



Diplomová práce

Stanovení difúzních koeficientů pro heterogenní spoje s Ni mezivrstvou

Studijní program:

N0715A270015 Materiály a technologie

Autor práce:

Bc. Nikola Klárová

Vedoucí práce:

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

Konzultant práce:

Ing. Šárka Bukovská
Katedra strojírenské technologie

Liberec 2023



Zadání diplomové práce

Stanovení difúzních koeficientů pro heterogenní spoje s Ni mezivrstvou

<i>Jméno a příjmení:</i>	Bc. Nikola Klárová
<i>Osobní číslo:</i>	S21000213
<i>Studijní program:</i>	N0715A270015 Materiály a technologie
<i>Zadávající katedra:</i>	Katedra strojírenské technologie
<i>Akademický rok:</i>	2022/2023

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se teoreticky s principem a podstatou difúzního svařování.
2. Seznamte se teoreticky s možnostmi použití mezivrstev a se způsoby nanášení kovových vrstev (zejména vrstev překračujících 50 um.
3. Seznamte se s možnostmi EDX analýzy realizované pomocí elektronové mikroskopie.
4. Navrhněte experimentální program vedoucí k využití Ni mezivrstev a experimenty vedoucí ke stanovení rychlosti difúze jednotlivých prvků.
5. Seznamte se s možnostmi a obsluhou teplotně napěťového simulátoru Gleeble 3500.
6. Experimenty proveďte ve vakuové peci pro různé hodnoty teploty a času výdrže.
7. Difúzi jednotlivých prvků vyhodnoťte pomocí EDX analýzy.
8. Výsledky zpracujte, proveďte zhodnocení a diskuzi výsledků.

Rozsah grafických prací: tabulky, grafy
Rozsah pracovní zprávy: cca 50 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: 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 2022

Předpokládaný termín odevzdání: 30. května 2024

L.S.

doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Iva Nováková, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 30. listopadu 2022

Prohlášení

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

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

Anotace

Diplomová práce je zaměřena na vyhodnocení difúze niklu z niklové mezivrstvy do základních materiálů AISI 304 a AISI 316L. Teoretická část je zaměřena na difúzní svařování a jsou v ní vysvětleny principy difúze. Dále jsou v ní popsány možnosti nanášení vrstev nebo navařování mezivrstev a možnosti využití elektronové mikroskopie zaměřené na EDX analýzu. Experimentální část je věnována difúznímu svařování vzorků s niklovou mezivrstvou pomocí přístroje Gleeble 3500 a následnému vystavení vzorků difúzi ve vakuové peci, při rozdílných hodnotách teplot a doby výdrže. Pomocí výpočtů jsou následně stanoveny difúzní koeficienty niklu do základního materiálu. Na závěr jsou shrnuty a diskutovány dosažené výsledky.

Klíčová slova

Difúze, difúzní svařování, Gleeble 3500, niklová mezivrstva, ocel AISI 316L, ocel AISI 304, EDX analýza

Annotation

The thesis is focused on the evaluation of the diffusion of nickel from the nickel interlayer into the base materials AISI 304 and AISI 316L. The theoretical part is focused on diffusion welding and explained principles of diffusion. Furthermore, there is an introduction to the possibilities of applying layers or welding interlayers and an introduction to electron microscopy focused on EDX analysis. The experimental part is focused on diffusion welding of samples with a nickel interlayer using Gleeble 3500 and subsequent processing of the samples. Using calculations, the diffusion coefficients of nickel in the base material are determined. The conclusion of the work is an assessment of the conducted experiments.

Keywords

Diffusion, diffusion welding, Gleeble 3500, nickel interlayer, steel AISI 316L, steel AISI 304, EDX analysis

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala 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 ráda poděkovala Ing. Šárce Bukovské za pomoc a konzultace v průběhu realizace experimentální části. Také bych ráda poděkovala své rodině a přátelům za podporu v průběhu celého studia a při psaní této diplomové práce.

Tato diplomová práce vznikla s podporou v rámci projektu Studentské grantové soutěže SGS-2023-5329 Technické univerzity v Liberci "Výzkum kinetiky difuzních pochodů a optimalizace tvorby heterogenních difuzních spojů".

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Difúzní svařování	10
2.1	Fyzikální princip	14
2.2	Mechanismus vzniku spoje	15
2.3	Parametry svařování	16
2.4	Faktory působící na vznik difúzního spoje	19
2.5	Zařízení pro difúzní svařování	21
2.6	Výhody a nevýhody difúzního svařování	22
3	Mezivrstvy při svařování.....	24
3.1	Kovové povlaky	24
3.1.1	Rozdělení kovových povlaků	25
3.1.2	Galvanické (elektrochemické) pokovování	25
3.1.3	Chemické pokovování	27
3.1.4	Žárové nástřiky	27
3.1.5	Pokovování v roztavených kovech (žárové).....	28
3.1.6	Fyzikálně-chemické povlakování	29
3.2	Fólie.....	32
4	Elektronová mikroskopie	33
4.1	Skenovací elektronový mikroskop.....	33
4.2	EDX analýza	34
5	Teplotně napěťový simulátor GLEEBLE 3500.....	36
5.1	Systém Gleeble 3500.....	36
5.2	Systém ohřevu a ochlazování, teplotní systém	37
5.2.1	Teplotní gradient v testovacím vzorku	38
6	Rešerše.....	41
7	Experimentální část	43
7.1	Návrh experimentální části	43

7.2	Příprava vzorků pro difúzní svařování s Ni mezivrstvou.....	44
7.3	Tepelné zpracování ve vakuové peci a příprava na vyhodnocení	47
7.4	Vyhodnocení difúze Ni pomocí EDX analýzy.....	50
7.5	Výpočet difúzního koeficientu	56
8	Diskuse výsledků	66
9	Závěr.....	68
10	Seznam použitých literárních zdrojů	69

Seznam použitých zkratk a jednotek

D	Difúzní koeficient	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
D_A	Difuzita, difúzní koeficient při teplotě T	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
D_0	Teplotně nezávislá konstanta	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
C_A	Koncentrace prvku A	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
Q	Aktivační energie difúze	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
T	Absolutní teplota (měrná jednotka tepla)	[K]
k	Boltzmanova konstanta	$[\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$
∇	Laplacián	[-]
T_t	Teplota tavení	[°C]
SEM	Skenovací elektronový mikroskop	[-]
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy	[-]
EDS	Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie	[-]
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie	[-]
SE	Sekundární elektrony	[-]
t	Čas změny koncentrace	[s]
x	Směr změny koncentrace difúze	[m]
e	Eulerovo číslo	[-]
J_A	Difúzní tok	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
R	Plynová konstanta ($R=8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	[-]



CVD	Chemical Vapour Deposition	[-]
R _a	Drsnost povrchu	[μm]
BSE	Detektor zpětně odražených elektronů	[-]
TE	Detektor prošlých elektronů	[-]
2D	Dvoudimenzionální	[-]
erf(z)	Chybová funkce	[-]



1 Úvod

Difúzní svařování je metoda tlakového svařování kovů, kdy dojde ke spojení materiálu v tuhém stavu za působení tepla a tlaku. U difúzního svařování ale nedochází k natavení základního materiálu, a tak nevznikají tepelně ovlivněné oblasti, jak je tomu u jiných metod a vzniká pouze mikroskopická deformace na styčných plochách. Celý tento proces probíhá v uzavřené komoře, ve které je vakuum nebo ochranná atmosféra, a tak chrání svarové plochy před okolní atmosférou. Takto vzniklé spoje jsou velmi kvalitní a mají skvělé mechanické vlastnosti. Pro docílení kvalitních spojů musí být správně nastavené procesní parametry, a to tlak, teplota a čas. Důležité jsou však i další vlastnosti, jako například čistota a drsnost difúzně spojovaných ploch. Správně nastavené parametry jsou tak klíčem k ideální difúzi a k vytvoření kvalitního spoje.

Difúze probíhá ve všech technických materiálech, proto je možné vytvářet různé kombinace heterogenních spojů, tedy například spojovat dohromady materiály s rozdílnými fyzikálními vlastnostmi, s rozdílnou teplotou tavení atd. Spojovat je možné i kovové a nekovové materiály.

Difúze se posuzuje pomocí difúzních koeficientů, reprezentujících jak rychle a v jakém množství jsou atomy jednoho materiálu schopny pronikat do materiálu druhého. Difúze je velmi složitý proces a není jednoduché stanovit pouze jeden postup. Je nutné tedy vždy postupy experimentálně ověřit. V dnešní době je možno díky modernějším technologiím provádět výzkum rychleji.



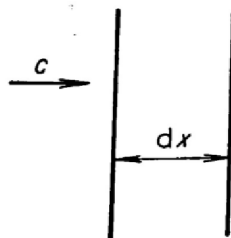
2 Difúzní svařování

Difúze je proces, při kterém v koncentračně nehomogenním systému dochází k samovolnému vyrovnání koncentrace. Její výsledek je ovlivněn tepelným pohybem. Systém se snaží o to, aby se dostal do stavu s nejnižší energií. Jedná se o druhý termodynamický zákon. Procesy difúze jsou založeny na změnách, lze je pozorovat na kovech a slitinách (růst zrna, zotavení, rekrytalizace, chemicko-tepelné zpracování atd.) Existují dva druhy difúze: samodifúze a heterodifúze, které budou níže popsány [12].

Samodifúze je samovolné uložení atomů do základní mřížky. Difúzní síla vznikne zmenšením chemického potenciálu. K této difúzi může dojít při vzniku gradientů teploty (neizotermická, nebo termická změna – Forlov), napětí (Konoběvskij) nebo koncentrace (Fick). Je to samovolná výměna atomů v mřížce vlivem tepelných přesunů [12].

První Fickův zákon

Podle 1. Fickova zákona se rychlost difúze hodnotí látkovým množstvím, které difunduje jednotkou plochy povrchu v místě styku za jednotku času. Plošný tok, je závislý na gradientu koncentrace elementu ve směru kolmém k stykové ploše (viz Obr. 1) a úměrný koeficientu D . První Fickův zákon je vyjádřen rovnicí (1). [12]



Obr. 1 Schéma pohybu atomového toku jednotkou průřezu [12]

$$J_A = -D \frac{dc_A}{dx}, [T, p] \quad (1)$$



kde:

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

Koeficient úměrnosti D se nazývá difúzní koeficient, znaménko mínus na pravé straně rovnice znamená, že difúzní tok jde od míst s vyšší koncentrací do míst s menší koncentrací. Difúzní součinitel je roven toku látkového množství při gradientu koncentrace rovném jedné. První Fickův zákon platí pro ustálený difúzní tok, tedy při takových podmínkách, kdy se koncentrace difúzního toku v libovolném řezu nemění s časem [12].

Druhý Fickův zákon

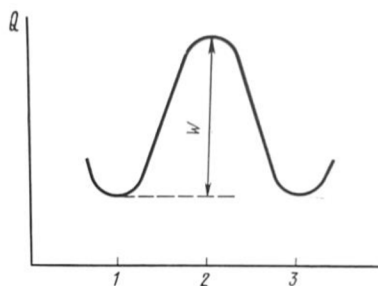
Druhý Fickův zákon popisuje proměnný difúzní tok, kdy se jeho koncentrace mění v závislosti na čase a je dán rovnicí (2).

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{d^2 C_A}{dx^2} \right) \quad (2)$$

Koeficient difúze nezávisí na koncentraci a platí jenom při samodifúzi. Tato rovnice lze řešit pouze při určitých mezních podmínkách difúze. Zvýšením teploty se zvyšuje i rychlost difúze.

Heterodifúze probíhá přes hranici, která rozděluje dvě fáze. Tato difúze je složitější, jelikož potřebuje koeficient rozdělení složek mezi dvěma fázemi. Tímto způsobem je možná difúze atomů za podmínky, že difundující atom bude mít dostatek energie pro migraci v krystalické mřížce. Aby došlo k přemístění atomu v krystalické mřížce, musí být aktivován. Aktivační energie difúze atomů je určena velikostí energetické bariéry (viz Obr. 2), která je závislá na velikosti meziatomových sil [12].

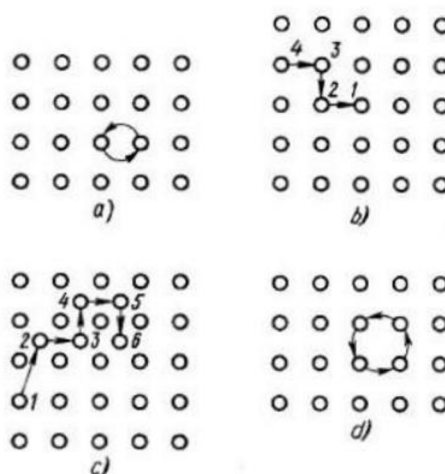




Obr. 2 Aktivační energie difúze atomů 1, 3– rovnovážná poloha (uzly mřížky);
2– střední poloha [12]

Difúze v kovech se dělí na tři kategorie: objemová, na hranicích zrn a povrchová. Každá má jiné difúzní konstanty. Difúze na hranicích zrn a povrchová difúze má vyšší konstanty než objemová difúze. Aktivační energie má nejvyšší hodnotu při objemové difúzi. Z hlediska difúzního svařování je snaha o urychlení difúze vytvořením nerovnovážných poruch při plastické deformaci. Vzniká nadbytečná koncentrace vakancí, které urychlují difúzi. Nadbytečnou koncentrací vakancí lze vytvořit i rychlým ochlazením (zakalením) [12].

Mechanismy difúze lze tedy popsat základními způsoby, které jsou zobrazeny na Obr. 3.



Obr. 3 Mechanismy přesunu atomů v krystalové mřížce kovu [12]

Na obrázku 3 a) je znázorněna výměna míst mezi dvěma sousedními atomy. Sousední atomy se musí vzdálit až na dva atomové průměry a spotřebuje se tak velké



množství energie. Tento přesun vyžaduje značné lokální deformace krystalové mřížky, což téměř vylučuje využití tohoto způsobu. Přemísťování vakancí (Obr. 3b) probíhá tehdy, když se vakance mřížky vzájemně vyměňují s místy sousedních atomů. Směr přemísťování atomů, při kterém se vakance 1 může pohybovat po mřížce, odpovídá opačnému směru přemístění vakancí. Na obrázku 3 c) je znázorněn intersticiální mechanismus. Atom, který je v uzlu mřížky s polohou 1, se přemístí do polohy 2 (intersticiální poloha), dále do polohy 3-4-5-6 atd. Při tomto mechanismu se musí atomu dodávat velké množství energie, k tomuto přemísťování tedy dochází pouze při heterodifúzi v tuhých roztocích, kdy vnikající atom má menší rozměr než atom základního kovu. Kruhová výměna čtyř atomů, která je znázorněna na obrázku 3 d) nastává, když se čtyři atomy přemístí po kružnici. Tento způsob difúze je nejreálnější u kovů se soudržnou krystalickou mřížkou.

První zmínky o difúzním svařování popsal v roce 1953 N. F. Kazakov a popsal ho jako metodu, při které vzniká monolitní spojení při spojování materiálů v tuhém skupenství. Spojení vzniká v důsledku vytvoření atomových vazeb. Vazby vznikají na základě maximálního přiblížení spojovaných povrchů a dochází tím k lokální plastické deformaci. Spojení probíhá při zvýšené teplotě, která zabezpečuje a urychluje difúzi [12].

K difúznímu spojení dochází pouze ve styčných plochách. Velikost dotykové plochy je závislá na vlastnostech materiálu, drsnosti povrchů a řadě dalších příčin. Spojování při různých podmínkách je značně složité. Při malých tlacích, bez následných plastických deformací, dochází k vzájemnému působení atomů pouze v mikrovýstupcích (difúzních můstcích). V dutinkách vznikají pouze adhezni vazby mezi kovem a molekulami plynů nebo kapalin.

V dnešní době se difúzní svařování využívá z důvodu vyšších nároků na výrobky z kovových i nekovových materiálů, které musí odolávat i zatížení při různých teplotách. Takto vzniklé spoje vyhovují jak z hlediska pevnosti, tvárnosti, tak i tepelné a korozní stálosti. Pro tyto potřeby využíváme materiály, které mají korozní a erozní stálost v různých prostředích. Jsou to materiály s vysokým obsahem uhlíku, žáropevné materiály a různé typy neželezných kovů a slitiny (Cu, Ni, Ti, Al atd.), těžko tavitelné kovy a jejich slitiny (Mo, W atd.), slinuté karbidy, sklo, keramika atd. Tyto materiály



jsou drahé, málo tvárné, s vysokou tavící teplotou a vzájemně nerozpustné. Nejde tedy využít klasické metody svařování pro vytvoření kvalitního svaru a je tedy nutné využít některou ze speciálních metod svařování, mezi ně patří i difúzní svařování. V České republice se difúzní svařování bohužel využívá pouze zřídka a jeho výzkumu se věnují především výzkumné instituce [2, 3, 4, 7, 12].

2.1 Fyzikální princip

Tento druh svařování je zařazen do skupiny svařování teplem a tlakem. Aby tedy mohlo dojít ke vzniku svarového spoje, dochází k působení tlaku a k působení zvýšené teploty, která odpovídá cca $0,7 T_i$. Princip spojení vysvětlují hypotézy, které jsou dále popsány.

Vrstvová hypotéza se zakládá na tvrzení, že všechny kovy a slitiny mají stejnou schopnost pro spojení. Pokud dojde k přiblížení čistých povrchů na menší vzdálenost, než je poloměr působení meziatomových sil, dojde ke spojení materiálů. Některé materiály vytváří na povrchu oxidy, které zabraňují spojení materiálu [7].

