



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

## CHEMICKO-TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ OCELÍ

CHEMICAL-HEAT TREATMENT OF STEELS

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jakub Rozum

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Josef Sedlák, Ph.D.

BRNO 2020

# Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav strojírenské technologie
Student:	<b>Bc. Jakub Rozum</b>
Studijní program:	Strojní inženýrství
Studijní obor:	Strojírenská technologie
Vedoucí práce:	<b>doc. Ing. Josef Sedlák, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

## Chemicko–tepelné zpracování ocelí

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce se bude zabývat provedením analýzy vytvořené difuzní vrstvy technologií karbonitridace na vybrané konstrukční oceli. V rámci experimentální činnosti bude řešena problematika základních vybraných vlastností vytvořené difuzní vrstvy. Součástí práce bude návrh vhodné technologie pro průmyslové využití. Práce bude obsahovat komplexní přípravu experimentů včetně provedení laboratorního tepelného a chemicko–tepleného zpracování, přípravy vzorků a zpracování analýzy přípravy vzorků v rámci rozsáhlé rešerše. Práce bude ukončena rozborem naměřených dat a celkovým zhodnocením dosažených výsledků.

### Cíle diplomové práce:

- Teoretický a technický rozbor řešené problematiky – rešerše technologie, využití difuzní technologie, možnosti využití technologií pro povrchovou úpravu exponovaných dílců.
- Provedení mechanických zkoušek (návrh metodiky, analýza difuzní vrstvy).
- Zpracování naměřených dat (vyhodnocení experimentů).
- Diskuse.

### Seznam doporučené literatury:

PÍŠKA, M. a kolektiv. Speciální technologie obrábění. 1. vyd. Brno: AKADEMICKÉ NAKLADATELSTVÍ CERM, s.r.o., 2009. 246 s. ISBN 978-80-214-4025-8.

PYE, D. Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing. 2. vyd. Ohio: ASM International, 2003, pp. 256. ISBN 978-0-87170-791-8.

MITTEMEIJER, J., SOMERS, M. A. J. Thermochemical Surface Engineering of Steel. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. pp. 816. ISBN 978-0-85709-592-3.



PTÁČEK, L. a kol. Nauka o materiálu I. 1. vyd. Brno: AKADEMICKÉ NAKLADATELSTVÍ CERM, s.r.o., 2003. 516 s. ISBN 80-7204-193-2.

PTÁČEK, L. a kol. Nauka o materiálu II. 1. vyd. Brno: AKADEMICKÉ NAKLADATELSTVÍ CERM, s.r.o., 2002. 392 s. ISBN 80-7204-248-3.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

---

doc. Ing. Petr Blecha, Ph.D.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá studiem povrchových vrstev u nízkouhlíkových ocelí vytvořených chemicko – tepelným zpracováním. První tři kapitoly tvoří teoretickou část práce, jsou zde rozebrány základní fyzikální principy těchto technologií a popsány jejich jednotlivé druhy, třetí kapitola se zabývá využitím chemicko – tepelně zpracovaných nízkouhlíkových ocelí ve strojírenství. Experimentální část se zabývá analýzou povrchových vrstev u dvou nízkouhlíkových ocelí vytvořených pomocí technologií plazmové karbonitridace a karbonitridace v plynu. Vlastnosti těchto vrstev jsou hodnoceny na základě výsledků mechanických zkoušek (zkoušky tvrdosti) a pozorování mikrostruktury. Práce je zakončena diskusí, kde jsou zhodnoceny dosažené výsledky.

### **Klíčová slova**

Povrchová vrstva, karbonitridace, nízkouhlíková ocel, mikrostruktura, mikrotvrdost, hloubka vrstvy, hodnocení vlastností.

## **ABSTRACT**

This thesis deals with study of surface layers of low-carbon steels formed by chemical-heat treatment. The first three chapters consist of theoretical part of the thesis, there are explained basic physical principles of these technologies and described individual types, the third chapter deals with the application of chemical-heat treated low-carbon steels in mechanical engineering. The experimental part of thesis deals with analysis of surface layers of two low-carbon steels formed using plasma nitrocarburizing and gas nitrocarburizing. The properties of these layers are evaluated based on the results of mechanical tests (hardness tests) and observation of microstructure. The thesis is completed by discussion, where the achieved results are evaluated.

### **Key words**

Surface layer, nitrocarburizing, low-carbon steel, microstructure, microhardness, depth of layer, evaluation of properties.

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

ROZUM, Jakub. *Chemicko-tepelné zpracování ocelí* [online]. Brno, 2020  
[cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124591>.  
Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství,  
Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Josef Sedlák.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Chemicko – tepelné zpracování ocelí** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

24. 6. 2020

-----  
Datum

-----  
Jakub Rozum

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto děkuji doc. Ing. Josefu Sedlákoví, Ph.D. za vedení diplomové práce. Dále děkuji npor. Ing. Jiřímu Procházkovi a ostatním pracovníkům Katedry strojírenství Univerzity obrany v Brně za jejich ochotu a za jejich cenné rady a připomínky při provádění experimentů.

V neposlední řadě děkuji také své rodině za podporu během celého studia.

## **OBSAH**

ABSTRAKT .....	4
BIBLIOGRAFICKÁ CITACE .....	5
PROHLÁŠENÍ .....	6
PODĚKOVÁNÍ.....	7
OBSAH.....	8
ÚVOD .....	10
1 CHEMICKO – TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ OCELÍ.....	11
2 DRUHY CHEMICKO – TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ .....	15
2.1 Cementace .....	15
2.1.1 Druhy cementace.....	16
2.1.2 Následné tepelné zpracování .....	19
2.2 Nitridace .....	20
2.2.1 Druhy nitridace.....	21
2.3 Karbonitridace .....	24
2.4 Nitrocementace .....	27
2.5 Další druhy chemicko – tepelného zpracování.....	29
2.5.1 Difuzní sírování.....	29
2.5.2 Boridování .....	29
3 NÍZKOUHLÍKOVÉ OCELI A JEJICH VYUŽITÍ VE STROJÍRENSTVÍ .....	31
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	33
4.1 Příprava metalografických vzorků .....	33
4.2 Analýza chemického složení .....	36
4.3 Analýza povrchové vrstvy.....	37
4.3.1 Hodnocení mikrostruktury .....	37
4.3.2 Měření mikrotvrdosti .....	41

4.3.3	Vlastnosti povrchové vrstvy .....	44
5	DISKUSE VÝSLEDKŮ .....	49
	ZÁVĚR .....	51
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....	52
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....	56
	SEZNAM PŘÍLOH .....	58

## ÚVOD

V současnosti jsou oceli hojně používaným a jedním z nejdůležitějších materiálů pro výrobu strojírenských součástí. Existuje velké množství druhů ocelí, přitom každý se liší svými vlastnostmi, které ovlivňuje např. chemické složení (obsah železa, uhlíku, legujících prvků a nečistot), způsob zpracování atd. Při návrhu nového výrobku je tedy velmi důležité zvolit takový materiál, jehož vlastnosti budou splňovat požadavky pro konkrétní aplikaci. Ne vždy je ovšem možné takový materiál najít, častým úskalím jsou např. požadavky na protichůdné vlastnosti (současná houževnatost a tvrdost součásti). Z tohoto důvodu se u ocelí často přistupuje k povrchovým úpravám.

Obor povrchových úprav je soubor technologií zabývajících se modifikací povrchů materiálů. Výsledkem těchto úprav je vznik vrstev nebo povlaků. Pokud při povrchové úpravě dochází k difúznímu sycení povrchu základního materiálu ionty vhodných prvků, dochází ke změně vlastností materiálu a výsledkem tohoto procesu je vrstva. Pokud k difúznímu promísení nedojde, vznikne povlak – materiál je pouze nanášen na povrch základního materiálu.

U ocelí se vzniku vrstev dosahuje obvykle chemicko – tepelným zpracováním. Těmito technologiemi lze dosáhnout zlepšení mechanických vlastností, zvýšení životnosti součásti, a také snížení finančních nákladů volbou levnějšího materiálu a jeho modifikací.



## 1 CHEMICKO – TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ OCELÍ

Chemicko – tepelným zpracováním je u ocelí dosahováno změny vlastností a chemického složení. Podle toho, zda tyto změny probíhají v celém objemu materiálu nebo pouze na jeho povrchu, je možné rozlišit chemicko – tepelné zpracování objemové (odvodíkování, oduhličení) a povrchové. V technické praxi je u strojírenských součástí často požadováno dosažení rozdílných vlastností povrchu a jádra. Tepelným zpracováním, např. kalením, lze sice dosáhnout požadované tvrdosti povrchu, součást se ovšem stává křehkou. Naopak popouštěním lze zvýšit houževnatost, dochází však k poklesu tvrdosti. Z tohoto důvodu se přistupuje k povrchovému chemicko – tepelnému zpracování (cementace, nitridace aj.), kterým lze dosáhnout zvýšení tvrdosti povrchu a jeho odolnosti proti opotřebení při zachování houževnatého jádra, a také zvýšení odolnosti proti korozi a únavě [1, 2, 3].

Podstatou chemicko – tepelného zpracování je difuzní sycení povrchu oceli různými kovovými i nekovovými prvky za zvýšených teplot, dochází tedy ke změnám chemického složení a vlastností v povrchových vrstvách oceli. Mezi nejčastěji používané prvky patří uhlík, dusík, uhlík+dusík, bor, křemík, hliník atd. U některých pochodů následuje po obohacení přísadovým prvkem tepelné zpracování, jak tomu je např. u cementace nebo nitrocementace, u jiných není nutné, např. u nitridace a sulfonitridace [1, 3].

### Sycení povrchu nekovy [4]:

- cementace (uhlík),
- nitridace (dusík),
- karbonitridace (dusík a uhlík),
- nitrocementace (dusík a uhlík),
- sulfonitridace (síra, dusík a uhlík),
- boridování (bór).

### Sycení povrchu kovy [4]:

- alitování (hliník),
- chromování (chrom),
- zinkování (zinek).

Na sycení povrchu oceli se mohou podílet pouze prvky, které jsou schopny vytvořit s železem intersticiální tuhé roztoky, substituční tuhé roztoky a intermediální fáze. Základními pochody chemicko – tepelného zpracování jsou disociace, adsorpce, absorpce a difuze [5].

### Adsorpce

Při adsorpci dochází k přichycení molekul nasycujícího prostředí k povrchu součásti. Mezi molekulami povrchu a nasycujícího prostředí, které je nejčastěji plynné, působí slabé Van der Waalsovy síly. Adsorpce povrchu je ovlivňována stavem nasycovaného povrchu. Jelikož adsorpce neprobíhá po celém povrchu, ale pouze v tzv. aktivních centrech, má na průběh tohoto procesu velký vliv čistota a oxidace nasycovaného povrchu. Oxidace a znečištění povrchu mohou výrazně snížit množství aktivních center a tím i zpomalit růst difuzní vrstvy. Dbát na úpravu povrchu je důležité zejména u těch druhů chemicko – tepelného zpracování, které probíhají při nižších teplotách [3, 5, 6].

### Disociace

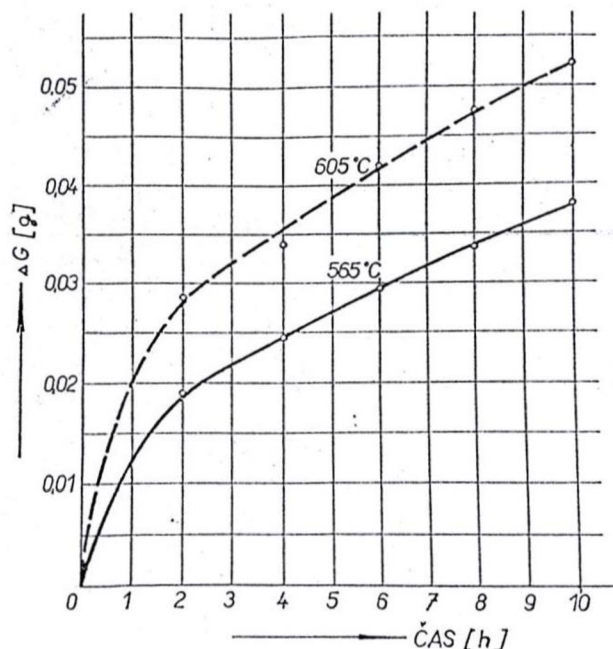
Jedná se o rozklad adsorbovaných molekul na aktivní atomy. Průběh disociace se řídí zákony chemických reakcí, především Guldberg-Waagovým zákonem, z něhož vyplývá, že všechny reakce směřují k rovnovážnému stavu, ve kterém poměr součinu koncentrace látek vstupujících do reakce a součinu koncentrace látek vznikajících reakcí je stále stejný. Všeobecně platí, že rychlost chemické reakce za daných podmínek (teplota, tlak) závisí na koncentraci reagující látky, přičemž při její vysoké koncentraci je rychlost reakce vysoká, přiblížením k rovnovážnému stavu klesá [3, 5, 6].

Jelikož produkty disociace mohou mít větší adsorbovatelnost, než rozkládající se molekuly (např. H při disociaci  $\text{NH}_3$ ), může být v průběhu disociace zpětně ovlivněna adsorpce. Tyto produkty mohou zamezovat přístupu rozkládajících se molekul k aktivním centrům, a proto je vhodné je z povrchu odstranit, např. působením ultrazvuku [5].

### Absorpce

Při tomto procesu jsou aktivní atomy pohlcovány syceným povrchem. Pouze malé množství atomů vzniklých disociací je absorbováno povrchem. Aktivními atomy mohou

být pouze atomy ve stavu zrodu, tzn. vzniklé disociací v bezprostředním kontaktu s povrchem. Je dokázáno, že závislost míry absorpce na čase je parabolická, jak ukazuje obr. 1.1 [5, 6].



Obr. 1.1: Grafická závislost množství absorbovaného dusíku na čase nasycování oceli ČSN 15 330 v atmosféře amoniaku [6].

## Difuze

Difuze aktivních atomů do materiálu je proces, který určuje hloubku nasycované vrstvy. Vzhledem k tomu, že principem difuze je tepelný pohyb částic hmoty, je její intenzita silně závislá na teplotě. V pevném skupenství se jedná o jediný způsob přenosu hmoty. Částice se zpravidla pohybují z míst o vyšší koncentraci do míst s nižší koncentrací, zmenšují se tedy koncentrační rozdíly [5, 6, 7].

Pro popis difuze se používají Fickovy zákony. První Fickův zákon předpokládá, že se koncentrace s časem nemění (stacionární difuze) a má tvar:

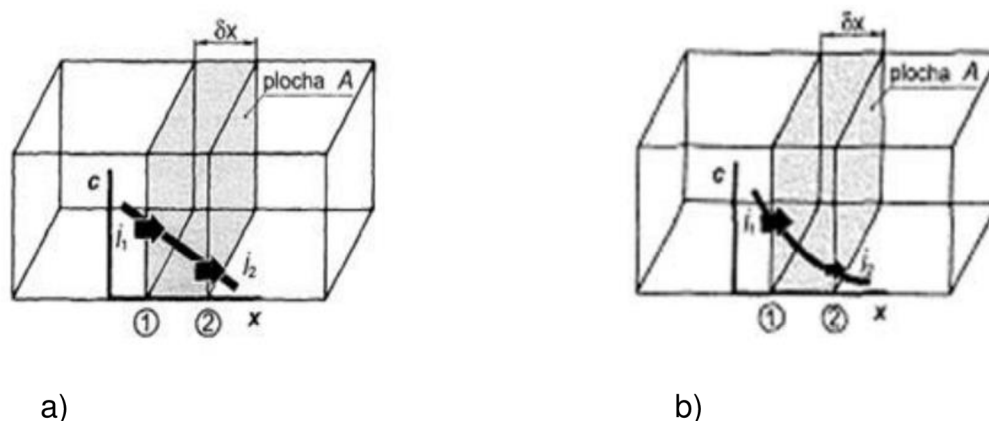
$$dm = -D \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dF \cdot d\tau \quad (1.1)$$

Množství předifundujícího prvku  $dm$  je tedy přímo úměrné příčnému průřezu  $dF$ , přes který dochází k přesunu atomů, času tohoto přesunu  $d\tau$  a koncentračnímu spádu  $\frac{dc}{dx}$ .

Při chemicko – tepelném zpracování se předpokládá, že se koncentrace s časem mění, proto je potřeba vycházet z druhého Fickova zákona pro nestacionární difuzi:

$$\frac{\delta c}{\delta \tau} = D \cdot \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (1.2)$$

$D$  je koeficient difuze vyjadřující množství látky v molech, které předifunduje za určitý čas určitou plochou a je závislý na teplotě. Na obr. 1.2 je schematicky znázorněna stacionární a nestacionární difuze.



Obr. 1.2 Schéma: a) stacionární difuze, b) nestacionární difuze.

Hloubka difuzní vrstvy  $x$  má parabolickou závislost na čase nasycování, jedná se o tzv. parabolický zákon difuze, který je vyjádřen rovnicí 1.3.  $K$  je konstanta závislá na teplotě [5, 6].

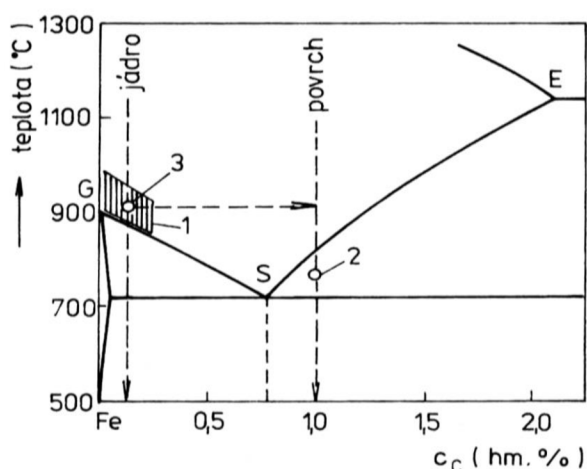
$$x^2 = K \cdot \tau \quad (1.3)$$

## 2 DRUHY CHEMICKO – TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ

V této kapitole budou popsány a vysvětleny základní druhy chemicko – tepelného zpracování ocelí.

