předpětí na substrátu	0	0	-200 až -3000 V	10 až 100 keV
depoziční rychlost m.min⁻¹/μ	10 až 4000	5.10 ⁻³⁽⁻⁴⁾	0,1 až 25	0,01
Adheze	dobrá (závislá na teplotě substrátu)	velmi dobrá	výborná (závislá na předpětí substrátu)	ionty vytvrzují povrchovou vrstvu
druh substrátu	kovy, keramika, sklo	kovy, keramika, sklo, plasty	kovy, keramika	kovy, polovodiče, izolátory
druh povlaku	kovy, keramika, slitiny	kovy, keramika, slitiny, sloučeniny	kovy, keramika, slitiny, sloučeniny	slitiny, sloučeniny

Napařování

Jedná se o relativně jednoduchý princip, kdy se do kovu nebo slitiny přivádí teplo pomocí různých zdrojů a tuhá nebo kapalná fáze se mění na páry. Tyto páry se kondenzují na povrchu povlakovaných dílů. Kvůli snížení oxidace a zvýšení rychlosti probíhá celý proces ve vakuu nebo při nízkém tlaku speciálních plynů. Další parametry napařování viz tabulka 2.3. Pro lepší představu je schéma napařování ve vakuu zobrazeno na obr. 2.6.6. Napařovaný kov (2) za pomoci výparníku (4) kondenzuje na povrchu povlakovaného materiálu (1) v uzavřené komoře, do které je přiváděn neutrální plyn (3), a komora je napojena na vakuové čerpadlo (5).

Povlaky vzniklé vakuovým napařováním se vyznačují rovnoměrnou vrstvou, malou tloušťkou a vysokým leskem. Jejich vlastnosti závisí především na energii a hustotě dopadajících částic, na ionizaci a na technologických parametrech. Výhodou napařování je možnost vytváření povlaků na vodivých i nevodivých materiálech. Uplatnění našly tyto povlaky převážně v optice (zrcadla, reflektory) a v elektrotechnice.





Obr. 2.6.6 Schéma napařování ve vakuu [9]

Princip napařování je rozšířený zejména u kovů. Lze ho ovšem využít i pro vytváření povlaků sloučenin s vysokým bodem tání, jako jsou nitridy a karbidy. V těchto případech je ovšem místo klasického odpařování potřeba využít chemické reakce mezi kovem a plynem, při které vznikne požadovaná sloučenina. Pro uskutečnění chemické reakce je třeba částice plynu aktivovat, a to buď ionizací plynu, elektronovým svazkem, nebo jinými vnějšími způsoby. Celý proces se nazývá reaktivní napařování. Na rozdíl od klasického napařování je možné tímto způsobem vytvářet povlaky také u tvarově složitějších dílů, s lepším využitím povlakovacího materiálu. [9]

CVD povlakování (Chemical Vapour Deposition)

Jedná se o novější metody povlakování založené na chemických reakcích probíhajících v plynné fázi nebo na rozhraní plynné a pevné fáze při určitém tlaku a současném dodávání energie. Nukleací a růstem tuhé fáze je možné vytvářet povlaky různých vysokotavitelných sloučenin, jako jsou TiN, TiC nebo Al_2O_3 . Vzniklé povlaky jsou relativně rovnoměrné a homogenní. Zařízení pro tvorbu povlaků jsou poměrně jednoduchá. Skládají se ze zdroje plynných reakčních látek, reaktoru s vnitřním nebo vnějším ohřevem a systému pro odvod a sanaci reakčních plynných látek. Nevýhodou tvorby CVD povlaků jsou vysoké reakční teploty, které omezují výběr materiálu pro tvorbu povlaků i materiály na části zařízení. Další nevýhodou je problém s odvodem a likvidací agresivních produktů chemické reakce.

Snaha o snížení reakčních teplot vedla k vývoji **PECVD** povlaků, které získávají energii pro chemickou reakci z plazmatického výboje. Nižší teploty reakce je dosaženo díky tomu, že se molekuly plynu potřebné k reakci v plazmatickém výboji snáze štěpí a aktivují. [9]

PVD povlaky (Physical Vapour Deposition)

Jde o fyzikální princip nanášení povlaku ve vakuu. Kov, jímž povlakujeme je přeměněn z pevného do plynného stavu a následně kondenzuje na povrchu materiálu, na nějž je



povlak nanášen. Metody PVD se dělí podle způsobu, kterým se povlakový materiál mění z pevného do plynného stavu následovně:

- vakuové napařování
- vakuové naprašování
- iontové plátování

Nejpoužívanější metodou pro tvorbu PVD povlaků je vakuové naprašování za pomoci tzv. magnetronů nebo nízkonapěťových oblouků. Magnetronové naprašování je založeno na rozprašování pevného terče pomocí iontů pracovního plynu vytvořených v doutnavém výboji. Tento výboj je pomocí magnetického pole lokalizován v blízkosti katody. Vzhledem ke křížení elektrického a magnetického pole dochází k vysoké ionizaci pracovního plynu, a tudíž i zvýšení intenzity bombardování povrchu ionty.

Povlaky vytvořené metodou PVD se využívají například pro zlepšení vlastností vrtáků nebo pro úpravu forem pro vstřikování. Výhodami těchto povlaků jsou vysoká odolnost vrstev, možnost vytváření různých kombinací vrstev o přesných tloušťkách, nízký koeficient tření a v neposlední řadě ekologičnost procesu. [11]

Iontová implantace

Metoda iontové implantace je založena na vnášení atomů nebo iontů velkou energií do povrchu materiálu. Velká energie vede k zabudování iontů do mřížky základního materiálu. Princip technologie spočívá ve vzniku iontů v iontovém zdroji, a to z látky, která je do zdroje přiváděna. Tyto ionty je zapotřebí urychlit, správně fokusovat a vyčlenit pouze ty, jež mají tvořit implantační příměs. Toho je dosaženo v separátoru pomocí elektromagnetů, který ovlivněné ionty rozděluje podle jejich dráhy a hmotnosti. Výsledný fokusovaný svazek se následně rozmítá na požadovanou plochu.

Iontová implantace má několik výhod. Jednou z nich je možnost zavádění libovolného prvku do libovolného materiálu. Není zapotřebí zvýšené teploty materiálu, a tím jsou eliminovány deformace. Není vyžadováno další zpracování, tudíž se používá jako konečná operace. Bombardování ionty zlepšuje jakost povrchu. Technologie je snadno opakovatelná a vhodná pro automatizaci.

Je zde ovšem i několik nevýhod, které omezují použitelnost technologie. Vytvořená vrstva je velmi tenká (desetiny μm). Rozměr modifikované součásti je omezen velikostí komory. Ceny implantátorů jsou zároveň velmi vysoké.

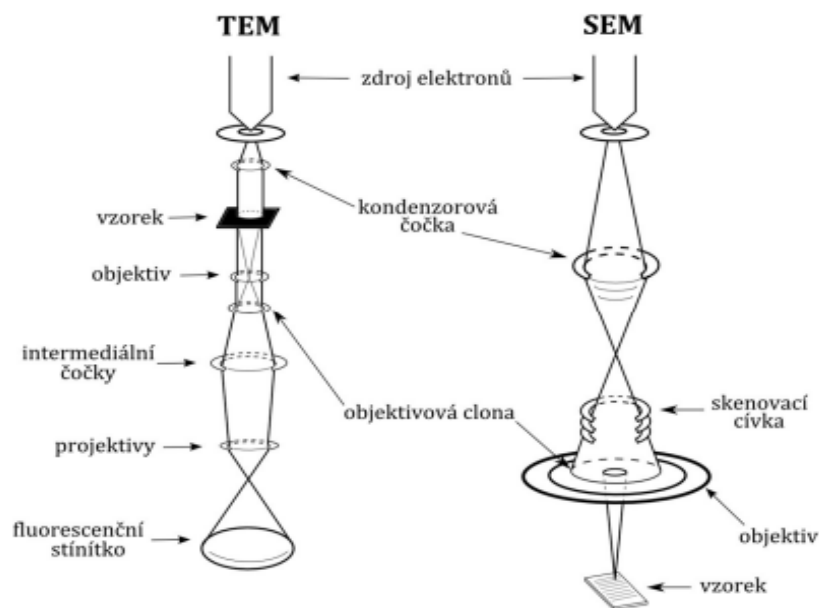


2.7 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je v současné době jedním z nejvyužívanějších způsobů pro analýzu materiálů. Jedná se principiálně o obdobu optického mikroskopu, kde jsou však optické čočky nahrazeny elektromagnetickými čočkami a namísto svazku fotonů je zde použit fokusovaný svazek elektronů. Vzhledem k potřebě zamezení srážek elektronů s molekulami vzduchu, je celý systém mikroskopu umístěn ve vakuovém prostředí. Rozlišovací schopnost v elektronové mikroskopii je ve srovnání s optickou mikroskopií mnohonásobně vyšší. To je dáno vlnovou délkou elektronového paprsku, jehož délka je oproti fotonovému paprsku výrazně kratší. Lze dosáhnout zvětšení až 1 000 000x větší než u klasických optických mikroskopů. Základní rozdělení elektronových mikroskopů je podle chování elektronového paprsku na zkoumaném vzorku do dvou druhů: [12]

- **SEM** – Skenovací elektronová mikroskopie – paprsek se láme na povrchu vzorku
- **TEM** – Transmisní elektronová mikroskopie – paprsek prochází vzorkem

Rozdíl mezi SEM a TEM mikroskopem je znázorněn na obrázku 2.7.1.



Obr. 2.7.1 Schéma transmissního a skenovacího elektronového mikroskopu [13]

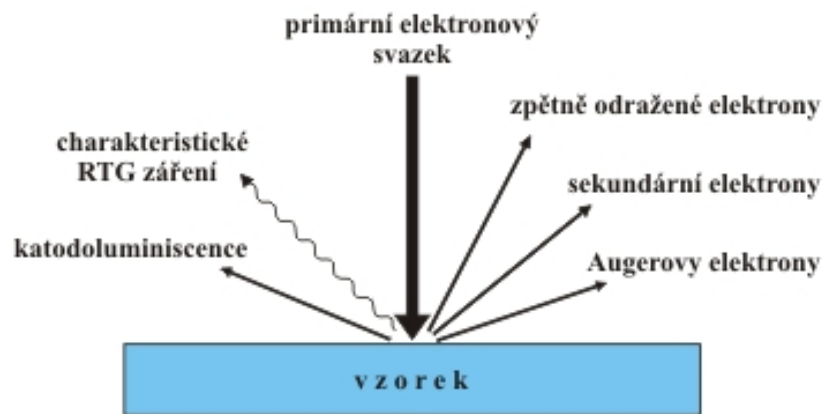
Zdrojem elektronů bývá elektronová tryska nebo elektronové dělo, které obsahuje vhodně tvarovanou katodu (do tvaru V). Tyto zdroje lze rozdělit podle způsobu dodávání energie elektronům.

- termoemisivní – dochází k emisi elektronů z povrchu zahřáté katody, omezená životnost katody, wolframové vlákno nebo hexaborid lanthanu

- autoemisivní – katoda ve tvaru hrotu, v jejímž okolí vzniká silné elektrické pole, které umožňuje vytrhávání elektronů z povrchu hrotu, katoda monokrystal wolframu s neomezenou životností [13]

2.7.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací nebo také rastrovací elektronový mikroskop pracuje tak, že fokusovaný svazek elektronů, dopadajících na povrch zkoumaného vzorku, snímá postupně bod po bodu. Při dopadu dochází k emisi elektronů z povrchu vzorku, které následně zachytávají detektory na základě druhu emitovaných elektronů. Napětí, které se při skenovací elektronové mikroskopii využívá, je nejčastěji v rozmezí 0,1 až 30 kV. Touto metodou lze získat detailní informace o povrchu vzorku, jako je fázové složení, celková topografie nebo chemické složení. Výhodou SEM je vysoká rozlišovací schopnost a hloubka ostroty. Druhy emitovaných signálů z povrchu vzorku jsou zobrazeny na obrázku 2.7.2.