Rekrystalizační hypotéza. Rekrystalizace je základní faktor, který podmiňuje vytvoření spojení v pevném skupenství. Dochází k přemísťování atomů v krystalických mřížkách spojovaných součástí při vysokých teplotách na hranici přechodu vrstev deformace a zpevnění kovu. V místě styku vznikají krystalická zrna, která náleží oběma částem současně. Nelze tuto hypotézu aplikovat při svařování za nízkých teplot [7].

Energetická hypotéza. Jedná se o myšlenku, kdy v místě styku dochází ke zvýšenému množství atomů nebo iontů, toto místo se nazývá energetický práh vzniku. Při dosažení energetického prahu se ztratí atomové vazby základního materiálu. Mezi povrchovými atomy vznikne nová kovová vazba [7].

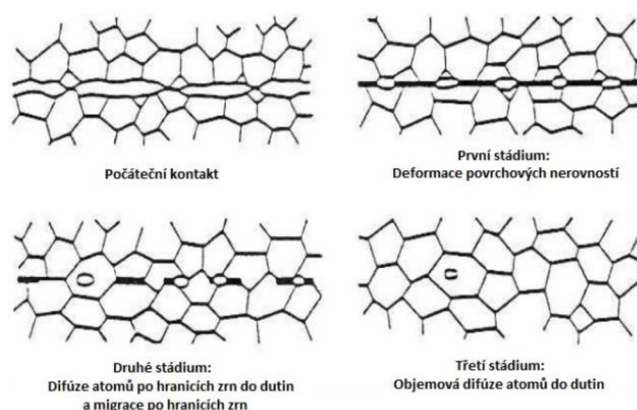
Dislokační hypotéza popisuje děj na stykových plochách, kde vzniká dislokace, která porušuje vrstvy oxidů. Tímto procesem se vytváří podmínky pro rozsáhlé plastické deformace na stykových plochách. Autoři dislokační hypotézy předpokládají, že při procesu může dojít i k difúzi [7].



Difúzní hypotéza. Při této hypotéze se předpokládá, že mezi dotýkajícími se povrchy se atomy kovů vzájemně přemísťují do hloubky spojované součásti. Povrchové atomy kovu mají volné, nenasycené vazby, které zachycují každou molekulu nebo atom, která se přiblíží na meziatomovou vzdálenost působících sil.

2.2 Mechanismus vzniku spoje

Difúzní svařování je proces, který probíhá při vzájemném dotyku dvou součástí. Nejprve tedy dojde ke kontaktu povrchů a k deformaci povrchových nerovností díky působení přitlačné síly. Musí dojít k přiblížení vzorků na velmi malou vzdálenost, v co největší ploše, aby mohly vzniknout atomové vazby. Ve druhém stádiu dojde k přemísťování vakancí a dislokací při počátku vzájemné difúze atomů. V posledním stádiu dochází k intenzivním difúzním přechodům a dojde k vymizení primárního rozhraní mezi spojovanými materiály. Výsledkem posledního stádia je možný nárůst zrn mezi povrchy. V posledním stádiu má největší vliv čas, který musí být dostatečně dlouhý, aby proběhla difúze a vytvořil se kvalitní spoj (viz Obr. 4).



Obr. 4 Stádia vytvoření difúzního spoje [2]

Nelze vytvořit jednoduchý model pro difúzní svařování, jelikož probíhá ve specifických podmínkách a jeho výsledky jsou ovlivněny jevem, který za daných podmínek převládá.

Při difúzním spojování materiálů s rozdílnými mechanickými a fyzikálně-mechanickými vlastnostmi je možné využít mezivrstvy z jiného materiálu, aby bylo docíleno kvalitního spoje. Mezivrstvy se využívají i v případech, kdy se svařují

materiály s rozdílným součinitelem tepelné roztažnosti. Při chladnutí pak dochází v místě styku ke zbytkovým napětím, která jsou větší, čím větší je rozdíl mezi součiniteli. V tomto případě se využívají mezivrstvy z materiálů s hodnotami součinitele teplotní roztažnosti, který je mezi hodnotami součinitelů spojovaných součástí. Mezivrstvy musí mít také dobré plastické vlastnosti, aby vyrovnaly vzniklé napětí.

Lepších výsledků by bylo dosaženo s využitím mezivrstev z různých vrstev materiálů s plynulou změnou vlastností v jejich průřezu (tzv. multivrstvy). Docílí se tím eliminace nebo úplného vyloučení vzájemného působení materiálů, které mají sklon k tvoření intermetalických, křehkých fází. Tento způsob multivrstev se vyrábí pomocí difúzního svařování. Pro vícevrstvé mezivrstvy se častěji využívají materiály, které mají rychlost difúze do spojovaných součástí vyšší než naopak difúze do mezivrstvy [12].

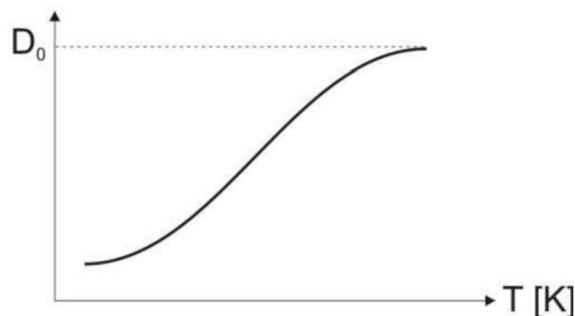
2.3 Parametry svařování

Hlavními parametry u difúzního svařování jsou teplota, tlak, čas a hodnota vakua. Mezi vedlejší parametry lze zařadit drsnost a čistotu svarových ploch. Je velmi důležité mít správně připravenou plochu, která se bude svařovat. Ta musí být očištěna a musí se zabránit další oxidaci. Difúzní svařování má neomezené teoretické možnosti, ale pro praxi je potřeba vědět podmínky (parametry), které jsou potřebné pro vytvoření kvalitního svaru. U difúzního svařování se tedy vždy doporučuje provést zkušební spoj pro získání vhodných postupů pro svařování.

Teplota svařování

Tento faktor je velmi důležitý, tepelně aktivované procesy v kovových materiálech začínají při vyšších teplotách 0,3 až 0,9 teploty tavení kovu nebo slitiny. Zvýšená teplota je potřeba pro urychlení difúze materiálů a dochází také ke snížení přetvárného odporu, který usnadňuje deformaci a tím lepší stlačení nerovností a těsnější kontakt mezi spojovanými materiály. Teplota svařování je závislá na tavicí teplotě svařovaných materiálů viz Obr. 5. Pokud se jedná o heterogenní spoj, je rozhodující teplota u materiálu s nižší tavicí teplotou kovu [3, 4, 12].





Obr. 5 Vliv teploty na difúzní svařování [1]

Teplotní závislost difuzity je možné popsat vztahem (3):

$$D_A = D_0 e^{\frac{Q}{kT}} \quad (3)$$

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

Z rovnice (3) vyplývá, že procesy, které jsou kontrolované difúzí, jsou exponenciálně závislé na velikosti teploty. Tedy i malá změna teploty má velký význam na kinetiku difúze. [3]

Čas svařování

Čas je volen jak z ekonomického hlediska, tak s přihlédnutím na fyzikálně mechanické vlastnosti materiálu a pohybuje se zpravidla v rozmezí od 3 do 60 minut. Musí dojít k dostatečné difúzi a vzniku pevného spoje. Pokud by došlo k intenzivní difúzi, může u různorodých kovů a slitin dojít k vytvoření širších oblastí s koncentracemi umožňujícími vytvoření křehkých intermetalických fází. Pro nejpevnější spojení se musí zajistit pevný styk a optimální difúze atomů mezi styčnými povrchy.

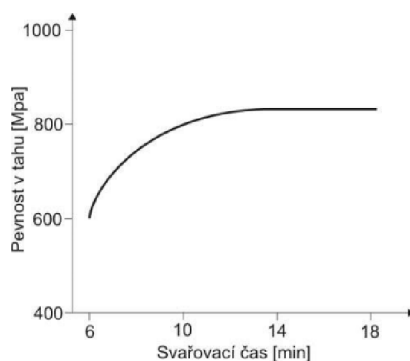


S prodloužením času svařování, se zvyšuje pevnost svarového spoje, viz Obr. 6. Další prodlužování doby svařování nemá na pevnost svarového spoje prakticky vliv. Udržováním stejné teploty po delší čas, který již není nutný pro spojení, se snižuje pevnost svarového spoje vlivem růstu zrn. Stejně tak je ovlivňována tvárnost, poměrné prodloužení a dynamická pevnost. Pomocí vzorce (4) je možné spočítat difúzní dráhu x pro atomy v závislosti na teplotě.

$$x = C\sqrt{Dt} \quad (4)$$

x	–	délka difúze	[m]
c	–	konstanta úměrnosti	[–]
D	–	difúzní koeficient	[m ² ·s ⁻¹]
t	–	čas	[s]

Z rovnice vyplývá, že difúzní reakce souvisí s odmocninou času, tedy prodloužení času není tak účinné jako zvýšení teploty [4].

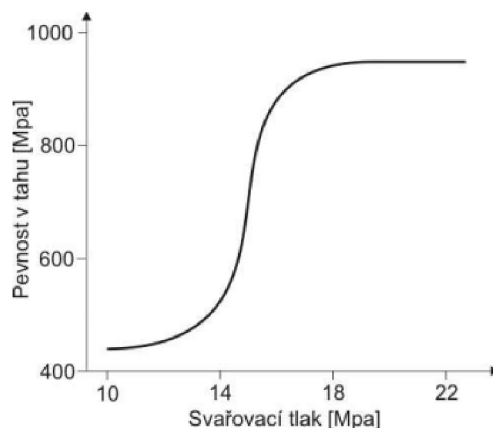


Obr. 6 Vliv svařovacího času [1]

Tlak při svařování

Tlak musí zaručit dostatečné přiblížení spojovaných ploch, aby mohlo dojít k difúzi po celém povrchu. Pokud je zvýšen tlak, dojde i ke zvýšení plochy umožňující okamžitou difúzi. Tlak nesmí být ale příliš velký, aby nedocházelo k makroskopické deformaci. Tlak je vázaný na teplotu a čas. Při působení tlaku a teploty může docházet u některých materiálů k tečení, je tedy vhodné umístit díly do zápustky a tím je fixovat. U difúzního svařování je důležité, aby docházelo k působení tlaku ve směru kolmém na

rovinu spoje. Tlak je vždy volen podle mechanických a chemických vlastností materiálu, velikosti svařovací plochy a druhu mezivrstvy. U ocelí bývá volen v rozmezí 10-20 MPa. Vliv svařovacího tlaku na pevnost v tahu je znázorněn viz Obr. 7. Závislost mezi tlakem a teplotou ohřevu viz Obr. 8 [3].



Obr. 7 Vliv svařovacího tlaku na pevnost v tahu [1]



Obr. 8 Závislost mezi přitlačným tlakem a teplotou ohřevu [12]

2.4 Faktory působící na vznik difúzního spoje

Na kvalitu spoje mají vliv ale i další faktory, a to jsou hodnota vakua, způsob ochlazování, čistota povrchu nebo způsob opracování, drsnost povrchu a použitá mezivrstva. Do materiálových faktorů, které ovlivňují rychlost vzniku difúzního spoje, patří struktura materiálu a stav povrchu. K rychlejší difúzi dochází na hranách dílu a dislokacích než na homogenní ploše.

Všechny parametry musí být ve vzájemném souladu tak, aby teplota svařování umožnila aktivovat tepelné procesy a tlak vedl k lokální plastizaci nerovností stykových ploch. Pokud má být docíleno kvalitního difúzního spoje, musí být správně zvoleny všechny svařovací parametry.

Některé kovy se nemusí před svařováním speciálně upravovat, jelikož se snadno deformují nízkými tlaky. Jsou to materiály jako například hliník, měď, olovo, zlato a hořčík. U materiálů, které jsou tvrdé, například těžko tavitelné kovy, nástrojové oceli, žárupevné slitiny nebo nekovové materiály se musí věnovat pozornost obrobení styčných povrchů. Drsnost obrobených povrchů by měla být maximálně $Ra=3,2 \mu\text{m}$ a je vhodné využít mezivrstvy relativně plastických materiálů, které se lépe deformují [12].

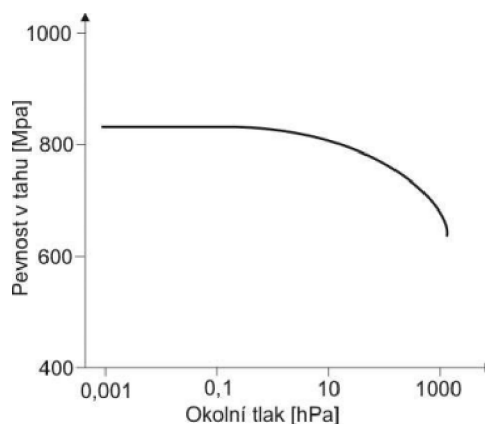
Důležité je i prostředí, ve kterém svařování probíhá. Prostedí má vliv na kvalitu svařování, ale i na kvalitu spoje. Difúzní svařování probíhá nejčastěji ve vakuu ($p=10^{-1}$ až 10^{-2} Pa). Díky vakuu je získán spoj s minimálním obsahem škodlivých příměsí i při svařování aktivních kovů. Nejlepší difúzní svařování probíhá při podtlaku větším než 1,3 Pa. Difúzní svařování v ochranné atmosféře využívá suchý argon nebo helium [6, 12].

Přechody na rozmezí materiál – mezivrstva – materiál mají komplexní charakter a jsou dány vlastnostmi všech materiálů, které se daného procesu zúčastní. Pro získání difúzního spoje je nutné očistit spojované povrchy a zabránit jejich další oxidaci, použít dostatečný tlak, ohřát spojované součásti a zajistit, aby určitý čas setrvaly na dané teplotě. Pro praxi je třeba znát neoptimálnější podmínky potřebné pro vytvoření spolehlivého svaru. Je nutné tedy dobře znát faktory, které ovlivňují vytvoření kvalitního spoje difúzním svařováním.

Povrch součásti je možné charakterizovat dvěma faktory, a to jsou tvar povrchu a fyzikální stav. Z geometrického hlediska jsou povrchy součástí charakterizovány profilem, který se rozděluje na makrogeometrii (zvlnění) a mikrogeometrii (drsnost) povrchu. Fyzikální stav povrchu je charakterizován složením povrchových povlaků a vrstev. Ideálně čistý povrch bez povlaků oxidů a absorpčních vrstev může být vytvořen



pouze v extrémním vakuu. Na povrchu kovu se vytváří velmi rychle zoxidovaná vrstva. Vliv okolní atmosféry na pevnost tahu viz Obr. 9 [12].



Obr. 9 Vliv okolní atmosféry na pevnost v tahu [1]

2.5 Zařízení pro difúzní svařování

Zařízení pro difúzní svařování jsou rozdělena podle způsobu vakuování (částečný, úplný nebo místní), podle kvality vakua (nízký, střední, vysoký nebo s určitým tlakem ochranných plynů) nebo podle pracovního prostředí v komoře (vakuum nebo ochranná atmosféra). Dále se zařízení mohou dělit dle druhu tepelného zdroje a způsobu ohřevu (indukčním, radiačním, odporovým ohřevem, ohřevem elektronovým paprskem a v plynovém prostředí) nebo podle druhu silové soustavy (hydraulické, mechanické, tepelné, pneumatické a kombinované), nejčastěji se však využívají hydraulické nebo mechanické [2].

Výběr zařízení pro difúzní spojování závisí na tvaru a rozměru součásti. V průmyslové praxi se nejčastěji využívají přístroje s indukčním ohřevem. Nejčastěji se svařuje ve vakuu nebo v ochranné atmosféře plynů. Jako zvláštní případ je difúzní svařování v kapalném prostředí. Příklady svařovacích zařízení jsou uvedeny viz Obr. 10.

Základní části svařovacího zařízení jsou svařovací komora, zdroj ohřevu, hydraulický systém pro vytvoření správného tlaku, vakuový nebo jiný systém ochranné kapaliny či plynu, měřicí a regulační systém, chladicí systém, ovládání atd.





Obr. 10 SI-05/1 Power Diffusion a SU450Na [3]

Kontrola kvality spoje

Kontrola svaru po difúzním svařování probíhá nejčastěji mechanicky, jako je pevnost v tahu, pevnost v ohybu, vrubová houževnatost atd. Odchytky hodnot mechanických zkoušek jsou 2 až 5 %. Je to způsobeno stálostí základních svařovacích parametrů (teplota, tlak a příprava povrchu) a vedlejších parametrů (velikost vakua, a připravení povrchu).

2.6 Výhody a nevýhody difúzního svařování

Velkou výhodou je, že lze svařovat bez přídavného materiálu a svařovat tenké a tlusté součásti. Kov se netaví, není zapotřebí tavidla ani ochranné atmosféry, spoj neobsahuje oxidy ani strusku, součásti se nedeformují, je také menší tepelně ovlivněná oblast a výsledná kvalita nezávisí na lidském faktoru. Nenavyšuje se hmotnost konstrukce a svařenec nevyžaduje další obrábění. Při difúzním svařování ve vakuu se zabraňuje rozpouštění oxidů a jejich difúzi do materiálu, materiál je také chráněn před oxidací. Nevzniká nerovnovážná struktura a nemusí se součást dále tepelně zpracovávat a zvyšuje se i jakost a životnost výrobků. U těchto svarů je velmi snadná jejich opakovatelnost. Tato metoda je i z hlediska ekologie a ochrany životního prostředí šetrnější. Neškodí lidskému zdraví a nevyzařuje ultrafialové záření [4, 7, 12].