### 2.1 Cementace

Při cementování je povrch ocelové součásti nasycován uhlíkem obsaženým v cementačním prostředí. Toto prostředí může být tuhé, kapalně nebo plynné. Proces probíhá při teplotách nad  $A_{c3}$ , tzn. v austenitické oblasti, což je znázorněno na obr. 2.1. Cílem je dosažení eutektoidní, případně nadeutektoidní koncentrace. Výchozí ocel určená k cementování je obvykle nízkouhlíková s obsahem uhlíku 0,1 až 0,25 %. Pro výrobu vysoce namáhaných ozubených kol se používají oceli s obsahem uhlíku 0,25 až 0,35 %. Výsledné vlastnosti se dosahují až následným tepelným zpracováním – martenzitickým kalením a popouštěním při nízkých teplotách. Obsah uhlíku v nauhličeném povrchu je obvykle 0,75 až 1,1 %. Při obsahu uhlíku nad 1 % dochází k vyloučení nadeutektoidních karbidů. Pokud jsou tyto karbidy rozloženy po hranicích zrn, výrazně snižují houževnatost cementační vrstvy, což je nežádoucí. Dále při vyšším obsahu uhlíku klesá mez pevnosti v ohybu, vrubová houževnatost a mez únavy. Hloubka cementované vrstvy se většinou pohybuje do 1 mm, ve výjimečných případech i přes 2 mm. Vzhledem k tomu, že proces cementace je často spojen s nežádoucí změnou tvaru součástí – s bortěním, je nutné při předepisování hloubky cementační vrstvy zohlednit přídavek na broušení. Ten se obvykle pohybuje v rozmezí 0,05 až 0,25 mm [6, 8, 9].



Obr. 2.1 Schéma cementace v diagramu Fe-Fe<sub>3</sub>C [10].

### 2.1.1 Druhy cementace

Rozlišují se 3 druhy nauhličujícího prostředí, cementování v plynu, v pevném prostředí a v kapalném prostředí. Použité cementační prostředí má vliv na obsah a rozložení uhlíku [8].

#### Cementace v pevném prostředí

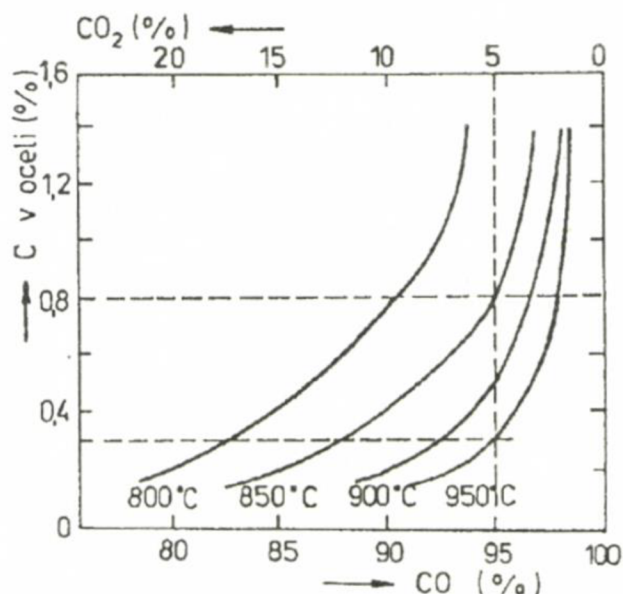
Při tomto způsobu cementování se používá cementační prášek – směs dřevěného uhlí a uhličitanu barnatého v poměru cca 5:1. Dílce jsou zbaveny povrchových nečistot a vloženy do nádoby ze žáruvzdorné oceli a zasypány směsí. Poté je nádoba uzavřena a vložena do pece. Při setrvání na teplotě reaguje dřevěné uhlí s kyslíkem, vzniká oxid uhelnatý, který se ve styku s povrchem oceli rozkládá dle rovnice 2.1 na oxid uhličitý a uhlík:



Uhličitan barnatý působí jako aktivátor procesu, jeho rozklad vyjadřuje rovnice 2.2:



Pokud by se při procesu cementace snížil obsah CO a naopak zvýšil obsah CO<sub>2</sub>, reakce 2.1 by probíhala opačným směrem (doleva) a docházelo by k oduhličování, což je nežádoucí. Proces cementace je proto podmíněn neustálým přebytkem CO, tedy nauhličující složky. Při rozkladu BaCO<sub>3</sub> vzniká další CO<sub>2</sub>, který reaguje s dřevěným uhlím za vzniku CO a jeho rozkladem jsou získávány další atomy uhlíku pro nauhličování. Vliv poměru CO/CO<sub>2</sub> na obsah uhlíku v povrchové vrstvě po nauhličení je znázorněn na obr. 2.2 [8, 11, 12, 13].



Obr. 2.2 Grafická závislost poměru CO/CO<sub>2</sub> na obsahu uhlíku v oceli po nauhličení za různých teplot [1].

Dle výše uvedeného, bývají cementační teploty vyšší než teplota A<sub>c3</sub>, obvykle cca 880 až 920 °C. Nižší teploty se využívají pouze ve speciálních případech, např. u součástí s velmi malými průřezy. U těchto dílců hrozí, že při vyšších teplotách bude rychlost nauhličení příliš velká a dojde k nauhličení v celém průřezu [12].

### Cementace v plynu

Jedná se o v dnešní době nejrozšířenější a pro větší objem výroby často jediný vhodný způsob. Součásti jsou zavěšeny v prostoru, kterým proudí cementační atmosféra. V malosériové výrobě se využívá plynotěsných šachtových elektrických pecí, ve velkosériové výrobě se uplatňují průběžné pece, které umožňují spojení s následnými operacemi, tedy kalením a popouštěním [5, 11, 12].

Na cementaci v plynu se nepodílí pouze oxid uhelnatý, jako při cementaci v tuhém prostředí, ale i metan (CH<sub>4</sub>), případně vyšší uhlovodíky. Plyny se upravují mimo pec, úprava se provádí jejich spalováním s optimálním množstvím vzduchu, aby bylo dosaženo adekvátního poměru mezi CH<sub>4</sub> a H, CO a CO<sub>2</sub>. Disociací metanu se uhlík uvolňuje dle rovnice 2.3:





Disociací nauhličujících složek ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ) vzniká jednak aktivní uhlík, ale také složky, které snižují nauhličující potenciál atmosféry ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), proto je nutné cementační atmosféru neustále obnovovat přívodem nové směsi. Nauhličující prostředí lze při tomto způsobu přesně kontrolovat a regulovat. Kontrolu atmosféry lze provádět různými způsoby, např. chemickým rozbořem vzorků atmosféry, které jsou z pece pravidelně odebírány. Složením směsi se může řídit obsah uhlíku v cementační vrstvě. Cementování v plynu je rychlejší, než v tuhém prostředí, dalším pozitivem je čistý povrch součásti [5, 8, 11, 12].

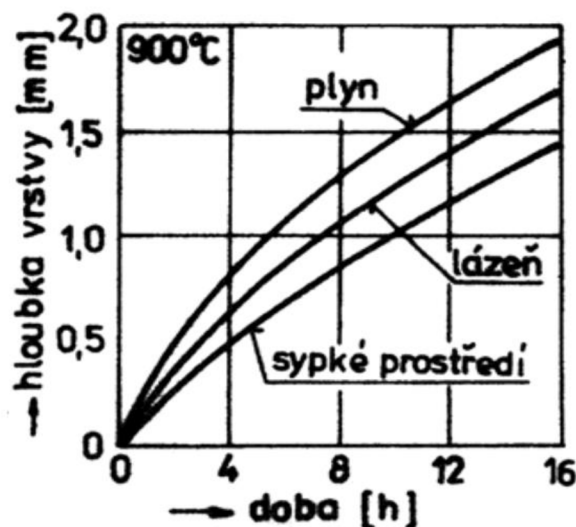
Modifikací cementování v plynu je **vakuové cementování**. Tento proces je prováděn při velmi nízkém tlaku a při teplotách 950 až 1050 °C. Ohřev je prováděn při tlaku 1 až 10 Pa, po dosažení cementační teploty je do pece vháněna cementační atmosféra pod tlakem 1 až 50 kPa. Proces se skládá z nauhličující a difuzní fáze. Po dostatečně dlouhé době (30 až 60 min) se nauhličující fáze přerušuje evakuováním pece a nastává fáze difuzní (10 až 20 min), kdy už nedochází k nasycování povrchu, ale uhlík difunduje z povrchu směrem k jádru a zvětšuje se tak hloubka vrstvy. Mezi výhody této metody patří vysoká rovnoměrnost vrstvy, kratší doba cyklů, cementace malých otvorů, lepší mechanické vlastnosti atd. Vakuová cementace se používá při výrobě převodových kol, hřídelí, trysek apod. [3, 14, 15].

#### Cementace v kapalném prostředí

Jako kapalně prostředí se používají solné lázně, které obsahují především chlorid sodný, chlorid draselný, chlorid barnatý a kyanid sodný. Tyto lázně jsou jedovaté. Tento způsob je vhodný pouze pro menší dílce s předepsanou menší hloubkou cementační vrstvy. Proces probíhá při teplotách 880 až 920 °C, při těchto teplotách do oceli difunduje z lázně převážně uhlík, při snižování teplot dochází i k obohacení dusíkem. Výhodou je rychlost procesu a rovnoměrné nasycení povrchu. Cementace v kapalinách se příliš často nepoužívá [1, 8, 13, 16].

Obr. 2.3 ukazuje hloubku cementační vrstvy v závislosti na použitém cementačním prostředí.





Obr. 2.3 Grafická závislost hloubky cementační vrstvy na době cementování v různých prostředích [2].

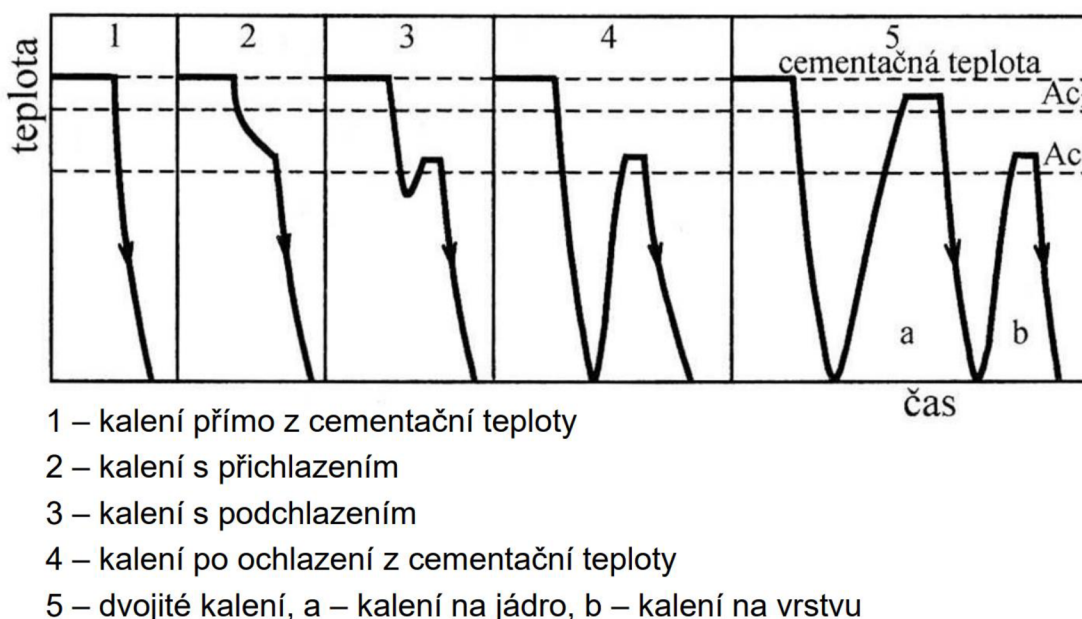
### 2.1.2 Následné tepelné zpracování

Aby nasycená vrstva dosáhla požadované tvrdosti a odolnosti vůči opotřebení, je nutné součásti po cementaci kalit. Existují různé způsoby kalení, použití konkrétního záleží na druhu oceli, použitého postupu cementace a provozního zatížení součásti [16].

Po cementaci v plynném nebo kapalném prostředí se používá *kalení z cementační teploty*. Jedná se o nejjednodušší způsob tepelného zpracování. Tento způsob kalení není příliš vhodný, protože dlouhým setrváním na cementační teplotě zhrubne zrna austenitu, navíc velký rozdíl mezi cementační teplotou a teplotou kalicí lázně způsobuje vnitřní pnutí a deformaci součásti. Častěji se proto přistupuje k jiným způsobům kalení. Při *kalení s přechlazením* je součást po cementaci ochlazena na teplotu nad  $A_{c1}$  a až poté se provádí kalení. Tímto způsobem se sníží velikost vnitřních pnutí a deformace. V současné době je nejpoužívanějším způsobem *kalení s podchlazením*, kdy je součást ochlazena na teplotu pod  $A_{c1}$ , dojde tedy k překrytalizaci, tzn. dosažení jemnější struktury a také snížení zbytkového austenitu a vnitřních pnutí. Tento způsob se používá v moderních kontinuálních cementačních linkách. Dalším způsobem je *kalení po ochlazení z cementační teploty*. Zde je součást po cementaci ochlazena na pokojovou teplotu, následně ohřáta na teplotu kalicí a ochlazena. Pro součásti s větším provozním zatížením se volí *dvojitě kalení*. Nejprve dochází prvním kalením z teplot nad  $A_{c3}$  ke zjemnění zrna a rozpuštění sekundárního

cementitu povrchové vrstvy. Druhé kalení se provádí z teplot nad  $A_{c1}$ . Tímto kalením se v povrchové vrstvě získá jemný martenzit. Uvedené způsoby kalení jsou schematicky znázorněny na obr. 2.4 [13, 16, 17].

Některé oceli se po zakalení a ochlazení na pokojovou teplotu zamrazují. Tímto způsobem se dosahuje zmenšení podílu zbytkového austenitu. Po kalení následuje vždy nízkoteplotní popouštění při 150 až 220 °C s výdrží na teplotě 1 až 2 hod, čímž se snižuje vnitřní pnutí [13, 16].



Obr. 2.4 Schéma způsobu kalení po nauhličení [10].

Cementování je využíváno všude tam, kde je vyžadována dlouhá životnost součásti při cyklickém zatěžování. Hojně se tento proces využívá v automobilovém průmyslu na převodová kola a hřídele, dále větrné turbíny, části čerpadel, drážkované hřídele, čepy, apod. [1, 14].

## 2.2 Nitridace

Při nitridaci je povrch oceli nasycován dusíkem. Proces probíhá v plynném nebo kapalném prostředí při teplotách pod  $A_{c1}$  (470 až 580 °C), při těchto teplotách má dusík ve feritu největší rozpustnost, povrch je nasycován na koncentraci až 12 % N. Doba nitridace je značně dlouhá – 30 až 60 hod. Cílem tohoto tepelného zpracování je, podobně jako u cementace, získat vysoce tvrdý povrch při zachování houževnatého jádra. Vzniká tenká (0,25 až 0,65 mm) velmi tvrdá povrchová vrstva, která mimo jiné

zvyšuje i odolnost proti únavě a korozi. Na rozdíl od cementace, která probíhá v austenitické oblasti, se nitridace provádí v oblasti feritické. U nitridovaných součástí se požadovaných vlastností dosahuje už při nasycování dusíkem, tepelné zpracování se na rozdíl od cementace neprovádí. Po nitridaci je nutné zařadit broušení, protože součásti při procesu nitridace mění objem. Tvrdost povrchu je vyšší, než po cementaci (1000 až 1200 HV) a zůstává zachována i za vyšších teplot (do 600 °C). Vzhledem k relativně nízkým teplotám jsou i deformace nižší. Kvůli menší hloubce vrstvy nitridované dílce snášejí menší tlakové namáhání [11, 12, 13, 16].

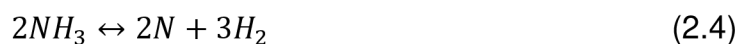
Vysokou tvrdost nitridovaných ocelí způsobují nitridy, které vytváří atomární dusík v povrchové vrstvě. Dusík reaguje se železem a jinými přídavnými prvky, zejména Al, V a Cr (nitridotvorné prvky). V ocelích legovaných těmito prvky tvoří dusík nitridy, např. CrN, Cr<sub>2</sub>N, AlN, VN, tyto nitridy mají vyšší tepelnou stálost a také tvrdost ve srovnání s nitridy železa. U uhlíkových ocelí dochází k poměrně malému nárůstu tvrdosti, u ocelí obsahujících Al, V a Cr je však zvýšení tvrdosti výrazné. Strojní součásti se nitridují zušlechťené, dále je možno dle potřeby zařadit žíhání ke snížení zbytkového pnutí. Ideální strukturou je vysoce popuštěný martenzit. Vzhledem k tomu, že se při nitridaci nepoužívá oxidační prostředí, je možné součásti před tímto chemicko – tepelným zpracováním obrobít na hotovo [3, 8, 16, 17, 18].

### 2.2.1 Druhy nitridace

Podobně jako u cementace se i nitridace provádí v různých prostředích.