Obr. 2.7.2 Druhy signálů emitovaných z pozorovaného vzorku [14]

K zobrazení topografického kontrastu povrchu slouží detekce sekundárních elektronů (SE). Jedná se o elektrony emitované přímo z místa dopadu primárního svazku. Za pomoci sekundárních elektronů lze získat informace o morfologii povrchu, jako jsou mikrotrhliny, naleptání nebo rekrystalizace. Vzhledem k tomu, že jsou elektrony detekovány pod určitým úhlem vzhledem k povrchu vzorku, je možné pozorovat světlejší a tmavší místa, což má za následek vznik trojrozměrného efektu.

K zobrazení chemického kontrastu povrchu pak slouží elektrony zpětně odražené (BSE). Odrazivost BSE roste společně s atomovým číslem prvků. To způsobuje, že jako světlejší se zobrazují prvky s vyšším atomovým číslem, a naopak tmavší jsou prvky s atomovým číslem menším. Díky této metodě lze zkoumat rozložení fází s různým chemickým složením na povrchu vzorku.

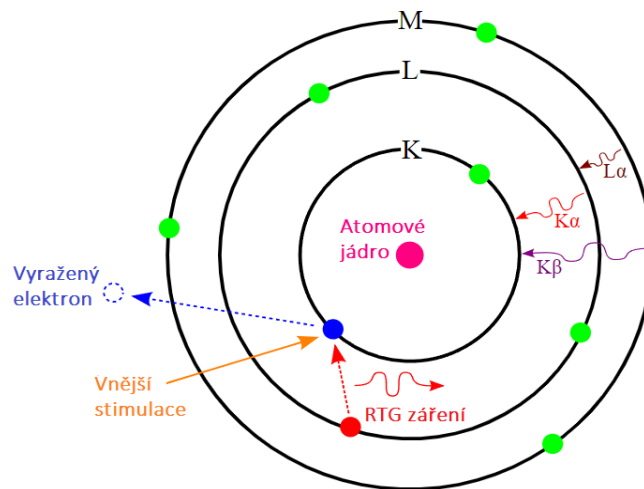
Při skenovací elektronové mikroskopii se kromě SE a BSE detektorů používají detektory dalších signálů. Jedná se například o detektor difrakce zpětně odražených elektronů EBSD,

detektor Augerových a katoluminiscenčních elektronů nebo detektor charakteristického RTG záření EDX (WDS). [14]

2.7.2 Energiově-disperzní rentgenová spektroskopie (EDX)

Jedná se o nejrozšířenější analytickou metodu používanou ke stanovení chemického složení a prvkovou analýzu materiálu. Realizace analýzy probíhá za pomoci SEM mikroskopu, který je opatřen EDX detektorem charakteristického rentgenového záření. EDX analýza je založena na faktu, že každý prvek má svou jedinečnou strukturu, a tudíž energie rentgenového záření je pro každý prvek specifická. Aby bylo možné získat specifické rentgenové záření, je třeba vzorek ozářit buď paprskem vysoce nabitých částic (elektronů), nebo svazkem rentgenového záření. Charakteristické rentgenové záření pro jednotlivé prvky vznikne tak, že po nárazu primárního svazku elektronů na povrch vzorku, jsou z vnitřních elektronových vrstev atomu vyraženy elektrony, které byly do toho okamžiku v základním, neexcitovaném stavu. Volná místa po vyražených elektronech jsou poté nahrazena elektrony z hladin s vyšším energetickým potenciálem. Rozdíl energie mezi vyraženým elektronem a elektronem, který ho na jeho místě nahradil, se následně projeví jako charakteristické rentgenové záření. [15]

Princip vzniku charakteristického RTG záření při EDX analýze je zobrazen na obrázku 2.7.3.



Obr. 2.7.3 Princip vzniku charakteristického RTG záření [15]

Po detekci těchto záření je výstupem analýzy spektrum četnosti signálu v jednotlivých energetických pících, které odpovídá jednotlivým prvkům, a plocha pod nimi odpovídá koncentraci daného prvku ve vzorku. EDX analýzu je možné realizovat buď bodově, lineárně, nebo plošně. Při bodové analýze je výstupem chemické složení pouze v jednom bodě. Při lineární analýze získáme chemické složení podél předem zvolené přímky a plošnou analýzou je získána tzv. chemická mapa povrchu.

3. Experimentální část

Cílem experimentální části diplomové práce bylo nalézt a sestavit postup pro určení rychlosti difúze a výpočtu difúzních koeficientů u zkoušených materiálů. Jednalo se o posouzení změny koncentrace jednotlivých prvků u materiálů, na které byly nanесeny niklové povlaky a poté aplikovány různé teplotní cykly. Tyto cykly byly realizovány pomocí vakuové pece HTM Reetz. Chemické složení k určení koncentrace jednotlivých prvků bylo stanoveno pomocí EDX analýzy na elektronovém mikroskopu Tescan Mira3. Návrh experimentálního výpočtu difúzních koeficientů byl realizován s pomocí teoretických znalostí Fickových zákonů pro difúzi a stanovených chemických koncentrací po teplotních cyklech.

3.1 Návrh experimentálního programu

Experimenty byly realizovány na dvou zkoušených materiálech. V obou případech se jednalo o vysokolegované korozivzdorné austenitické oceli, které se lišily svým chemickým složením.

Prvním materiálem byla austenitická ocel AISI 316L. Tato ocel je charakteristická velmi dobrou svařitelností a vhodností k tváření za studena. Jedná se o materiál, který není náchylný k mezikrystalové korozi a po svařování není nutné následné tepelné zpracování. Materiál je vhodný pro použití do teplot až 550 °C. Chemické složení oceli AISI 316L udávané normou DIN EN 10088-3 je uvedeno v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1 Chemické složení oceli AISI 316L

Prvek:	C	Si	Mn	P	S	N
Hmotnostní podíl v %:	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,03	≤ 0,10
Prvek:	Cr	Cu	Mo	Ni	Ti	Další
Hmotnostní podíl v %:	16,5 - 18,5	-	2,00 - 2,50	10,0 - 13,0	-	-

Ocel AISI 316L je nejčastěji používaná v chemickém průmyslu pro výrobu tlakových nádob, uskladňovacích tanků, potrubí, vybavení pro produkci všech druhů kyselin nebo například při výrobě celulózy, jakožto materiál pro vyhřívací nádrže.

Druhým testovaným materiálem byla vysokolegovaná korozivzdorná austenitická ocel AISI 304. Vyniká velmi dobrou odolností vůči korozi v přirozeném prostředí. Jedná se o ocel vhodnou k tváření za studena a kování. Taktéž je vhodná ke svařování běžnými způsoby s výjimkou svařování plamenem. Nevýhodou oceli je nedostatečná odolnost vůči



mezikrystalové korozi. Chemické složení oceli AISI 304 udávané normou DIN EN 10088-3 je uvedeno v tabulce 3.2.

Tabulka 3.2 Chemické složení oceli AISI 304

Prvek:	C	Si	Mn	P	S	N
Hmotnostní podíl v %:	≤ 0,07	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,03	≤ 0,10
Prvek:	Cr	Cu	Mo	Ni	Ti	Další
Hmotnostní podíl v %:	17,5 - 19,5	-	-	8,0 - 10,5	-	-

Nejběžnější využití oceli AISI 304 je v potravinářském průmyslu, a to na jatkách nebo v pivovarském průmyslu, dále ve farmaceutickém a papírenském průmyslu. Důležitá je rovněž výroba potrubí, odpařovačů nebo potřeba oceli v chemickém průmyslu při výrobě zařízení ke sterilizaci produktů jako jsou kyseliny, hnojiva nebo výbušné látky.

Návrh experimentů byl sestaven na základě zadání diplomové práce a poté rozšířen o metody výpočtů difúzních koeficientů a jejich vyhodnocení. Plán byl sestaven do následujících bodů:

- 1) Nanesení tenkých niklových povlaků na vzorky výše popsaných materiálů a posouzení chemického složení na rozhraní základního materiálu a povlakové vrstvy.
- 2) Aplikace teplotních cyklů ve vakuové peci HTM Reetz pro teploty 950, 1050 a 1150 °C a dobou výdrže na daných teplotách 1 h.
- 3) Aplikace výše uvedených teplotních cyklů v peci HTM Reetz s prodlouženou dobou výdrže 5 h na daných teplotách.
- 4) Stanovení chemického složení pomocí liniové EDX analýzy na elektronovém mikroskopu Tescan Mira3 a vyhodnocení difúze niklu do základního materiálu.
- 5) Návrh výpočtu difúzních koeficientů pro jednotlivé koncentrace v daných vzdálenostech od průměrné tloušťky původní vrstvy niklového povlaku.

3.2 Příprava vzorků pro experimenty ve vakuové peci

Materiály bylo nejprve nutné připravit pro nanesení niklových povlaků. Ocel AISI 316L byla dodána ve formě za studena válcované tyče o průměru 10 mm. Z této tyče byly na metalografické pile nařezány válcové vzorky o výšce 10 mm. Ocel AISI 304 byla dodána ve formě čtyřhranné za studena válcované tyče o délce strany 10 mm. Z tyče byly nařezány krychlové vzorky o straně 10 mm. Takto připravené vzorky byly následně odeslány do externí firmy k vytvoření tenkých niklových povlaků. Původně mělo být nanášení povlaků

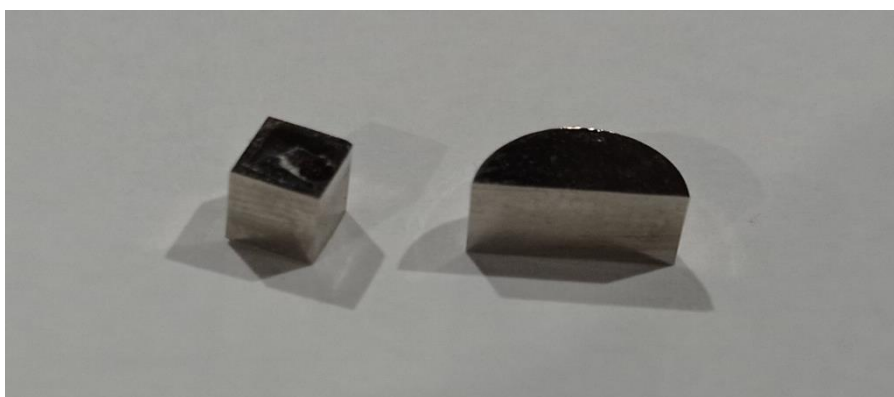


realizováno galvanicky a chemicky, ale jelikož se firmě nedařilo vytvoření galvanických vrstev, které by dostatečně přilnuly k základnímu materiálu, bylo z časových důvodů zvoleno povlakování pouze chemickou cestou. Vytvořené povlaky měly od výrobce udanou tloušťku 20 μm . Vzorky po nanesení chemického niklového povlaku jsou ukázány na obrázku 3.2.1.



Obr. 3.2.1 Materiály po nanesení povlaků; vlevo AISI 316L, vpravo AISI 304

Po nanesení niklových povlaků na materiály byly vzorky pomocí metalurgické pily dále rozřezány. Řez byl proveden kolmo k vrstvě povlaku, z důvodu následného vyhodnocení difuzivity. Takto nařezané vzorky zobrazené na obrázku 3.2.2 byly připraveny pro následné aplikace teplotních cyklů ve vakuové peci HTM Reetz.