Difúzní svařování je velmi jednoduché automatizovat a jedná se tak o velmi produktivní metodu. Difúzním svařováním lze spojovat jedním úkonem velké množství



součástí, s vysokým využitím materiálu. Jedná se zatím o jedinou metodu, která je spolehlivá při svařování málo tvárných, těžce tavitelných a vzájemně nerozpustných materiálů, nebo materiálů, které vytváří křehký svar při tavném svařování. Jako nevýhody při této metodě jsou delší svařovací časy, náročnější a nákladnější úprava svarových ploch, rozměr svařence je omezen velikostí vakuové komory a prvotní investiční náklady jsou velké [1, 6].



3 Mezivrstvy při svařování

Materiály s rozdílnými mechanickými, nebo fyzikálně-mechanickými vlastnostmi, vytváří intermetalické fáze a struktury, které mohou být křehké nebo mohou narušovat kvalitu spoje. Pro eliminaci těchto nežádoucích přeměn se využívají mezivrstvy ve formě přechodových materiálů.

Mezivrstvy mohou zajistit lepší přizpůsobení se povrchu za nižších teplot, lepší difúzi za nižších teplot a podporu plastického tečení. Přechodové materiály se nejčastěji vyskytují ve formě různých povlaků (galvanicky nebo chemicky nanášených), fólií nebo prášků. Materiál mezivrstev se vybírá jednak podle hodnot součinitele tepelné roztažnosti tak, aby byla mezi hodnotami součinitelů spojovaných součástí, ale také podle vzájemné interakce, kterou lze zjistit pomocí binárních diagramů.

3.1 Kovové povlaky

Nanášení kovových povlaků je jednou z možností realizace povrchových úprav materiálů, respektive tvorby funkčních mezivrstev. Kovovými povlaky jsou vytvářeny vrstvy silné 0,1 μm až 50 μm . Dají se tak vhodně kombinovat mechanické vlastnosti a cenová dostupnost základního kovu s dražšími materiály, které tvoří samotné povlaky. Hlavním důvodem, proč se využívají povlaky, je korozivzdornost a odolnost vůči opotřebení. Spojení povlaku a základního materiálu se vytváří hlavně mechanicky, ale při následném tepelném zpracování dochází pomocí difúze ke spojení materiálu. Pro povrchové vrstvy se využívají kovy, slitiny kovů nebo oxidy kovů. U povlaků se hodnotí jejich tloušťka a poréznost. Povlaky se nanáší až po předběžných technologických přípravách, kdy nejdůležitější operací je předúprava povrchu. Samotné nanášení je možné provést několika způsoby [13].

V praktické části diplomové práce budou zkoumány niklové mezivrstvy a difúze niklu do základního materiálu, a proto budou v následujících kapitolách podrobněji popsány tvorby niklových povlaků.



3.1.1 Rozdělení kovových povlaků

Kovové povlaky je možné zhotovovat různými způsoby, ve strojírenství se ale nejčastěji používá:

- Galvanické (elektrolytické) pokovení
- Chemické pokovení
- Žárové nástřiky
- Pokovování v roztavených kovech (žárové)
- Fyzikálně-chemické povlakování

Pro zvolení vhodné metody je nutno brát v úvahu potřebná zařízení, složitost a pracnost procesu, kvalitu povlaku či velikost výrobku. Kovové povlaky je možné zhotovovat těmito dalšími způsoby:

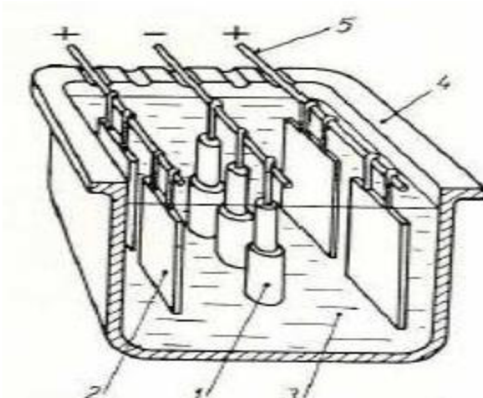
- Plátování
- Difúzní pokovování
- Navařování

3.1.2 Galvanické (elektrochemické) pokovování

Galvanické neboli elektrochemické pokovování je jedním z nejpoužívanějších způsobů nanášení kovových povlaků. Důvodem je vysoká přesnost tloušťek vylučovaných povlaků, kdy se tloušťky pohybují od 20 μm až do 58 μm . Další výhodou je možnost vylučování téměř všech technických kovů a také snadná dostupnost této technologie. Nejčastěji vylučovanými kovy jsou zinek, nikl, chrom, měď, cín a méně často zlato, rhodium a stříbro.

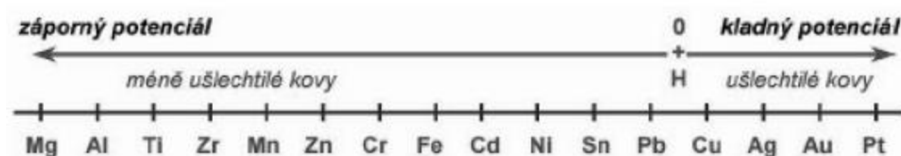
Galvanické pokovení probíhá tak, že se rozpouští anoda kovu a následně se na katodě (pokovovaný materiál) vylučuje povlak rozpuštěného kovu z elektrolytu, viz Obr. 11. Z Faradayových zákonů plyne, že množství látky uvolněné elektrolýzou je přímo úměrné intenzitě elektrického proudu procházejícího elektrolytem a době pokovení.





Obr. 11 Uspořádání galvanické lázně (1– povlakované předměty (katoda), 2– anodové desky, 3– galvanická lázeň– 4– vana, 5– závěsná tyč [14]

Při pokovování může dojít k tomu, že se na katodě vyloučí i vodík, který má nulový potenciál a vytváří vodíkovou křehkost. Většina technicky používaných kovů je ale elektronegativních, vodík by se tedy měl na katodě vylučovat přednostně a tím zabránit další elektrolýze. K tomu ale velmi často nedochází, jelikož potenciál vodíku, který se vylučuje na povrchu jednotlivých kovů je zápornější, než teoretický nulový potenciál vodíku viz Obr. 12 [15].



Obr. 12 Seřazení prvků podle hodnoty potenciálu [14]

Niklový povlak se nanáší přímo na základní materiál nebo se v praxi používá v kombinaci s měděným povlakem, který slouží jako podkladová vrstva. Niklové povlaky se také využívají jako podkladová vrstva, například při chromování. Tyto povlaky se vyznačují výbornou protikorozní odolností i vzhledem k velmi malým tloušťkám. Nikl je ale velmi drahý, a proto je důležité z ekonomického hlediska věnovat velkou pozornost úspornosti celého procesu. Často se využívají duplexní nebo triplexní povlaky, tedy dvou nebo třívrstvé, kde jednotlivé vrstvy mají rozdílné vlastnosti. Celkový povlak se tedy vyznačuje vyšší odolností při jeho malé tloušťce [13].



3.1.3 Chemické pokovování

Chemické pokovování bylo rozšířeno po zavedení redukční metody a dnes patří k nejčastějším způsobům chemického pokovování. Chemicky mohou být vytvářeny kovové povlaky z mědi, niklu, cínu a stříbra. Podstatou tohoto pokovování je vylučování ušlechtilějšího kovu na povrch kovu, který je méně ušlechtilý. Vylučování kovů se provádí v lázních a tloušťka vzniklé vrstvy je běžně od 15 μm do 60 μm .

Pokovovací lázeň je ze soli kovu, která je vyloučena z redukčního činidla. Lázně pro chemické niklování bývají slabě kyselé nebo slabě alkalické. Lázeň se volí podle požadovaného povrchu. Alkalické lázně vytváří vysoce lesklý povlak, ale častěji se používají lázně kyselé. Niklovací lázně jsou tvořeny z nikelnatých iontů Ni^{2+} a redukčním činidlem (fosfát sodný, draselný nebo nikelnatý), který slouží k redukci iontů na kovový nikl nebo jako zdroj fosforu. Lázeň je také tvořena komplexotvorným činidlem, které zabraňuje srážení fosforitanu nikelnatého a udrží nikl ve formě komplexu. Další složky lázně jsou urychlovače, které zvyšují vylučovací schopnost. Stabilizátory, pro zabránění vylučování niklu ve formě mechanických nečistot. Výsledný povlak je ve formě niklu a fosforu. Tento povlak má výbornou přilnavost k základnímu materiálu a má větší odolnost proti korozi než povlaky galvanicky nanášené [14, 15].

Výhodou chemického pokovování je především jeho jednoduchost a není potřeba složité zařízení. Nevýhodou této metody je malá vylučovací rychlost kovů a nutnost regenerace lázní [15].

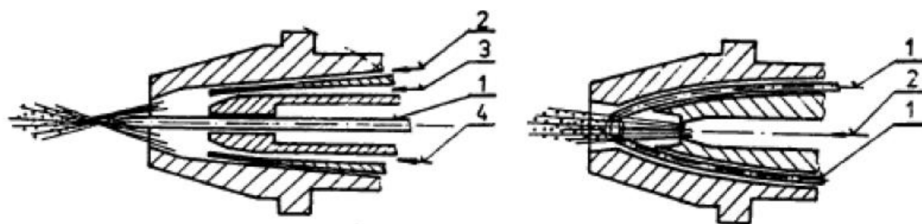
3.1.4 Žárové nástřiky

Při žárovém pokovování dochází nejprve k natavení povlakového kovu a pak jeho rozstříku stlačeným vzduchem na čistý zdrsněný povrch pokovovaného předmětu. Podle toho, jakým způsobem dochází k natavení stříkaného kovu, se rozlišuje žárové stříkání kovů na:

- plynové, kde k natavení dochází v plynovém plameni (do 2850 $^{\circ}\text{C}$),
- elektrometalizaci, k natavení kovu je použit elektrický oblouk (do 3500 $^{\circ}\text{C}$),



- plazmové, zde je možné nanášet materiály s vysokou teplotou tání (až 20000 °C).



Obr. 13 Schéma metalizačních pistolí – vlevo plynová, vpravo elektrická pistole (1– drát, 2– přívod vzduchu, 3– přívod kyslíku, 4– přívod plynu) [14]

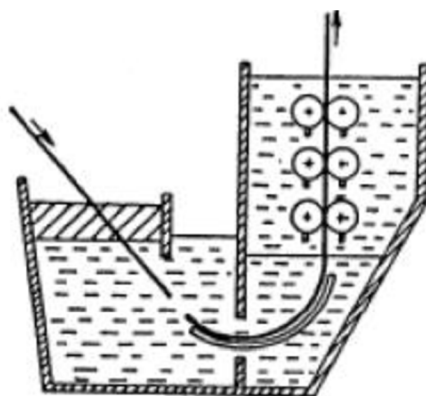
Plynové pistole jsou v praxi díky své cenové dostupnosti nejrozšířenější, oproti tomu elektrické pistole mají výhodu v tom, že umožňují získat vrstvy s mnohem větší přilnavostí a nižší pórovitostí viz Obr. 13. Tloušťka vrstvy zhotovené žárovým nástřikem se pohybuje od 0,05 mm až do 2 mm. Výhodou této metody je, že lze nanášet kovové povlaky téměř všech kovů i na rozměrné předměty. Tato metoda má široké využití jak k ochraně proti korozi, tak k povrchovým úpravám nekovových materiálů, k opravám vadných či porézních odlitků nebo například k renovacím strojních součástí.

3.1.5 Pokovování v roztavených kovech (žárové)

Tato metoda je velmi jednoduchá, dosahuje se dostatečně velkých tlouštěk a malé pórovitosti povrchů. Součást se ponoří přes stavidlo do kovové lázně, nejčastěji zinkové, cínové nebo olověné (kov s nízkou teplotou tání). Vrstva, která se uchytí na povrchu, je po ztuhnutí výsledný povlak. Při reakci roztaveného kovu se základním materiálem vzniknou difúzní mezivrstvy intermetalických fází, které zajišťují správnou soudržnost povlaku a materiálu. Intermetalické fáze mají ale negativní vliv na mechanické vlastnosti povrchu.

Tento princip se nejčastěji využívá pro úpravy plechů, drátů, trubek atd. Příkladem je žárové pokovování v cínové lázni (viz Obr. 14), kde se plechy moří v kyselině chlorovodíkové, poté jsou 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 cínovacími válečky.





Obr. 14 Schéma žárového cínování ocelových plechů [14]

3.1.6 Fyzikálně-chemické povlakování

Při těchto metodách jsou povlaky vytvářeny z par kovů a sloučenin za pomoci napařování nebo katodového napařování. Tyto povlaky lze vytvářet na kovových, i na nekovových materiálech. Pro zvýšení efektivity a produktivity těchto procesů jsou využity speciální chemické nebo fyzikálně-chemické reakce viz Tabulka 1. Je možné zvolit mnoho kombinací, různé zdroje tepla, ionizace nebo urychlování reakčních látek. Fyzikálně-chemické povlakování se dělí do těchto skupin:

- napařování
- napařování
- iontové povlakování
- iontová implantace

Tabulka 1. Fyzikální a fyzikálně-chemické metody povlakování [13]

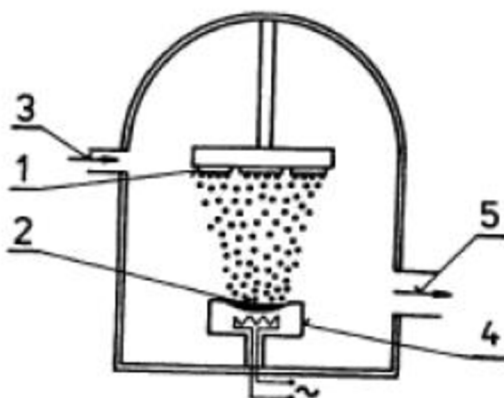
	NAPAŘOVÁNÍ	NAPRAŠOVÁNÍ	IONTOVÉ POVLAKOVÁNÍ	IONTOVÁ IMPLANTACE
Způsob získávání deponovaných částic	odpařování terče: -odpor. ohřevem, -elektr. svazkem, -oblouk. výbojem, -laserem	rozprašování terče: -dc výbojem, -rf výbojem	napařování nebo naprašování se silnou ionizací částic	vysokoenergetické ionty 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 čistění substrátu během depozice	přímá bezesrážková 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 $m \cdot min^{-1} / \mu$	10 až 4000	$5 \cdot 10^{-3(4)}$	0,1 až 25	0,01
Adheze	dobrá (závislá na teplotě substrátu)	velmi dobrá	výborná (závislá na předpětí substrátu)	ionty vytvářejí 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

Metoda je relativně jednoduchá, do kovu nebo slitiny se přivádí teplo pomocí různých zdrojů tepla a tuhá nebo kapalná fáze se mění na páry, které kondenzují na povrchu povlakovaných dílů. Celý proces probíhá ve vakuu z důvodu snížení oxidace a zvýšení rychlosti procesu.

Princip je schematicky zobrazen viz Obr. 15. Napařovaný kov (2) se za pomoci výparníku (4) odpařuje a následně kondenzuje na povrchu povlakovaného materiálu (1) v uzavřené komoře, do které je přiváděn neutrální plyn (3) a tato komora je napojena na vakuové čerpadlo (5).





Obr. 15 Schéma napařování ve vakuu [13]

Povlaky, které vznikají vakuovým napařováním, se vyznačují rovnoměrnou vrstvou, vysokým leskem a malou tloušťkou. Vlastnosti závisí na energii a hustotě dopadajících částic, na technologických parametrech a ionizaci. Využití tohoto povlakování bylo nalezeno převážně v optice a v elektrotechnice. Hlavní výhodou je možnost vytváření povlaku u vodivých i nevodivých materiálů. Napařování je možné i u sloučenin s vysokým bodem tání jako jsou nitridy a karbidy. Zde ale nestačí pouze klasické odpařování, musí se využít chemické reakce mezi kovem a plynem, kdy vznikne požadovaná sloučenina. Tento celý proces je nazván reaktivní napařování [13].

CVD povlakování

Tato metoda je jedna z novějších a je založena na chemických reakcích probíhajících v plynné fázi nebo na rozhraní plynné a pevné fáze při určitém tlaku a současném dodávání energie. Tímto způsobem je možné vytvářet různé vysokotavitelné sloučeniny, jako jsou například TiN, Al₂O₃ nebo TiC. Tyto vzniklé povlaky jsou rovnoměrné a homogenní. Nevýhodou CVD povlaku jsou vysoké reakční teploty, které omezují výběr materiálů pro tvorbu povlaků i materiály použité na zařízení. Další problém je s odvodem a likvidací agresivních produktů chemické reakce.



PVD povlaky

Nanášený kov je přeměněn z pevného do plynného stavu a poté zkondenzuje na povrchu materiálu, na který je nanášen. Celý proces probíhá ve vakuu. Metody jsou rozděleny podle způsobu, kterým se povlakový materiál mění z pevného do plynného stavu:

- vakuové napařování
- vakuové naprašování
- iontové plátování

Nejvíce využívaná metoda je **vakuové naprašování**. Tato metoda je založena na odprašování materiálu kladnými ionty v plazmatu. Tento děj je podmíněn nízkým vakuem a gradientem napětí. Částice od odraženého materiálu poté kondenzují na podkladu. Využívá se buď inertní plyn, nebo směsi inertního a reaktivního plynu. Pokud se použije inertní plyn, vznikají vrstvy o stejném složení jako odprašovaný terč. Při využití inertního a reaktivního plynu vznikají vrstvy o různém chemickém složení v závislosti na reaktivním plynu. Nástřik se může provádět buď s magnetickým polem (magnetronové naprašování) nebo bez magnetického pole (diodové rozprašování). U **iontového plátování** se jedná o kombinovaný proces odpařování nebo rozprašování ve vakuu. Částice jsou ionizované ve výboji a přitahují se k záporně nabitě součásti. Ionty „bombardují“ povlakovaný materiál. Struktura a vlastnost je ovlivněná intenzitou bombardování.