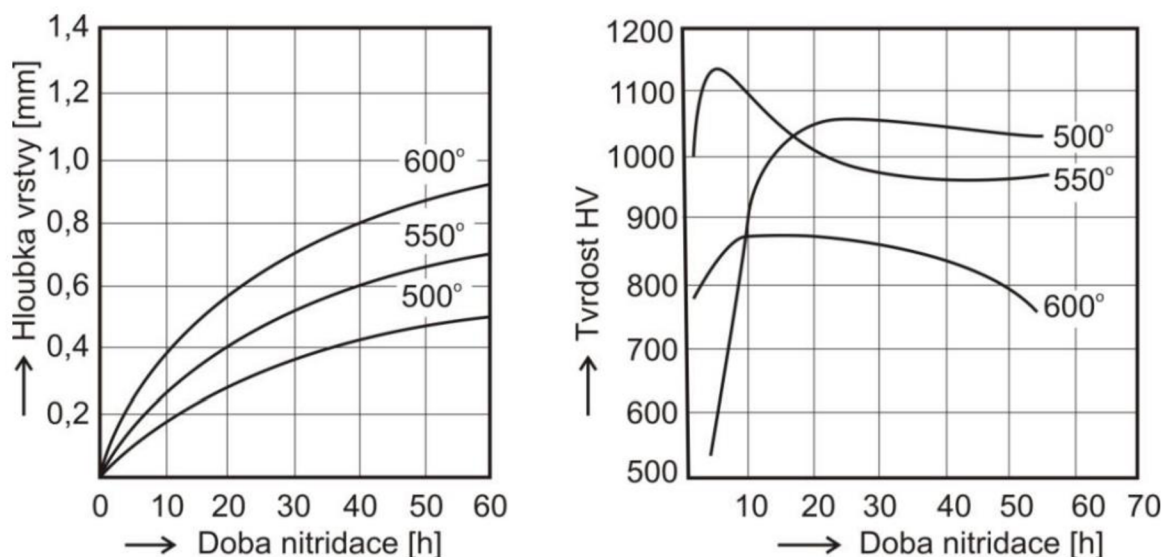
#### Nitridace v plynu

Nejběžnějším způsobem je nitridování v plynu. Plynné prostředí je tvořeno buď technicky čistým amoniakem nebo směsí amoniaku s dusíkem. Amoniak, který se ve styku s ocelovým povrchem disociuje dle rovnice 2.4, je zdrojem dusíku.



Část vzniklého atomárního dusíku je povrchem adsorbována a vytváří s železem nebo legujícími prvky tvrdé nitridy. Vznik nitridů lze obecně vyjádřit rovnicí 2.5. Určitý podíl atomů dusíku však vytváří molekuly, které nejsou schopny adsorpce, proto je nutné neustále obnovovat nitridační atmosféru vháněním amoniaku do pece, aby bylo neustále k dispozici dostatečné množství atomárního dusíku [12, 13].

Proces nitridace je složen ze dvou nedělitelných částí – tepelného procesu a chemického procesu. Teplota má vliv na hloubku i tvrdost nitridované vrstvy, jak je patrné z obr. 2.5. Na chemický proces má výrazný vliv stupeň disociace amoniaku, tzn. množství rozloženého dusíku a vodíku v % celkového objemu atmosféry. Vysoký stupeň disociace způsobuje nadměrný vývin vodíku, což má na nitridaci negativní efekt, neboť vodík je přednostně adsorbován aktivními centry na povrchu a brání tak adsorpci molekul amoniaku a vzniku nitridační vrstvy. Naopak nízký stupeň disociace vede k přesycení povrchu dusíkem a dochází ke vzniku silné vrstvy, proto je nutné stupeň disociace udržovat v určitých mezích [8, 12, 16, 18].



Obr. 2.5 Vliv teploty a doby nitridace na hloubku a tvrdost nitridované vrstvy [3].

Proces se provádí v plynových pecích. Do prostoru pece je již před vytápěním vháněn amoniak. Před nitridováním je nutné povrch součásti zbavit mastnoty. Pec s vhodně umístěnou součástí se vytopí na nitridační teplotu (obvykle 500 až 560 °C), po ukončení nitridace je součást ponechána v peci až do úplného zchladnutí. Amoniak je vháněn do pece až do zchladnutí na cca 200 °C. Velkou nevýhodou nitridace jsou dlouhé výrobní časy, např. vytvoření vrstvy o hloubce 0,4 mm trvá cca 48 hod, k dosažení vrstvy o hloubce 0,6 mm je nutná výdrž až 72 hod, proto je snaha o zkrácení výrobních časů, což lze provádět několika způsoby. Jedním z nich je použití směsi kyslíku a amoniaku, obvykle v poměru 1:25. Reakcí  $H_2$  a  $O_2$  se snižuje parciální tlak  $H_2$ , což zvyšuje rychlost růstu vrstvy. Další možností je rozdělení procesu na nasycující část a difuzní část (tzv. Floe proces), kdy nejprve při teplotě 500 °C

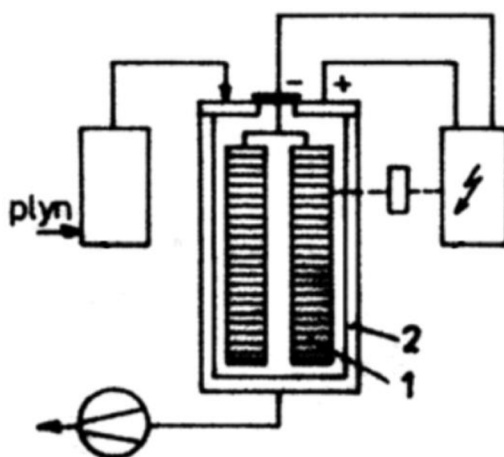
po dobu 8 až 10 hod probíhá nasycující část se stupněm disociace 15 až 25 %, poté následuje část difuzní, která probíhá 5 až 42 hod při 550 °C se stupněm disociace 75 až 85 % [6, 8, 12, 16, 19].

#### Nitridace v kapalném prostředí

Při tomto způsobu nitridování je kapalně prostředí tvořeno solnými lázněmi. Hlavními složkami těchto lázní jsou kyanidy ( $\text{NaCN}$ ,  $\text{KCN}$ ) a kyanatany ( $\text{NaCNO}$ ,  $\text{KCNO}$ ). Oxidací vzdušným kyslíkem se tyto soli samovolně rozkládají za vzniku atomárního dusíku. Solnou lázeň je nezbytné míchat nebo probublávat vzduchem, aby se sůl na povrchu lázně mohla okysličovat. Doba nitridace je kratší než při použití plynného prostředí (60 až 120 min) [6, 16].

#### Plazmová nitridace

Tento děj probíhá v ionizovaném plynu. Ionizace je prováděna ve vakuové komoře, která je zapojena jako anoda. V ní jsou vloženy součásti určené k nitridaci, ty jsou zapojeny jako katoda (viz obr. 2.6). Při elektrickém napětí (400 až 1000 V) vznikne mezi anodou a katodou elektrické pole, ve kterém migrují molekuly zředěného plynu a vlivem nárazů dochází k jejich štěpení a ionizaci. Kladné ionty putují směrem k anodě – k povrchu nitridované součásti. Největší intenzita dějů je v bezprostřední blízkosti povrchu, primárně v této oblasti dochází ke štěpení molekul a ionizaci atomů. Tento jev je zapříčiněn tím, že nárůst rychlosti iontů putujících ke katodě není lineární, ale k výraznému zvýšení rychlosti dochází až v nejbližším okolí součásti [15, 16].

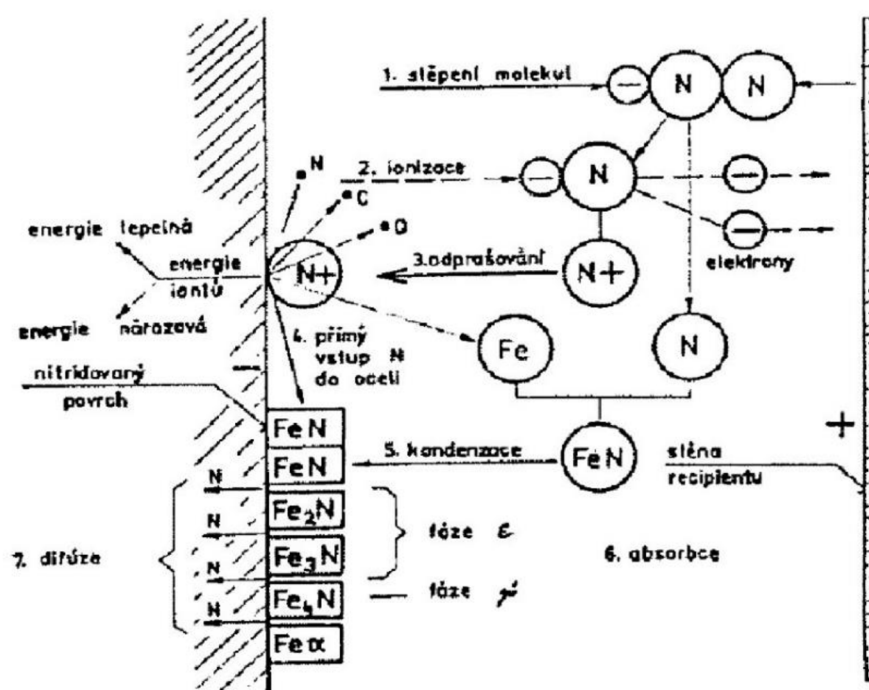


Obr. 2.6 Schéma zařízení pro plazmovou nitridaci: 1 – součásti, 2 – vakuová komora [2].



Na obr. 2.7 jsou schematicky znázorněny děje probíhající při plazmové nitridaci. Při dopadu kladných iontů na součást (katodu) se část energie mění na teplo, což vede k ohřevu součásti. Při dopadu iontů dochází k vyrážení (odprašování) atomů železa a některých dalších prvků z povrchu, tyto atomy se vážou s dusíkem a vytváří nitridy. Kondenzací těchto nitridů se na povrchu vytváří absorpční vrstvička s vysokou koncentrací dusíku a dusík uvolněný z této vrstvy difunduje do oceli [15, 16].

Výhodou plazmové nitridace oproti běžným metodám je ohřev součásti kinetickou energií dopadajících iontů, není tedy potřeba externí zdroj tepla. Dalším pozitivem je rychlejší růst vrstvy, a to především u menších hloubek vrstvy. Nevýhodou jsou vysoké náklady spojené s použitím vakuových zařízení [16].



Obr. 2.7 Schéma dějů probíhajících při plazmové nitridaci [16].

Nitridované součásti nacházejí uplatnění všude tam, kde je vyžadována vysoká odolnost vůči opotřebení, odírání a zadírání. Typickou aplikací jsou převodová kola, klikové a vačkové hřídele, části ventilů, ale také nástroje – protlačovací trny, kovací zápustky, průtlačnice, atd. [14].

### 2.3 Karbonitridace

Principem karbonitridace je současné nasycování povrchu oceli uhlíkem a dusíkem při teplotách pod  $A_{c1}$ , většinou 560 až 620 °C. Proces se provádí v plynném nebo

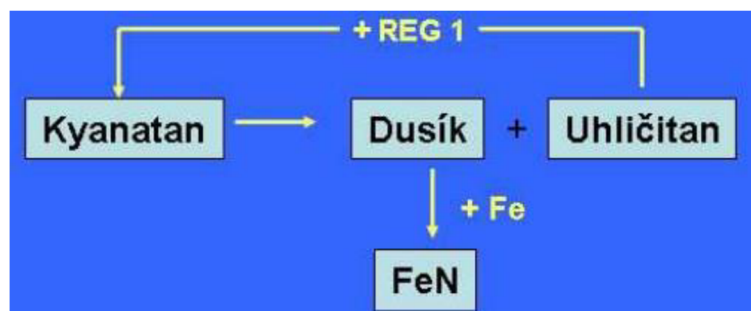
kapalném prostředí po dobu 1 až 4 hod. Na povrchu se vytváří  $\epsilon$  vrstva karbonitridů (tzv. bílá vrstva), která má relativně vysokou tvrdost, dobré třecí vlastnosti, vysokou odolnost proti zadírání a zlepšuje korozní vlastnosti [16].

Při běžném nitridování v plynném amoniaku se na zvýšení tvrdosti podílí hlavně nitridy železa a legujících prvků ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ), ve kterých je rozpustnost uhlíku minimální. Nitrid  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ ) má zvýšenou rozpustnost uhlíku. Vrstva karbonitridu vznikající při tomto CHTZ má hloubku 10 až 50  $\mu\text{m}$ , tvrdost od 700 HV (nelegované oceli) až po 1600 HV (vysokolegované oceli) a většinou obsahuje více než 8 % N a 2 % C a cca 1 %  $\text{O}_2$ . Tato vrstva způsobuje dobrou otěruvzdornost. Pod touto vrstvou proniká dusík do feritu a vytváří difuzní vrstvu o hloubce až 1 mm a tvrdosti cca 300 až 400 HV, která podporuje nosnost vrstvy karbonitridů [16, 20].

#### Karbonitridace v solných lázních

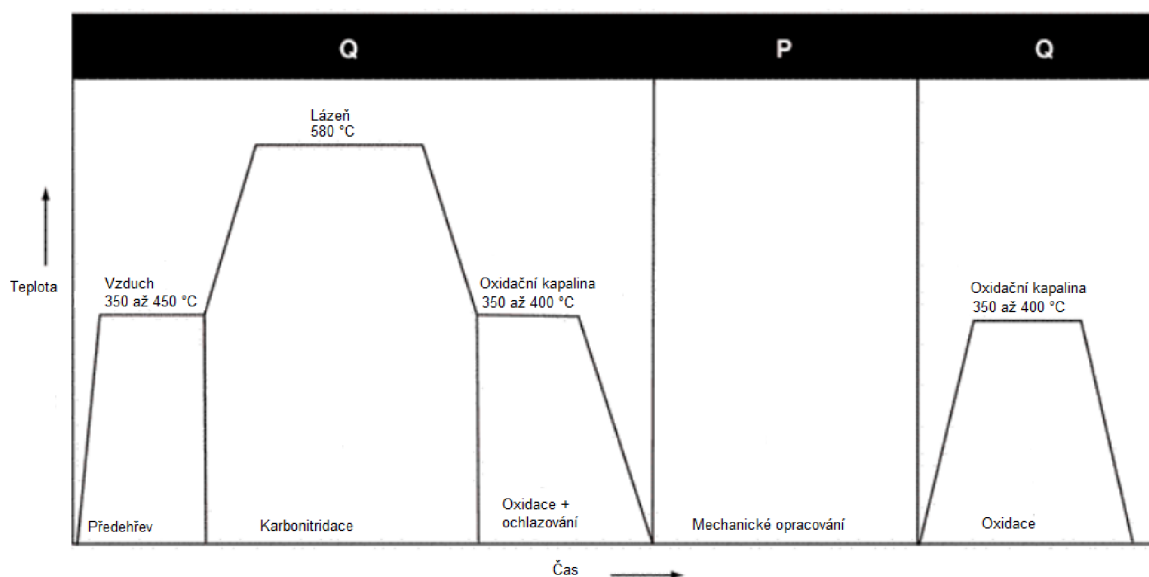
Původně se proces prováděl v kyanidových solných lázních, které byly oxidovány vzdušným kyslíkem na kyanatan. Tyto soli byly, vzhledem ke své toxicitě, nahrazeny netoxickými kyanatany sodnými a draselnými (zdroje dusíku) ve směsi s uhličitanem sodným, draselným nebo lithným [16, 21].

Proces začíná očištěním součásti, poté následuje jejich přehřev na teplotu cca 350 až 400  $^{\circ}\text{C}$ . V dalším kroku jsou součásti ponořeny do solné lázně. Rozkladem kyanatanů vzniká aktivní dusík, aktivní uhlík vzniká rozkladem CO. Dalším produktem rozkladu je uhličitan, který pomalu mění složení solné lázně. Aby bylo tomuto zamezeno, do solné lázně je přidáván speciální regenerátor, který uhličitan recykluje opět na kyanatan. Tato reakce je znázorněna na obr. 2.8. Po vlastní karbonitridaci následuje ochlazování v různých ochlazovacích médiích, např. oxidační lázeň (okolo 400  $^{\circ}\text{C}$ ), voda, vzduch, atd. Chladicí prostředí je voleno podle žádaných vlastností, citlivosti ke vzniku trhlin a deformací nebo podle složení oceli [20, 21].



Obr. 2.8 Princip regenerace taveniny [21].

Průmyslově nejrozšířenější metoda je Tenifer, která byla vyvinuta firmou Degussa. Při Teniferování je lázeň nuceně provzdušňována, tím je regulován obsah kyanatanů. Zvyšuje se také rychlost disociace kyanatanů, absorpce aktivních atomů i jejich difuze. Tato metoda se využívá ve třech různých modifikacích – Tenifer Q, Tenifer QP a Tenifer QPQ, které se od sebe liší případnými následnými operacemi po vlastní karbonitridaci a ochlazení. Pracovní postup těchto modifikací je znázorněn na obr. 2.9. Součásti ošetřené touto metodou mají kromě zvýšené povrchové tvrdosti lepší korozní a únavové vlastnosti, minimální deformaci způsobenou samotným procesem a vyšší odolnost proti opotřebení a otěru (lepší tribologické vlastnosti). Krátká doba výrobního cyklu snižuje výrobní náklady [20, 21].



Obr. 2.9 Znáznornění pracovního postupu Tenifer Q, QP, QPQ [20].