Obr. 3.2.2 Vzorky připravené k realizaci experimentů

3.3 Aplikace teplotních cyklů a příprava na vyhodnocení

Připravené vzorky byly následně vkládány do vakuové pece HTM Reetz, kde byly postupně aplikovány jednotlivé teplotní cykly. Pro experimenty bylo zvoleno celkem šest teplotních cyklů, a to pro tři teploty (950, 1050 a 1150 $^{\circ}\text{C}$) a dva časy výdrže na daných teplotách (1 hodina a 5 hodin). Pro každý cyklus byly do pece vloženy dva vzorky, vždy jeden od každého materiálu. Po vložení vzorků do pece a jejím uzavření následovalo vyvakuování celého prostoru pece. Hodnota vakua v peci byla $8 \cdot 10^{-5}$ mBar. Poté mohl být spuštěn

samotný teplotní cyklus, který byl předem nastaven pomocí programu HTM dodávaném k peci. Zde byly definovány všechny rychlosti ohřevu, výdrže a následného ochlazování. Rychlosti ohřevu byly nastaveny pro pět úseků. Od zapnutí programu do 80 °C byla rychlost ohřevu 0,8 °C /min. Dále od 80 do 160 °C rychlost stoupla na 1,4 °C /min. Do teploty 220 °C byla rychlost dále navýšena na 1,8 °C /min a po překročení 220 °C až do teploty 600 °C probíhal ohřev rychlostí 3 °C /min. V posledním úseku od 600 °C až do maximální teploty cyklu probíhal ohřev rychlostí 7 °C /min. Poté následovala výdrž na této teplotě. Po dokončení výdrže následovalo ochlazování rychlostí 5 °C/min. Celková doba teplotního cyklu záležela hlavně na době výdrže na maximální teplotě, ale pohybovala se od 10 do 20 hodin. Vakuová pec, ve které byly experimenty realizovány, je zobrazena na obrázku 3.3.1.



Obr. 3.3.1 Vakuová pec HTM Reetz

Po realizaci všech teplotních cyklů následovala příprava vzorků k EDX analýze pomocí elektronového mikroskopu. Jednalo se o klasickou metalografickou přípravu, kdy byly vzorky nejprve za tepla zalisovány do černého phenolického prášku a poté na metalografické brusce vybroušeny a vyleštěny. Brousící proces byl proveden pomocí předem nastaveného programu s použitím brusných papírů až do hrubosti 2000. Výsledně zalisované a připravené vzorky jsou zobrazeny na obrázku 3.3.2.



Obr. 3.3.2 Vzorky připravené k EDX analýze

3.4 Vyhodnocení difúze u vzorků

Po důkladné metalografické přípravě bylo možné přistoupit ke stanovení chemického složení pomocí EDX analýzy. Na základě chemického složení byla dále vyhodnocována difúze niklu z naneseného povlaku směrem do základního materiálu pro jednotlivé podmínky teplotní expozice. Měření bylo provedeno na skenovacím elektronovém mikroskopu Tescan Mira3 zobrazeném na obrázku 3.4.1.



Obr. 3.4.1 Skenovací elektronový mikroskop Tescan Mira3

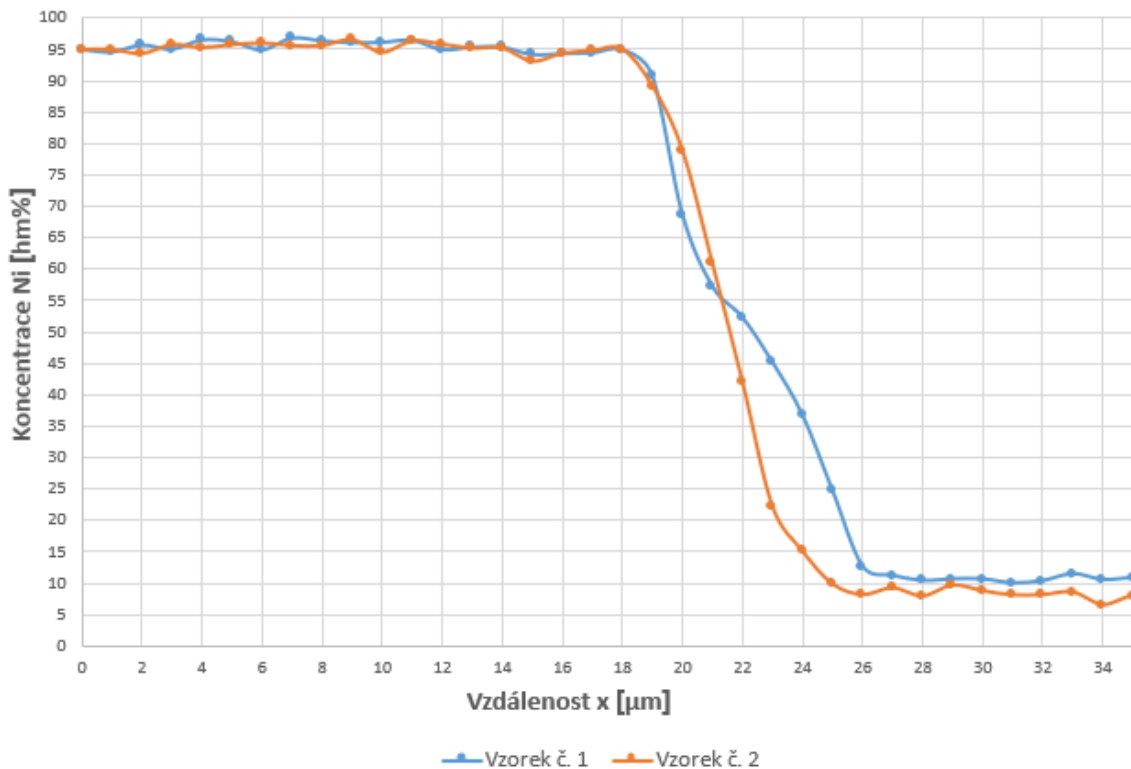
Celkem byla difúze niklu měřena u 14 vzorků rozdělených do 5 skupin. U každého vzorku bylo provedeno 10 měření. Hodnoty jednotlivých měření byly následně zprůměrovány a

vyneseny do grafů. Vzorky byly rozděleny na základě materiálu a času výdrže na maximální teplotě cyklu následovně:

Vzorky v počátečním stavu po nanesení niklového povlaku:

- Vzorek č. 1 – AISI 316L
- Vzorek č. 2 – AISI 304

Průměrné hodnoty koncentrací niklu, zjištěná u vzorků 1 a 2 v počátečním stavu po nanesení chemického povlaku pomocí EDX analýzy, jsou znázorněny na obrázku 3.4.2. Na obrázku je jasně patrná niklová vrstva o tloušťce cca 20 μm . Měření bylo provedeno od kraje vzorku směrem do základního materiálu. Mezi povlakem a základním materiálem se skokově mění koncentrace niklu až na hodnoty niklu v základním materiálu udávané normou.



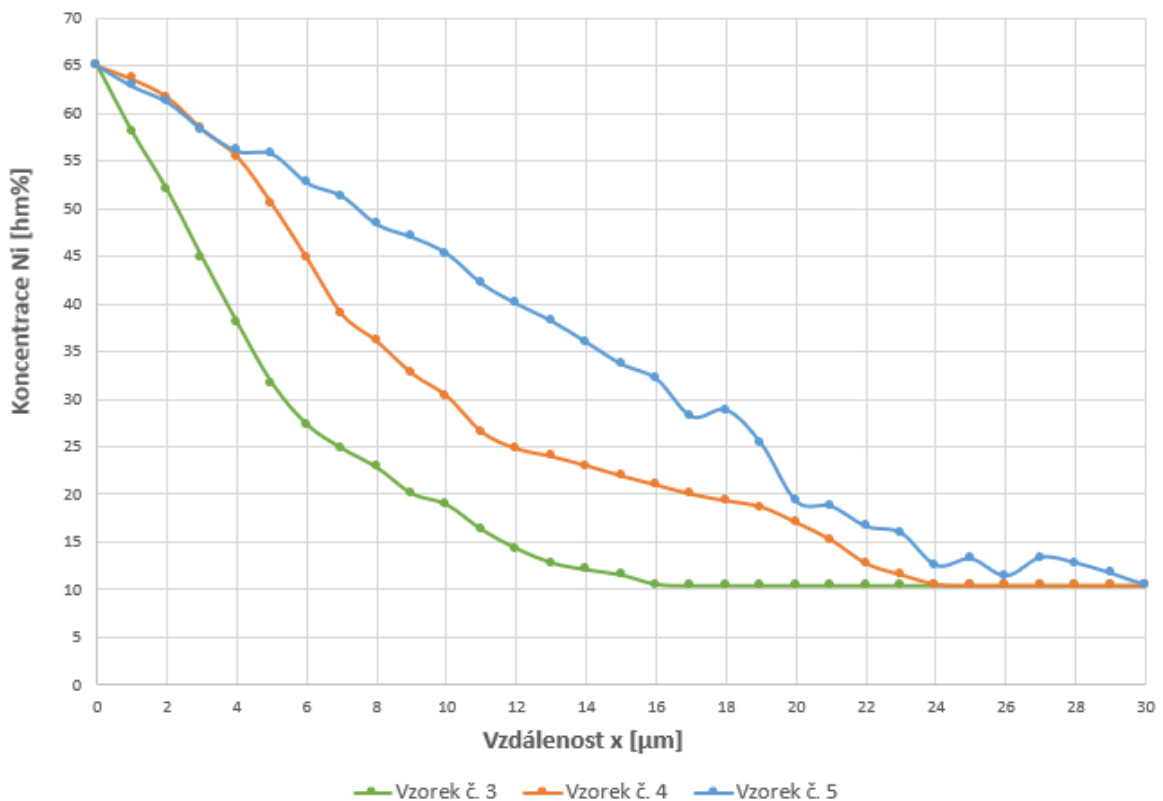
Obr. 3.4.2 Vzorky 1 a 2 s nanesenou vrstvou Ni v počátečním stavu (AISI 316L $\sigma=5,30$ a AISI 304 $\sigma=4,41$)

Vzorky z materiálu AISI 316L a výdrží 1 h na dané teplotě cyklu:

- Vzorek č. 3 – teplotní cyklus s maximální teplotou 950 °C
- Vzorek č. 4 – teplotní cyklus s maximální teplotou 1050 °C
- Vzorek č. 5 – teplotní cyklus s maximální teplotou 1150 °C



Při realizaci experimentů bylo zjištěno, že nanášené povlaky mají pro měření difúze příliš malou tloušťku. U vzorků, na které byly aplikovány teplotní cykly, nebylo možné správně stanovit nulovou hladinu o stejné koncentraci niklu jako u vzorků v počátečním stavu. Koncentrace niklu při zvyšující se maximální teplotě cyklu klesala v celé tloušťce povlaku. Pro vyhodnocení difúze niklu pro jednotlivé cykly jsme vycházeli ze vzorku s nejnižší počáteční koncentrací niklu. Této koncentraci bylo dosaženo vždy u vzorků s teplotou cyklu 1150 °C a výdrží 5 hodin na této teplotě. Jak je patrné z následujících grafů, jednalo se o průměrnou koncentraci v povlakové vrstvě 65 hm%. Na obrázku 3.4.3 je znázorněno porovnání vzorků 3, 4 a 5, z materiálu AISI 316L na základě maximální teploty cyklu a výdrží 1 hodina na této teplotě. Z obrázku je patrné, že se s narůstající teplotou cyklu zvyšuje koncentrace niklu směrem do základního materiálu.