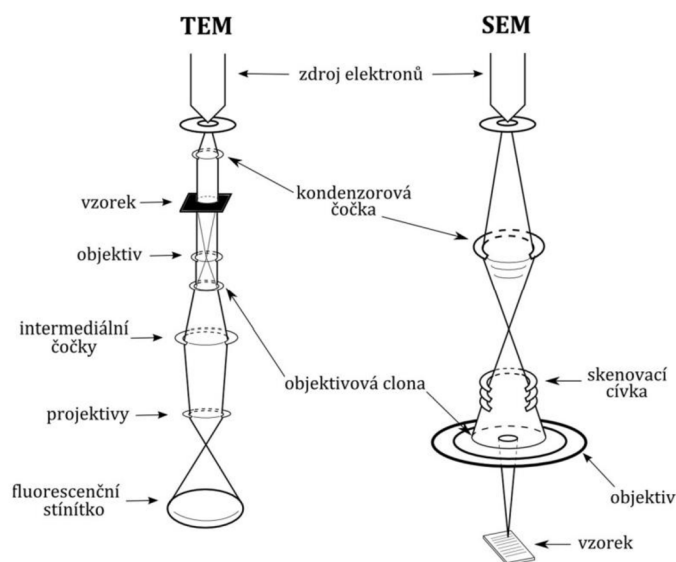
3.2 Fólie

Všechny předešlé povlaky mají tloušťky do 50 μm . V některých případech je třeba využít povlaky větších tlouštěk, ty ale pomocí povlakování nejdou vytvořit. V tomto případě se využívají fólie, které jsou vyrobeny v různých tloušťkách a z různých materiálů (např. nikl, měď, mosaz, bronz, niob, titan atd.). Výhodou této mezivrstvy je především větší tloušťka než které lze dosáhnout pomocí kovových povlaků. Nevýhoda použití fólie však nastává při difúzním svařování, kdy k difúzi nejprve dochází pouze ve styčných bodech, tedy pouze v difúzních místcích.



4 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je jednou z nejpoužívanějších metod pro analýzu materiálů. Elektronové mikroskopy využívají svazek elektronů fokusovaný pomocí magnetů. Celý proces probíhá ve vakuu z důvodu zamezení srážek elektronů s molekulami vzduchu. Rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu je až 1 000 000krát. V porovnání s optickým mikroskopem je zvětšení až 1000krát větší. Elektronové mikroskopy se rozdělují podle chování elektronového mikroskopu na **SEM** (skenovací elektronová mikroskopie – paprsek se láme na povrchu vzorku) a **TEM** (transmisní elektronová mikroskopie – paprsek prochází vzorkem) viz Obr. 16.



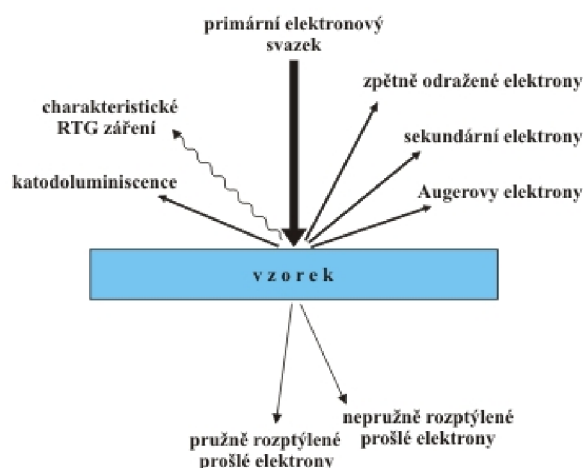
Obr. 16 Schéma transmisního a skenovacího elektronového mikroskopu [16]

4.1 Skenovací elektronový mikroskop

SEM mikroskop funguje na principu, kdy na vzorek dopadá svazek elektronů, rovnoměrně na všechna místa vzorku. Odražené elektrony se převedou na viditelný obraz. Mikroskop standartně pracuje v režimu vysokého vakua (tlak v komoře je kolem 10^{-3} Pa). U nevodivých vzorků musí dojít k pokovení tenkou vodivou vrstvou. U elektronových mikroskopů je velmi důležitá rozlišovací schopnost, je tedy vždy důležité uvést, za jakých podmínek bylo rozlišení dosaženo. U SEM mikroskopů se nejčastěji využívá rozlišovací schopnost na zlatu na uhlíkové podložce.

Jsou rozlišovány čtyři skupiny elektronů (viz Obr. 17) opouštějící povrch vzorku: zpětně odražené elektrony (informace o topografii vzorku a materiálovém složení), sekundární elektrony (topografická informace), Augerovy elektrony (pro prvkovou analýzu), primární elektrony (jako u transmisního elektronového mikroskopu).

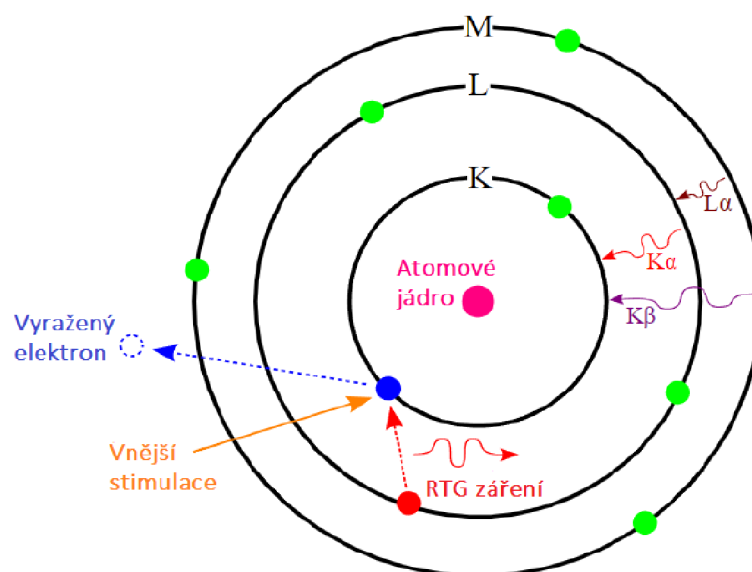
Mikroskopy SEM se využívají jako SE detektory (detektory sekundárních elektronů), BSE detektory (detektor zpětně odražených elektronů), TE detektory (detektor prošlých elektronů), EDX analýza (pro analýzu chemického složení vzorků nebo EDS analýzu (slouží pro krystalografickou analýzu vzorků, metoda pro přesné zjištění orientace krystalové mřížky).



Obr. 17 Druhy signálů emitovaných z pozorovaného vzorku [17]

4.2 EDX analýza

EDX analýza, jak už bylo výše zmíněno, se zajišťuje pomocí SEM mikroskopů. Zkratka EDX vyjadřuje energiově disperzní rentgenovou spektrometrii. Jedná se o prvkovou analýzu pro analýzu chemického složení materiálu. Analýza vzniká na základě detekce rentgenového záření excitovaného vzorkem. EDX může načítat celé spektrum současně a jde tedy o velmi rychlou analýzu. Záření je buď excitováno bez interakce rovnou do detektoru, nebo svoji energii předá elektronu na jiné hladině a ten je poté excitován (Augerovský elektron) viz Obr. 18.



Obr. 18 Princip vzniku RTG záření [18]

Mimo bodové chemické analýzy, kdy signál je integrován z malé oblasti, lze sledovat změnu koncentrace vybraných prvků podél zvolené přímky nebo plošně. Mohou tak být vytvořeny chemické lineární skeny nebo plošné (2D) chemické mapy povrchu.

5 Teplotně napěťový simulátor GLEEBLE 3500

Přístroj se využívá k fyzickým simulacím v laboratorním měřítku, které slouží ke zjištění, jak se materiál nebo součást chová v reálných podmínkách procesu. Tyto fyzické simulace zkracují testovací dobu a zrychlují tedy proces ověřování [9].

5.1 Systém Gleeble 3500

Systém je schopný testovat širokou škálu teplotně mechanických a metalurgických stavů materiálů. Využívá se pro simulace objemového tváření, válcování za tepla, simulace svařování, tepelného zpracování, simulace kontinuálního lití, nebo i k výzkumu náchylnosti materiálu k trhlinám za tepla a mnoho dalších využití. Výsledky je možné použít na numerickou simulaci, optimalizaci technologických parametrů nebo i celých výrobních postupů [9].

Zařízení má tři hlavní jednotky (řídící panel, hlavní jednotku a vlastní testovací zařízení) viz Obr. 19. Simulátor dokáže zahřívat vzorek rychlostí až na $10000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Při testování vzorků malých průměrů, je možné dosáhnout rychlého ochlazení a to až $6000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Maximální zdvih je 100 mm a nejrychlejší pohyb příčnicku při zatěžování je $1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Zařízení dosahuje maximální síly v tahu nebo tlaku 100 kN a je možné testovat vzorky s různou geometrií. Je zde však určité omezení velikosti vzorku. Lze testovat vzorky do průměru 20 mm nebo s plochou průřezu do 400 mm^2 .



Obr. 19 Zařízení Gleeble 3500 1- ovládací panel, 2- hlavní jednotka, 3- testovací zařízení [9]

Zařízení umožňuje v pracovní komoře využít vakua, nebo ochranné atmosféry. Vakuum i ochranná atmosféra se využívají z důvodu ochrany testovací komory a vzorku proti vysokoteplotní oxidaci. Vakuový systém je schopný vytvořit v komoře vakuum větší než 10^{-4} Torr. Vakuový systém slouží také k plnění komory inertním nebo ochranným plynem, který se používá, pokud jsou teploty vyšší než 1200 °C. Při použití vysokých teplot je potřeba i výkonné chladicí zařízení [9].

5.2 Systém ohřevu a ochlazování, teplotní systém

Maximální rychlost ohřevu je dána velikostí průřezu vzorku a způsobem namáhání či volnou délkou vzorku (vzdálenost mezi čelistmi). Vzorky je možné ochlazovat dvěma způsoby, a to neřízeně (volné chlazení) a řízeně (programované ochlazování) [9].

Vzorky se ohřívají pomocí elektrického odporu, který zajišťuje rychlost ohřevu a přesnou výdrž na teplotě. Pro dobré řízení teploty je zapotřebí rychlá odezva, která je řešena termočláanky [9]. Monitorovat teplotu lze pomocí dvou způsobů. Již zmíněnými termočláanky nebo pomocí pyrometru, který pracuje v infračerveném spektru. Systém Gleeble má čtyři kanály pro měření teploty (viz Obr. 20). Na každý tento kanál lze připojit termočlánek, nebo druhá možnost je připojení tří termočláneků a jednoho pyrometru [9].



Obr. 20 Termočláankové kanály [19]

Termočláanky se vybírají podle rozsahu a dosažené teploty při měření viz Tabulka 2. Nejvíce využívané termočláanky pro testování v systému Gleeble jsou termočláanky typu K, S, R nebo B.

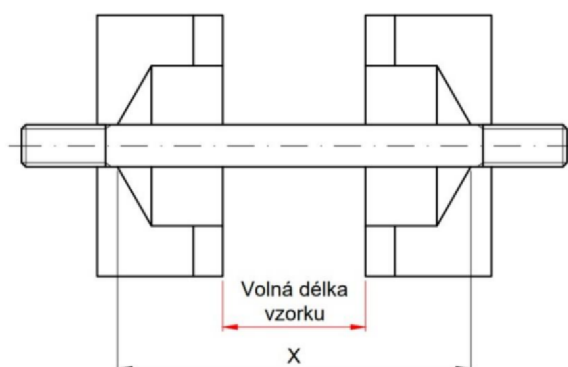
Tabulka 2. Typy termočlánků a jejich provozní rozsahy [9]

Typ termočlánku	Provozní rozsah
Typ K	0-1250 °C
Typ S	0-1450 °C
Typ R	0-1450 °C
Typ B	0-1700 °C
Typ E	0-900 °C

Termočlánek K se využívá nejvíce ve vakuu, inertních plynech nebo ochranné atmosféře dusíku. Typy S a R se využívají v inertním i oxidačním prostředí [9].

5.2.1 Teplotní gradient v testovacím vzorku

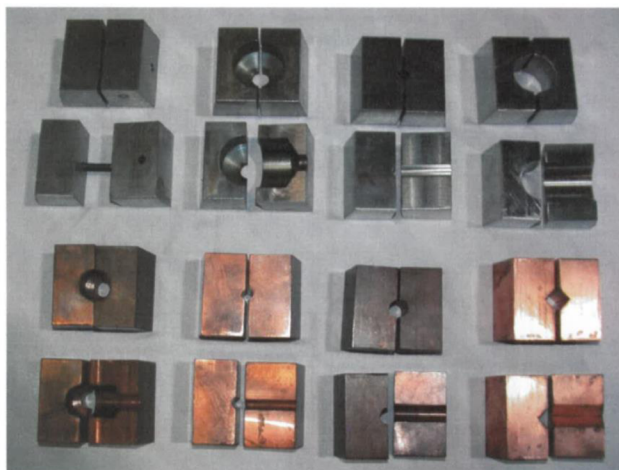
Teplotní gradient je největší uprostřed vzorku, z toho důvodu je termočlánek přivařován doprostřed. Systém Gleeble kontroluje rovnoměrnost ohřevu i teplotních gradientů. Simulace svařování probíhá s vysokým teplotním gradientem, který je závislý na testovaném materiálu, jeho průřezu, délce, teplotním a elektrickým odporu a také na volné délce. Volná délka je vzdálenost mezi okraji kontaktů s čelistmi označeno X viz Obr. 21. Při zkoušce je sledována délka, která je označena jako volná délka.



Obr. 21 Schéma volné délky vzorku [9]

Teplotní gradient je závislý na tom, jestli jsou použity čelisti s částečným kontaktem nebo s plným kontaktem, měděné nebo z austenitické oceli (X5CrNi18-8) viz Obr. 22. Důvodem použití těchto materiálů je rozdílná teplotní vodivost, a tak pro stejný vzorek s různými druhy čelistí je možno získat rozdílný teplotní gradient.

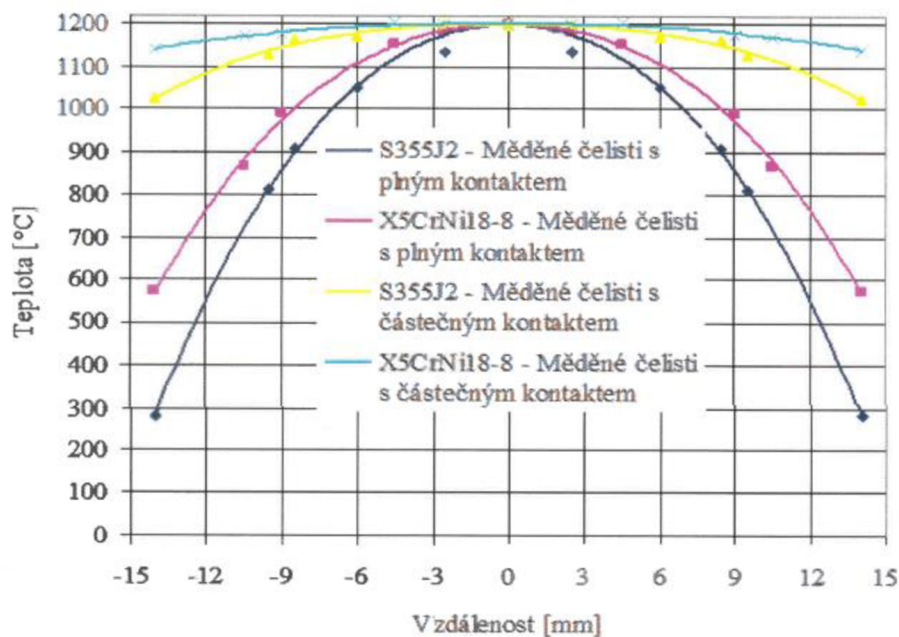




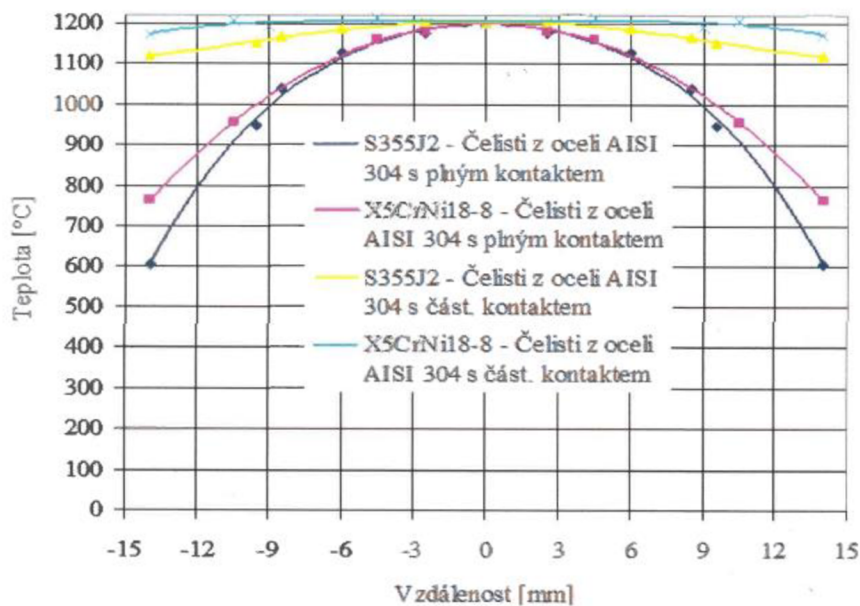
Obr. 22 Čelisti s úplným i částečným kontaktem z Cu a X5CrNi18-8 pro různé tvary vzorků [9]

Na obrázcích Obr. 23 a Obr. 24 jsou ukázány průběhy teplotních gradientů ve vzorcích z konstrukční oceli S355J2 a z austenitické oceli X5CrNi18-8 při maximální teplotě 1200 °C, za použití měděných čelistí s plným a částečným kontaktem (Obr. 23) a za použití čelistí s plným a částečným kontaktem z vysokolegované austenitické oceli (Obr. 24).