### Karbonitridace v plynu

Tento proces se provádí ve směsných atmosférách amoniaku a endotermického plynu. Metoda spočívá v konstantním přísunu dusíku (z amoniaku), uhlíku z vhodného plynného zdroje a kyslíku. Dusík vzniká disociací amoniaku, reakce probíhající při tomto procesu lze popsat rovnicemi 2.6 a 2.7:



Vzniklý kyanovodík je zdrojem jak dusíku, tak uhlíku. Metalurgické složení vzniklé vrstvy je podobné jako u nitridace, ale ve vrstvě je navíc uhlík. Hloubka vytvořené



vrstvy závisí na času, teplotě, použitém plynu a předchozím zpracování oceli. Proces se provádí v plynotěsných pecích (stejně jako u cementace) při teplotě cca 570 °C, tedy těsně pod austenitickou oblastí diagramu Fe – N. Před karbonitrací v plynu je nutné, stejně jako při procesu v solné lázni, součást důkladně očistit, zbavit okují a odmastit [20, 22, 23].

Karbonitraci se používá pro zpracování ozubených kol, vačkových hřídelí, ojníc, části ventilů a čerpadel, pístů, komponent v ropném průmyslu (difuzory, části potrubí), části střelných zbraní, atd. [20].

## 2.4 Nitrocementace

Při tomto procesu dochází opět k difuznímu syčení povrchu uhlíkem a dusíkem. Zatímco karbonitraci lze označit jako modifikaci nitridace, nitrocementace má povahou procesu blíže k cementaci. Syčení probíhá při teplotách nad  $A_{c3}$ , ale nižších, než při cementaci (840 až 860 °C), čím vyšší je teplota, tím více převládá nasycování uhlíkem. Struktura nitrocementovaných vrstev je obdobná jako u vrstev vzniklých cementací, liší se přítomností dusíku. Požadovaných vlastností vrstvy je dosaženo následným kalením do oleje takovou rychlostí, aby bylo dosaženo přeměny uhlíko-dusíkového austenitu na martenzit. Následně se zmrazuje na -40 až -100 °C, aby byl snížen obsah zbytkového austenitu. Po kalení se provádí nízkoteplotní popouštění [8, 9, 15, 16].

Přítomnost dusíku způsobuje zvětšení austenitické oblasti (dusík posunuje křivku  $A_{c3}$  dolů), tím se zvyšuje rozpustnost uhlíku v povrchové vrstvě, čímž se zvyšuje rychlost růstu vrstvy. Např. při teplotě 850 °C probíhá růst vrstvy stejnou rychlostí, jako při cementaci (900 °C). Snížení teploty procesu vede ke snížení deformací součástí a také k snížení nákladů. Účinkem dusíku se také zvyšuje stabilita přechlazeného austenitu a zvyšuje prokalitelnost povrchové vrstvy. Vzhledem k tomu je možno nelegované oceli kalit do oleje, což snižuje vnitřní pnutí. Dusík ve výsledné struktuře zvyšuje podíl zbytkového austenitu, který sice snižuje tvrdost, ale také zvyšuje únavovou pevnost (brzdí vliv únavových trhlin). Přítomnost zbytkového austenitu zvyšuje plasticitu vrstvy, což má pozitivní vliv na rázovou houževnatost. Nitrocementační vrstva má hloubku cca 0,25 až 0,3 mm [12, 16, 17].

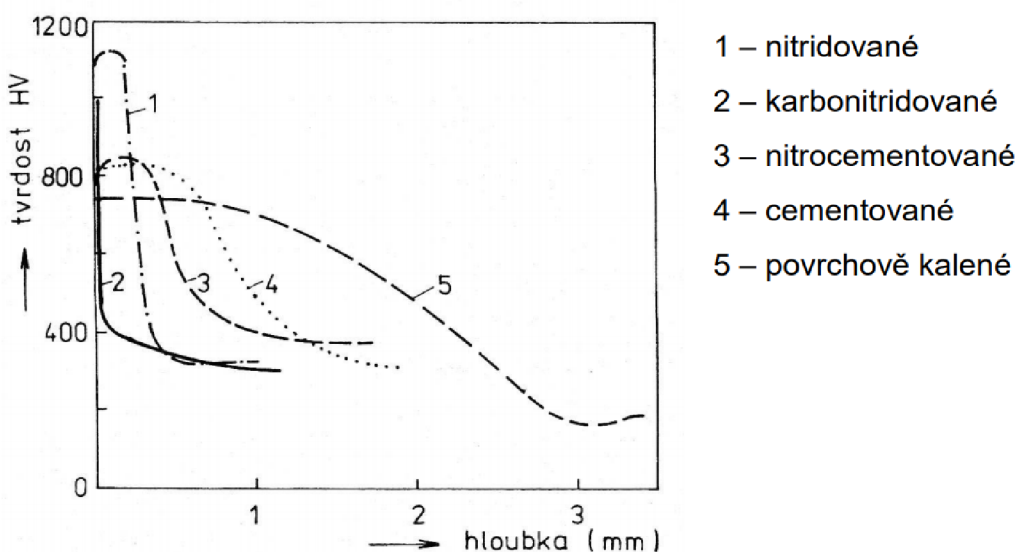
### Nitrocementace v roztavených solích

Tento proces je známý také jako kyanidování. Používají se buď solné lázně obsahující kyanidy (např. sůl GS 560 + NaCN), nebo neutrální složky (např. sůl obsahující 40 % NaCl, 30 % NaCN a 30 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Kyanidy jsou oxidovány vzdušným kyslíkem na kyanatany, které se v roztaveném stavu disociují, přičemž dochází k uvolňování CO a dusíku. Zatímco atomární dusík nasycuje povrch oceli, CO dále disociuje na oxid uhličitý a atomární uhlík, který nauhličuje povrch oceli. Nevýhodou je to, že z lázně neustále uniká dusík a CO, tzn. že se lázeň vyčerpává a je třeba ji obnovovat, což má samozřejmě vliv na finanční náklady. Další nevýhodou je toxicita kyanidů [5, 12, 16].

### Nitrocementace v plynu

Proces se provádí v plynotěsných pecích, do kterých se vhání nitrocementační atmosféra. Ta je získávána rozkladem kapaliny Teral s přídavkem 20 až 30 % anilinu (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>) nebo pyridinu (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N). Tato atmosféra se používá např. v šachtových pecích. Pokud se nitrocementace provádí v průběžných pecích, jako nosný plyn se používá endoatmosféra, která je obvykle získávána nedokonalým spalováním propan-butanu. K této směsi se přimíchává 2 až 5 % metanu a 2 až 7 % amoniaku [5, 12, 16].

Na obr. 2.10 je graficky znázorněna tvrdost a hloubka povrchové vrstvy po výše zmíněných zpracování.



Obr. 2.10 Grafické porovnání tvrdosti a hloubky povrchové vrstvy po různých chemicko – tepelných zpracování [10].

## 2.5 Další druhy chemicko – tepelného zpracování

V této kapitole jsou popsány další druhy povrchového chemicko-tepelného zpracování ocelí.

### 2.5.1 Difuzní sírování

Při difuzním sírování je povrch oceli nasycován sírou a dusíkem při teplotách pod  $A_{c1}$ . Vytváří se tak povrchová vrstva, která obsahuje oxikarbonitrid (nitrid s disperzními částicemi FeS). Tato vrstva má dobrou odolnost vůči opotřebení a zadírání a dobré třecí vlastnosti. Pokud se proces provádí v plynném prostředí, jedná se o sulfonitridaci, při použití solné lázně se jedná o sulfinizaci [16].

Při *sulfinizaci* se nejprve používala směs kyanidu sodného a siřičitanu sodného v poměru 95:5. Později byly vyvinuty složitější lázně z roztavených neutrálních solí (NaCl, BaCl<sub>2</sub>), aktivních solí (FeS) a urychlovače (K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>). Nasycování probíhá při teplotě cca 500 až 600 °C 30 až 180 min. Součásti je nutné před vložením do lázně odmastit a předeheřt. Výsledkem tohoto zpracování je difuzní vrstva obsahující síru ve formě siřičků. Tato vrstva má poměrně nižší tvrdost, což se využívá při záběhu kluzných ploch. Pod ní je vrstva obsahující velmi tvrdý oxikarbonitrid. Celková hloubka nasycené vrstvy bývá obvykle 10 až 30 μm [9, 12, 16].

Pro *sulfonitridaci* se používá peci stejných jako pro nitridování. Plynná atmosféra je tvořena amoniakem s přídavkem sirovodíku (cca 2 %). Na rozdíl od povrchových vrstev vytvořených v solných lázních tyto vrstvy neobsahují velmi tvrdé karbónitridy, ale jen méně tvrdé nitridy, proto mají v porovnání s nimi horší kluzné vlastnosti. Z toho důvodu se někdy proces provádí v atmosféře např. s přídavkem propanu, který slouží jako zdroj uhlíku pro vznik tvrdých karbonitridů. Součásti jsou nejprve odmaštěny a usušeny, poté se vloží do pece s atmosférou amoniaku a pec se začne ohřívat. Sirovodík se do pece začíná dodávat až po dosažení teploty nasycování. Čas nasycování je přibližně 2 až 3 hod, po ukončení děje se obvykle žádná další tepelná zpracování neprovádí. Sulfonitridace se často uplatňuje v automobilovém průmyslu, kde se takto zpracovávají např. části spojek a rozvodů [5, 9, 16].

### 2.5.2 Boridování

U technologie boridování dochází k obohacování povrchové vrstvy bórem. Boridovaná vrstva má vyšší odolnost proti korozi, opotřebení a ze zde zmíněných difuzních vrstev má nejvyšší tvrdost (až 2000 HV), která se zachová i za vysokých teplot (900 °C).

Výsledná vrstva má hloubku cca 0,1 až 0,3 mm. Rozpustnost uhlíku v boridech je velmi malá, proto dochází současně k difuzi uhlíku z povrchu směrem do jádra. Tímto způsobem může dojít ke zvýšení obsahu uhlíku pod boridovanou vrstvou až na eutektoidní koncentraci (i u nízkouhlíkových ocelí). Proces probíhá při teplotách 800 až 1050 °C po dobu 3 až 6 hod, jednotlivé postupy se liší především použitými prostředími [5, 9, 15].

Při *boridování v prášku* je součást zasypána práškem v žáruvzdorné krabici, zdrojem bóru je např. amorfní bór nebo karbid bóru ( $B_4C$ ), zbytek směsi tvoří aktivátor a inertní látky. *Elektrolytické boridování* probíhá v solné lázni za působení elektrolýzy, poskytuje největší rychlost nasycování, součást je zapojena jako katoda, anodu tvoří grafitická elektroda. *Boridování v lázních* bez použití elektrolýzy je o cca 20 až 25 % pomalejší. Dalším způsobem je *boridování v plynu*, které se provádí např. v plynné směsi  $B_2H_6 + H_2$ . Uhlík a některé legující prvky, především Mo a W zpomalují růst boridové vrstvy. Vzhledem k tomu je nejvhodnější použití ocelí s nízkým a středním obsahem uhlíku [5, 9, 12, 15].

### 3 NÍZKOUHLÍKOVÉ OCELI A JEJICH VYUŽITÍ VE STROJÍRENSTVÍ

Oceli se dle použití dělí na konstrukční a nástrojové. Obě skupiny je možné dále rozdělit na uhlíkové a slitinové (legované) oceli. Konstrukční oceli lze podle obsahu uhlíku rozdělit na:

- nízkouhlíkové – s obsahem C do 0,25 %,
- středněuhlíkové – s obsahem C od 0,25 do 0,6 %,
- vysokouhlíkové – s obsahem C nad 0,6 %.

Tato práce se zabývá zpracováním právě nízkouhlíkových ocelí. Ty se dle použití dělí na oceli svařitelné, u kterých je požadována vysoká pevnost a houževnatost, a oceli hlubokotažné, u kterých jsou upřednostňovány nižší pevnostní vlastnosti ve prospěch plastických vlastností [24].

#### **Příklady nízkouhlíkových ocelí určených k chemicko – tepelnému zpracování:**

##### Ocel 14 220

Jedná se o ušlechtilou konstrukční mangan-chromovou ocel. Tato ocel je určena k cementování a kyanování, má dobrou obrobitelnost, svařitelnost a tvářitelnost za tepla i za studena. Používá se pro středně namáhané strojní součásti do průměru 35 mm k zušlechtění, k cementování s velkou tvrdostí cementované vrstvy a s vysokou pevností v jádře, konkrétní součásti jsou např. hřídele, ozubená kola, části ventilů, vačkové hřídele, pístní čepy, zubové spojky a části kuličkových a válečkových ložisek. U této oceli je kladen velký důraz na mikročistotu materiálu, kontroluje se především tvar a velikost nekovových vměstků, obzvláště sirníků a oxidů ( $Al_2O_3$ ) [25, 26].

##### Oceli třídy 16

Oceli třídy 16 jsou ušlechtilé, nízko a středně legované, určené k tepelnému a chemicko – tepelnému zpracování. Jsou legované především niklem, dále manganem, chromem, vanadem a wolframem. Tyto oceli jsou málo citlivé na přehřátí, mají dobrou houževnatost, při velkém obsahu niklu mají velkou prokalitelnost (při obsahu niklu nad 4 % jsou samokalitelné) a jsou vhodné pro výrobu součástí zařízení, která pracují při teplotách pod bodem mrazu, protože nikl posouvá kritické rozmezí křehkosti směrem k nižším teplotám. Obsah niklu zajišťuje houževnaté jádro při

zachování dostatečné pevnosti, proto jsou tyto oceli obecně používány pro výrobu velmi namáhaných součástí v automobilovém a leteckém průmyslu (podvozky letadel, závěsy křídel) [26, 27].

Tyto oceli jsou vzhledem ke svým vlastnostem a vhodnosti k chemicko – tepelnému zpracování hojně používány pro výrobu namáhaných ozubených kol a kol velkých modulů, ozubených kol diferenciálů, ozubených věnců, talířových ozubených kol, apod. Je zde využívána pevnost a houževnatost jádra a zároveň dostatečná tvrdost a odolnost proti opotřebení na povrchu zubu. Ocel 16 220 je tvářitelná za tepla, má dobrou obrobitelnost a je prokalitelná do hloubky cca 50 mm. Nachází využití pro výrobu strojních dílů s vyšší pevností a houževnatostí jádra, např. hřídele hnacích kol automobilů, velmi namáhané čepy, drážkové hřídele, kardanové kříže, kladky, atd. Oceli 16 426 a 16 720 se kromě již zmíněných ozubených kol používají jako zušlechtěné a cementované také např. pro výrobu šroubů a klikových hřídelů [26, 27, 28].

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro experimentální část byly vybrány oceli ČSN 16 426 a ČSN 16 720. Z každé oceli byly zhotoveny tři vzorky. Všechny vzorky byly následně kaleny a popouštěny, přičemž jeden vzorek od každé oceli byl v tomto stavu ponechán, na druhém byla provedena plazmová karbonitridace a na třetím karbonitridace v plynu. Parametry jednotlivých tepelných a chemicko-tepelných zpracování jsou uvedeny v tab. 4.1 a tab. 4.2. Každé měření v rámci experimentální části bylo provedeno vždy třikrát, z naměřených hodnot byl následně vypočten aritmetický průměr.

Tab. 4.1 Parametry tepelného zpracování ocelí.

	Kalení			Popouštění		
	Teplota [°C]	Čas [hod]	Ochlazovací médium	Teplota [°C]	Čas [hod]	Ochlazovací médium
ČSN 16 426	870	0,2	voda	600	1	voda
ČSN 16 720	870	0,2	voda	600	1	voda

Tab. 4.2 Označení vzorků a parametry chemicko-tepelného zpracování ocelí.

Označení vzorku	Materiál	Druh CHTZ	Teplota [°C]	Čas [hod]
C3-13	ČSN 16 426	plazmová karbonitridace	530	4
C3-20	ČSN 16 426	karbonitridace v plynu	530	15
C4-6	ČSN 16 720	plazmová karbonitridace	530	4
C4-9	ČSN 16 720	karbonitridace v plynu	530	15

### 4.1 Příprava metalografických vzorků

Ze vzorku ve tvaru kruhového přířezu byla vyříznuta úzká výseč materiálu od vnějšího okraje až po střed vzorku. Tento úkon byl proveden na metalografické pile LECO, která je na obr. 4.1. Poté byl vyříznutý vzorek pomocí brousicího papíru zbaven otřepu a očištěn lihem.





Obr. 4.1 Metalografická pila LECO.

Vzorek byl z důvodu následujících metalografických operací zalisován na lisovacím zařízení LECO PR-4x (obr. 4.2). Vzorek byl vložen na dno dutiny lisovacího zařízení, a poté byl zasypán preparátem ve formě granulí. Na jednu stranu vzorku byl nasypán granulát odlišné barvy, aby byla zřejmá poloha okraje vzorku. Následně probíhalo cca 10 min lisování za zvýšené teploty a tlaku. Po zalisování byl vzorek označen pomocí gravírovacího pera a byly na něm sraženy hrany.



Obr. 4.2 Lisovací zařízení LECO PR-4x.

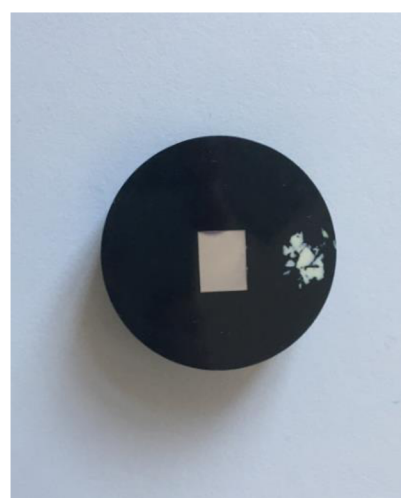


Dalším krokem bylo broušení a leštění na leštičce LECO PX500. Do automatické hlavy této leštičky je možno upnout až 6 vzorků. Princip metody broušení spočíval ve využití přitlačné síly rotační hlavy k rotujícímu podkladovému brousicímu kotouči. Vzhledem k vysoké rychlosti broušení je nutné vzorky chladit vhodným chladicím médiem (vzduchem, kapalinou), aby bylo zamezeno změně struktury a vzniku Beilbyho vrstvy (někdy označované také jako B-vrstva). Tato vrstva vzniká při mechanickém opracování kovu. Jelikož je materiál při těchto procesech do určité hloubky tvářen, vzniká na povrchu deformačně zpevněná vrstva kovu, ve které dochází ke změně původní struktury materiálu, což komplikuje její studium. Její hloubka je ovlivňována především podmínkami broušení, rychlostí a přitlačnou silou. Čím vyšší jsou tyto hodnoty, tím více dochází ke zvyšování teploty, proto je důležité zajistit adekvátní chlazení při procesu broušení [29].