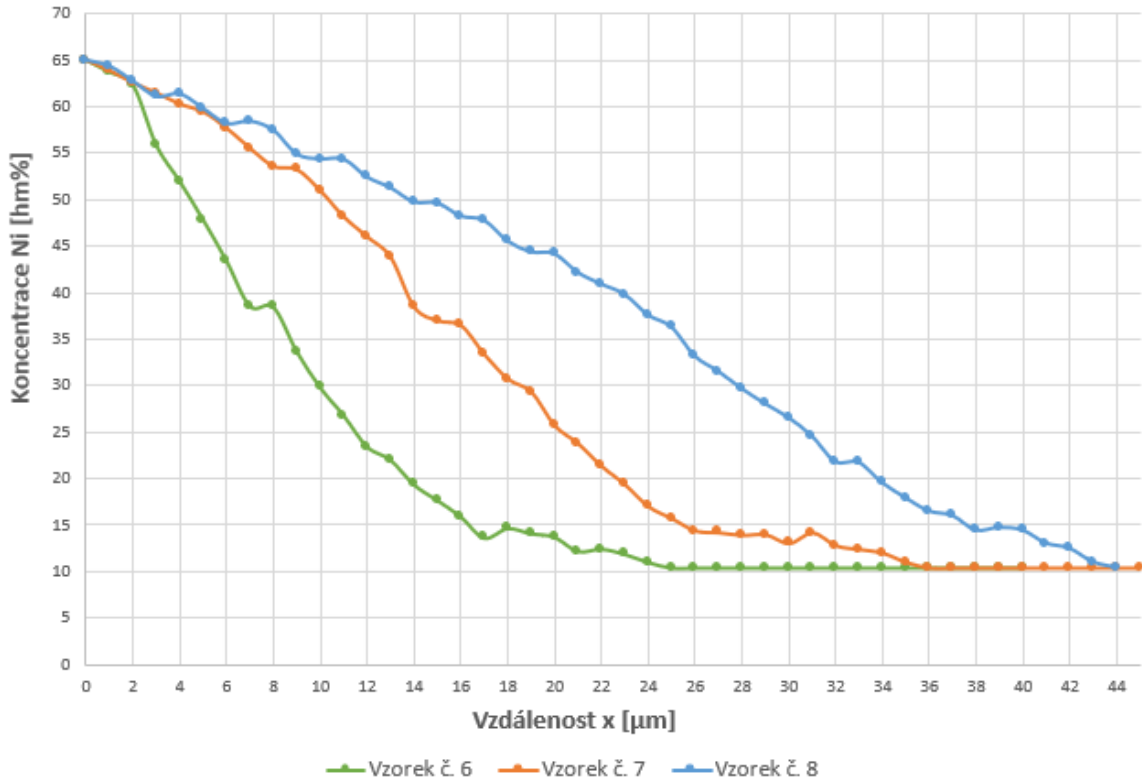


Obr. 3.4.3 Porovnání vzorků AISI 316L podle maximální teploty cyklu s výdrží 1 hodina

Vzorky z materiálu AISI 316L a výdrží 5 h na dané teplotě cyklu:

- Vzorek č. 6 – teplotní cyklus s maximální teplotou 950 °C
- Vzorek č. 7 – teplotní cyklus s maximální teplotou 1050 °C
- Vzorek č. 8 – teplotní cyklus s maximální teplotou 1150 °C





Obr. 3.4.4 Porovnání vzorků AISI 316L podle maximální teploty cyklu s výdrží 5 hodin

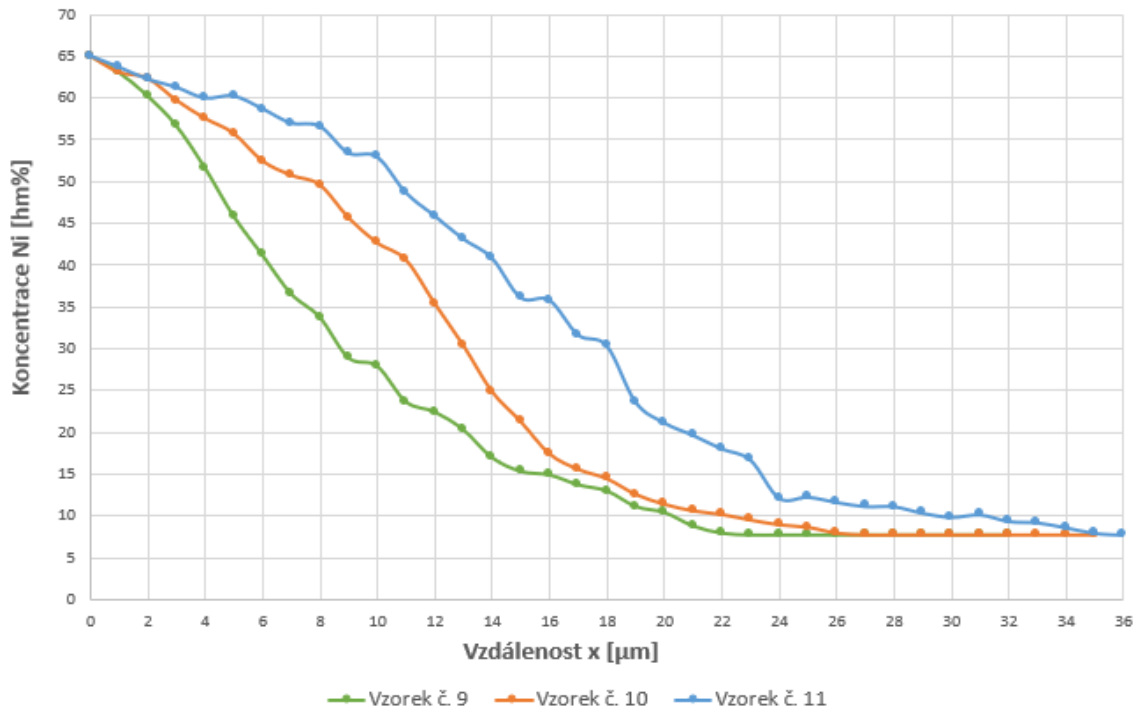
Na obrázku 3.4.4 jsou znázorněny koncentrace niklu po teplotních cyklech s výdrží 5 hodin. Z grafu je zřejmé, že při výdrží 5 hodin se koncentrace niklu zvýší až do hlouky o třetinu větší oproti výdrží 1 hodina.

Stejné vyhodnocení následovalo i pro vzorky z materiálu AISI 304.

Vzorky z materiálu AISI 304 a výdrží 1 h na dané teplotě cyklu:

- Vzorek č. 9 – teplotní cyklus s maximální teplotou 950 °C
- Vzorek č. 10 – teplotní cyklus s maximální teplotou 1050 °C
- Vzorek č. 11 – teplotní cyklus s maximální teplotou 1150 °C

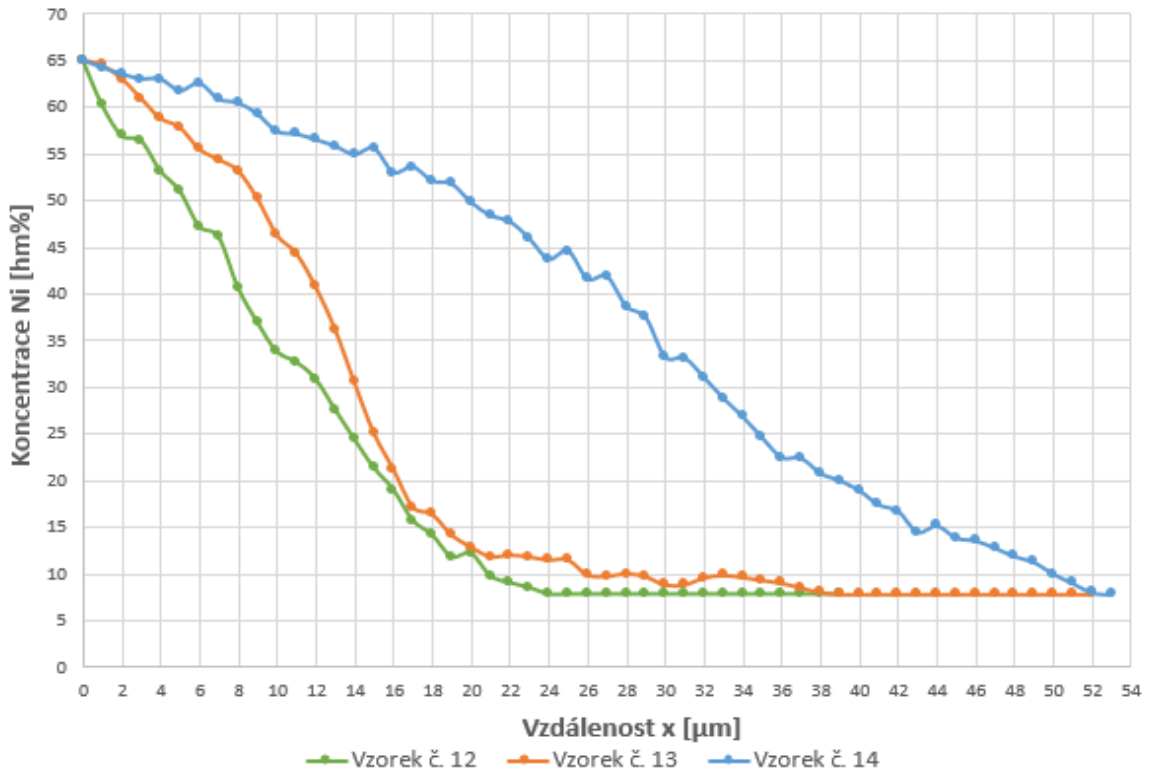
Koncentrační spád niklu u vzorků z materiálu AISI 304 s výdrží 1 hodina na teplotě cyklu je znázorněn na obrázku 3.4.5. Opět je zřejmé, že s narůstající teplotou cyklu roste i hloubka, do níž nikl difunduje.



Obr. 3.4.5 Porovnání vzorků AISI 304 podle maximální teploty cyklu s výdrží 1 hodina

Poslední skupinou byly vzorky AISI 304 s výdrží 5 hodin na dané teplotě cyklu. Graf popisující průběh difúze niklu je znázorněn na obrázku 3.4.6.

Vzorky z materiálu AISI 304 a výdrží 5 h na dané teplotě cyklu:



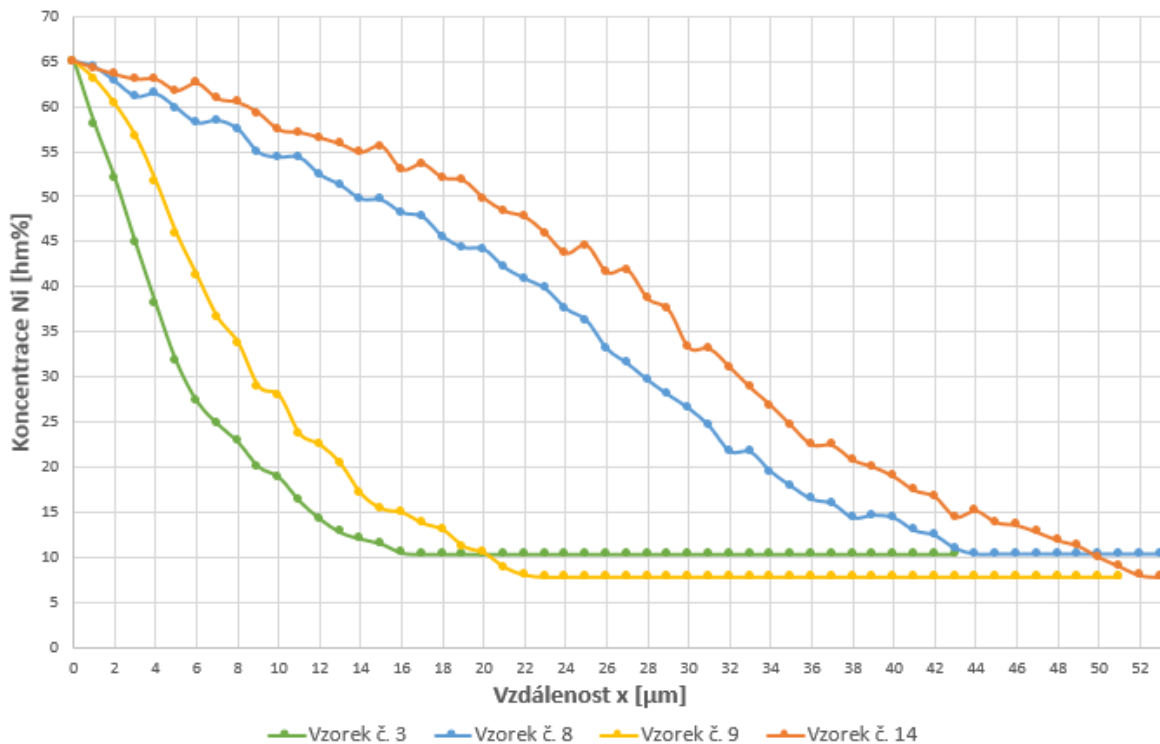
Obr. 3.4.6 Porovnání vzorků AISI 304 podle maximální teploty cyklu s výdrží 5 hodin



- Vzorek č. 12 – teplotní cyklus s maximální teplotou 950 °C
- Vzorek č. 13 – teplotní cyklus s maximální teplotou 1050 °C
- Vzorek č. 14 – teplotní cyklus s maximální teplotou 1150 °C

V následujícím experimentu byla porovnávána difúze niklu vzájemně mezi testovanými materiály AISI 316L a AISI 304. Graf porovnávající tyto difúzní spády je zobrazen na obrázku 3.4.7.