V experimentální části jsou využívány čelisti měděné s plným kontaktem. Pokud bude strmější teplotní gradient, může být větší přitlačná síla, a vysoko ohřátá oblast bude jen v místě svařování a tím se bude vzorek méně deformovat než při zahřátí celého vzorku.



Obr. 23 Srovnání teplotních gradientů pro oceli S355J2 a X5CrNi18-8 za použití měděných čelistí s plným a částečným kontaktem při teplotě 1200 °C [9]



Obr. 24 Srovnání teplotních gradientů pro oceli S355J2 a X5CrNi18-8 za použití čelistí s plným a částečným kontaktem z vysokolegované austenitické oceli při teplotě 1200 °C [9]



6 Rešerše

Při tvorbě heterogenních spojů je riziko vzniku intermetalických fází, které jsou křehké a snižují tak pevnost spojů. Tvorbu intermetalických fází lze eliminovat pomocí mezivrstev. Spojováním titanu a korozivzdorné oceli se zabývali například vědci z Indie a své výsledky publikovali v [25]. Zabývali se difúzním spojováním komerčně čistého titanu a korozivzdorné oceli AISI 304 s niklovou mezivrstvou. Při experimentech v rozsahu teplot 800-900 °C po dobu 60 minut zjistili, že nikl je schopen omezit difúzi Ti na stranu oceli až do teploty 900 °C, ale není schopen omezit migraci Ti do oceli při 950 °C. Dále se spojením Ti a korozivzdorné oceli AISI 304 zabývala práce [26], kde se autoři věnovali vlivu doby difúzního svařování na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti spojů.

V další výzkumné práci [21] se autoři zaměřují na difúzní svařování s Ni mezivrstvou o velikosti 0,1 mm mezi materiály z martenzitické oceli (třída 410) a mědi. Pro spojení materiálů byly použity měděné čelisti, svařování probíhalo při teplotě 800-950 °C pod tlakem 12 MPa po dobu 60 minut a ve vakuu 10^{-4} torr. Výsledkem této práce bylo kvalitní spojení materiálů s nízkou pórovitostí. Další práce [27] se také zabývala svařováním s niklovou mezivrstvou, která byla použita při svařování slitiny Ti Ti6Al4V a korozivzdorné oceli AISI 301.

Svařováním Ti a korozivzdorné oceli AISI 304 s niklovou mezivrstvou se také zabývala práce [28], kde autoři spojují tyto dva materiály použitím metody třecího svařování. Uvádí, že při spojení Ti a oceli 304 s použitím Ni mezivrstvy nevznikly intermetalické fáze. Další práce [29] porovnává spoje vytvořené metodou difúzního spojování a třecího svařování. Spoj byl tvořen slitinou Ti Ti6Al4V a korozivzdornou ocelí AISI 304 s mezivrstvou mědi.

Lze použít i jiné kovy jako mezivrstvu při vytváření difúzních spojů. V práci [30] autoři popisují spojování titanu s austenitickou korozivzdornou ocelí s použitím multivrstvy z Nb/Cu/Ni. Práce [31] se například zabývá vlivem mezivrstev Cu, Ni a Ag na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti spojů titanu a korozivzdorné oceli.



Z provedené rešerše je zřejmé, že využití niklu jako mezivrstvy v heterogenních spojích je časté, a proto se tato diplomová práce bude zabývat stanovením koeficientů difúze Ni do korozivzdorných austenitických ocelí AISI 304 a AISI 316L. Difúzní koeficient je fyzikální veličina, která udává jak rychle a v jakém množství jsou schopny atomy jednoho materiálu proniknout do druhého. Pro heterogenní spoje, které zahrnují niklovou mezivrstvu, může být výpočet difúzních koeficientů komplikovaný. Nicméně existuje řada studií, které se touto problematikou zabývají a poskytují informace o difúzních koeficientech pro různé heterogenní spoje s niklovou mezivrstvou. Například v [23] se autoři zabývají spojením titanu a korozivzdorné oceli AISI 304 pomocí niklové mezivrstvy o tloušťce 300 μm . Spoje byly vyhotoveny při teplotách 800–950 $^{\circ}\text{C}$ s jednoosým tlakem 3 MPa ve vakuu. Autoři ve své práci uvádí difúzní koeficienty pro titan $D_{\text{Ti}}=5,5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 900 $^{\circ}\text{C}$ a $D_{\text{Ti}}=9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 800 $^{\circ}\text{C}$. Dále jsou zde uvedeny difúzní koeficienty pro železo α $D_{\text{Fe-}\alpha}=5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 900 $^{\circ}\text{C}$ a pro nikl $D_{\text{Ni}}=3 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 800 $^{\circ}\text{C}$, tyto hodnoty byly převzaty z dalších prací, které se difúzními koeficienty zabývaly [32, 33, 34].

V práci [35] byly zkoumány spoje mědi a titanu s mezivrstvou slitiny CoCrFeMnNi. Autoři uvádí výpočty difúzních koeficientů prvků a také že použitá slitina jako mezivrstva může být použita jako účinná difúzní bariéra pro spojování Cu a Ti. Někteří autoři [36] se difúzním koeficientům nevěnují pouze experimentálně, ale popisují i principy výpočtů koeficientů difúze legujících prvků v Ni pomocí pětifrekvenčního modelu a získají tak difúzní prefaktor D_0 a aktivační energii Q .



7 Experimentální část

Cílem experimentální části diplomové práce bylo sestavit postup pro určení rychlosti difúze a výpočet difúzního koeficientu u zkoušených materiálů. Jednalo se o posouzení změny koncentrace jednotlivých prvků u materiálů, na kterých byla difúzně navařená niklová fólie. Experiment proběhl v přístroji Gleeble. Cílem bylo zvolit u přístroje Gleeble co nejkratší difúzní čas tak, aby se vytvořily prvotní difúzní můstky, ale aby přitom difúze byla co nejmenší. Jinak by byla ovlivňována přesnost dalšího měření. Vzorky byly následně tepelně zpracovány ve vakuové peci při rozdílných teplotních režimech, aby mohla být posouzena rychlost difúze za rozdílných podmínek. Pomocí liniové EDX analýzy bylo zjišťováno, jak moc Ni difundoval do základního materiálu. Výpočet difúzních koeficientů byl realizován v souladu se znalostmi Fickových zákonů pro difúzi a chemických koncentrací po tepelném zpracování.

7.1 Návrh experimentální části

Experiment byl prováděn na dvou testovaných materiálech. Jednalo se o nejběžnější korozivzdorné austenitické oceli. Prvním testovaným materiálem byla ocel AISI 304, což je vysokolegovaná korozivzdorná austenitická ocel. Chemické složení oceli je přibližně 18 % Cr a 8 % Ni viz Tabulka 3, v které je uvedeno chemické složení dle normy DIN EN 10088-3. Vysoký obsah Ni a Cr zajišťuje výbornou odolnost vůči korozi v přirozeném prostředí. Také je dobře svařitelná a má dobrou tepelnou odolnost, dobré mechanické vlastnosti při nízkých teplotách a zvýšenou pevnost v tahu a mez kluzu. Tato ocel se využívá pro tváření za studena a kování. Využívá se pro svařované trubky, řezací nástroje, konstrukce, přepravní kontejnery atd. Nejširší využití má v potravinářském průmyslu, na jatkách, pivovarském průmyslu, farmacii a papírenském průmyslu.

Tabulka 3. Chemické složení AISI 304

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



Jako druhý materiál byla zvolena austenitická ocel AISI 316L. Jedná se také o austenitickou korozivzdornou ocel s vysokým obsahem chromu, niklu a molybdenu viz Tabulka 4, kde je uvedeno chemické složení udávané normou DIN EN 10088-3. Ocel je vhodná pro svařování a tváření za studena. Je odolná vysokým tlakům a napětí. Má také vysokou chemickou odolnost. Tento materiál není náchylný k mezikrystalové korozi, a nemusí se po svařování tepelně zpracovávat.

Tabulka 4. Chemické složení AISI 316L

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

Tento materiál se nejvíce využívá v chemickém průmyslu pro tlakové nádoby, pro výrobu uskladňovacích tanků a potrubí. Využívá se také v námořním průmyslu kvůli dobré odolnosti proti mořské vodě. Dále se využívá v lékařském průmyslu, díky své biokompatibilitě a odolnosti proti korozi. Využití najde všude, kde je požadovaná odolnost proti korozi a teplotě.

Experiment byl navržen dle zadání diplomové práce a rozšířen o výpočet difúzních koeficientů a jejich vyhodnocení. Experiment byl navrhnut do těchto bodů:

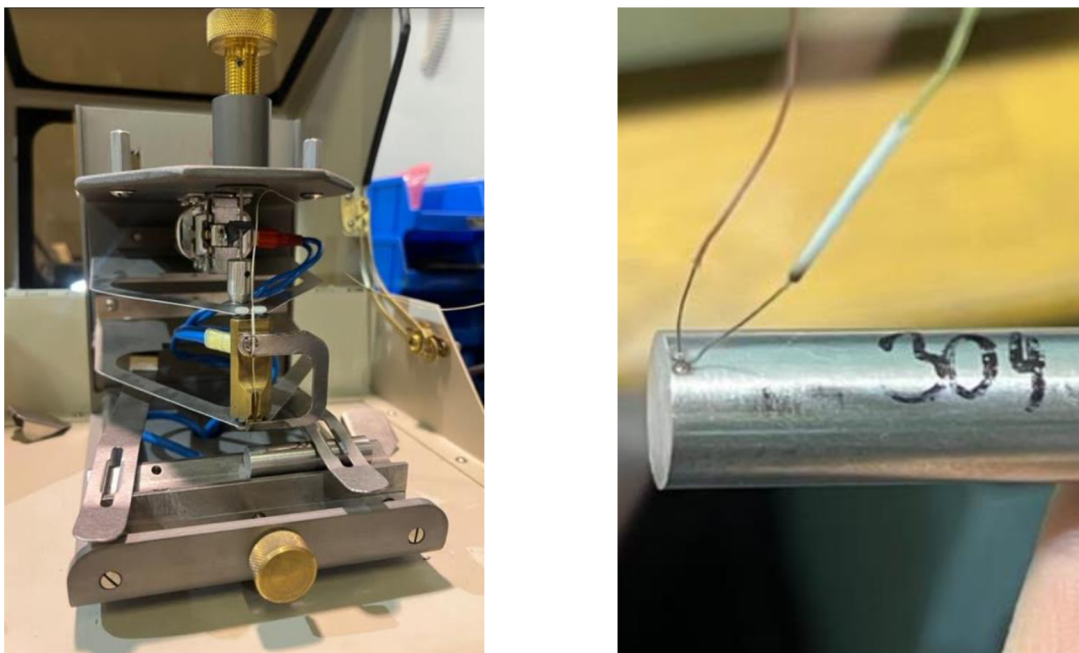
- 1) Přichycení Ni mezivrstvy mezi ocel AISI 304 a ocel AISI 316L pomocí přístroje Gleeble 3500.
- 2) Tepelné zpracování prvotních difúzních spojů ve vakuové peci HTM Reetz při teplotách 950, 1050, 1150 °C a dobách výdrže 1 a 5 hodin.
- 3) Stanovení difúze Ni do oceli pomocí liniové EDX analýzy na elektronovém mikroskopu Tescan Mira 3.
- 4) Výpočet difúzních koeficientů Ni pro jednotlivé koncentrace v daných vzdálenostech.

7.2 Příprava vzorků pro difúzní svařování s Ni mezivrstvou

Nejprve bylo potřeba připravit vzorky pro heterogenní spoj s niklovou fólií. Oceli AISI 316L a AISI 304 byly dodány ve formě za studena válcované tyče o průměru 12 mm. Z tyčí se nařezaly vzorky o délce 50 mm a čela vzorků byla obroušena tak, aby byla zachována kolmost k ose vzorku. Na jeden vzorek byl pomocí kondenzátorové

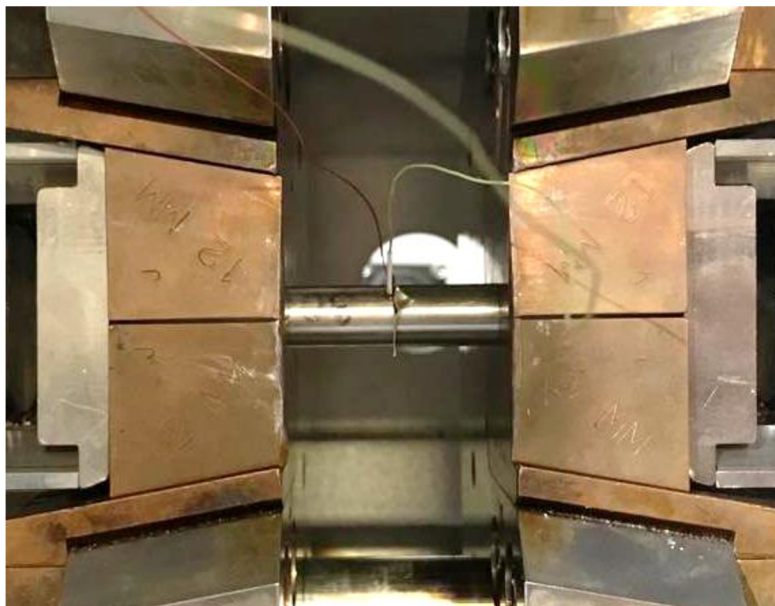


svářečky přivařen termočlánek typu K (viz Obr. 25). Termočlánek typu K se skládá z chromelové (nikl-chrom) a alumelové (nikl-hliník) části.



Obr. 25 Příprava vzorků a navařené termočláanky K

Po přivaření termočláneků byl každý dílčí vzorek umístěn do měděných čelistí s plným kontaktem a upnut do testovacích čelistí přístroje Gleeble 3500. Mezi vzorky byly následně vloženy dva plátky niklové fólie, aby bylo docíleno tloušťky mezivrstvy 0,2 mm. Upnutí vzorku v testovací komoře přístroje Gleeble je ukázáno na obrázcích (Obr. 26 a Obr. 27).



Obr. 26 Upevněný vzorek v přístroji Gleeble s Ni mezivrstvou

Po upnutí byly vzorky difúzně svařeny. Parametry svařování byly následující: teplota: 1050 °C, čas výdrže na teplotě 15 minut, rychlost ohřevu a ochlazování $5\text{ °C}\cdot\text{s}^{-1}$ a tlaku 13 MPa. Na Obr. 27 je znázorněn vzorek při zahřátí na svařovací teplotu.

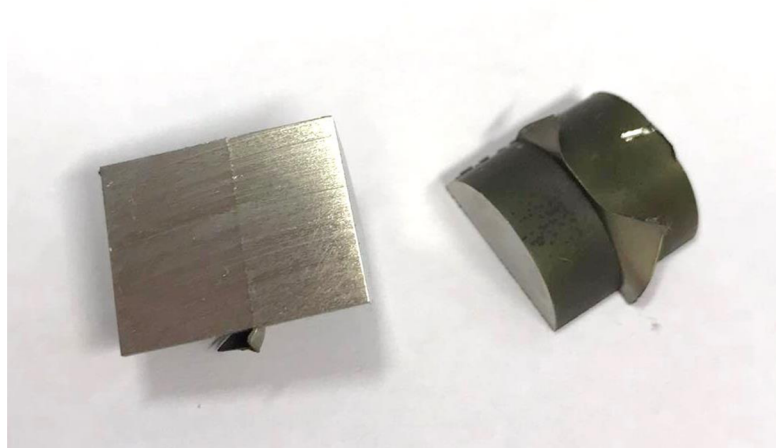


Obr. 27 Zahřátí vzorku na teplotu 1050 °C a výdrž na teplotě po dobu 15 min

Zhotovené vzorky (viz Obr. 28) byly po difúzním svařování rozřezány pomocí metalurgické pily. Řez byl proveden kolmo na niklovou mezivrstvu tak, aby mohla být následně vyhodnocena intenzita vytvoření prvotních difúzních můstků (viz Obr. 29). Metalograficky a pomocí EDX analýzy bylo potvrzeno, že mezi Ni fólií a jednotlivými austenitickými oceli vznikly prvotní difúzní můstky, ale difúze do základního materiálu je jen velmi malá. Podrobnější výsledky EDX analýzy vzorku po difúzním svařování v přístroji Gleeble 3500 jsou uvedeny v kapitole 7.4.



Obr. 28 Heterogenní spoj s Ni mezivrstvou



Obr. 29 Rozřezané vzorky s Ni mezivrstvou připravené na tepelné zpracování

7.3 Tepelné zpracování ve vakuové peci a příprava na vyhodnocení

Vzorky připravené ve shodě s Obr. 29 byly jednotlivě vkládány do vakuové pece HTM Reetz viz Obr. 30, kde byly postupně tepelně zpracovávány pro posouzení intenzity difúze. Bylo zvoleno celkem šest teplotních režimů. Jednotlivé kombinace pro teploty a časy výdrže jsou uvedeny v Tabulka 5.