K broušení byly použity celkem 3 brousící papíry, na počátku byl použit papír s nejmenší zrnitostí, poté následoval přechod na jemnější brusivo. Mezi každou výměnou brousícího papíru bylo nutné provést oplach vzorků vodou, aby nedošlo k nežádoucímu přenosu karbidických částic uvolněných z předchozího brousícího papíru. Vzorky byly jednotlivými brousícími papíry broušeny vždy po dobu 2 min. Poté bylo na stejném zařízení provedeno leštění. Tento proces probíhal stejně, jako broušení, místo brousícího papíru však byly použity lešticí kotouče, na které byla nanesena diamantová pasta. Po ukončení leštění byly vzorky důkladně očištěny lihem a osušeny. Na obr. 4.3 je leštička LECO PX500 a ukázka zalisovaného vzorku.



a)



b)

Obr. 4.3 a) leštička LECO PX500, b) zalisovaný vzorek.

Po vyleštění vzorků následovalo leptání, jehož účelem je vyvolání mikrostruktury materiálu [29]. Dle výše uvedeného povrch vzorku po mechanickém ovlivnění pokrývá tenká zpevněná Bielbyho vrstva. Aby bylo možné pozorovat mikrostrukturu materiálu, je nutné tuto vrstvu odstranit chemickým leptáním. Tímto procesem dochází na povrchu ke vzniku reliéfu. Principem naleptání je rozdílná rozpustnost jednotlivých strukturních součástí v leptadle [30].

Chemické leptání se provádí tak, že vzorek je na určitý čas (několik sekund) ponořen do leptacího činidla. Jako leptadlo byl použit 5% NITAL, což je roztok tvořen 5 %  $\text{HNO}_3$  a 95 % etylalkoholu. Po naleptání byly vzorky uloženy do vzduchotěsně uzavřeného exikátoru, aby se předešlo korozi.

## 4.2 Analýza chemického složení

Analýza chemického složení byla provedena metodou optické emisní spektrometrie (OES). Principem OES je analýza chemického složení materiálu pomocí detekce záření, které je vysíláno atomy a ionty vzorku. Působením zdroje tepelné nebo elektrické energie dojde k přechodu atomů do excitovaného stavu. Při přechodu valenčních elektronů zpět do nižších energetických hladin dochází k vyzařování fotonů. Vlnová délka tohoto záření přesně charakterizuje každý prvek a intenzita záření je úměrná obsahu daného prvku ve vzorku [31, 32].

Pro ověření chemického složení byl použit optický emisní spektroskop Tasman Q4 Bruker, který je na obr. 4.4. Jedná se o digitální spektrometr vybavený CCD detektory pro snímání záření. Součástí spektrometru je počítač vybaven měřicím a vyhodnocovacím softwarem, který automaticky vyhodnocuje chemické složení vzorku. Jako budicí zdroj je využíván digitální plazmový generátor [33].



Obr. 4.4 Optický emisní spektrometr Tasman Q4 Bruker [33].

V tab. 4.3 a tab. 4.4 jsou výsledky analýzy chemického složení ocelí ČSN 16 426 a ČSN 16 720. V tab. 4.3 je u obsahu uhlíku uvedena i nejistota měření, neboť po jejím přičtení analyzovaná ocel odpovídá chemickým složením oceli ČSN 16 426. Z tab. 4.4 je patrné, že obsah uhlíku u zkoušeného vzorku je o 0,021 % C nižší, než je dolní hranice intervalu dle normy ČSN. Tuto odchylku lze přisoudit nepřesnosti přístroje a měření, proto lze konstatovat, že zkoušená ocel odpovídá chemickým složením oceli ČSN 16 720. Protokoly z analýzy chemického složení obou ocelí jsou uvedeny v Příloze 1 a Příloze 2.

Tab. 4.3 Chemické složení oceli ČSN 16 426 [hm. %].

C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
OES Tasman Q4 Bruker						
0,096 ± 0,0042	0,488	0,332	0,764	3,198	0,020	0,006
ČSN Standard						
0,10–0,17	0,30–0,60	0,17–0,37	0,60–0,90	2,70–3,20	<0,035	<0,035

Tab. 4.4 Chemické složení oceli ČSN 16 720 [hm. %].

C	Mn	Si	Cr	W	Ni	P	S
OES Tasman Q4 Bruker							
0,119	0,452	0,375	1,493	0,968	4,267	0,0091	<0,150
ČSN Standard							
0,14–0,21	0,25–0,55	0,17–0,37	1,35–1,65	0,80–1,20	4,00–4,50	<0,035	<0,035

### 4.3 Analýza povrchové vrstvy

Dalším krokem po přípravě metalografických vzorků a ověření chemického složení byla analýza povrchových vrstev karbonitridovaných vzorků. Jednotlivé kroky jsou popsány v následujících podkapitolách.

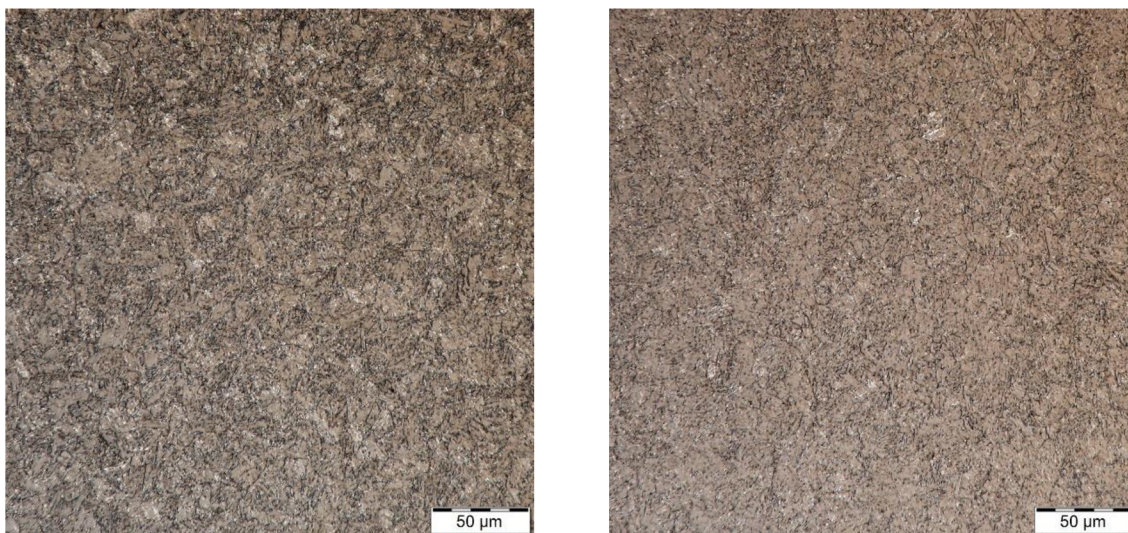
#### 4.3.1 Hodnocení mikrostruktury

Dalším krokem experimentu bylo pozorování mikrostruktury vzorků, tedy složek materiálu pouhým okem neviditelných. Pro pozorování mikrostruktury byl použit optodigitální metalografický mikroskop Olympus DSX 500 (obr. 4.5). Tento mikroskop je vybaven funkcí HDR (High Dynamic Range), která kombinuje několik snímků pořizených při různých expozicích, ze kterých je následně složen výsledný obraz. Jedná se o invertovaný mikroskop, objektiv se tedy nachází pod vzorkem. Maximální zvětšení je 12 000x [34].



Obr. 4.5 Mikroskop Olympus DSX 500.

Každý metalografický vzorek byl mikroskopem pozorován se zvětšením 500x a 1000x. Mikrostruktura základního materiálu ocelí je na obr. 4.6, jedná se o popuštěný martenzit. Mikrostruktura vzorků po plazmové karbonitridaci a karbonitridaci v plynu je na obr. 4.7, obr. 4.8, obr. 4.9 a obr. 4.10.



a) b)  
Obr. 4.6 Mikrostruktura základního materiálu ocelí: a) ČSN 16 426 (C3),  
b) ČSN 16 720 (C4), zvětšeno 1000x.

Při pozorování mikrostruktury (obr. 4.7 až obr. 4.10) je patrné, že došlo k vytvoření povrchové vrstvy typické pro karbonitridované součásti. Na povrchu vzorku se nachází tenká vrstva karbonitridů, tzv. bílá vrstva, pod ní se vytváří difuzní vrstva.

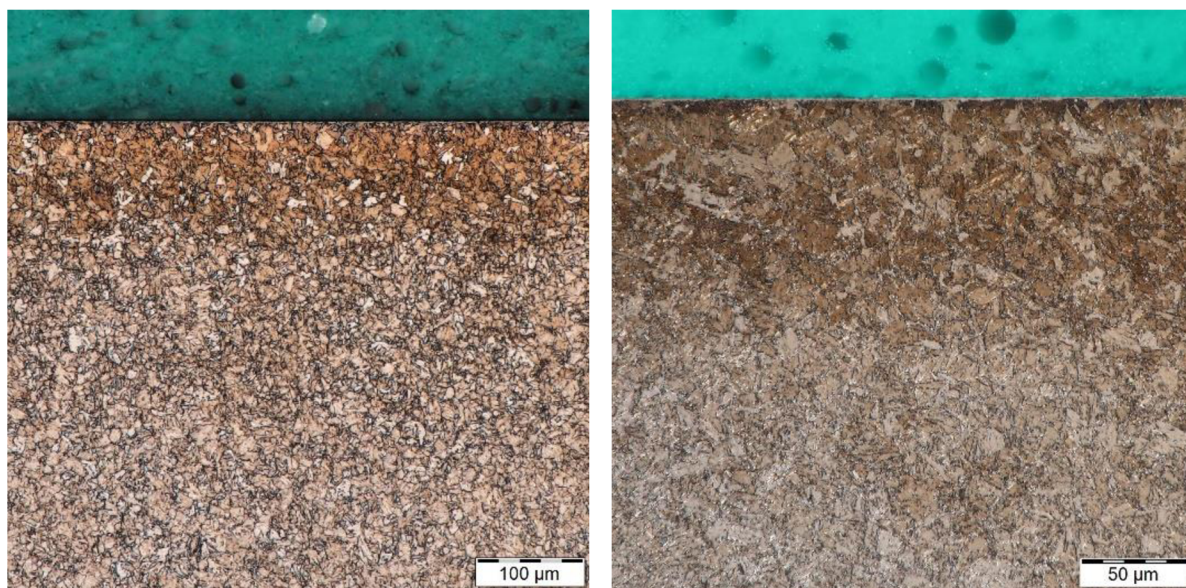


*Bílá vrstva* je složena primárně z karbonitridů  $\epsilon$  -  $\text{Fe}_{2,3}(\text{N}, \text{C})$  a  $\gamma'$  -  $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ . Poměr výskytu těchto dvou fází závisí na obsahu uhlíku v oceli, čím vyšší je obsah uhlíku, tím vyšší je obsah  $\epsilon$  - fáze. Tato vrstva má vysokou tvrdost a je zodpovědná za zvýšení korozní odolnosti a tribologických vlastností. Hloubka bílé vrstvy závisí na složení nasycující atmosféry, obsahu legujících prvků, teplotě a času karbonitridace. Vyšší obsah legujících prvků způsobuje vznik tenčí vrstvy, zatímco se zvyšujícím se časem a teplotou karbonitridace hloubka vrstvy roste [35, 36].

Pod bílou vrstvou proniká do základního materiálu *difuzní vrstva*. Difuzní vrstva je tvořena intersticiálním tuhým roztokem dusíku a uhlíku v základním materiálu (popuštěný martenzit), případně nitridy nebo karbonitridy Al a Cr (nitridotvorné prvky) u ocelí legovaných těmito prvky. Přítomnost těchto prvků v oceli sice zpomaluje růst vrstvy, neboť vážou dusík a uhlík, vzniklé nitridy a karbonitridy však zvyšují tvrdost, a díky zbytkovému tlakovému napětí v difuzní zóně i únavové vlastnosti materiálu. Difuzní vrstva podporuje nosnost bílé vrstvy a její hloubka podobně jako u bílé vrstvy roste s rostoucí teplotou a časem [35, 36, 37].

Na obr. 4.7 až obr. 4.10 je bílá vrstva viditelná jako tenký bílý pás. S uvážením měřítka lze konstatovat, že u vzorků zpracovaných plazmovou karbonitridací (C3-13, C4-6) došlo k vytvoření řádově tenčí vrstvy oproti vzorkům zpracovaným technologií karbonitridace v plynu (C3-20, C4-9). Tento fakt lze přisoudit výše uvedenému tvrzení, že hloubka bílé vrstvy má souvislost s parametry procesu, vzorky zpracovávané plazmovou karbonitridací byly totiž nasycujícím prostředí vystaveny kratší čas (viz tab. 4.2). U vzorků C3-13 a C4-9 lze na vnějším okraji bílé vrstvy pozorovat pruh černých teček. Jedná se o póry, které vznikají tlakem plynného dusíku při vzniku jeho molekul ( $2\text{N} \rightarrow \text{N}_2$ ).

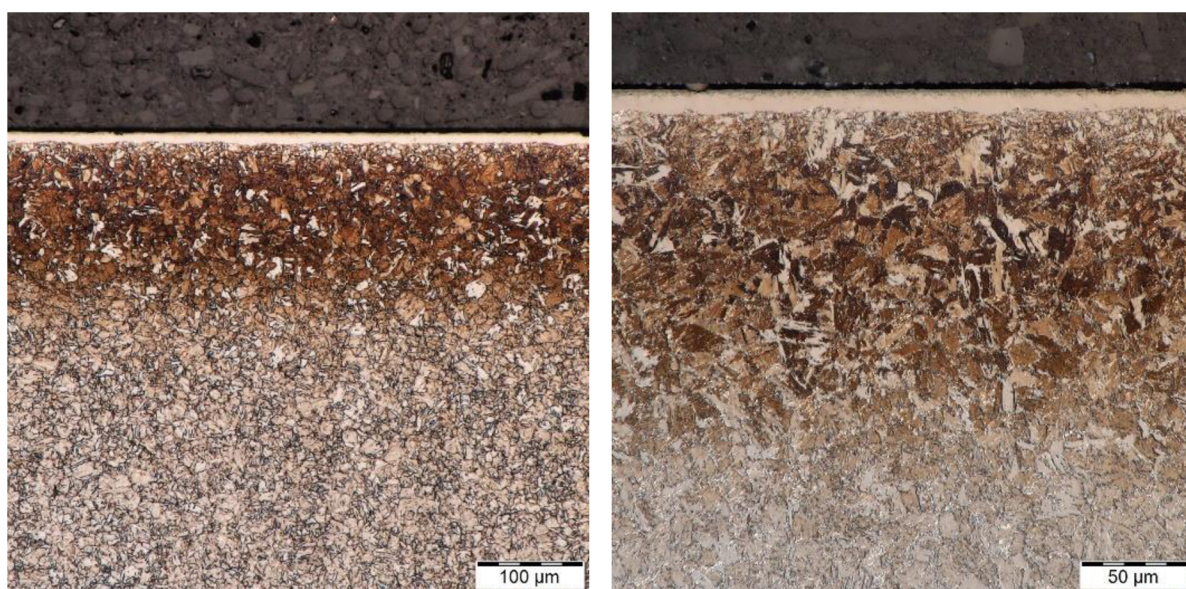
Difuzní vrstva se na naleptaných vzorcích jeví jako tmavě hnědá struktura, která směrem k jádru postupně pozvolna přechází v základní materiál, který je na snímcích zobrazen oproti difuzní vrstvě světlejšími barvami. V této oblasti již nedošlo k ovlivnění povrchovou technologií. Z obr. 4.7 až obr. 4.10 je zřejmé, že i hloubka difuzní vrstvy je u vzorků po plazmové karbonitridaci nižší, což má pravděpodobně opět souvislost s dobou trvání procesu.



a)

b)

Obr. 4.7 Mikrostruktura vzorku C3-13 (ČSN 16 426, plazmová karbonitridace),  
zvětšeno: a) 500x, b) 1000x.