Vzájemné porovnání materiálů AISI 316L a AISI 304:



Obr. 3.4.7 Porovnání koncentračního spádu niklu mezi vzorky AISI 316L a AISI 304

- Vzorek č. 3 – AISI 316L teplotní cyklus s maximální teplotou 950 °C a výdrž 1 hodina na této teplotě
- Vzorek č. 8 – AISI 316L teplotní cyklus s maximální teplotou 1150 °C a výdrž 5 hodin na této teplotě
- Vzorek č. 9 – AISI 304 teplotní cyklus s maximální teplotou 950 °C a výdrž 1 hodina na této teplotě
- Vzorek č. 14 – AISI 304 teplotní cyklus s maximální teplotou 1150 °C a výdrž 5 hodin na této teplotě

Z grafu je jasně patrný rozdíl v difuzivitě mezi materiály AISI 316L a AISI 304. Nikl difunduje do materiálu AISI 304 u všech teplotních cyklů. Na obrázku 3.4.7 jsou zachyceny dva extrémní případy prováděných cyklů, a to cyklus s maximální teplotou 950 °C a výdrž

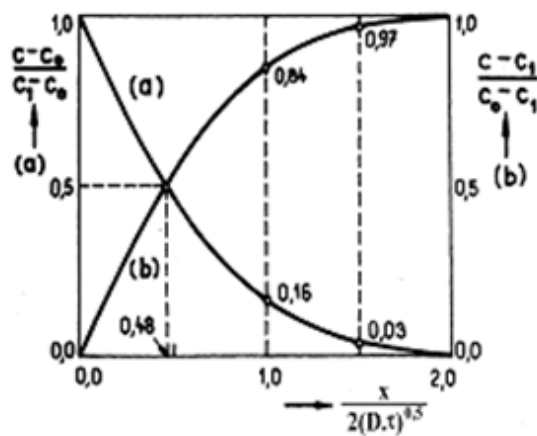


1 hodina na této teplotě. V druhém extrému se jedná o cyklus s maximální teplotou 1150 °C a výdrží 5 hodin na této teplotě.

3.5 Výpočet difúzního koeficientu

Po vyhodnocení naměřených dat bylo posledním plánovaným úkolem stanovení difúzního koeficientu na základě teoretických znalostí Fickových zákonů pro difúzi. Jelikož se jednalo o nestacionární difúzi, byla hodnota difúzního koeficientu proměnná v závislosti na vzdálenosti od místa s nejvyšší koncentrací niklu.

Vycházeli jsme ze zmíněné teorie Fickových zákonů kde se jedná o difúzní nasycování pod rovinným povrchem neboli tzv. o difúzi v polonekonečném prostředí. Znázornění tohoto druhu difúze ukazuje obrázek 3.5.1.



Obr. 3.5.1 Difúze v polonekonečném prostředí ($0 < x < \infty$)

Pro tento proces bylo nalezeno diferenciální řešení rovnice difúze (2.6):

$$\frac{c-c_0}{c_1-c_0} = 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2 \cdot (D \cdot \tau)^{0,5}} \right] \quad \text{pro } c_1 > c_0 \quad (2.6)$$

kde:

c – koncentrace ve vzdálenosti x [hm%]

c_0 – koncentrace v základním materiálu [hm%]

c_1 – koncentrace v $x=0$ [hm%]

$\operatorname{erf}(z)$ – chybová funkce – tabulkové hodnoty

D – difúzní koeficient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

τ – doba difúze [s]



x – vzdálenost [m]

Počáteční podmínky výpočtu: $c=c_0$ pro $x>0$ při $\tau=0$ a okrajové podmínky: $c=c_1$ pro $x=0$ při $\tau>0$.

Pro provedení výpočtu bylo nejprve nutné určit počáteční koncentrace c_0 a c_1 . Koncentrace c_0 byla vypočítána jako průměrná hodnota koncentrací niklu z naměřených hodnot u vzorků v počátečním stavu. Tato hodnota byla pro materiál AISI 316L $c_0= 10,40 \%$ a pro materiál AISI 304 $c_0= 7,79 \%$. Koncentrace c_1 ve vzdálenosti $x=0$ byla určena jako průměrná koncentrace niklu v povrchové vrstvě. Pro jednotlivé vzorky se koncentrace c_1 měnila vlivem konkrétního teplotního cyklu. Na základě naměřených koncentrací následoval výpočet hodnoty chybové funkce $\text{erf}(z)$. Zjednodušením rovnice 2.6 vypadal výpočet $\text{erf}(z)$ následovně:

$$\text{erf}(z) = 1 - \frac{c - c_0}{c_1 - c_0}$$

Po vypočítání hodnoty chybové funkce $\text{erf}(z)$ byla určena hodnota závorky z . K určení hodnoty závorky slouží tabulka 3.3 zobrazená níže. V případech, kdy chybová funkce vycházela v rozmezí mezi hodnotami definovanými v tabulce 3.3, byla provedena aproximace mezi tabulkovými hodnotami za pomoci softwaru OriginPro.

Posledním krokem po určení hodnoty závorky chybové funkce byl výpočet samotného difúzního koeficientu D . Tento výpočet byl proveden následovně:

$$z = \frac{x}{2 \cdot (D \cdot \tau)^{0,5}}$$

Po úpravě vypadal vzorec pro výpočet takto:

$$D = \frac{\left(\frac{x}{2 \cdot z}\right)^2}{\tau}$$

Vzorový výpočet difúzního koeficientu pro materiál AISI 316L:

Počáteční podmínky výpočtu:

- teplota cyklu $1150 \text{ }^\circ\text{C}$
- čas výdrže 5 hodin
- koncentrace niklu v základním materiálu $c_0= 10,40 \%$
- průměrná koncentrace niklu v povrchové vrstvě $c_1= 65,36 \%$
- vzdálenost $x= 4 \text{ } \mu\text{m}$

Ve vzdálenosti $x= 4 \text{ } \mu\text{m}$ byla naměřena koncentrace niklu $c= 59,80 \%$.



Hodnoty byly následně dosazeny do vzorce pro výpočet chybové funkce erf(z):

$$\text{erf}(z) = 1 - \frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{59,80 - 10,40}{65,36 - 10,40} = 1 - 0,8988 = 0,1012$$

Z tabulky 3.3 byla odečtena hodnota závorky chybové funkce erf(z)= 0,1012, kterou nebylo třeba pro tento případ aproximovat:

$$Z = 0,09$$

Tabulka 3.3 Hodnoty chybové funkce erf(z)

z	erf(z)	z	erf(z)	z	erf(z)	z	erf(z)	z	erf(z)
0	0	0.5	0.52049968	1.00	0.84270074	1.50	0.96610514	2.00	0.99959305
0.01	0.01128342	0.51	0.52924362	1.01	0.84581045	1.51	0.96727674	2.01	0.99952485
0.02	0.02256457	0.52	0.53788863	1.02	0.85083795	1.52	0.96841349	2.02	0.99971945
0.03	0.03384122	0.53	0.54646409	1.03	0.85478416	1.53	0.96951621	2.03	0.99980635
0.04	0.04511111	0.54	0.55493925	1.04	0.85866489	1.54	0.97058569	2.04	0.99988581
0.05	0.05637198	0.55	0.56332336	1.05	0.86243607	1.55	0.97162273	2.05	0.99992581
0.06	0.06762159	0.56	0.57161576	1.06	0.86614353	1.56	0.97262812	2.06	0.99994236
0.07	0.07885772	0.57	0.57981581	1.07	0.86977325	1.57	0.97360263	2.07	0.999958215
0.08	0.09007813	0.58	0.58792229	1.08	0.87332612	1.58	0.97454701	2.08	0.999973441
0.09	0.10128059	0.59	0.5959365	1.09	0.87680307	1.59	0.97546201	2.09	0.999988046
0.1	0.11246292	0.6	0.60385609	1.10	0.88020504	1.60	0.97634838	2.10	0.999992053
0.11	0.12362229	0.61	0.61168122	1.11	0.88353297	1.61	0.97720683	2.11	0.999995484
0.12	0.13475835	0.62	0.61941146	1.12	0.88678785	1.62	0.97803809	2.12	0.999998362
0.13	0.14586711	0.63	0.62704644	1.13	0.88997064	1.63	0.97884284	2.13	0.999999702
0.14	0.15694703	0.64	0.63458583	1.14	0.8930823	1.64	0.97962178	2.14	0.999999529
0.15	0.16799597	0.65	0.64202932	1.15	0.89612382	1.65	0.98037558	2.15	0.999998861
0.16	0.17901181	0.66	0.64937668	1.16	0.89909617	1.66	0.98110482	2.16	0.9999974715
0.17	0.18999246	0.67	0.6566277	1.17	0.90200037	1.67	0.98181044	2.17	0.999995111
0.18	0.20093584	0.68	0.66378219	1.18	0.9048374	1.68	0.98249279	2.18	0.999991666
0.19	0.21183989	0.69	0.67084005	1.19	0.90760826	1.69	0.98315259	2.19	0.999987269
0.2	0.22270259	0.7	0.67780119	1.20	0.91031396	1.70	0.98379046	2.20	0.9999813715
0.21	0.23352192	0.71	0.68466526	1.21	0.91295549	1.71	0.98440701	2.21	0.999974444
0.22	0.24429591	0.72	0.69143283	1.22	0.91553386	1.72	0.98500283	2.22	0.999966796
0.23	0.2550226	0.73	0.6981037	1.23	0.91805008	1.73	0.9855785	2.23	0.99995783
0.24	0.26570006	0.74	0.70467783	1.24	0.92050517	1.74	0.98613459	2.24	0.999947623
0.25	0.27632639	0.75	0.71115543	1.25	0.92290011	1.75	0.98667167	2.25	0.99993628
0.26	0.28689972	0.76	0.71753653	1.26	0.92523593	1.76	0.98719027	2.26	0.99992376
0.27	0.29741822	0.77	0.72382144	1.27	0.92751362	1.77	0.98769094	2.27	0.9999091048
0.28	0.30788007	0.78	0.73001024	1.28	0.92973418	1.78	0.98817419	2.28	0.999892366
0.29	0.3182835	0.79	0.73610324	1.29	0.93189861	1.79	0.98864055	2.29	0.999873661
0.3	0.32862676	0.8	0.74210079	1.30	0.93400793	1.80	0.9890905	2.30	0.999853062
0.31	0.33890815	0.81	0.74800314	1.31	0.93606311	1.81	0.98952454	2.31	0.999830242
0.32	0.34912599	0.82	0.75381059	1.32	0.93806514	1.82	0.98994316	2.32	0.99980551
0.33	0.35927865	0.83	0.75952363	1.33	0.94001502	1.83	0.9903466	2.33	0.999778159
0.34	0.36936453	0.84	0.76514256	1.34	0.94191371	1.84	0.99073586	2.34	0.999748457
0.35	0.37938205	0.85	0.77066793	1.35	0.94376219	1.85	0.99111103	2.35	0.99971573
0.36	0.3893297	0.86	0.77610012	1.36	0.94556143	1.86	0.99147249	2.36	0.999680478
0.37	0.39920598	0.87	0.78143972	1.37	0.94731239	1.87	0.99182075	2.37	0.99963269
0.38	0.40900945	0.88	0.78668722	1.38	0.94901602	1.88	0.99215622	2.38	0.99958268
0.39	0.4187387	0.89	0.79184313	1.39	0.95067329	1.89	0.99247932	2.39	0.9995306
0.4	0.42839235	0.9	0.79690811	1.40	0.95228511	1.90	0.99279043	2.40	0.99947649
0.41	0.43796909	0.91	0.80188274	1.41	0.95385243	1.91	0.99308994	2.41	0.9994202
0.42	0.44746762	0.92	0.80676762	1.42	0.95537617	1.92	0.99337822	2.42	0.999361928
0.43	0.45688969	0.93	0.81156347	1.43	0.95685725	1.93	0.99365565	2.43	0.99930108
0.44	0.46622511	0.94	0.81627095	1.44	0.95829657	1.94	0.99392257	2.44	0.99923883
0.45	0.47548172	0.95	0.82089072	1.45	0.95969502	1.95	0.99417933	2.45	0.99917529
0.46	0.48465539	0.96	0.82542357	1.46	0.96105351	1.96	0.99442628	2.46	0.99911046
0.47	0.49374505	0.97	0.82987023	1.47	0.96237289	1.97	0.99466372	2.47	0.999044257
0.48	0.50274967	0.98	0.83423142	1.48	0.96365406	1.98	0.994892	2.48	0.998976724
0.49	0.51166826	0.99	0.838508	1.49	0.96489786	1.99	0.99511141	2.49	0.998907071
0.5	0.52049968	1	0.84270074	1.50	0.96610514	2.00	0.99532226	2.50	0.998836306