Tabulka 5. Parametry tepelného zpracování vzorků

Vzorek	Teplota [°C]	Čas [hod.]
1	950	1
2	950	5
3	1050	1
4	1050	5
5	1150	1
6	1150	5



Obr. 30 Vakuová pec HTM Reetz

Po vložení vzorku do komory vakuové pece byla pec vyvakuovaná na hodnotu vakua $8 \cdot 10^{-5}$ mBar. Poté byl spuštěn teplotní režim, který byl nastaven pomocí HTM programu viz Obr. 31. Na obrázku je uveden příklad programu pro teplotu 1150 °C s časem výdrže na dané teplotě 1 hodinu.

Seg.	Seg. type	Temp. [°C]	Rate K/	Time
1	rate K/time	80	0,8	
2	rate K/time	160	1,4	
3	rate K/time	220	1,8	
4	rate K/time	600	3	
5	rate K/time	1150	7	
6	hold-time	1150		1
7	rate K/time	100	5	
8	end			

Obr. 31 Nastavení HTM programu pro vakuovou pec

V programu je definovaná rychlost ohřevu, výdrž a následné ochlazení. Ohřev byl nastaven do pěti částí, a to především z důvodu pomalého počátečního ohřevu, který je důležitý pro udržení vysokého vakua. Od zapnutí programu do 80 °C byla rychlost ohřevu 0,8 °C·min⁻¹. Od 80 do 160 °C rychlost stoupla na 1,4 °C·min⁻¹. Do teploty 220 °C byla rychlost dále navýšena na 1,8 °C·min⁻¹ a po překročení 220 °C až do teploty 600 °C probíhal ohřev rychlostí 3 °C·min⁻¹. V posledním úseku od 600 °C až do maximální teploty cyklu probíhal ohřev rychlostí 7 °C·min⁻¹. Poté následovala výdrž na této teplotě. Po dokončení výdrže následovalo ochlazování rychlostí 5 °C·min⁻¹. Celková doba teplotního režimu záležela především na době výdrže na maximální teplotě. Pohybovala se ale zhruba od 10 do 20 hodin.

Jakmile proběhlo tepelné zpracování na všech vzorcích, následovala EDX analýza pomocí elektronového mikroskopu. Na EDX analýzu musely být vzorky metalograficky připraveny. Byly zalisovány do černého vodivého prášku Polyfast a poté na metalografické brusce vybroušeny a vyleštěny. Brousící proces proběhl na brusce s předem nastaveným programem s použitím brousících papírů až do hrubosti 4000. Takto připravené vzorky jsou ukázány na Obr. 32.





Obr. 32 Vzorky zalisované v prášku Polyfast

7.4 Vyhodnocení difúze Ni pomocí EDX analýzy

Po přípravě vzorků, byly zjištěny koncentrace jednotlivých prvků pomocí EDX analýzy. Intenzita difúze byla měřena pomocí liniových analýz, kolmo na difúzně navažené niklové mezivrstvy. Vyhodnocení bylo provedeno na skenovacím elektronovém mikroskopu Tescan Mira3 (viz Obr. 33), pro všechny druhy tepelných zpracování.



Obr. 33 Skenovací elektronový mikroskop Tescan Mira3

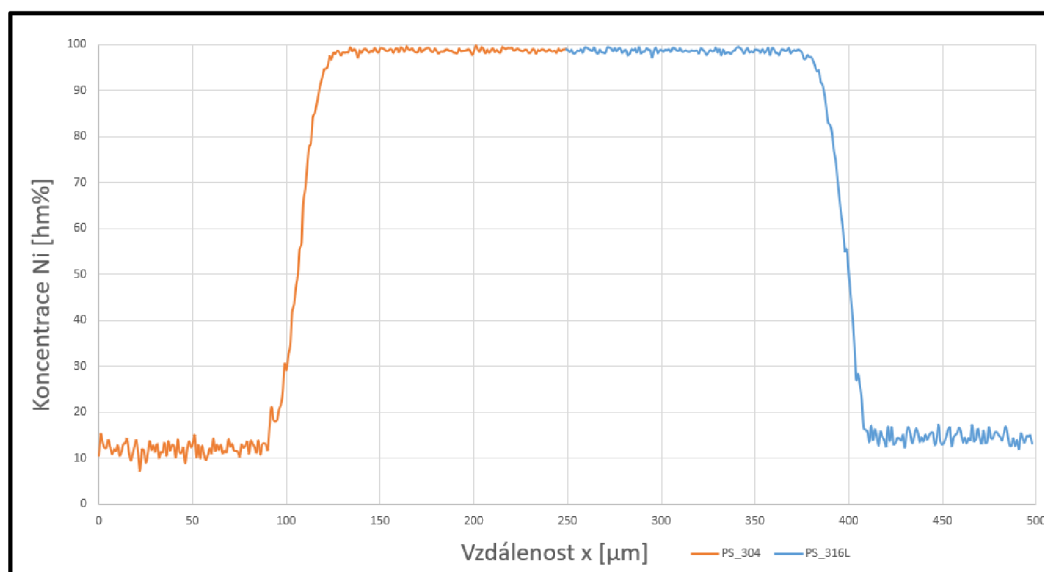


Difúze niklu byla měřena celkem u sedmi vzorků, přičemž první vzorek byl analyzován po difúzním svařování v přístroji Gleeble 3500. Ostatní analýzy se týkaly vzorků svařených v přístroji Gleeble a následně zpracovaných příslušným teplotním cyklem ve vakuové peci Reetz. U každého vzorku bylo provedeno celkem 7 měření (7 linií). Výsledky měření z jednotlivých linií na příslušném vzorku byly zprůměrovány a vyneseny do grafů. Vzorky byly rozděleny dle základního materiálu, dále dle maximální teploty a dle času výdrže.

Vzorek s Ni mezivrstvou difúzně svařený v přístroji Gleeble 3500, bez následného tepelného zpracování:

Vzorek byl difúzně svařen s dvěma niklovými mezivrstvami o celkové tloušťce 0,2 mm. Jednalo se o heterogenní spoj, kde na jedné straně byla ocel AISI 304 a na druhé straně ocel AISI 316L. Průměrné hodnoty koncentrace niklu v počátečním stavu podle EDX analýzy jsou znázorněny na Obr. 34. Z grafu je patrná navařená niklová mezivrstva, která odpovídá 0,2 mm. V grafu (Obr. 34) je modrou barvou znázorněn průběh koncentrace Ni u oceli AISI 316L (vzorek č. 1) a oranžovou barvou je znázorněn průběh koncentrace u oceli AISI 304 (vzorek č. 2).

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



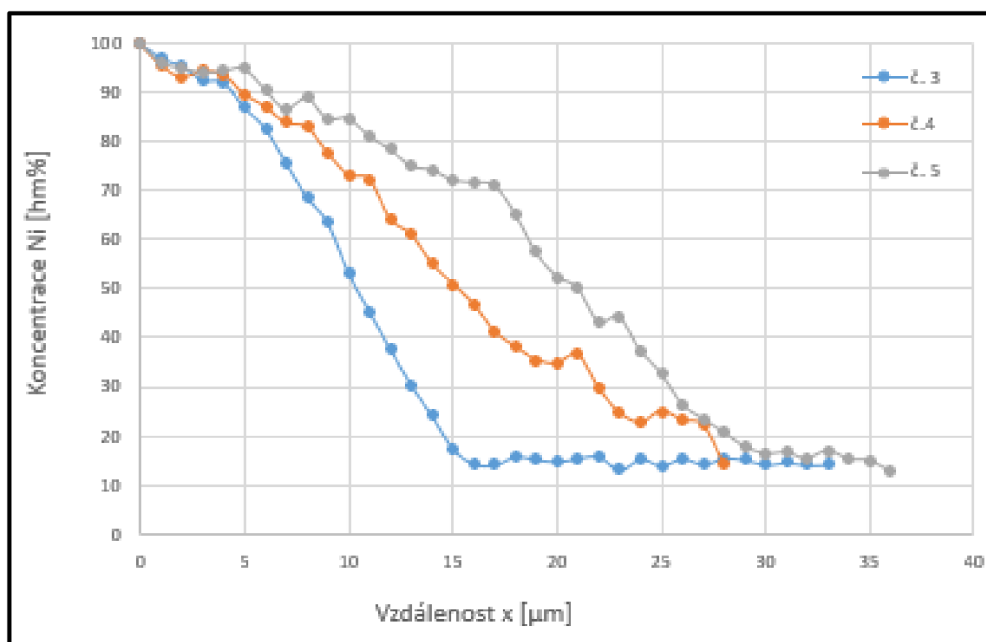
Obr. 34 Heterogenní spoj s Ni mezivrstvou v počátečním stavu



Vzorky z materiálu AISI 316L a výdrž 1 hod. na dané teplotě:

- Vzorek č.3 – tepelné zpracování 950 °C_1 hod.
- Vzorek č.4 - tepelné zpracování 1050 °C_1 hod.
- Vzorek č.5 - tepelné zpracování 1150 °C_1 hod.

Z grafu na Obr. 35, je patrné, že s narůstající teplotou cyklu se zvyšuje i vzdálenost, do které Ni difundoval.



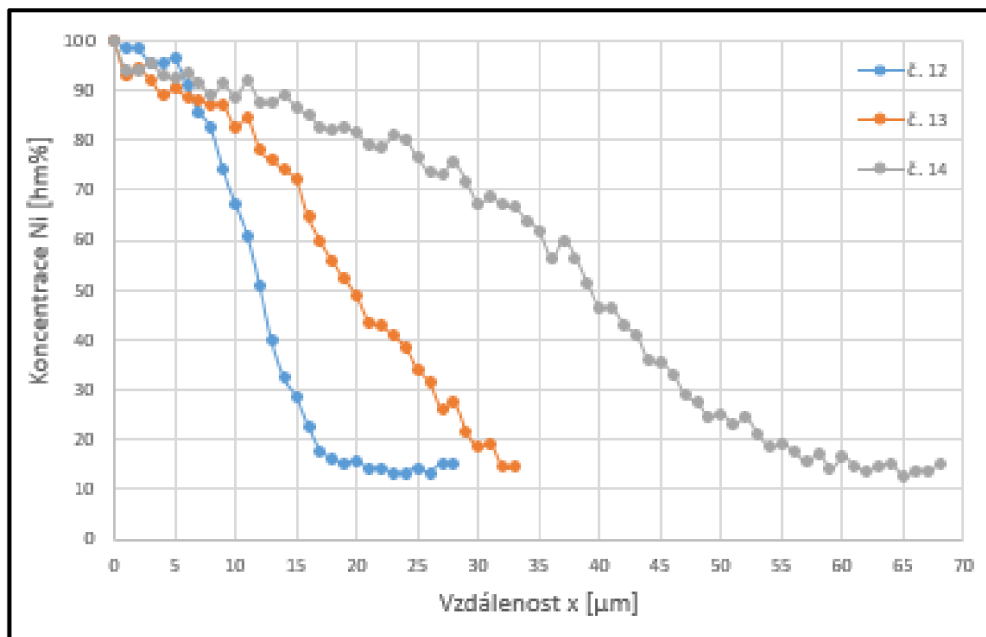
Obr. 35 Porovnání vzorků AISI 316L s tepelným zpracováním s různými teplotami a výdrž 1 hod.

Vzorky z materiálu AISI 316L a výdrž 5 hod. na dané teplotě cyklu:

- Vzorek č. 6 – tepelné zpracování 950 °C_5 hod.
- Vzorek č. 7 – tepelné zpracování 1050 °C_5 hod.
- Vzorek č. 8 – tepelné zpracování 1150 °C_5 hod.

Z grafu na Obr. 36 je zřejmé, že při výdrž 5 hod. se koncentrace dostane do větší hloubky základního materiálu, než je tomu u vzorků s výdrž pouze 1 hod. Z grafu lze vyčíst, že koncentrace niklu se zvýší o jednu třetinu při 5 hod. výdrž 5 hod. oproti výdrž 1 hod.





Obr. 36 Porovnání vzorků AISI 316L s tepelným zpracováním s různými teplotami a výdrží 5 hod.

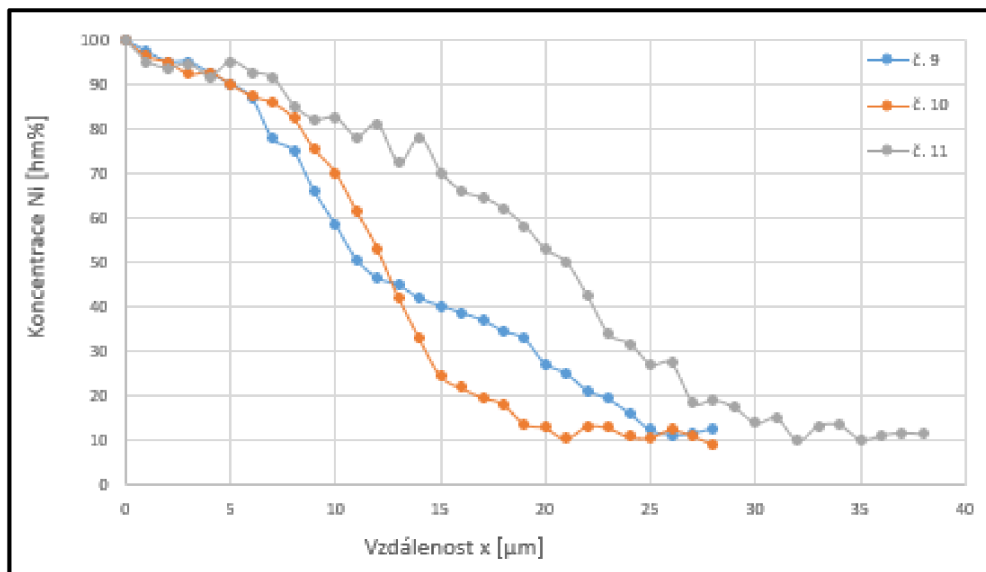
Vzorky z materiálu AISI 304 a výdrží 1 h na dané teplotě:

- Vzorek č. 9 – tepelné zpracování 950 °C_1 hod.
- Vzorek č. 10 – tepelné zpracování 1050 °C_1 hod.
- Vzorek č. 11 – tepelné zpracování 1150 °C_1 hod.

Vzorky byly vyhodnocovány stejným způsobem jako vzorky z oceli AISI 316L.

Koncentrace niklu pro materiál AISI 304 s výdrží 1 hodiny na dané teplotě je zobrazena v grafu na Obr. 37. Opět je z grafu patrné, že s rostoucí teplotou zpracování roste hloubka, do které Ni difundoval.





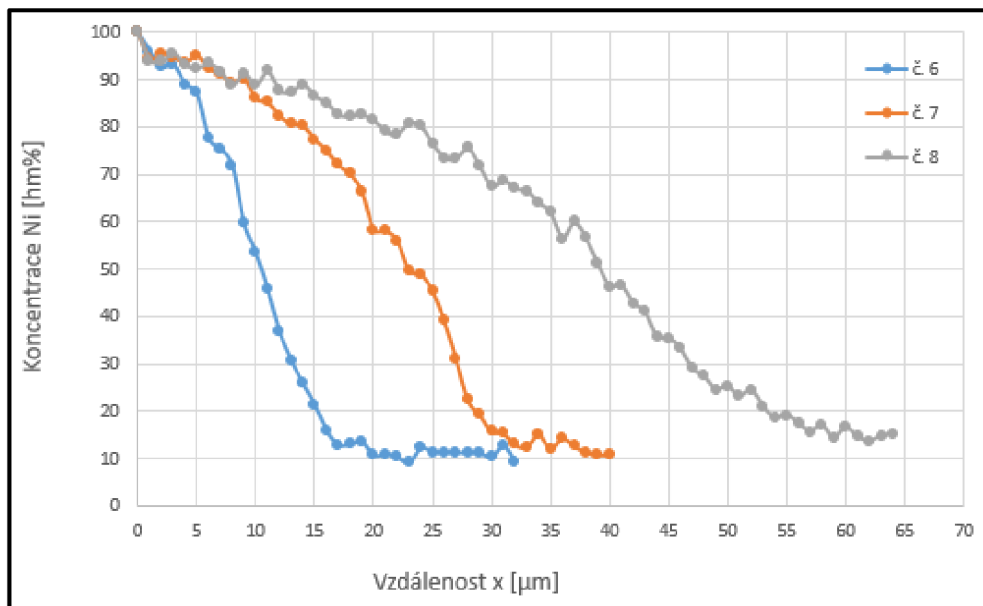
Obr. 37 Porovnání vzorků AISI 304 s tepelným zpracováním s různými teplotami a výdrží 1 hod.

Vzorky z materiálu AISI 304 s výdrží 5 hod. na dané teplotě:

Poslední skupinou vzorků byly vzorky z oceli AISI 304 s výdrží na různých teplotách po dobu 5 hod. Koncentrační spád Ni je znázorněn v grafu na Obr. 38, kdy je opět zřejmé, že s narůstající teplotou zpracování roste hloubka, do které Ni difundoval.

- Vzorek č. 12 – tepelné zpracování 950 °C_5 hod.
- Vzorek č. 13 – tepelné zpracování 1050 °C_5 hod.
- Vzorek č. 14 – tepelné zpracování 1150 °C_5 hod.