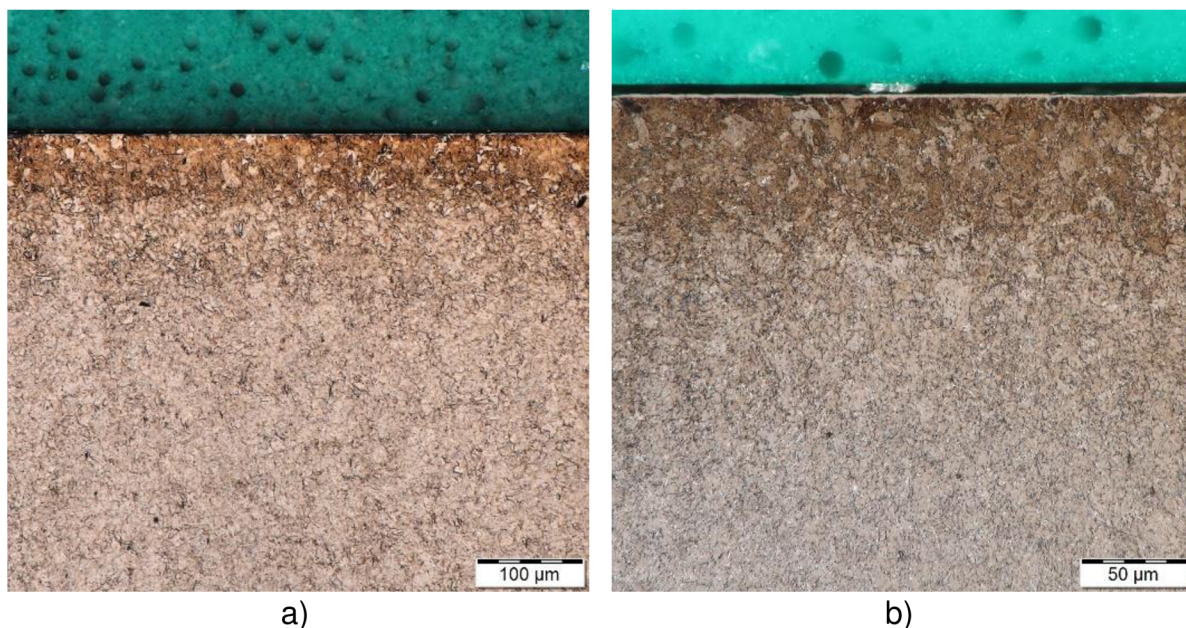


a)

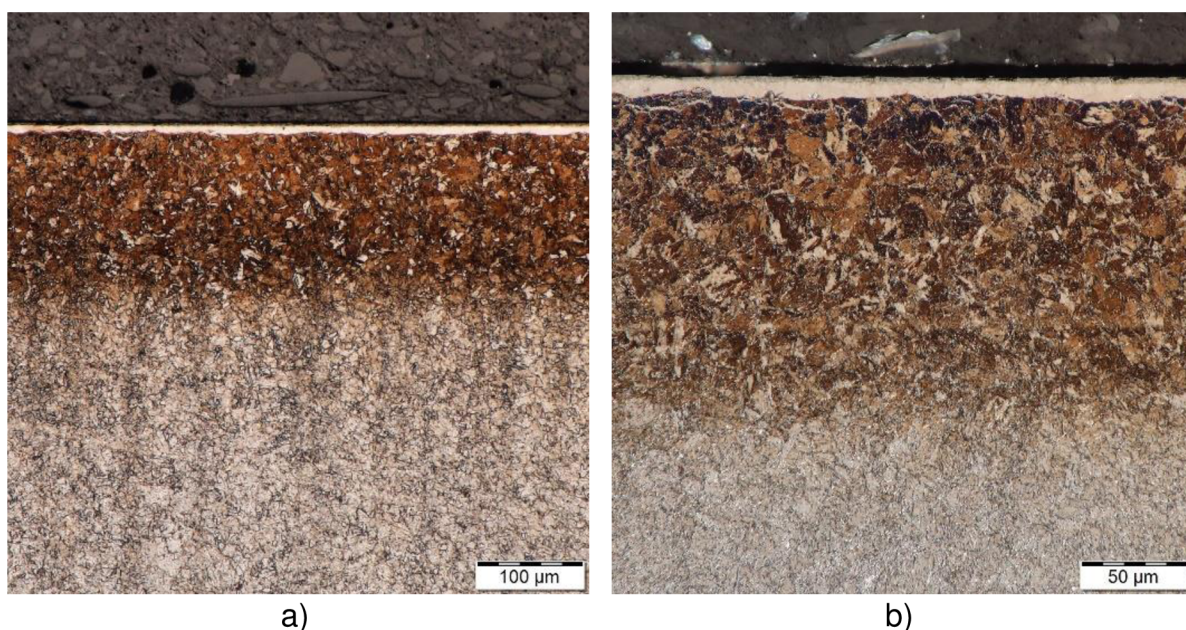
b)

Obr. 4.8 Mikrostruktura vzorku C3-20 (ČSN 16 426, karbonitridace v plynu),  
zvětšeno: a) 500x, b) 1000x.





a) b)  
Obr. 4.9 Mikrostruktura vzorku C4-6 (ČSN 16 720, plazmová karbonitridace),  
zvětšeno: a) 500x, b) 1000x.



a) b)  
Obr. 4.10 Mikrostruktura vzorku C4-9 (ČSN 16 720, karbonitridace v plynu),  
zvětšeno: a) 500x, b) 1000x.

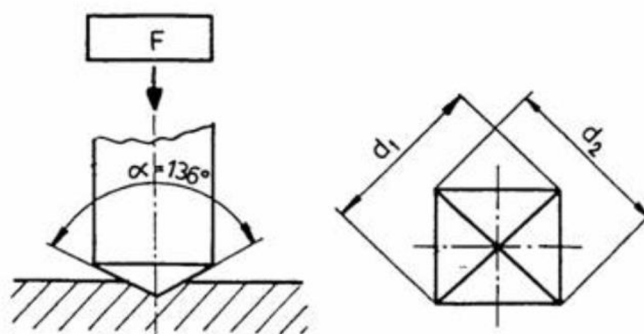
#### 4.3.2 Měření mikrotvrdosti

Tvrdość je mechanická vlastnost materiálu definovaná jako odolnost jeho povrchu v měřené oblasti proti porušení působením vnikacího tělesa. Vzhledem k tomu, že výsledek měření je ovlivněn velkým množstvím faktorů, nelze tvrdość jednoznačně fyzikálně definovat. Výsledek měření tvrdośći závisí především na elastických



vlastnostech měřeného materiálu, plastických vlastnostech zkoušeného materiálu, velikosti zátěžné síly, teplotě při průběhu zkoušky, mikrostruktura materiálu, atd. [38].

Mikrotvrdot je definována stejně jako tvrdost, rozdíl spočívá v tom, že měření mikrotvrdoti je prováděno za působení mnohem nižších zatěžujících sil. Mikrotvrdot byla měřena metodou dle Vickerse, která je definována pro tři různé intervaly zkušebního zatížení viz tab. 4.5. Principem je vlačování vnikacího tělesa do povrchu zkoušeného materiálu přesně definovanou silou a udržování této síly po určitou stanovenou dobu (jedná se tedy o statickou zkoušku). Zatěžující síla působí kolmo k povrchu zkoušeného vzorku. Po odlehčení jsou rozměry vtisku změřeny, velikost trvalé plastické deformace je úměrná odporu materiálu proti vnikání cizího tělesa. Materiál vnikacího tělesa (indentoru) musí plastické deformaci odolávat, proto jsou kladeny vysoké požadavky na jeho tvrdost a modul pružnosti. Jako indentor je používán diamantový čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem  $136^\circ$  a s čtvercovou základnou. Princip zkoušky je schematicky znázorněn na obr. 4.11 [38].



Obr. 4.11 Princip zkoušky tvrdosti dle Vickerse [38].

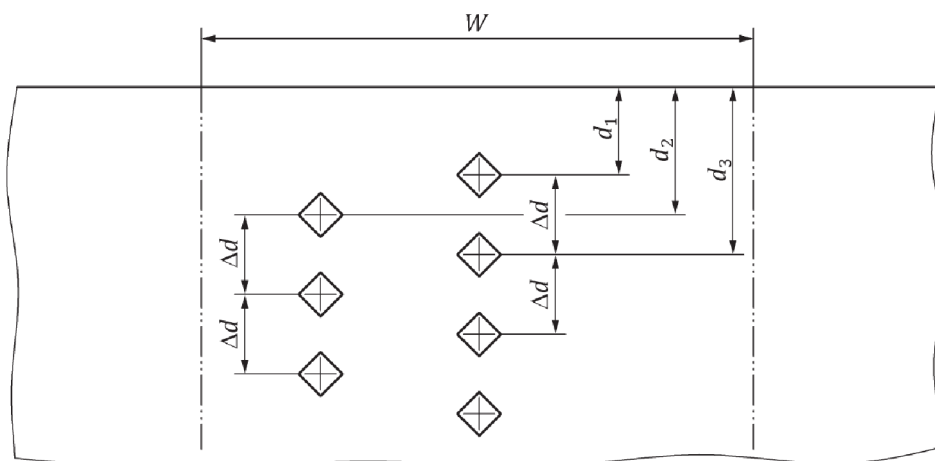
Tab. 4.5 Zkouška tvrdosti dle Vickerse – velikost zkušebního zatížení [38].

Velikost zkušebního zatížení [N]	Označení tvrdosti	Název zkoušky
$F \geq 49,03$	$\geq HV 5$	Zkouška tvrdosti dle Vickerse
$1,961 \leq F < 49,03$	HV 0,2 až < HV 5	Zkouška tvrdosti dle Vickerse při nízkém zatížení
$0,09807 \leq F < 1,961$	HV 0,01 až < HV 0,2	Zkouška mikrotvrdoti dle Vickerse

Zkouška mikrotvrdoti byla provedena dle normy ISO 18203 [39]. Zkušební vzorek musí být v souladu s touto normou připraven jako metalografický výbrus, nesmí tedy dojít k žádnému deformačnímu ovlivnění povrchu, povrch musí být čistý, hladký,

zbaven okují, mazadel a cizích částic. Postup přípravy metalografických vzorků je popsán v kap. 4.1. Vzhledem k tomu, že vzorky byly kvůli zkoumání mikrostruktury naleptány, bylo nutné je před měřením mikrotvrdosti znovu vyleštit [38, 39].

Při měření mikrotvrdosti bylo nutné dodržet podmínky vyplývající z již zmíněné normy ISO 18203. Zkoušené vzorky je nutno upnout tak, aby bylo zamezeno jejich pohybu během zkoušky. Jednotlivé vtisky musí být umísťovány podél jedné nebo více rovnoběžných linií kolmých k povrchu, a to v pásmu o šířce  $W$  o šířce 1,5 mm (obr. 4.12). Vzdálenost  $\Delta d$  oddělující dva sousední vtisky nesmí být menší než trojnásobek průměrné hodnoty délek úhlopříček vtisku. Vzdálenost středu prvního vtisku od povrchu  $d_1$  musí být nejméně 2,5 násobkem průměrné hodnoty délek úhlopříček tohoto vtisku. Rozdíl mezi vzdálenostmi dvou po sobě následujících vtisků od okraje vzorku (např.  $d_2 - d_1$ ) nesmí přesáhnout 0,1 mm [39].



Obr. 4.12 Pozice jednotlivých vtisků [39].

Tvrdot (mikrotvrdot) dle Vickerse se vyjádří pomocí velikosti zkušebního zatížení a aritmetického průměru délek úhlopříček vtisku dle vztahu 4.1 [38].

$$HV = 0,102 \cdot \frac{2 \cdot F \cdot \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (4.1)$$

kde:  $HV$  – tvrdost dle Vickerse,  
 $F$  [N] – zkušební zatížení,  
 $d$  [mm] – aritmetický průměr délek úhlopříček vtisku.

K měření mikrotvrdosti bylo využito mikrotvrdoměru LECO LM 247 AT (obr. 4.13), který je vybaven vyhodnocovacím počítačem LECO AMH 55. Měření probíhalo při

zatížení 100 g. Nejprve byla zjištěna mikrotvrdomost základního materiálu. Následně byl proveden definovaný počet vtisků od okraje vzorku směrem k jeho středu, vzdálenost mezi jednotlivými vtisky činila 0,01 mm. Výsledky měření mikrotvrdomosti byly poté vyhodnocovacím softwarem zaneseny do grafu v závislosti na vzdálenosti od povrchu.



Obr. 4.13 Mikrotvrdoměr LECO LM 247 AT.

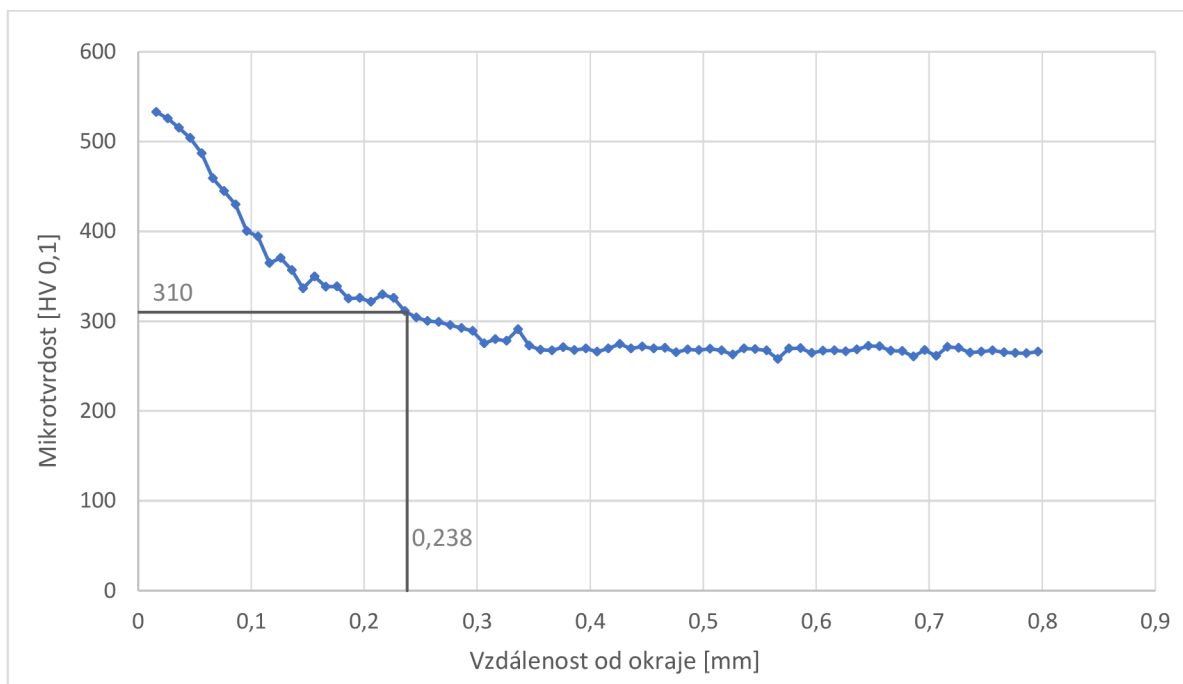
### 4.3.3 Vlastnosti povrchové vrstvy

Účelem měření mikrotvrdomosti bylo porovnání hloubky povrchové vrstvy u ocelí po plazmové karbonitridaci a karbonitridaci v plynu. Základními parametry povrchové vrstvy jsou hloubka této vrstvy a její tvrdost. Dle normy ISO 18203 [39] se hloubka povrchové vrstvy označuje jako NHD (Nitriding Hardness Depth) a je definována jako vzdálenost od povrchu do místa, kde je tvrdost materiálu o 50 HV vyšší než tvrdost jádra.

#### Ocel ČSN 16 426

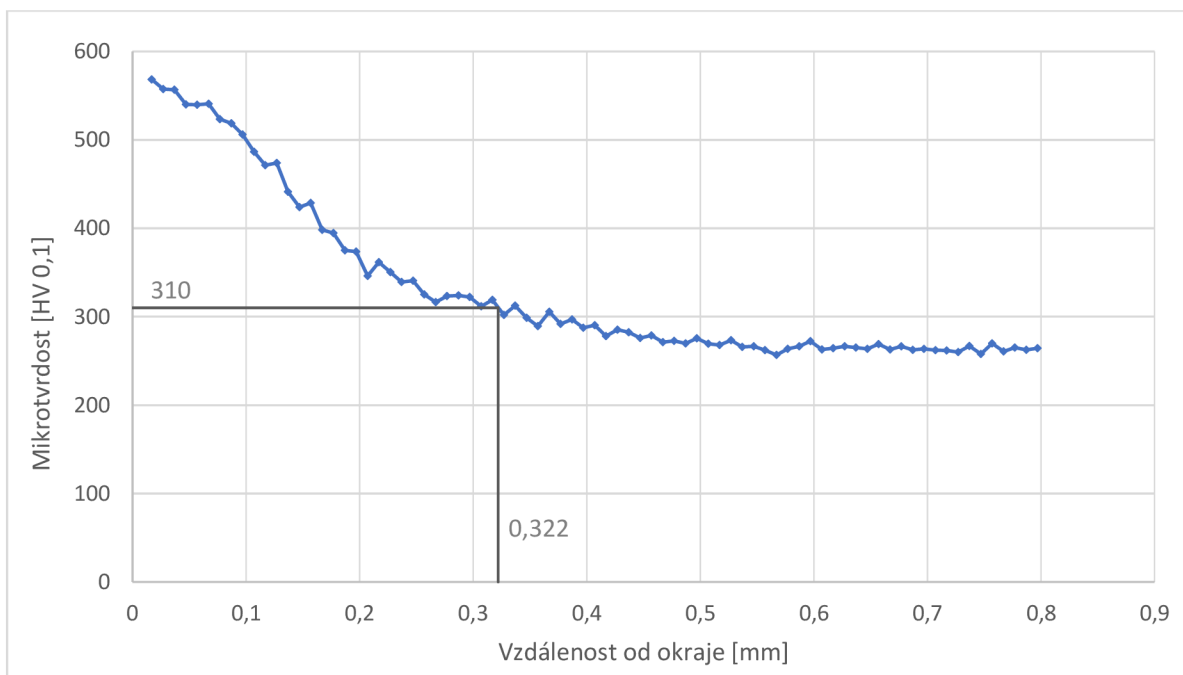
U vzorku oceli ČSN 16 426 byla zjištěna střední hodnota tvrdosti jádra, ta činila 263 HV 0,1. Tato hodnota byla dle výše zmíněné normy zvýšena o 50 HV a následně zaokrouhlena na nejbližší násobek 10. Tímto způsobem byla stanovena hodnota mezní tvrdosti na 310 HV 0,1.