Následovalo dosazení do vzorce pro výpočet difúzního koeficientu:

$$D = \frac{\left(\frac{x}{z}\right)^2}{\tau} = \frac{\left(\frac{4 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 0,09}\right)^2}{5 \cdot 3600} = 6,86 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



Hodnoty vypočítaných difúzních koeficientů rozdělené podle testovaného materiálu, maximální teploty cyklu a času výdrže na této teplotě jsou shrnuty v následujících tabulkách:

Tabulka 3.4 AISI 316L po teplotním cyklu s maximální teplotou 1150 °C a časem výdrže 5 hodin na této teplotě

Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]	Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]
1	62,75	1,97E-13	23	37,56	7,87E-13
2	61,69	3,99E-13	24	36,27	7,69E-13
3	61,38	6,96E-13	25	33,14	6,47E-13
4	59,80	6,86E-13	26	31,51	6,21E-13
5	58,18	6,34E-13	27	29,65	5,81E-13
6	58,43	9,79E-13	28	28,02	5,49E-13
7	57,45	1,04E-12	29	26,53	5,29E-13
8	54,88	7,60E-13	30	24,55	4,88E-13
9	54,37	8,78E-13	31	21,78	4,19E-13
10	54,34	1,08E-12	32	21,70	4,42E-13
11	52,41	9,35E-13	33	19,52	3,94E-13
12	51,27	9,37E-13	34	17,90	3,62E-13
13	49,73	8,82E-13	35	16,46	3,33E-13
14	49,62	1,17E-12	36	15,99	3,36E-13
15	48,22	9,62E-13	37	14,40	2,95E-13
16	47,76	1,04E-12	38	14,70	3,23E-13
17	45,53	9,16E-13	39	14,41	3,27E-13
18	44,35	9,03E-13	40	13,01	2,83E-13
19	44,16	9,89E-13	41	12,47	2,70E-13
20	42,15	8,99E-13	42	11,00	1,89E-13
21	40,89	8,76E-13	43	10,40	7,13E-14
22	39,79	8,72E-13			

Tabulka 3.5 AISI 316L po teplotním cyklu s maximální teplotou 1150 °C a časem výdrže 1 hodina na této teplotě

Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]	Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]
1	66,13	1,14E-14	18	32,12	5,29E-14
2	65,00	3,28E-14	19	28,17	4,50E-14
3	62,85	4,00E-14	20	28,85	5,24E-14
4	61,20	5,00E-14	21	25,31	4,51E-14
5	58,30	4,71E-14	22	19,25	3,17E-14
6	56,06	4,85E-14	23	18,73	3,31E-14
7	55,75	6,38E-14	24	16,62	3,17E-14
8	52,71	5,71E-14	25	15,94	3,02E-14
9	51,31	6,21E-14	26	12,52	2,10E-14
10	48,35	5,73E-14	27	13,21	2,55E-14
11	47,02	6,10E-14	28	11,43	1,91E-14
12	45,29	6,28E-14	29	13,37	3,00E-14
13	42,13	5,72E-14	30	12,79	2,95E-14
14	40,00	5,60E-14	31	11,70	2,51E-14
15	38,19	5,60E-14	32	10,54	1,54E-14
16	35,96	5,43E-14	33	10,40	8,40E-15
17	33,66	5,24E-14			



Tabulka 3.6 AISI 316L po teplotním cyklu s maximální teplotou 1050 °C a časem výdrže 5 hodin na této teplotě

Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]	Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]
1	64,45	5,29E-14	21	33,35	4,07E-13
2	63,01	1,33E-13	22	30,72	3,72E-13
3	64,96	6,03E-13	23	29,31	3,67E-13
4	65,00	1,07E-12	24	25,70	3,13E-13
5	63,89	1,12E-12	25	23,77	2,95E-13
6	62,56	1,05E-12	26	21,34	2,67E-13
7	61,47	1,04E-12	27	19,36	2,44E-13
8	60,28	1,03E-12	28	17,00	2,14E-13
9	59,43	1,14E-12	29	15,72	2,03E-13
10	57,67	1,04E-12	30	14,39	1,87E-13
11	55,52	8,92E-13	31	14,19	1,94E-13
12	53,58	8,13E-13	32	13,92	2,01E-13
13	53,23	9,24E-13	33	13,98	2,15E-13
14	50,94	8,21E-13	34	13,04	1,99E-13
15	48,14	6,88E-13	35	14,18	2,48E-13
16	45,99	6,29E-13	36	12,80	2,14E-13
17	43,79	5,94E-13	37	12,40	2,11E-13
18	38,44	4,34E-13	38	12,00	2,03E-13
19	36,98	4,31E-13	39	11,00	1,59E-13
20	36,46	4,62E-13	40	10,40	6,17E-14

Tabulka 3.7 AISI 316L po teplotním cyklu s maximální teplotou 1050 °C a časem výdrže 1 hodina na této teplotě

Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]	Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]
1	78,76	1,99E-14	19	32,70	4,78E-14
2	77,53	4,81E-14	20	30,32	4,60E-14
3	76,65	8,65E-14	21	26,54	4,09E-14
4	74,24	8,12E-14	22	24,80	4,02E-14
5	73,59	1,13E-13	23	23,99	4,19E-14
6	73,50	1,57E-13	24	23,01	4,30E-14
7	70,33	1,28E-13	25	21,93	4,34E-14
8	69,54	1,48E-13	26	20,98	4,41E-14
9	67,01	1,43E-13	27	20,01	4,45E-14
10	65,00	1,30E-13	28	19,32	4,54E-14
11	63,61	1,36E-13	29	18,67	4,64E-14
12	61,71	1,32E-13	30	17,02	4,35E-14
13	58,32	1,16E-13	31	15,19	3,95E-14
14	55,46	1,07E-13	32	12,72	3,08E-14
15	50,46	8,53E-14	33	11,54	2,59E-14
16	44,76	6,78E-14	34	10,54	1,67E-14
17	38,90	5,41E-14	35	10,40	9,45E-15
18	36,07	5,15E-14			



Tabulka 3.8 AISI 316L po teplotním cyklu s maximální teplotou 950 °C a časem výdrže 5 hodin na této teplotě

Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]	Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]
1	74,61	5,56E-13	17	29,79	1,82E-13
2	73,46	8,26E-13	18	26,78	1,68E-13
3	73,79	2,16E-12	19	23,43	1,51E-13
4	72,25	1,77E-12	20	22,01	1,51E-13
5	70,93	1,54E-12	21	19,35	1,38E-13
6	68,76	1,13E-12	22	17,66	1,30E-13
7	65,00	7,08E-13	23	15,91	1,23E-13
8	63,70	7,34E-13	24	13,61	1,03E-13
9	62,31	7,63E-13	25	14,64	1,27E-13
10	55,84	4,27E-13	26	14,09	1,28E-13
11	51,95	3,57E-13	27	13,71	1,33E-13
12	47,82	3,06E-13	28	12,18	1,10E-13
13	43,39	2,57E-13	29	12,42	1,25E-13
14	38,53	2,15E-13	30	11,87	1,21E-13
15	38,43	2,46E-13	31	11,00	1,24E-13
16	33,64	2,05E-13	32	10,40	3,95E-14

Tabulka 3.9 AISI 316L po teplotním cyklu s maximální teplotou 950 °C a časem výdrže 1 hodina na této teplotě

Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]	Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]
1	81,29	8,26E-14	14	31,69	2,45E-14
2	79,58	1,07E-13	15	27,35	2,19E-14
3	76,04	7,23E-14	16	24,84	2,14E-14
4	78,33	2,33E-13	17	22,84	2,12E-14
5	79,54	6,67E-13	18	20,10	1,99E-14
6	77,27	4,44E-13	19	18,94	2,03E-14
7	74,09	2,44E-13	20	16,31	1,83E-14
8	71,36	1,92E-13	21	14,31	1,64E-14
9	65,00	1,05E-13	22	12,81	1,48E-14
10	58,06	6,74E-14	23	12,09	1,44E-14
11	51,97	5,05E-14	24	11,54	1,37E-14
12	44,88	3,83E-14	25	10,54	9,05E-15
13	38,07	3,01E-14	26	10,40	5,22E-15



Tabulka 3.10 AISI 304 po teplotním cyklu s maximální teplotou 1150 °C a časem výdrže 5 hodin na této teplotě

Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]	Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]
1	64,21	6,03E-13	28	38,67	1,39E-12
2	63,52	1,28E-12	29	37,46	1,37E-12
3	63,00	1,77E-12	30	33,24	1,04E-12
4	62,98	3,00E-12	31	33,14	1,11E-12
5	61,74	2,26E-12	32	31,07	1,01E-12
6	61,53	2,78E-12	33	28,82	9,17E-13
7	60,83	3,11E-12	34	26,85	8,41E-13
8	60,43	3,30E-12	35	24,60	7,58E-13
9	59,24	2,81E-12	36	22,50	6,91E-13
10	57,37	2,09E-12	37	22,42	7,26E-13
11	57,10	2,38E-12	38	20,78	6,81E-13
12	56,49	2,45E-12	39	20,02	6,73E-13
13	55,80	2,44E-12	40	18,95	6,54E-13
14	54,91	2,41E-12	41	17,43	6,09E-13
15	53,58	2,19E-12	42	16,74	6,03E-13
16	52,99	2,27E-12	43	15,50	5,67E-13
17	52,60	2,44E-12	44	15,16	5,80E-13
18	52,07	2,50E-12	45	13,87	5,34E-13
19	51,78	2,64E-12	46	13,56	5,43E-13
20	49,79	2,24E-12	47	12,78	5,21E-13
21	48,38	2,09E-12	48	11,88	4,88E-13
22	47,73	2,10E-12	49	11,25	4,71E-13
23	45,92	1,86E-12	50	10,00	4,07E-13
24	44,72	1,79E-12	51	9,00	3,36E-13
25	44,59	1,92E-12	52	8,00	2,23E-13
26	42,61	1,71E-12	53	7,79	1,08E-13
27	41,86	1,71E-12			

Tabulka 3.11 AISI 304 po teplotním cyklu s maximální teplotou 1150 °C a časem výdrže 1 hodina na této teplotě

Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]	Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]
1	63,66	4,81E-14	19	23,67	4,17E-14
2	62,21	7,98E-14	20	21,19	3,84E-14
3	61,25	1,11E-13	21	19,71	3,80E-14
4	59,94	1,26E-13	22	18,08	3,69E-14
5	59,20	1,57E-13	23	16,76	3,60E-14
6	58,69	1,92E-13	24	12,20	2,53E-14
7	56,97	1,71E-13	25	12,32	2,78E-14
8	56,60	2,03E-13	26	11,69	2,79E-14
9	53,40	1,45E-13	27	11,20	2,82E-14
10	52,94	1,65E-13	28	11,18	3,03E-14
11	48,67	1,13E-13	29	10,40	2,90E-14
12	45,90	9,89E-14	30	9,92	2,85E-14
13	43,14	8,81E-14	31	10,21	3,22E-14
14	40,85	8,26E-14	32	9,42	2,92E-14
15	36,13	6,43E-14	33	9,26	3,03E-14
16	35,84	7,14E-14	34	8,66	2,71E-14
17	31,69	5,88E-14	35	8,00	2,00E-14
18	30,38	6,01E-14	36	7,79	1,00E-14



Tabulka 3.12 AISI 304 po teplotním cyklu s maximální teplotou 1050 °C a časem výdrže 5 hodin na této teplotě

Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]	Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]
1	68,32	1,11E-13	23	14,18	1,34E-13
2	67,75	3,29E-13	24	12,88	1,29E-13
3	66,80	5,41E-13	25	12,02	1,28E-13
4	65,00	5,34E-13	26	11,85	1,36E-13
5	64,47	7,44E-13	27	11,82	1,46E-13
6	63,02	7,51E-13	28	11,49	1,50E-13
7	60,92	6,82E-13	29	11,50	1,61E-13
8	58,78	6,22E-13	30	10,02	1,40E-13
9	57,81	6,76E-13	31	9,89	1,46E-13
10	55,49	6,18E-13	32	9,75	1,52E-13
11	54,35	6,62E-13	33	9,71	1,59E-13
12	53,17	6,86E-13	34	8,82	1,37E-13
13	50,16	5,95E-13	35	8,82	1,45E-13
14	46,29	4,89E-13	36	9,57	1,85E-13
15	44,31	4,72E-13	37	9,84	2,06E-13
16	40,73	4,09E-13	38	9,61	2,09E-13
17	36,19	3,34E-13	39	9,30	2,06E-13
18	30,49	2,59E-13	40	9,00	1,99E-13
19	25,08	2,04E-13	41	8,50	1,80E-13
20	21,23	1,75E-13	42	8,00	1,42E-13
21	17,18	1,44E-13	43	7,79	7,13E-14
22	16,40	1,50E-13			

Tabulka 3.13 AISI 304 po teplotním cyklu s maximální teplotou 1050 °C a časem výdrže 1 hodina na této teplotě

Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]	Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m ² .s ⁻¹]
1	77,53	8,26E-14	18	40,63	8,07E-14
2	75,86	1,16E-13	19	35,43	6,59E-14
3	73,35	9,53E-14	20	30,41	5,46E-14
4	73,23	1,65E-13	21	24,89	4,39E-14
5	70,54	1,27E-13	22	21,31	3,87E-14
6	69,17	1,37E-13	23	17,46	3,29E-14
7	65,00	9,94E-14	24	15,62	3,11E-14
8	63,04	9,98E-14	25	14,50	3,06E-14
9	62,33	1,17E-13	26	12,63	2,81E-14
10	59,71	1,07E-13	27	11,45	2,66E-14
11	57,53	1,06E-13	28	10,66	2,57E-14
12	55,75	9,53E-14	29	10,23	2,60E-14
13	52,46	9,53E-14	30	9,57	2,47E-14
14	50,73	9,68E-14	31	9,00	2,34E-14
15	49,60	1,02E-13	32	8,70	2,30E-14
16	45,66	8,78E-14	33	8,00	1,71E-14
17	42,66	8,19E-14	34	7,79	8,92E-15



Tabulka 3.14 AISI 304 po teplotním cyklu s maximální teplotou 950 °C a časem výdrže 5 hodin na této teplotě

Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m2.s-1]	Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m2.s-1]
1	67,66	3,00E-13	15	30,82	1,95E-13
2	66,62	6,03E-13	16	27,55	1,78E-13
3	65,00	5,86E-13	17	24,37	1,63E-13
4	60,17	2,76E-13	18	21,33	1,48E-13
5	56,92	2,43E-13	19	18,99	1,39E-13
6	56,37	3,19E-13	20	15,70	1,20E-13
7	53,12	2,81E-13	21	14,14	1,15E-13
8	50,97	2,85E-13	22	11,79	9,87E-14
9	47,19	2,48E-13	23	12,16	1,12E-13
10	46,06	2,76E-13	24	9,74	8,66E-14
11	40,61	2,10E-13	25	9,00	7,97E-14
12	36,89	1,90E-13	26	8,50	7,33E-14
13	33,77	1,78E-13	27	7,79	2,81E-14
14	32,66	1,90E-13			

Tabulka 3.15 AISI 304 po teplotním cyklu s maximální teplotou 950 °C a časem výdrže 1 hodina na této teplotě

Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m2.s-1]	Vzdálenost x [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzita D(x) [m2.s-1]
1	78,38	6,38E-14	18	33,79	5,28E-14
2	77,69	1,83E-13	19	28,94	4,44E-14
3	77,56	3,54E-13	20	27,95	4,67E-14
4	77,21	4,82E-13	21	23,69	4,03E-14
5	77,73	1,03E-12	22	22,48	4,09E-14
6	77,30	1,09E-12	23	20,35	3,92E-14
7	74,31	5,06E-13	24	17,02	3,43E-14
8	74,28	6,61E-13	25	15,38	3,28E-14
9	69,82	2,95E-13	26	14,95	3,43E-14
10	65,00	1,81E-13	27	13,77	3,35E-14
11	63,03	1,69E-13	28	13,04	3,35E-14
12	60,23	1,50E-13	29	11,18	2,94E-14
13	56,67	1,27E-13	30	10,48	2,85E-14
14	51,64	9,78E-14	31	8,85	2,23E-14
15	45,86	7,48E-14	32	8,00	1,60E-14
16	41,23	6,43E-14	33	7,79	8,40E-15
17	36,59	5,48E-14			

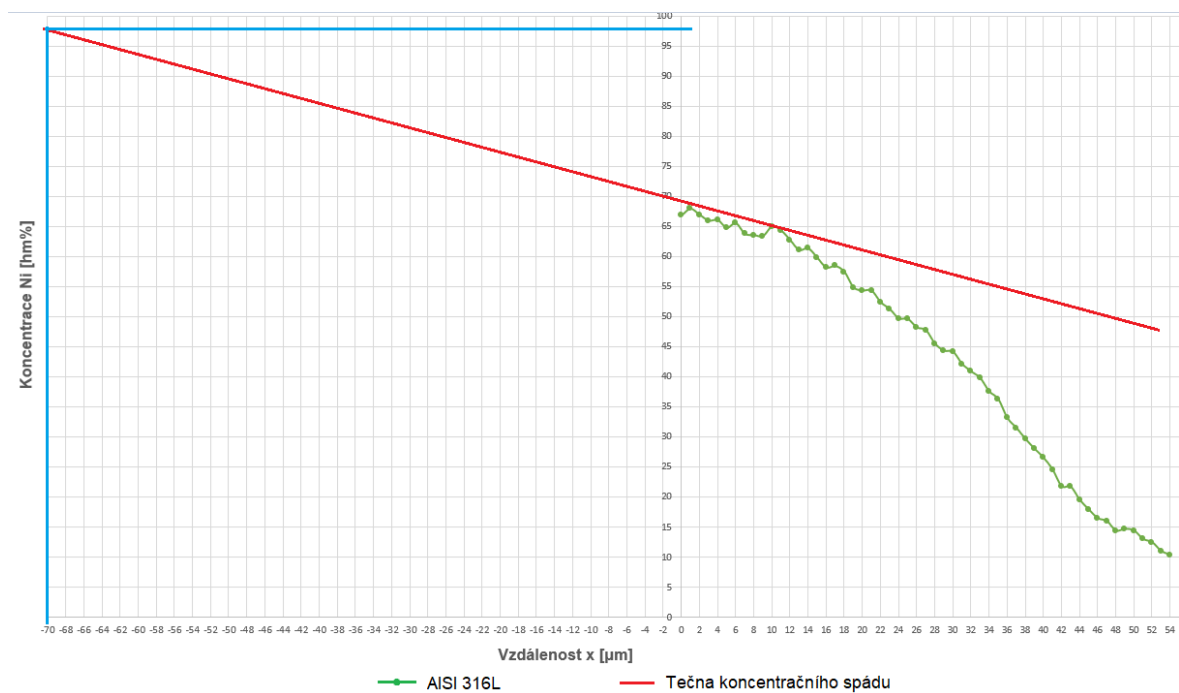
Z vypočítaných hodnot difúzních koeficientů bylo zjištěno, že není možné mezi sebou koeficienty nijak porovnávat, a to vzhledem k rozdílným počátečním podmínkám před samotnými výpočty. Aby bylo možné porovnávat mezi sebou alespoň měření se stejnou teplotou cyklu, bylo by nutné vycházet ze stejné počáteční koncentrace prvku. Toho by bylo možné dosáhnout při větší tloušťce niklového povlaku.



3.6 Přibližné stanovení potřebné tloušťky povlaku

Posledním bodem experimentální části práce bylo stanovení minimální potřebné tloušťky naneseného povlaku, při které by koncentrace niklu c_1 po aplikaci teplotních cyklů byla stejná jako u povlakové vrstvy v počátečním stavu.

Vycházeli jsme z teplotních cyklů, kde koncentrace niklu klesla nejvíce, tudíž z teplotních cyklů s maximální teplotou 1150 °C a výdrží 5 hodin na této teplotě. Do grafu koncentračního spádu niklu byla k naměřené koncentrační křivce vložena tečna, která byla protažena směrem k hodnotám koncentrace v počáteční niklové vrstvě. Průměrná koncentrace niklu v počáteční niklové vrstvě byla 97 %. Na obrázku 3.6.1 je znázorněn materiál AISI 316L společně se zmíněnou tečnou ukazující potřebný přídavek tloušťky niklového povlaku.

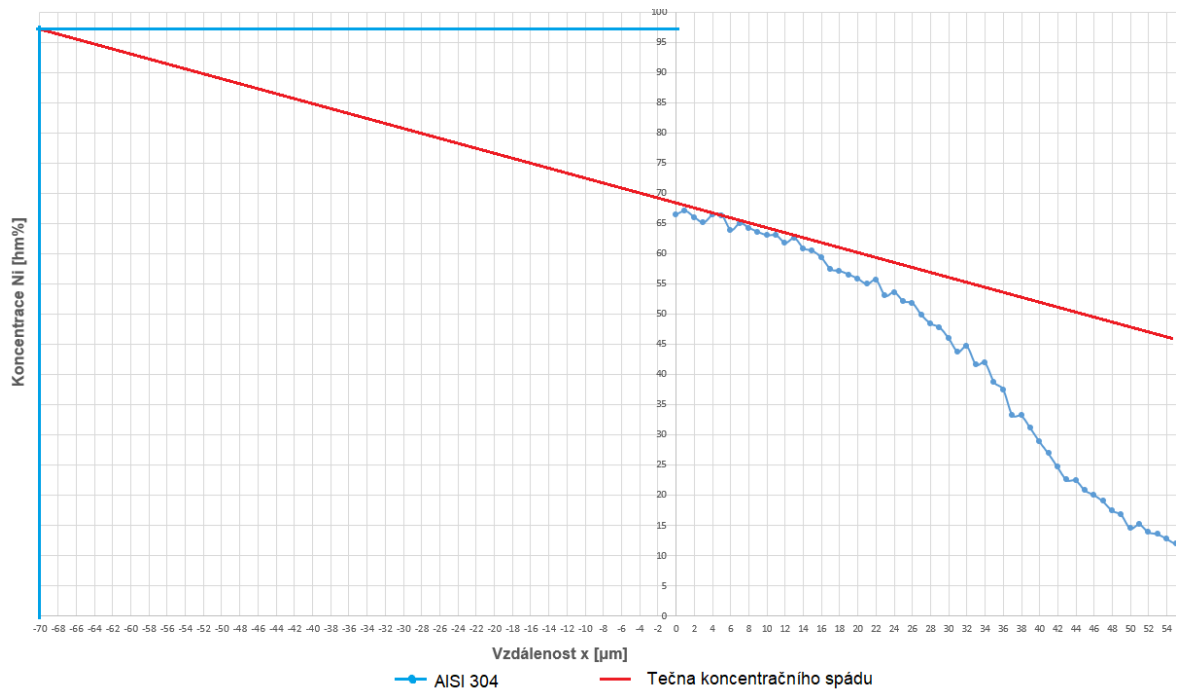


Obr. 3.6.1 AISI 316L stanovení minimální potřebné tloušťky povlakové vrstvy

Jak je patrné z grafu 3.6.1 u materiálu AISI 316L, červená tečna znázorňující koncentrační spád niklu dosahuje hodnoty původní koncentrace ve vzdálenosti -70 μm, tudíž tloušťka minimální potřebné niklové vrstvy by musela být alespoň o 70 μm větší. Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, průměrná tloušťka niklových povlaků nanesených na vzorky byla cca 20 μm.