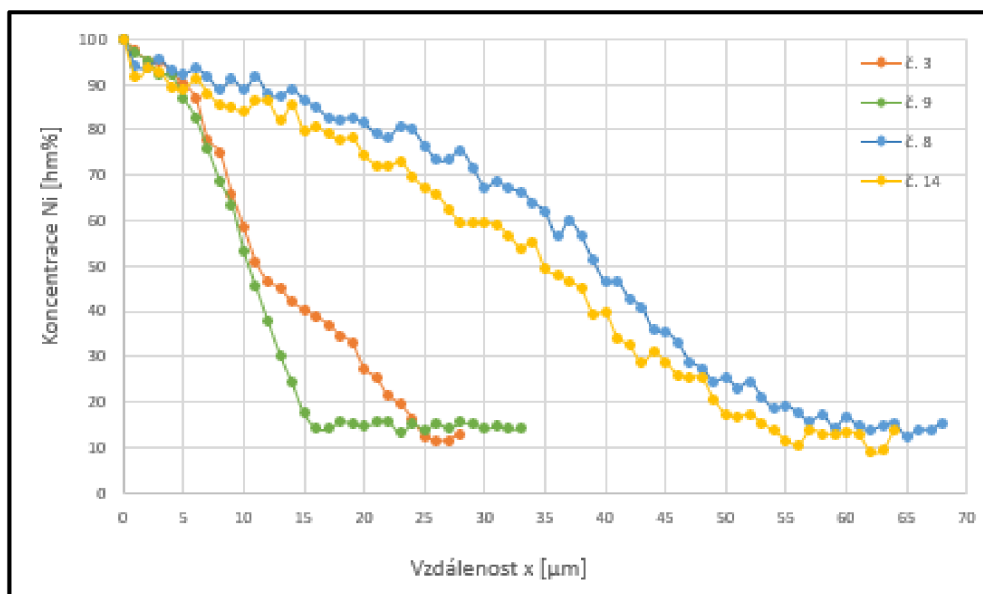




Obr. 38 Porovnání vzorků AISI 304 s tepelným zpracováním s různými teplotami a výdrží 5 hod.

Vzájemné porovnání materiálů AISI 316L a AISI 304:

- Vzorek č. 3 – AISI 316L teplotní režim s maximální teplotou 950 °C a výdrží 1 hod. na této teplotě
- Vzorek č. 9 – AISI 304 teplotní režim s maximální teplotou 950 °C a výdrží 1 hod. na této teplotě
- Vzorek č. 8 – AISI 316L teplotní režim s maximální teplotou 1150 °C a výdrží 5 hod. na této teplotě
- Vzorek č. 14 – AISI 304 teplotní režim s maximální teplotou 1150 °C a výdrží 5 hod. na této teplotě



Obr. 39 Porovnání koncentračních spádů niklu mezi vzorky AISI 304 a 316L

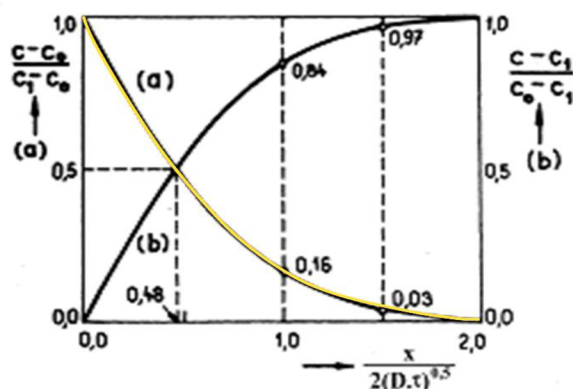
Pro porovnání byly vybrány hraniční případy difúze – tedy tepelné zpracování s nejnižší teplotou a nejmenším časem výdrže (950 °C_1 hod.) a případ s nejvyšší teplotou a nejdelším časem (1150 °C_5 hod.). Z grafu vyplývá, že nikl difunduje do obou materiálů stejně, rozdíl je minimální.

7.5 Výpočet difúzního koeficientu

Difúzní koeficient byl stanoven dle teoretických znalostí Fickových zákonů pro difúzi. Jednalo se o nestacionární difúzi, a tak byla hodnota difúzního koeficientu proměnná v závislosti od místa s nejvyšší koncentrací niklu.

U výpočtu se vycházelo, z již výše zmíněné teorie Fickových zákonů, kde se jedná o nasycení pod rovinným povrchem tzv. difúze v polonekonečném prostředí viz Obr. 40.




 Obr. 40 Difúze v polonekonečném prostředí ($0 < x < \infty$)

Pro tuto teorii je využita rovnice difúze (5) [x]:

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

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 pro výpočet jsou $c=c_0$ pro $x>0$ při $\tau>0$ a okrajové podmínky jsou $c=c_1$ pro $x=0$ při $\tau>0$. Nejprve musely být vypočítány počáteční koncentrace c_0 a c_1 . Koncentrace c_0 je počítána jako průměrná hodnota niklu v základním materiálu a pro tento experiment je pro ocel AISI 316L $c_0=14,27 \%$ a pro AISI 304 $c_0=11,52 \%$. Koncentrace c_1 byla vypočítána jako průměrná hodnota niklu v niklové mezivrstvě a je $c_1=97,44 \%$.



Z naměřených koncentrací se dále vypočítala hodnota chybové funkce erf(z) dle rovnice (6):

$$\text{erf}(z) = 1 - \frac{c - c_0}{c_1 - c_0} \quad (6)$$

Z vypočítané hodnoty erf(z) byla určena hodnota z pomocí inverzní funkce ERF = NORM.S.INV(([@[erf(z)]]+1)/2)/(2^(1/2)). Tato funkce byla ověřena dle excelové funkce ERF, tabulkových hodnot a výpočtu invertní funkce v MATLAB *erfinv*.

Jako poslední krok bylo třeba dopočítat difúzní koeficient D. Pro výpočet byl použit vzorec (7), ze kterého byl vyjádřen koeficient difúze D.

$$z = \frac{x}{2(D \cdot \tau)^{0,5}} \quad (7)$$

Po úpravě vypadá vzorec takto (8):

$$D = \frac{\left(\frac{x}{2 \cdot z}\right)^2}{\tau} \quad (8)$$

Vzorový výpočet difúzního koeficientu pro materiál AISI 304:

Níže jsou uvedeny počáteční podmínky výpočtu:

- teplota zpracování vzorků 950 °C,
- čas výdrže na teplotě 5 hodin,
- koncentrace Ni v základním materiálu $c_0 = 11,52 \%$,
- průměrná koncentrace Ni v povrchové vrstvě $c_1 = 97,44 \%$,
- vzdálenost $x = 5 \mu\text{m}$, ve které byla naměřena koncentrace Ni $c = 62,97 \%$.

Tyto hodnoty byly dosazeny do vzorce pro výpočet erf(z):

$$\text{erf}(z) = 1 - \frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{62,97 - 11,52}{97,44 - 11,52} = 1 - 0,599 = 0,401$$

Pomocí vzorce v Microsoft Excel byla pro hodnotu erf(z)=0,401 dopočítána $z=0,372011$. Následovalo dosazení do vzorce pro výpočet difúzního koeficientu D:



$$D = \frac{\left(\frac{x}{2 \cdot z}\right)^2}{\tau} = \frac{\left(\frac{5 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 0,372011}\right)^2}{3600 \cdot 5} = 2,50897 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Všechny hodnoty vypočítaných difúzních koeficientů jsou uvedeny v níže uvedených tabulkách 6 až 17. Tabulky jsou rozřazeny dle základního materiálu, tepelného zpracování a času výdrže.

Tabulka 6. AISI 316L po teplotním cyklu s maximální teplotou 950 °C a časem výdrže 1 hodina na této teplotě

Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² · s ⁻¹]	Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² · s ⁻¹]
1	97,01	7,24E-14	18	15,85	8,12E-15
2	95,33	1,19E-13	19	15,27	7,92E-15
3	92,45	1,02E-13	20	14,81	7,49E-15
4	92,00	1,62E-13	21	15,52	1,03E-14
5	86,99	9,48E-14	22	15,84	1,21E-14
6	82,66	7,62E-14	23	13,12	2,30E-15
7	75,71	5,17E-14	24	15,41	1,31E-14
8	68,72	3,95E-14	25	13,98	2,71E-15
9	63,48	3,56E-14	26	15,52	1,58E-14
10	53,27	2,49E-14	27	14,25	3,16E-15
11	45,39	2,03E-14	28	15,55	1,85E-14
12	37,77	1,67E-14	29	15,17	1,79E-14
13	30,42	1,36E-14	30	14,21	3,91E-15
14	24,21	1,10E-14	31	14,64	1,65E-14
15	17,47	7,22E-15	32	14,11	4,44E-15
16	14,45	3,79E-15	33	14,26	8,76E-15
17	14,12	1,25E-15			

Tabulka 7. AISI 316L po teplotním cyklu s maximální teplotou 950 °C a časem výdrže 5 hodin na této teplotě

Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² · s ⁻¹]	Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² · s ⁻¹]
1	98,62	6,79E-14	15	28,70	3,30E-15
2	98,23	1,65E-13	16	22,80	2,62E-15
3	95,52	5,83E-14	17	17,75	1,92E-15
4	95,65	1,10E-13	18	16,23	1,74E-15
5	96,34	2,43E-13	19	15,26	1,58E-15
6	91,12	5,90E-14	20	15,77	1,97E-15
7	85,68	3,06E-14	21	14,07	3,83E-16
8	82,32	2,60E-14	22	14,32	1,18E-15
9	74,01	1,48E-14	23	13,26	4,59E-16
10	67,28	1,12E-14	24	13,19	5,00E-16
11	60,89	9,12E-15	25	14,33	1,55E-15
12	50,98	6,38E-15	26	13,34	5,87E-16
13	39,72	4,32E-15	27	15,14	3,08E-15
14	32,24	3,46E-15	28	14,92	3,06E-15



Tabulka 8. AISI 316L po teplotním cyklu s maximální teplotou 1050 °C a časem výdrže 1 hodina na této teplotě

Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]	Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]
1	38,41	5,08E-47	15	16,28	3,87E-16
2	38,53	1,34E-46	16	16,20	3,93E-16
3	38,32	1,56E-45	17	16,74	3,64E-16
4	36,58	3,29E-45	18	16,95	3,23E-16
5	36,78	1,19E-45	19	16,66	3,39E-16
6	36,73	9,87E-46	20	16,56	3,42E-16
7	33,94	8,55E-46	21	16,36	2,99E-16
8	33,27	1,24E-45	22	16,56	2,80E-16
9	30,38	7,80E-46	23	16,03	2,49E-16
10	29,06	6,00E-46	24	15,62	2,40E-16
11	27,68	8,48E-46	25	15,82	2,13E-16
12	22,97	5,75E-46	26	14,83	1,67E-16
13	22,88	5,45E-46	27	14,65	1,69E-16
14	19,50	5,27E-46	28	14,02	1,34E-16

Tabulka 9. AISI 316L po teplotním cyklu s maximální teplotou 1050 °C a časem výdrže 5 hodin na této teplotě

Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]	Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]
1	40,00	0,00E+00	18	0,96	2,43E-14
2	35,48	7,68E-50	19	0,94	1,96E-14
3	37,33	2,42E-48	20	0,93	2,22E-14
4	37,07	3,71E-48	21	0,92	2,25E-14
5	34,42	3,54E-48	22	0,91	1,99E-14
6	36,32	1,28E-47	23	0,90	2,27E-14
7	35,85	1,42E-47	24	0,89	2,27E-14
8	36,13	2,11E-47	25	0,87	2,37E-14
9	35,00	2,66E-47	26	0,86	2,28E-14
10	35,21	4,60E-47	27	0,85	2,38E-14
11	32,10	2,38E-47	28	0,84	2,03E-14
12	35,61	4,56E-47	29	0,83	2,57E-14
13	31,27	1,97E-47	30	0,82	2,04E-14
14	30,77	1,96E-47	31	0,80	2,03E-14
15	31,33	1,83E-47	32	0,79	2,17E-14
16	28,76	2,08E-47	33	0,78	1,88E-14
17	24,70	1,31E-47			



Tabulka 10. AISI 316L po teplotním cyklu s maximální teplotou 1150 °C a časem výdrže 1 hodina na této teplotě

Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]	Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]
1	40,00	0,00E+00	19	0,94	1,25E-13
2	38,55	8,38E-47	20	0,93	1,19E-13
3	38,90	4,74E-46	21	0,92	1,24E-13
4	39,07	1,23E-45	22	0,91	1,28E-13
5	39,14	4,73E-45	23	0,90	1,32E-13
6	39,38	1,61E-44	24	0,89	1,37E-13
7	39,16	3,10E-45	25	0,87	1,39E-13
8	36,29	1,59E-45	26	0,86	1,23E-13
9	37,36	5,38E-45	27	0,85	1,34E-13
10	35,29	2,66E-45	28	0,84	1,23E-13
11	36,66	3,93E-45	29	0,83	1,36E-13
12	34,12	2,72E-45	30	0,82	1,21E-13
13	34,42	2,20E-45	31	0,80	1,27E-13
14	33,35	1,76E-45	32	0,79	1,23E-13
15	33,09	2,10E-45	33	0,78	1,25E-13
16	34,07	1,89E-45	34	0,77	1,36E-13
17	33,44	2,34E-45	35	0,76	1,35E-13
18	32,73	2,86E-45	36	0,75	1,34E-13

Tabulka 11. AISI 316L po teplotním cyklu s maximální teplotou 1150 °C a časem výdrže 5 hodin na této teplotě

Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]	Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]
1	94,11	3,73E-15	30	67,36	1,01E-13
2	93,82	1,36E-14	31	68,68	1,18E-13
3	95,49	5,75E-14	32	66,97	1,12E-13
4	93,03	4,27E-14	33	66,46	1,15E-13
5	92,29	5,44E-14	34	63,95	1,05E-13
6	93,45	1,09E-13	35	61,90	9,80E-14
7	91,72	9,25E-14	36	56,42	7,62E-14
8	88,81	6,59E-14	37	59,94	9,77E-14
9	91,31	1,39E-13	38	56,45	8,50E-14
10	88,74	1,02E-13	39	51,10	6,77E-14
11	91,81	2,34E-13	40	46,33	5,63E-14
12	87,71	1,23E-13	41	46,58	5,98E-14
13	87,48	1,39E-13	42	42,79	5,22E-14
14	88,97	2,08E-13	43	40,99	5,02E-14
15	86,50	1,58E-13	44	35,74	4,07E-14
16	85,12	1,48E-13	45	35,41	4,19E-14
17	82,58	1,21E-13	46	33,23	3,93E-14
18	82,22	1,30E-13	47	28,94	3,28E-14
19	82,51	1,50E-13	48	27,48	3,15E-14
20	81,40	1,47E-13	49	24,54	2,76E-14
21	79,00	1,26E-13	50	25,28	3,01E-14
22	78,41	1,31E-13	51	23,10	2,72E-14
23	80,84	1,82E-13	52	24,53	3,10E-14
24	80,15	1,85E-13	53	21,08	2,54E-14
25	76,42	1,40E-13	54	18,54	2,11E-14
26	73,43	1,18E-13	55	19,13	2,32E-14
27	73,29	1,26E-13	56	17,53	2,03E-14
28	75,52	1,63E-13	57	15,61	1,55E-14
29	71,60	1,28E-13			



Tabulka 12. AISI 304 po teplotním cyklu s maximální teplotou 950 °C a časem výdrže 1 hodina na této teplotě

Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]	Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [Hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]
1	97,46	1,08E-13	15	40,39	3,24E-14
2	95,20	1,20E-13	16	38,79	3,42E-14
3	95,16	2,66E-13	17	37,16	3,58E-14
4	92,60	2,01E-13	18	34,71	3,58E-14
5	90,14	1,77E-13	19	32,97	3,67E-14
6	87,02	1,46E-13	20	27,38	3,08E-14
7	77,92	6,73E-14	21	25,23	3,03E-14
8	75,04	6,81E-14	22	21,36	2,65E-14
9	65,98	4,46E-14	23	19,46	2,55E-14
10	58,58	3,55E-14	24	16,36	2,17E-14
11	50,78	2,87E-14	25	12,45	1,33E-14
12	46,55	2,77E-14	26	11,34	2,93E-15
13	45,08	3,04E-14	27	11,61	9,33E-15
14	42,00	3,05E-14	28	12,81	1,82E-14

Tabulka 13. AISI 304 po teplotním cyklu s maximální teplotou 950 °C a časem výdrže 5 hodin na této teplotě

Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]	Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]
1	96,04	8,81E-15	17	12,88	1,37E-15
2	92,64	1,02E-14	18	13,06	1,59E-15
3	93,19	2,68E-14	19	13,52	1,93E-15
4	89,03	1,83E-14	20	10,63	3,47E-16
5	87,15	2,07E-14	21	10,97	3,83E-16
6	77,50	9,51E-15	22	10,37	4,20E-16
7	75,45	1,08E-14	23	9,06	4,59E-16
8	71,92	1,06E-14	24	12,26	2,30E-15
9	59,55	6,07E-15	25	11,37	5,43E-16
10	53,41	5,40E-15	26	11,28	5,87E-16
11	45,73	4,48E-15	27	11,29	6,33E-16
12	36,83	3,51E-15	28	11,23	6,81E-16
13	30,76	3,09E-15	29	11,13	7,30E-16
14	25,78	2,77E-15	30	10,26	7,81E-16
15	21,33	2,46E-15	31	12,75	4,42E-15
16	15,97	1,86E-15	32	9,18	8,89E-16



Tabulka 14. AISI 304 po teplotním cyklu s maximální teplotou 1050 °C a časem výdrže 1 hodina na této teplotě

Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]	Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]
1	96,31	5,08E-14	15	24,73	1,50E-14
2	95,06	1,13E-13	16	21,93	1,45E-14
3	92,34	1,06E-13	17	19,82	1,43E-14
4	92,70	2,07E-13	18	18,42	1,45E-14
5	90,08	1,75E-13	19	13,91	1,03E-14
6	87,40	1,55E-13	20	13,05	9,80E-15
7	85,94	1,69E-13	21	10,57	1,91E-15
8	82,42	1,40E-13	22	13,32	1,25E-14
9	75,49	8,95E-14	23	13,06	1,30E-14
10	70,32	7,38E-14	24	10,98	2,50E-15
11	61,73	5,14E-14	25	10,76	2,71E-15
12	53,23	3,86E-14	26	12,57	1,48E-14
13	42,31	2,66E-14	27	11,27	3,16E-15
14	33,13	2,01E-14	28	9,41	3,40E-15