U vzorku C3-13, který byl zpracován plazmovou karbonitrací, je vzdálenost od povrchu do oblasti s mezní tvrdostí rovna 0,238 mm, tedy NHD 310 HV 0,1 = 0,238 mm. Profil mikrotvrdosti zobrazuje grafická závislost na obr. 4.14.



Obr. 4.14 Grafická závislost mikrotvrdosti vzorku C3-13 na vzdálenosti od povrchu.

Na obr. 4.15 je profil mikrotvrdosti vzorku C3-20. U tohoto vzorku byla použita pro tvorbu povrchové vrstvy karbonitrací v plynu, hloubka vrstvy je NHD 310 HV 0,1 = 0,322 mm.

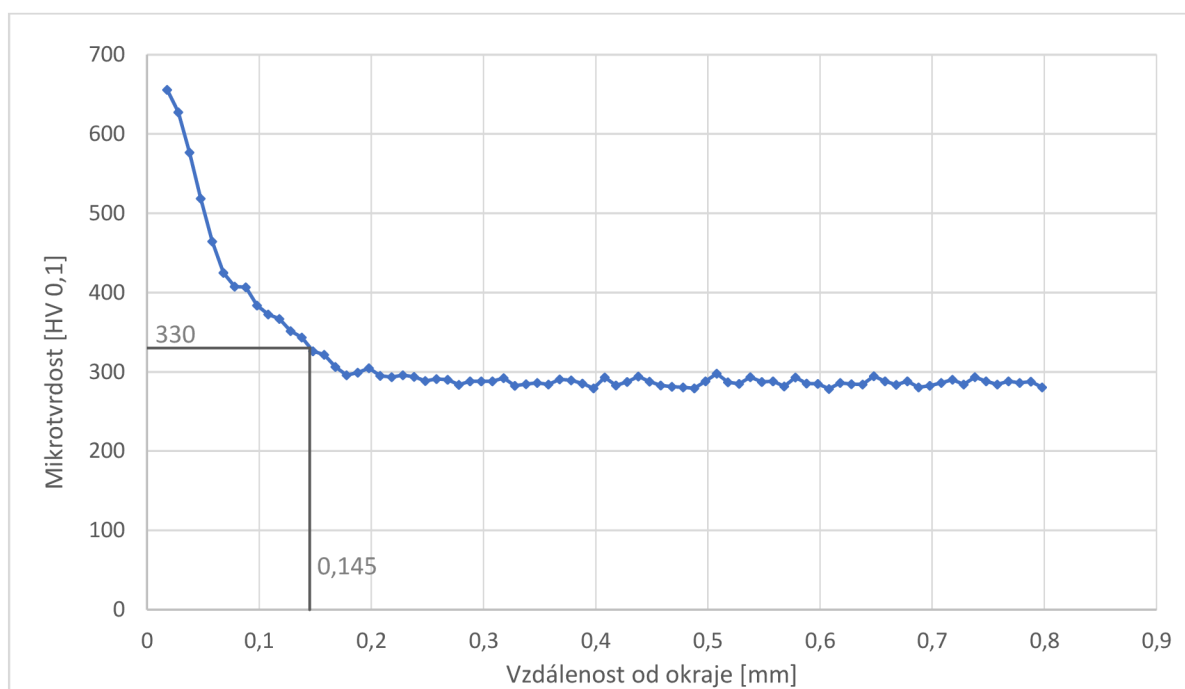


Obr. 4.15 Grafická závislost mikrotvrdosti vzorku C3-20 na vzdálenosti od povrchu.

Ocel ČSN 16 720

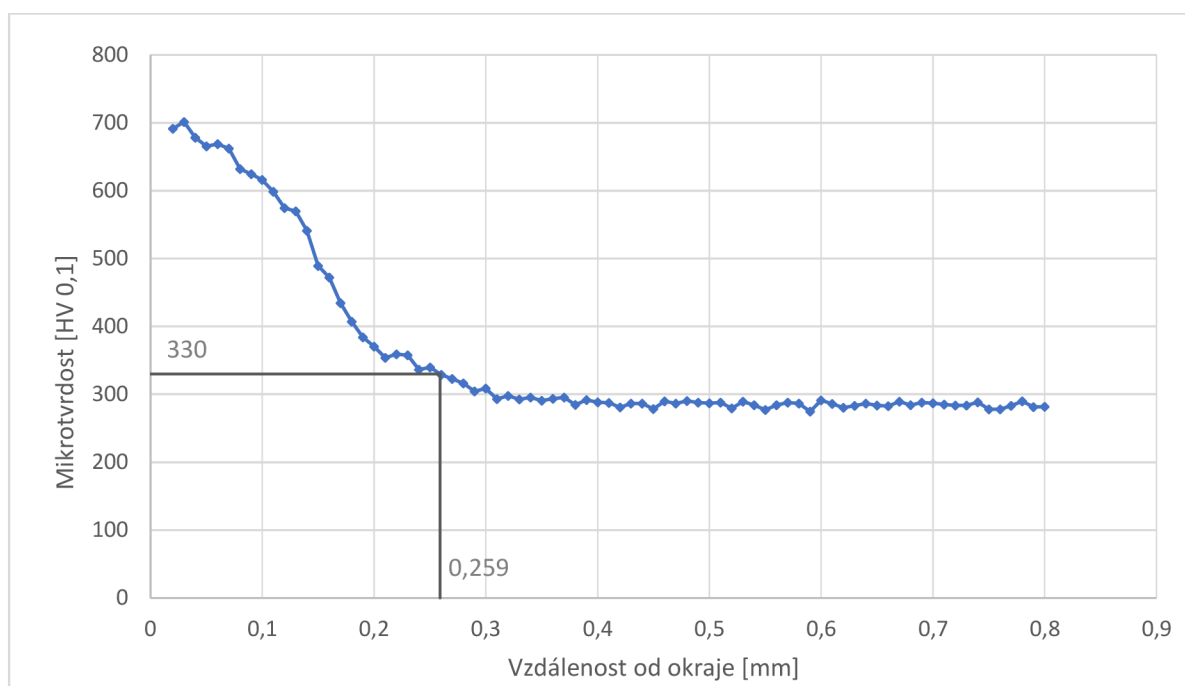
Stejným způsobem bylo postupováno při vyhodnocování hloubky povrchové vrstvy u oceli ČSN 16 720. Ke střední hodnotě tvrdosti jádra 284 HV 0,1 bylo přičteno 50 HV, mezní tvrdost byla po zaokrouhlení stanovena na 330 HV 0,1.

Jako chemicko – tepelné zpracování vzorku C4-6 byla použita plazmová karbonitridace. U takto zpracované oceli byla zjištěna hloubka povrchové vrstvy NHD 330 HV 0,1 = 0,145 mm (obr. 4.16).



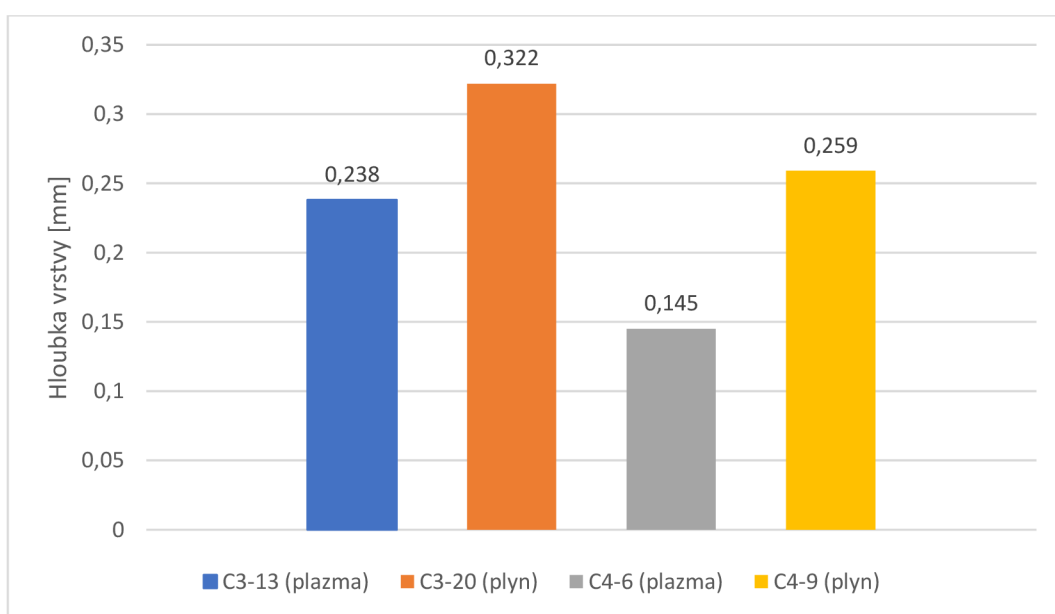
Obr. 4.16 Grafická závislost mikrotvrdosti vzorku C4-6 na vzdálenosti od povrchu.

Obr. 4.17 zobrazuje závislost mikrotvrdosti vzorku C4-9 (karbonitridace v plynu) na vzdálenosti od okraje. Hloubka povrchové vrstvy u tohoto vzorku činí NHD 330 HV 0,1 = 0,259 mm.



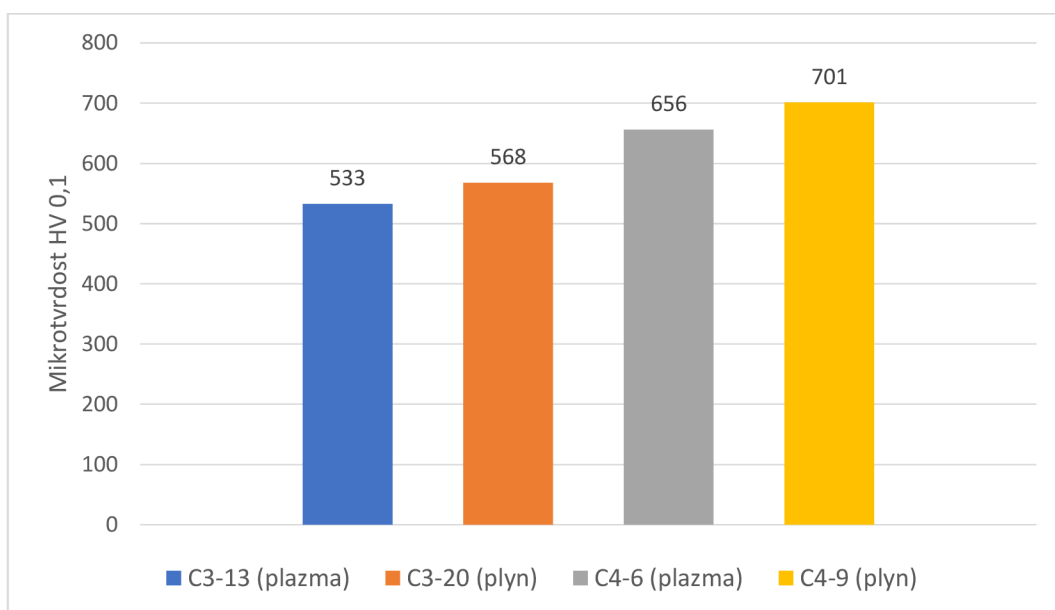
Obr. 4.17 Grafická závislost mikrotvrdości vzorku C4-9 na vzdálenosti od povrchu.

Obr. 4.18 znázorňuje porovnání hloubky vrstev jednotlivých vzorků. Největší hloubka vrstvy je u vzorku C3-20, naopak vzorek C4-6 má vrstvu nejtenčí. Z obr. 4.18 je zjevné, že u vzorků karbonitridovaných v plynu došlo k vytvoření povrchové vrstvy o větší hloubce. Rozdíl v hloubce vrstvy mezi vzorky zpracovanými karbonitridací v plynu a plazmovou karbonitridací činí cca 0,1 mm u obou testovaných ocelí. Rozdíl v hloubce vrstvy se projevuje také při porovnání jednotlivých ocelí. U oceli ČSN 16 720 (C4) došlo k vytvoření tenčí povrchové vrstvy, a to u obou použitých technologií.



Obr. 4.18 Grafické znázornění hloubky povrchové vrstvy jednotlivých vzorků.

Na obr. 4.19 je porovnání nejvyšších naměřených mikrotvrdomostí jednotlivých vzorků. Zde se opět vyskytují rozdíly, jak při porovnání technologií karbonitridace, tak při vzájemném srovnání obou ocelí. U vzorků zpracovaných plazmovou karbonitridací bylo dosaženo nižší mikrotvrdomosti než u vzorků karbonitridovaných v plynu, rozdíl však není tak výrazný jako při porovnání hloubky povrchové vrstvy (cca 40 HV). Ocel ČSN 16 720 (C4) vykazuje v případě obou technologií oproti oceli ČSN 16 426 (C3) vyšší mikrotvrdomost, a to o více než 100 HV. Vzhledem k tomu, že rozdíl ve středních hodnotách mikrotvrdomosti jader obou ocelí je pouze 21 HV, lze rozdíl mikrotvrdomosti povrchových vrstev považovat za významný.



Obr. 4.19 Grafické znázornění mikrotvrdomosti povrchu jednotlivých vzorků.



## 5 DISKUSE VÝSLEDKŮ

Experimentální část je zaměřena na hodnocení vlastností povrchových vrstev ocelí ČSN 16 426 a ČSN 16 720 vzniklých technologií karbonitridace v plynu a plazmové karbonitridace. Experiment přinesl rozdílné výsledky jak v porovnání technologií karbonitridace, tak při vzájemném srovnání obou ocelí.

Největší hloubky vrstvy bylo dosaženo u vzorku C3-20 (ocel ČSN 16 426, karbonitridace v plynu). U tohoto vzorku je hodnota hloubky povrchové vrstvy NHD 310 HV 0,1 = 0,322 mm, její mikrotvrdość je rovna 568 HV 0,1. Naopak nejtenčí vrstva byla zjiřtěna u vzorku C4-6 (ocel ČSN 16 720, plazmová karbonitridace), jejíž hloubka činí NHD 330 HV 0,1 = 0,145 mm a mikrotvrdość dosahuje hodnoty 656 HV 0,1. Nejvyšší mikrotvrdości povrchové vrstvy (701 HV 0,1) bylo dosaženo u vzorku C4-9 (ocel ČSN 16 720, karbonitridace v plynu).

Vzorky byly zpracovávány vždy při stejné teplotě (530 °C), rozdílné však byly časy procesů. Při plazmové karbonitridaci byly vzorky nasycujícím prostředí vystaveny pouze 4 hod, zatímco karbonitridování v plynu probíhalo 15 hod (tab. 4.2). Za těchto podmínek bylo u obou testovaných ocelí dosaženo vyšší mikrotvrdości i větší hloubky povrchové vrstvy použitím technologie karbonitridace v plynu, což je patrné z obr. 4.18 a obr. 4.19 v předchozí kapitole. Dle uvedeného v podkap. 4.3.1, doba trvání procesu má významný vliv na hloubku vznikající povrchové vrstvy, toto tvrzení výsledky experimentu potvrzují. Rozdíly v hloubce povrchových vrstev při použití jednotlivých technologií lze považovat za výrazné (cca 0,1 mm u obou ocelí), naproti tomu výsledky zkoušek mikrotvrdości tak významné rozdíly nepřinesly. Povrchová vrstva vzniklá plazmovou karbonitridací má sice nižší mikrotvrdość, avšak u oceli ČSN 16 426 pouze o 35 HV a u oceli ČSN 16 720 o 45 HV. Plazmová karbonitridace přinesla za méně než třetinový čas oproti karbonitridaci v plynu srovnatelný nárůst mikrotvrdości povrchové vrstvy. S přihlédnutím k tomuto faktu tedy lze konstatovat, že pokud je prioritou zvýšení tvrdosti povrchové vrstvy součásti, je možné nahradit karbonitridaci v plynu plazmovou karbonitridací. Kratší čas chemicko – tepelného zpracování může znamenat ekonomické úspory a zefektivnění výroby.

Rozdíly v hloubce a mikrotvrdości povrchových vrstev byly pozorovány také při porovnání obou použitých ocelí. U oceli ČSN 16 720 došlo po aplikaci obou druhů

karbonitridace ve srovnání s ocelí ČSN 16 426 k vytvoření povrchové vrstvy o menší hloubce, naopak mikrotvrdost vrstvy je u této oceli vyšší. Tyto skutečnosti mohou být zapříčiněny chemickým složením oceli, neboť ocel ČSN 16 720 má oproti oceli ČSN 16 426 např. téměř dvojnásobný obsah chromu (viz tab. 4.3 a tab. 4.4). V teoretické části a v podkap. 4.3.1 bylo zmíněno, že chrom patří mezi tzv. nitridotvorné prvky, jejichž přítomnost v materiálu snižuje hloubku povrchové vrstvy, ale zvyšuje její tvrdost. Menší hloubka a vyšší mikrotvrdost vrstvy u oceli ČSN 16 720 tomuto teoretickému předpokladu odpovídá.

Na snímcích mikrostruktury u vzorků C3-20 a C4-9 (karbonitridace v plynu) byl zjištěn vznik tenkého pásu pórů viz obr. 4.8 a obr. 4.10. Dle literatury [37] pórovitost zvyšuje delší doba procesu a vysoký dusíkový potenciál atmosféry. Jelikož byly vzorky C3-20 a C4-9 dle tab. 4.2 chemicko – tepelně zpracovávány delší dobu, lze vznik pórovitosti u těchto vzorků přisuzovat právě tomuto faktu. U nízkolegovaných ocelí je běžné, že 30 až 40 % bílé vrstvy je porézní, poréznost lze snížit použitím ocelí legovaných nitridotvornými prvky. Pórovitost nemusí nutně znamenat nedostatek, záleží na konkrétním použití strojní součásti. U některých strojírenských aplikací (např. ložiska) je pórovitost karbonitridovaných dílců využívána ke zlepšení kluzných vlastností, jelikož mazivo ulpívá v pórech, čímž se zlepšuje otěruvzdornost.

## ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývala možnostmi využití chemicko – tepelného zpracování pro povrchovou úpravu vybraných ocelí. V první kapitole byly vysvětleny základní principy těchto technologií a popsány pochody probíhající při tvorbě povrchových vrstev. Následující dvě kapitoly obsahovaly rešerši jednotlivých druhů chemicko – tepelného zpracování ocelí a příklady využití těchto technologií při zpracování nízkouhlíkových ocelí.

Stěžejní částí práce byla experimentální činnost, která zahrnovala komplexní přípravu metalografických vzorků, analýzu chemického složení vzorků metodou optické emisní spektrometrie (OES), hodnocení mikrostruktury, měření mikrotvrdosti a vyhodnocení získaných výsledků. V rámci experimentu byly zkoumány povrchové vrstvy u ocelí ČSN 16 426 a ČSN 16 720 vytvořené plazmovou karbonitridací a karbonitridací v plynu. Zpracováním ocelí těmito technologiemi došlo k vytvoření povrchové vrstvy skládající se z tenké bílé vrstvy, pod kterou proniká do základního materiálu difuzní vrstva.

V kap. diskuse bylo zmíněno, že výsledky experimentu potvrdily teoretické předpoklady, a to, že s rostoucí dobou procesu roste i hloubka povrchové vrstvy. Výsledky zkoušek mikrotvrdosti ukázaly její srovnatelný nárůst při použití obou technologií, napříč tomu, že plazmovou karbonitridací byly vzorky zpracovávány výrazně kratší dobu. Rozdíly zkoumaných vlastností povrchových vrstev byly zjištěny také při vzájemném porovnání obou ocelí.

Závěrem lze konstatovat, že všechny cíle diplomové práce byly splněny.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-720-4248-3.
2. VŘEŠTÁL, SOPOUŠEK a BROŽ. Chemicko-tepelné zpracování materiálů. In: *Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta* [online]. Brno, c2019 [cit. 2019-10-08]. Dostupné z: [https://www.sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha6\\_Chemtepzprac.pdf](https://www.sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha6_Chemtepzprac.pdf)
3. VÁŇOVÁ, Petra. *Základy tepelného zpracování* [online]. Ostrava [cit. 2019-10-08]. Dostupné z: [http://katedry.fmml.vsb.cz/Opory\\_FMML/636/636-Vanova\\_ZTZ.pdf](http://katedry.fmml.vsb.cz/Opory_FMML/636/636-Vanova_ZTZ.pdf). Studijní opora. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
4. Definice a druhy chemicko-tepelného zpracování ocelí. *Tumlikovo: Metal cutting technologies* [online]. c2010, 31. 12. 2010 [cit. 2019-10-08]. Dostupné z: <http://www.tumlikovo.cz/rubriky/procesy/chemicko-tepelne-zpracovani-kovu/chemicko-tepelne-zpracovani-obecne/>
5. SKOČOVSKÝ, Petr a Ivan DURMIS. *Technológia tepelného spracovania kovov*. Bratislava: Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry Bratislava, 1984.
6. ZÁBAVNÍK, Viktor. *Chemicko - tepelné spracovanie kovov*. Košice: Technická univerzita v Košiciach, Hutnícká fakulta.
7. Úvod do difuze v kovech a slitinách. In: *Ústav materiálových věd a inženýrství* [online]. Brno, c2012 [cit. 2019-10-10]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/nomd/Index.html>
8. SILBERNAGEL, Arnošt, Jaroslav JECH a Miroslav BAIMLER. *Nauka o kovech: pro střední průmyslové školy hutnické*. Třetí vydání. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981.
9. MICHNA, Štefan, Jarmila TRPČEVSKÁ a Iva NOVÁ. *Strojírenská technologie*. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, 2012. ISBN 978-80-7414-501-8.
10. Podklady pro výuku. *Ústav materiálových věd a inženýrství* [online]. Brno, c2012 [cit. 2019-10-15]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/index.php/cs/studium/podklady-pro-vyuku-zimni-semestr>
11. Tepelné zpracování slitin Fe - C. In: *Ústav materiálových věd a inženýrství* [online]. Brno, c2012 [cit. 2019-10-12]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/nomd/Index.html>

12. PÍŠEK, František, Ladislav JENÍČEK a Přemysl RYŠ. *Nauka o materiálu I: Nauka o kovech 4. svazek, Železo a jeho slitiny*. Druhé, rozšířené a zcela přepracované vydání. Praha: Academia, 1975.
13. PLUHAŘ, Jaroslav. *Nauka o materiálech*. Praha: SNTL - nakladatelství technické literatury, 1989.
14. *Bodycote* [online]. c2012-2017 [cit. 2019-10-14]. Dostupné z: <http://www.bodycote.cz/cs-CZ.aspx>
15. MACEK, Karel, Petr ZUNA a Jiří JANOVEC. *Tepelné úpravy kovových materiálů*. Praha: ČVUT, 1993. ISBN 80-010-1002-3.
16. KRAUS, Václav. *Tepelné zpracování a slinování*. 3. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2013. ISBN 978-80-261-0260-1.
17. HLUCHÝ, Miroslav, Rudolf PAŇÁK a Oldřich MODRÁČEK. *Strojírenská technologie 1: Metalografie a tepelné zpracování*. 3. přeprac. vyd. Praha: Scientia, 2002. ISBN 80-718-3265-0.
18. DAVIS, J. R. *Surface hardening of steels: understanding the basics*. Materials Park, OH: ASM International, c2002. ISBN 08-717-0764-0.
19. DAVIS, J. R. *Gear materials, properties, and manufacture*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2005. ISBN 978-087-1708-151.
20. PYE, David. *Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing*. Materials Park, Ohio: ASM International, c2003. ISBN 978-0-87170-791-8.
21. BOŠLET, Joachim. *Základy a aplikace karbonitridace v solné lázni* [online]. In: Berlin, 2006, 2-8 [cit. 2019-10-24]. Dostupné z: <http://www.katringplus.cz/file.php?nid=9686&oid=3731765>
22. DAVIS, J. R. *Metals handbook*. Desk ed., 2nd ed. Materials Park, Oh.: ASM International, 1998. ISBN 978-0-87170-654-6.
23. CHANDLER, Harry. *Heat treater's guide: practices and procedures for irons and steels*. 2nd ed. Metals Park, OH: ASM International, c1995. ISBN 978-0-87170-520-4.
24. Rozdělení ocelí podle použití. In: *DocPlayer* [online]. c2020 [cit. 2020-01-06]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/4371361-Konstrukcni-nastrojove.html>
25. Nízkolegované konstrukční oceli třídy 14, jejich složení a tepelné zpracování. *Tumlikovo: Metal cutting technologies* [online]. c2010 [cit. 2020-01-06]. Dostupné z: <http://www.tumlikovo.cz/nizkolegovane-konstrukcni-oceli-tridy-14-jejich-slozeni-a-tepelne-zpracovani/>
26. ČERNOCH, Svatopluk. *Strojně technická příručka, 2. svazek*. Třinácté, upravené vydání. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1977.

27. *Strojnické tabulky online* [online]. Praha: Verlag Dashöfer, c1997-2014 [cit. 2020-01-08]. Dostupné z: <https://www.strojnicketabulkyonline.cz/strojni-soucasti/volba-materialu-ozubenych-kol/>
28. Legované oceli třídy 16, jejich složení a tepelné zpracování. *Tumlikovo: Metal cutting technologies* [online]. c2010 [cit. 2020-01-8]. Dostupné z: <http://www.tumlikovo.cz/rubriky/materialy/konstrukcni-oceli/oceli-tridy-16/>
29. ŠEBESTOVÁ, Hana. *Základy přípravy vzorků pro optickou metalografii* [online]. Olomouc [cit. 2020-03-09]. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/znm2-1.pdf>. Studijní opora. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta.
30. KONEČNÁ, Radomila a Stanislava FINTOVÁ. *Praktická metalografie: Projekt KEGA č.3/6110/08* [online]. Žilina: Žilinská univerzita, Strojnícka fakulta, 2010 [cit. 2020-03-09]. Dostupné z: [http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2010/10/Prakticka\\_Metalografia.pdf](http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2010/10/Prakticka_Metalografia.pdf)
31. STUŽKA, Václav. *Analytická atomová optická spektrometrie*. Olomouc: Univ. Palackého, 1994. ISBN 80-706-7403-2.
32. BEKÁREK, Vojtěch a Iveta FRYŠOVÁ. *Optické metody v chemické analýze. 2.*, přeprac. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého, 2003. ISBN 80-244-0605-5.
33. JISKROVÝ SPEKTROMETR Q4 TASMÁN. *BAS* [online]. Rudice: BAS Rudice [cit. 2020-03-10]. Dostupné z: [https://www.bas.cz/bruker-quantron/q4\\_tasman.php](https://www.bas.cz/bruker-quantron/q4_tasman.php)
34. Support DSX500. *OLYMPUS* [online]. OLYMPUS [cit. 2020-03-11]. Dostupné z: <https://www.olympus-ims.com/en/microscope/dsx500/>
35. WÄNNMAN, Sofia. *Influence of Nitrocarburization on Thermo-Mechanical Fatigue Properties* [online]. Karlstad, 2018 [cit. 2020-03-31]. Dostupné z: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1247329/FULLTEXT01.pdf>. Projekt. Karlstads Universitet.
36. ZARCHI, Mehdi Karimi, Mohamad Hosein SHARIAT, Seyed Abolghasem DEGHAN a Soheil SOLHJOO. Characterization of nitrocarburized surface layer on AISI 1020 steel by electrolytic plasma processing in an urea electrolyte. *The Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2013, **2013** [cit. 2020-03-31]. Dostupné z: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2238785413000574?token=2DC0936C813677AF67EACE4EEA95CE475F35E33CA9E4FF41EA7FCCB75796D430B8121C0856185E12B26FA774B892650B>
37. FLODSTRÖM, Isabella. *Nitrocarburizing and High Temperature Nitriding of Steels in Bearing Applications* [online]. Göteborg, 2012 [cit. 2020-03-31]. Dostupné z: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/155234.pdf>. Master of Science



Thesis. Chalmers University of Technology, Department of Materials and Manufacturing Technology.

38. DOLEŽAL, Pavel a Bohumil PACAL. Hodnocení mikrotvrdosti struktur materiálu. In: *Ústav materiálových věd a inženýrství* [online]. Brno [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/hmsm/index.htm>
39. *Steel - Determination of the thickness of surface-hardened layers*. Vernier, Geneva: ISO copyright office, 2016.



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

Zkratka/Symbol	Význam
%	procento
°	stupeň
°C	stupeň Celsia
μm	mikrometr
aj.	a jiné
Al	hliník
apod.	a podobně
atd.	a tak dále
B	bor
Ba	barium
B-vrstva	Beilbyho vrstva
C	uhlík
CCD	Charge-Coupled Device
Cl	chlor
Cr	chrom
d	průměr
F	síla
Fe	železo
g	gram
H	vodík
HDR	High Dynamic Range
hod	hodina
HV	tvrdost dle Vickerse
CHTZ	chemicko – tepelné zpracování
K	draslík
kap.	kapitola
min	minuta
mm	milimetr
Mn	mangan
Mo	molybden
N	dusík
Na	sodík
Ni	nikl
např.	například

NHD	Nitriding Hardness Depth
O	kyslík
obr.	obrázek
OES	optická emisní spektrometrie
P	fosfor
Pa	pascal
podkap.	podkapitola
S	síra
Si	křemík
tab.	tabulka
tzn.	to znamená
tzv.	takzvaný
V	volt
W	wolfram
x	krát

## **SEZNAM PŘÍLOH**

Příloha 1: Analýza chemického složení oceli ČSN 16 426 (Tasman Q4 Bruker)

Příloha 2: Analýza chemického složení oceli ČSN 16 720 (Tasman Q4 Bruker)

# PŘÍLOHA 1

28.2.2020 9:49:20

## Atest - Q4 TASMAN

Popis vzorku										
SampleNo										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.097	0.332	0.480	0.019	0.0059	0.771	0.053	3.200	0.089	0.029
2.	0.091	0.336	0.494	0.020	0.0061	0.762	0.053	3.209	0.092	0.030
3.	0.099	0.327	0.491	0.020	0.0058	0.760	0.052	3.185	0.090	0.029
↑										
□	<b>0.096</b>	<b>0.332</b>	<b>0.488</b>	<b>0.020</b>	<b>0.0059</b>	<b>0.764</b>	<b>0.053</b>	<b>3.198</b>	<b>0.090</b>	<b>0.029</b>
↓										
σ	0.0042	0.0045	0.0074	0.00071	0.00016	0.0059	0.00071	0.012	0.0016	0.00071
ν	4.375	1.355	1.516	3.550	2.712	0.772	1.340	0.375	1.778	2.448
	Al insol	Al sol	As	B	Bi	Ca	Ce	Co	N	Nb
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	-0.0045	0.033	0.0055	<0.00010	<0.0050	0.00062	0.011	0.046	>0.040	0.0049
2.	-0.0032	0.033	0.0056	<0.00010	0.0100	0.00079	0.014	0.041	<0.0010	0.0059
3.	-0.0022	0.031	0.0057	<0.00010	0.0086	0.00069	0.015	0.040	<0.0010	0.0057
↑										
□	<b>-0.0033</b>	<b>0.032</b>	<b>0.0056</b>	<b>&lt;0.00010</b>	<b>0.0079</b>	<b>0.00070</b>	<b>0.013</b>	<b>0.042</b>	<b>0.014</b>	<b>0.0055</b>
↓										
σ	0.0012	0.0012	0.00010		0.0026	0.00009	0.0021	0.0032	0.023	0.00053
ν	36.36	3.750	1.786		32.91	12.86	16.15	7.619	164.29	9.636
	Pb	Sb	Sn	Ta	La	Ti	V	W	Zr	Fe
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.012	<0.0025	0.0043	<0.010	0.0030	0.0019	0.013	0.051	0.0027	94.71
2.	0.018	<0.0025	0.0043	<0.010	0.0043	0.0021	0.012	0.050	0.0038	94.72
3.	0.014	<0.0025	0.0047	<0.010	0.0044	0.0021	0.012	0.051	0.0037	94.76
↑										
□	<b>0.015</b>	<b>&lt;0.0025</b>	<b>0.0044</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>0.0039</b>	<b>0.0020</b>	<b>0.012</b>	<b>0.051</b>	<b>0.0034</b>	<b>94.73</b>
↓										
σ	0.0031		0.00023		0.00078	0.00012	0.00071	0.00071	0.00061	0.026
ν	20.67		5.227		20.00	6.000	5.917	1.392	17.94	0.027

# PŘÍLOHA 2

28.2.2020 9:57:16

## Atest - Q4 TASMAN

Popis vzorku										
SampleNo										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.119	0.376	0.450	0.026	0.011	1.490	0.050	4.252	0.103	0.037
2.	0.118	0.374	0.452	0.026	0.0100	1.494	0.050	4.268	0.102	0.037
3.	0.121	0.376	0.454	0.026	0.0098	1.495	0.051	4.282	0.104	0.036
↑										
□	<b>0.119</b>	<b>0.375</b>	<b>0.452</b>	<b>0.026</b>	<b>0.010</b>	<b>1.493</b>	<b>0.050</b>	<b>4.267</b>	<b>0.103</b>	<b>0.037</b>
↓										
σ	0.0016	0.0012	0.0020		0.00072	0.0026	0.00071	0.015	0.0010	0.00071
ν	1.345	0.320	0.442		7.200	0.174	1.420	0.352	0.971	1.919
	Al insol	Al sol	As	B	Bi	Ca	Ce	Co	N	Nb
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.0034	0.033	0.0057	0.00051	0.022	0.00057	0.025	0.015	<0.0010	0.0099
2.	-0.0024	0.040	0.0057	<0.00010	0.026	0.00058	0.025	0.015	<0.0010	0.010
3.	-0.0050	0.041	0.0059	0.00013	0.022	0.00052	0.025	0.015	<0.0010	0.010
↑										
□	<b>-0.0013</b>	<b>0.038</b>	<b>0.0058</b>	<b>0.00025</b>	<b>0.023</b>	<b>0.00056</b>	<b>0.025</b>	<b>0.015</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>0.0100</b>
↓										
σ	0.0043	0.0044	0.00012	0.00023	0.0023	0.00003				0.00007
ν	330.77	11.58	2.069	92.00	10.00	5.357				0.700
	Pb	Sb	Sn	Ta	La	Ti	V	W	Zr	Fe
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.013	<0.0025	0.0078	<0.010	0.0054	0.024	0.012	0.974	0.0045	91.95
2.	0.012	<0.0025	0.0073	<0.010	0.0056	0.024	0.012	0.961	0.0045	91.94
3.	0.015	<0.0025	0.0079	<0.010	0.0056	0.025	0.012	0.968	0.0046	91.92
↑										
□	<b>0.013</b>	<b>&lt;0.0025</b>	<b>0.0077</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>0.0055</b>	<b>0.024</b>	<b>0.012</b>	<b>0.968</b>	<b>0.0045</b>	<b>91.94</b>
↓										
σ	0.0016		0.00032		0.00012	0.00071		0.0065	0.00007	0.016
ν	12.31		4.156		2.182	2.958		0.671	1.556	0.017