Na následujícím obrázku 3.6.2 je znázorněn stejný princip, ale pro materiál AISI 304. I v tomto případě by se minimální potřebná tloušťka musela téměř ztřásobit, jelikož hodnoty koncentrace materiálu v počátečním stavu je dosaženo opět -70 μm od hranice chemicky nanesené niklové vrstvy.





Obr. 3.6.2 AISI 304 stanovení minimální potřebné tloušťky povlakové vrstvy

U obrázků 3.6.1 a 3.6.2 se jedná pouze o přibližné posouzení minimální potřebné tloušťky naneseného povlaku. Vzhledem k nevyhlazenému koncentračnímu spádu není proložení přenou tečnou stoprocentně možné.

4. Diskuze výsledků

Cílem experimentální části bylo posouzení rychlosti difúze niklu z povlakové vrstvy do základního materiálu po aplikaci různých teplotních cyklů. Pro experimenty bylo zvoleno celkem šest různých teplotních cyklů a testovány byly dva základní materiály. Teplotní cykly byly rozděleny podle maximální teploty cyklu 950, 1050 a 1150 °C a dále na dva časy výdrže na těchto teplotách 1 a 5 hodin. Testovanými materiály byly austenitické oceli AISI 316L a AISI 304. Z naměřených hodnot koncentrací niklu byly dále vypočítány difúzní koeficienty. Jelikož se jednalo o případ nestacionární difúze, byly jednotlivé hodnoty koeficientů závislé nejen na dané teplotě cyklu a času výdrže, ale i na konkrétním místě ve vzorku, pro které byly počítány.

Po naměření hodnot hmotnostních koncentrací niklu byla nejprve posuzována difúze niklu do základního materiálu vzhledem k maximální teplotě konkrétního teplotního cyklu. Prvním zásadním zjištěním byla nedostatečná tloušťka nanesených povlaků. Z toho důvodu docházelo k poklesu koncentrace niklu v celé šířce těchto povlaků, což mělo za následek různé počáteční podmínky pro další vyhodnocení a následné výpočty. Pro porovnávání vlivu maximální teploty aplikovaného cyklu bylo proto nutné vzorky srovnávat až od nejnižší koncentrace v povrchové vrstvě. Této koncentrace bylo dosaženo vždy u vzorků s nejvyšší maximální teplotou cyklu 1150 °C a s časem výdrže 5 hodin na této teplotě. Průměrná hodnota těchto koncentrací se pohybovala kolem 65 hm% niklu. Následně již mohly být vzorky porovnány a z experimentů je jasně patrné, že maximální teplota aplikovaného cyklu má zásadní vliv na difúzi niklu u obou testovaných materiálů. Čím vyšší teplota cyklu byla aplikována, tím více docházelo k nárůstu koncentrace niklu do větší hloubky (viz. obr. 3.4.3 – obr. 3.4.6). Jak je z grafů patrné, rozdíly v hloubkách, do kterých nikl difundoval, se při porovnávání cyklů s maximální teplotou 950 °C a 1150 °C pohybovaly od 50 do 80 %. Dále bylo možné porovnávat vzorky v závislosti na času výdrže. U vzorků ze stejného materiálu docházelo při výdrži 5 hodin na maximální teplotě cyklu téměř k 50 % nárůstu hloubky, do které nikl difundoval oproti vzorkům s výdrží 1 hodina na stejné teplotě cyklu.

Dalším krokem bylo porovnání difúze vzájemně u testovaných materiálů AISI 316L a AISI 304. Z výsledků zobrazených na obr. 3.4.7 je zřejmé, že rychleji difúze probíhá u materiálu AISI 304, a to až o 35 %. Zpomalení difúze u materiálu AISI 316L bylo pravděpodobně způsobeno obsahem Molybdenu, který je v této oceli standardně obsažen. Molybden má relativně velký atomový poloměr a ve svém okolí v substitučním tuhém roztoku vytváří napěťová pole, jež zpomalují difúzi prvků. Dalším možným vysvětlením pomalejší difúze u materiálu AISI 316L by mohl být samotný fakt, že koncentrace niklu v základním materiálu



byla již z výroby vyšší než u materiálu AISI 304, a proto nedocházelo k tak prudkému vyrovnávání koncentrací.

Při výpočtu difúzních koeficientů realizovaném v další části práce byly zjištěny následující informace. Jelikož difúze, která probíhala u testovaných materiálů byla nestacionární, a tudíž závislá na čase a konkrétním místě měření, bylo nutné provést výpočet difúzních koeficientů pro každé místo z měřeného souboru zvlášť. Jak již bylo zmíněno výše, vzhledem k nedostatečné tloušťce niklových povlaků nebylo možné zajistit stejné počáteční podmínky pro více než jeden konkrétní měřený vzorek. V případě, že by bylo možné zajistit stejnou počáteční koncentraci u vzorků po teplotním cyklu se stejnou maximální teplotou a různým časem výdrže, tak by mělo být teoreticky možné dokázat výpočtem správnost navrženého postupu. Toho ovšem v případě experimentů realizovaných v rámci této diplomové práce nebylo dosaženo.

Posledním krokem experimentální části bylo stanovení přibližné minimální potřebné tloušťky povlaku, díky které by byly zajištěny stejné počáteční podmínky při vyhodnocování experimentů a nedocházelo k poklesu koncentrace niklu v povrchové vrstvě. Toto stanovení potřebné tloušťky bylo realizováno vytvořením tečny ke křivce koncentračního spádu u vzorků po teplotním cyklu s maximální teplotou 1150 °C a časem výdrže 5 hodin na této teplotě. Z výsledků je patrné, že u materiálu AISI 316L (viz. obr. 3.6.1) by bylo nutné povlakovou vrstvu alespoň zdvojnásobit, lépe však navýšit o hodnotu 70 μm, jak je zřejmé z tečny provedené na konci křivky koncentrace. Stejného závěru bylo dosaženo rovněž u materiálu AISI 304 (viz obr. 3.6.2). Povlaky o takové tloušťce však nelze získat chemickým nanášením, jak tomu bylo u vzorků použitých pro experimenty v této práci, ale bylo by nutné nalézt jiný způsob nanášení. Problémem při nanášení povlaků jinými než chemickými procesy, na materiály AISI 316L a AISI 304, byla nedostatečná přilnavost povlaku k základnímu materiálu. V praxi je také možné použití fólií o dostatečné tloušťce, které by vytvořily vhodnou mezivrstvu. V tomto případě by ovšem nebyla zajištěna ideální difúze materiálů po celém povrchu. Z důvodu nerovností na povrchu základního materiálu by docházelo k difúzi pouze v bodech prvotních stykových můstků na povrchu základního materiálu s fólií.



5. Závěr

Cílem této diplomové práce bylo sestavení experimentálního postupu pro stanovení rychlosti difúze prvků do základního materiálu. Jelikož při difúzním svařování dochází ke vzniku velice kvalitních spojů, u kterých je pouze minimální ovlivněná oblast materiálu, je posuzování difúze a stanovení difúzních koeficientů pro jednotlivé prvky velmi důležité. Práce byla zaměřena na vyhodnocení difúze niklu do austenitických nerezových ocelí. Navržený postup je ovšem použitelný i pro vyhodnocení dalších prvků.

V experimentech bylo zjištěno, že navržený postup pro vyhodnocení difúze u testovaných vzorků funguje. Problémem byla nedostatečná tloušťka nanášených povlaků, kvůli které docházelo k poklesu koncentrace niklu v celé tloušťce povlaku, a nebylo tedy možné pro následující vyhodnocování zajistit shodné počáteční podmínky. Pro experimenty měly být realizovány povlaky nanášené galvanickou a chemickou cestou. Galvanické povlaky však vykazovaly nedostatečnou přilnavost k základnímu materiálu, a tak byly použity pouze vzorky s chemickými povlaky. Při dalších experimentech by bylo vhodné otestovat další způsoby tvorby povlaků o větších tloušťkách a posoudit závislost vypočtených difúzních koeficientů na času výdrže při aplikovaných teplotních cyklech.

Výsledky experimentů, které byly realizovány u austenitických nerezových ocelí AISI 316L a AISI 304, je možné shrnout do následujících bodů:

1. Rychlost difúze niklu do základního materiálu je závislá na maximální teplotě aplikovaného teplotního cyklu. S vyšší teplotou cyklu roste i hloubka difúzní vrstvy. Uvedený růst však není lineární.
2. Čas výdrže na maximální teplotě aplikovaného cyklu má také značný vliv na velikost difúzní vrstvy. Delší čas výdrže zvyšuje hloubku, do níž nikl difunduje.
3. Nikl difunduje rychleji a do větší hloubky u materiálu AISI 304. To je způsobeno pravděpodobně obsahem molybdenu a koncentrací Ni v oceli AISI 316L.
4. Výpočet difúzních koeficientů lze pomocí navrženého postupu realizovat a aplikovat i pro další prvky a materiály. Vypočítané výsledky nelze mezi sebou jakkoli porovnávat, a to vzhledem k různým počátečním podmínkám u vzorků po aplikaci teplotních cyklů, které způsobily pokles koncentrace niklu v celé nanesené povrchové vrstvě.
5. Při vytvoření povlaků o dostatečné tloušťce, a tím zajištění shodných počátečních podmínek, by mělo být možné pomocí navrženého postupu porovnávat difúzní koeficienty pro teplotní cykly se stejnou maximální teplotou, ale různými časy výdrže.



Seznam použité literatury

- [1] MORAVEC, Jaromír. *Teorie svařování a pájení II: speciální metody svařování*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009, 150 s. ISBN 9788073724399.
- [2] CALLISTER, William D. *Materials science and engineering: an introduction*. 6th ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2003, 820 s. ISBN 0-471-22471-5.
- [3] *AWS Welding Handbook: Welding Science and Technology*. 9th Edition, Volume 1. Miami, FL 33126, USA: American Welding Society, 2001, 918 s. ISBN 0-87171-657-7.
- [4] *AWS Welding Handbook: Welding Processes, Part 2. Volume 3*, 9th Edition. Miami, Florida, USA: American Welding Society, 2007, 669 s. ISBN 978-0-87171-053-6.
- [5] KAZAKOV, Nikolaj Fedotovič. *Difúzní svařování*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1983.
- [6] JERSÁK, Jan. *Dokončovací a nekonvenční technologie obrábění*. Katedra obrábění a montáže: Technická univerzita v Liberci, 2012(III.), 46.
- [7] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I. 2., opr. a rozš. vyd.* Brno: Akademické nakladatelství CERM, c2003. ISBN isbn80-7204-283-1.
- [8] KOLAŘÍK, Ladislav, Marie KOLAŘÍKOVÁ, Karel KOVANDA a Petr VONDROUŠ. *Difúzní svařování*. MM Průmyslové spektrum [online]. 2012, 11.4.2012 [cit. 2015-12-08]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/difuznisvarovani.html>
- [9] KRAUS, V. *Povrchy a jejich úpravy*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-7082-668-1.
- [10] RUML, Vladimír a Miloslav SOUKUP. *Galvanické pokovování*. Praha: SNTL, 1981.
- [11] PODJUKLOVÁ, Jitka. *Speciální technologie povrchových úprav I. Dot.* Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 1997. ISBN 80-7078-235-8.
- [12] *Elektronový mikroskop*. Wikipedia [online]. 22. 12. 2013 [cit. 02.04.2022]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektronov%C3%BD_mikroskop
- [13] KOPECKÁ, Jitka a Petra ŠALAMOUNOVÁ. *Elektronová mikroskopie* [online] 25. 3. 2022 Dostupné z: http://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0060~~c_WNDwtRSE3JLAEA.pdf?redirected



[14] SEM - MATCA. Domů - MATCA [online]. Copyright © 2022 MATCA [cit. 02.04.2022].
Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/sem/>

[15] Energy-dispersive X-ray spectroscopy - Wikipedia. [online]. Wikipedia [cit. 02.04.2022]
Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy

[16] LEJČEK, Pavel, Pavel Novák. *Fyzika kovů*. Praha: Vysoká škola chemicko-
technologická, 2008.