Tabulka 15. AISI 304 po teplotním cyklu s maximální teplotou 1050 °C a časem výdrže 5 hodin na této teplotě

Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]	Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]
1	94,47	4,52E-15	21	58,11	3,05E-14
2	95,53	2,77E-14	22	56,02	3,00E-14
3	94,79	4,58E-14	23	49,64	2,37E-14
4	93,64	5,47E-14	24	48,99	2,50E-14
5	95,14	1,46E-13	25	45,35	2,28E-14
6	92,43	8,66E-14	26	39,05	1,83E-14
7	91,07	8,46E-14	27	30,98	1,35E-14
8	89,44	7,88E-14	28	22,29	9,09E-15
9	90,20	1,16E-13	29	19,25	8,00E-15
10	85,99	6,96E-14	30	15,67	6,33E-15
11	85,26	7,60E-14	31	15,34	6,53E-15
12	82,44	6,33E-14	32	12,98	4,95E-15
13	80,64	6,09E-14	33	12,38	4,53E-15
14	80,21	6,75E-14	34	15,12	7,66E-15
15	77,40	5,89E-14	35	12,05	4,50E-15
16	75,03	5,44E-14	36	14,31	7,79E-15
17	72,01	4,84E-14	37	12,72	6,24E-15
18	70,10	4,71E-14	38	11,32	1,25E-15
19	66,39	4,08E-14	39	10,81	1,32E-15
20	58,33	2,80E-14	40	10,76	1,39E-15



Tabulka 16. AISI 304 po teplotním cyklu s maximální teplotou 1150 °C a časem výdrže 1 hodina na této teplotě

Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
1	95,18	2,97E-14	20	52,94	1,06E-13
2	93,60	6,75E-14	21	50,02	1,01E-13
3	94,65	2,17E-13	22	42,41	7,67E-14
4	91,71	1,60E-13	23	33,96	5,64E-14
5	95,13	7,29E-13	24	31,87	5,55E-14
6	92,72	4,68E-13	25	27,17	4,76E-14
7	91,41	4,58E-13	26	27,42	5,22E-14
8	85,16	1,98E-13	27	18,71	3,33E-14
9	82,06	1,70E-13	28	19,22	3,72E-14
10	82,44	2,20E-13	29	17,53	3,51E-14
11	78,24	1,71E-13	30	14,00	2,59E-14
12	81,00	2,69E-13	31	15,14	3,19E-14
13	72,36	1,45E-13	32	10,05	4,44E-15
14	78,02	2,72E-13	33	13,41	2,86E-14
15	70,31	1,66E-13	34	13,55	3,10E-14
16	65,95	1,41E-13	35	10,33	5,32E-15
17	64,54	1,45E-13	36	11,26	5,63E-15
18	62,13	1,41E-13	37	11,84	2,24E-14
19	58,23	1,26E-13	38	11,51	6,27E-15



Tabulka 17. AISI 304 po teplotním cyklu s maximální teplotou 1150 °C a časem výdrže 5 hodin na této teplotě

Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]	Vzdálenost [μm]	Koncentrace Ni [hm%]	Difuzivita D (x) [m ² ·s ⁻¹]
1	91,57	1,94E-15	29	59,43	6,27E-14
2	93,47	1,30E-14	30	59,45	6,71E-14
3	92,91	2,47E-14	31	59,14	7,05E-14
4	89,52	2,00E-14	32	56,65	6,56E-14
5	88,93	2,80E-14	33	53,91	6,04E-14
6	91,16	6,34E-14	34	55,21	6,86E-14
7	88,11	4,75E-14	35	49,47	5,44E-14
8	85,55	4,18E-14	36	47,93	5,34E-14
9	85,09	4,97E-14	37	46,65	5,30E-14
10	83,81	5,19E-14	38	44,85	5,13E-14
11	86,32	8,84E-14	39	39,45	4,20E-14
12	86,26	1,04E-13	40	39,67	4,46E-14
13	82,05	7,10E-14	41	34,24	3,63E-14
14	85,27	1,23E-13	42	32,54	3,51E-14
15	79,72	7,36E-14	43	28,67	3,04E-14
16	80,68	9,25E-14	44	30,91	3,56E-14
17	79,01	8,81E-14	45	28,94	3,38E-14
18	77,73	8,74E-14	46	26,02	3,03E-14
19	78,14	1,01E-13	47	25,60	3,10E-14
20	74,41	8,08E-14	48	25,26	3,17E-14
21	72,14	7,45E-14	49	20,67	2,51E-14
22	71,79	7,96E-14	50	17,27	2,04E-14
23	73,03	9,57E-14	51	16,73	2,03E-14
24	69,70	8,14E-14	52	17,24	2,20E-14
25	67,16	7,43E-14	53	15,34	1,91E-14
26	65,75	7,33E-14	54	13,63	1,59E-14
27	62,56	6,50E-14	55	11,61	7,82E-15
28	59,50	5,86E-14	56	10,49	2,72E-15



8 Diskuse výsledků

Cílem experimentu bylo posoudit vliv teploty a doby výdrže při dané teplotě na rychlost difúze niklu z niklové mezivrstvy do základního materiálu. Bylo zvoleno celkem šest různých teplotních režimů. Maximální teploty režimů byly 950, 1050 a 1150 °C a dva časy výdrže 1 a 5 hodin. Experiment proběhl na austenitických ocelích AISI 316L a AISI 304. Z naměřených hodnot byly dopočítány difúzní koeficienty. Hodnoty koeficientů nebyly závislé pouze na teplotě cyklu a době výdrže, ale i na místě ve vzorku, pro které se hodnoty počítaly.

Ze získaných výsledků je zřejmý výrazný vliv teploty, při které difúze probíhá. U materiálu AISI 316L došlo při pětinasobně delší době výdrže (5 hodin) na teplotě 950 °C ke zvýšení hloubky difúze Ni do základního materiálu pouze o 6 μm. Tedy pouze o cca 25 % oproti výdrži na teplotě 950 °C po dobu 1 hodiny. U teploty 1050 °C to bylo obdobné a při výdrži 5 hodin došlo ke zvýšení hloubky difúze Ni do základního materiálu o 7 μm. V tomto případě se jednalo o nárůst o 22 %. Dalším zvýšením teploty na 1150 °C ale již došlo ke zvýšení hloubky difúze Ni do základního materiálu o 29 μm, což je nárůst o 47 %. Z uvedeného vyplývá, že s prodlužující se dobou výdrže na teplotě se hloubka difúze Ni mění jen velmi zvolna.

Z výsledků je dále zřejmé, že nikl difunduje do obou použitých austenitických ocelí AISI 304 a AISI 316L přibližně stejně rychle. Lehce vyšších hloubek difúze Ni bylo dosaženo u oceli AISI 316L, přestože je v ní o 2,7 % více Ni a o 2 % více Mo.

Výpočet difúzních koeficientů je obtížný, protože dochází k obousměrné difúzi prvků. Tedy Ni difunduje do základního materiálu (austenitické oceli), ale prvky jako Fe, Cr a Mo difundují ze základního materiálu do niklové fólie a tím mění její koncentraci. Z důvodu zjednodušení problematiky byl pro výpočet difúzních koeficientů využit výpočet difúze v polonekonečném prostředí. Pro daný výpočet a podmínky tak byly stanoveny koeficienty difúze D odpovídající počátečnímu rozhraní mezi austenitickou ocelí a niklovou mezivrstvou.



Pro materiál AISI 316L byl pro teplotu 950 °C získán koeficient difúze $D = 6,38 \cdot 10^{-15} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$, pro teplotu 1050 °C bylo $D = 1,96 \cdot 10^{-14} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$ a pro teplotu 1150 °C bylo $D = 1,05 \cdot 10^{-13} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$.

Pro materiál AISI 304 byl pro teplotu 950 °C získán koeficient difúze $D = 4,48 \cdot 10^{-15} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$, pro teplotu 1050 °C bylo $D = 2,28 \cdot 10^{-14} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$ a pro teplotu 1150 °C bylo $D = 1,23 \cdot 10^{-13} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$.

Získané hodnoty koeficientů difúze odpovídají rychlejší difúzi Ni do austenitické oceli AISI 316L.



9 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo stanovení intenzity difúze Ni do základní austenitické oceli typu AISI 304 a AISI 316L. Intenzitu difúze, respektive její rychlost je možné vyjádřit pomocí koeficientu difúze D .

Difúzní svařování umožňuje vytvářet spoje z různorodých materiálů. Jejich kvalita bude záviset na použitých procesních parametrech. Nicméně po vytvoření prvních difúzních můstků mezi povrchy spojovaných materiálů již lze dobu potřebnou pro vytvoření kvalitního spoje predikovat na základě koeficientů difúze. Tento údaj je důležitý také pro stanovení minimální tloušťky použité mezivrstvy.

Tato diplomová práce navazuje na práci Ing. Pekárka, který zjistil, že jím navržený experimentální postup funguje, ale galvanicky nanesená vrstva Ni je příliš tenká. To je důvod, proč byl v této práci použit odlišný způsob aplikace niklové mezivrstvy. Na základě dosažených výsledků lze zformulovat tyto závěry:

- K vytvoření prvotních difúzních můstků s dostatečnou pevností mezi austenitickou ocelí a Ni mezivrstvou dochází při teplotě 1050 °C a tlaku 13 MPa, již po 15 minutách.
- S rostoucí teplotou dochází ke zvýšení rychlosti difúze Ni do austenitické oceli, ale tento nárůst není lineární. K výrazné akceleraci pak dochází při teplotě 1150°C.
- Nikl z mezivrstvy difunduje o trochu lépe do oceli AISI 316L než do oceli AISI 304, ale tento rozdíl je velmi malý.
- Také koeficienty difúze D jsou pro materiál AISI 316L o trochu vyšší než pro ocel AISI 304.
- Bylo experimentálně prokázáno, že tloušťka mezivrstvy 0,2 mm je dostatečná k tomu, aby přes ní nedifundovaly prvky z jednoho základního materiálu do druhého, a to i při teplotě 1150 °C a výdrži 5 hodin.



10 Seznam použitých literárních zdrojů

- [1] MRŇA, Libor. Difúzní svařování [online]. In. s. 23 [cit. 2022-11-01]. Dostupné z: http://ust.fme.vutbr.cz/svarovani/img/opory/hsv_specialni_metody_svarovani_difuzni_svarovani_mrna.pdf
- [2] NOVÁK, Michal. Difúzní svařování heterogenních svarů v kombinaci vysokolegovaná ocel a titan [online]. Liberec, 2016 [cit. 2022-11-01]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/19449/Bakal%C3%A1%C5%99ks%C3%A1%2Bpr%C3%A1ce%2BMichal%2BNov%C3%A1k-1.pdf?sequence=1>.
Bakalářská práce. TUL.
- [3] Difúzní svařování. Průmyslové spektrum [online]. [cit. 2022-11-01]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/difuzni-svarovani>
- [4] KOLAŘÍK, Ladislav a Marie KOLAŘÍKOVÁ. DIFÚZNÍ SVAŘOVÁNÍ V OCHRANNÉ ATMOSFÉŘE S POUŽITÍM PŘECHODOVÝCH MEZIVRSTEV [online]. Praha, 2018 [cit. 2022-11-02]. Dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/54206/KolarikL_DifuzniSvarovani_2013.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [5] KAZAKOV, Nikolaj Fedotovič. Diffuzionnaja svarka v vakuume. Moskva: Mašinostrojenije, 1968, 332 s.
- [6] Kolektiv. Technologie svařování a zařízení [online]. Brno: ANB, 2016 [cit. 2022-11-02].
- [7] MORAVEC, Jaromír. Teorie svařování a pájení II: speciální metody svařování. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-439-9.
- [8] ČIŽMÁROVÁ, Elena a Jana SOBOTOVÁ. Nauka o materiálu I. a II.: cvičení. V Praze: České vysoké učení technické, 2014. ISBN 978-80-01-05550-2.
- [9] MORAVEC, Jaromír a Josef BRADÁČ. Možnosti a využití teplotně-napěťového simulátoru Gleeble při výzkumu technologické zpracovatelnosti materiálů. Liberec: Technická univerzita, 2014. ISBN 978-80-7494-138-2.
- [10] Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací [online]. In: . [cit. 2022-12-01]. Dostupné z: http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html
- [11] ANALÝZA MIKROSTRUKTURY MATERIÁLŮ SKENOVACÍM ELEKTRONOVÝM MIKROSKOPEM A EDX ANALYZÁTOREM – uplatnění na



- cementovém betonu [online]. In: . 2019, s. 45 [cit. 2022-12-01]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/211592872-Metodika-analyza-mikrostruktury-materialu-skenovacim-elektronovym-mikroskopem-a-edx-analyzatorem-uplatneni-na-cementovem-betonu.html>
- [12] KAZAKOV, Nikolaj Fedotovič. Difúzní svařování. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1983
- [13] KRAUS, Václav. Povrchy a jejich úpravy. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-708-2668-1.
- [14] PEKÁREK, Milan. Stanovení základních fyzikálních veličin využitelných při difúzním svařování. Liberec, 2022. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [15] NOVOTNÝ, Jiljí, Jan ŠANOVEC, Bohumil BEDNÁŘ a Viktor KREIBICH. TECHNOLOGIE I: (Slévání, tváření, svařování a povrchové úpravy). Praha: ČVUT, 2006.
- [16] KOPECKÁ, Jitka a Petra ŠALAMOUNOVÁ. Elektronová mikroskopie [online]. [cit. 2023-02-01]. Dostupné z: http://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0060~c_WNDwtRSE3JLAEA.pdf?redirected
- [17] Skenovací elektronový mikroskop (SEM). MATCA [online]. [cit. 2023-02-01]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/sem/>
- [18] SEM – MATCA. Domů – MATCA [online]. Copyright © 2022 MATCA [cit. 02.04.2022]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/sem/>
- [19] BUKOVSKÁ, Šárka. Vliv teplotního cyklu na kinetiku růstu zrna a změnu mechanických vlastností u jemnozrnné oceli S700MC. Liberec, 2019. Bakalářská práce. TUL.
- [20] H.S. Lee, J.H. Yoon, C.H. Park, Y.G. Ko, D.H. Shin, C.S. Lee. A study on diffusion bonding of superplastic Ti–6Al–4 V ELI grade. 2007. J Mater Process Tech.
- [21] SABETGHADAMA, H, A ZAREI HANZAKIA a. ARAEEB. Diffusion bonding of 410 stainless steel to copper using a nickel interlayer. Iran, 2010. School of Metallurgical and Materials Engineering, University of Tehran
- [22] O. Yilmaz, H. Celi. Electrical and thermal properties of the interface at diffusion-bonded and soldered 304 stainless steel and copper bimetal. 2003. Firat University.



- [23] KUNDU, S.; CHATTERJEE, Subrata. Characterization of diffusion bonded joint between titanium and 304 stainless steel using a Ni interlayer. *Materials characterization*, 2008, 59.5: 631-637.
- [24] DING, Wen, Ning LIU, Jiacheng FAN, Jing CAO a Xiaojing WANG. Diffusion bonding of copper to titanium using CoCrFeMnNi high-entropy alloy interlayer. China, 2003. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology,
- [25] KUNDU, S.; CHATTERJEE, S. Interfacial microstructure and mechanical properties of diffusion-bonded titanium–stainless steel joints using a nickel interlayer. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 425.1-2: 107-113.
- [26] NEGEMIYA, Arun; SELVARAJAN, Rajakumar; SONAR, Tushar. Effect of diffusion bonding time on microstructure and mechanical properties of dissimilar Ti6Al4V titanium alloy and AISI 304 austenitic stainless steel joints. *Materials Testing*, 2023, 65.1: 77-86.
- [27] MENG, Yu, et al. Laser assisted diffusion bonding of TC4 titanium alloy to 301 stainless steel using a Ni interlayer. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 21: 739-748.
- [28] CHEEPU, Muralimohan; CHE, Woo-Seong. Characterization of microstructure and interface reactions in friction welded bimetallic joints of titanium to 304 stainless steel using nickel interlayer. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2019, 72: 1597-1601.
- [29] KUMAR, R.; BALASUBRAMANIAN, M. Analysis and comparison of diffusion bonded and friction welded Ti-6Al-4V and stainless steel joints with copper as interlayer. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 21: 1467-1473.
- [30] LI, Peng, et al. Diffusion bonding titanium to stainless steel using Nb/Cu/Ni multi-interlayer. *Materials Characterization*, 2012, 68: 82-87.
- [31] MO, De-feng, et al. A review on diffusion bonding between titanium alloys and stainless steels. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 2018.
- [32] GHOSH, M., et al. Influence of interface microstructure on the strength of the transition joint between Ti-6Al-4V and stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36: 1891-1899.



- [33] HINOTANI, S.; OHMORI, Y. The microstructure of diffusion-bonded Ti/Ni interface. Transactions of the Japan institute of metals, 1988, 29.2: 116-124.
- [34] ALEMAN, B.; GUTIÉRREZ, L.; URCOLA, J. J. Interface microstructures in diffusion bonding of titanium alloys to stainless and low alloy steels. Materials science and technology, 1993, 9.8: 633-641.
- [35] DING, Wen, et al. Diffusion bonding of copper to titanium using CoCrFeMnNi high-entropy alloy interlayer. Intermetallics, 2021, 129: 107027.
- [36] WU, Qiong, et al. First principles calculations of alloying element diffusion coefficients in Ni using the five-frequency model. Chinese Physics B, 2012, 21.10: 109102.

