



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

ANALÝZA VZNIKU SLOUČENIN FOSFORU PŘI PROCESECH TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ

ANALYSIS OF IRON – PHOSPHORUS REACTION PRODUCTS FORMATION DURING HEAT
TREATMENT PROCESSES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. ZUZANA SKOUMALOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. PAVEL DOLEŽAL, PH.D.

BRNO 2010

Abstrakt

Během vysokotlakých únavových zkoušek docházelo k opakovanému porušování tělesa vysokotlakého čerpadla CP3, které je součástí vstřikovacího systému Common Rail. Porušení může být způsobeno segregací fosforu z čistících kapalin na hranice zrn během tepelného zpracování. Diplomová práce se zabývá analýzou možnosti vzniku nežádoucích sloučenin fosforu na povrchu zkušebních vzorků, vyrobených z materiálu 20MnCr5, které byly připraveny aplikací roztoků s různými koncentracemi fosforu a následně kaleny a popuštěny. Práce se dále zabývá možným ovlivněním struktury a vlastností materiálu tělesa čerpadla CP3. Úvodní teoretická část práce podává souhrn současných poznatků ze zkoumané oblasti a experimentální výsledky jsou prezentovány ve druhé části práce. K analýze povrchu byla použita metoda XPS, metody světelné mikroskopie, rastrovací elektronové mikroskopie vybavené energiově disperzní chemickou analýzou, optické emisní spektroskopie s doutnavým výbojem, metod fázové analýzy pomocí rentgenové difrakce a v poslední řadě také zkouška rázem v ohybu.

Klíčová slova: Common Rail System, čerpadlo CP3, chemicko – tepelné zpracování tělesa CP3, fosfor, segregace fosforu, zkrěhnutí.

Summary

During high pressure pulsation tests repeated cracks of CP3. housings occur. High pressure pump CP3 is part of injection system Common Rail. Cracks can be caused by segregation of phosphorous from a washing medium on grain boundaries during subsequent heat treatment process. The present master's thesis focuses on analysis of phosphorous compounds on specimen surface made from steel 20MnCr5, which were soaked in solutions with different concentration of phosphorous. Master's thesis is also focused on potencial influence of phosphorous on structure and properties of this material. The first part of the thesis provides a summary of current knowledge in the studied field, experimental results can be found in the second part. The surface analysis XPS, the light microscopy, the scanning electron microscopy equipped by energy dispersive chemical analysis, the glow discharge optical emission spectroscopy, the methods of the phase analysis by means of the X-ray diffraction and impact test were used.

Key words: Common Rail System, pump CP3, heat treatment of CP3 housing, phosphorous, segregation of phosphorous, embrittlement.

SKOUMALOVÁ, Z. Analýza vzniku sloučenin fosforu při procesech tepelného zpracování. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 47 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci na téma „Analýza vzniku sloučenin fosforu při procesech tepelného zpracování“ vypracovala samostatně pod vedením Ing. Pavla Doležala, Phd. a pod odborným vedením materiálové laboratoře firmy Bosch s využitím uvedené literatury.

V Brně 20.5. 2008
Skoumalová Zuzana

Poděkování

Chtěla bych poděkovat všem, kteří mi pomáhali s tvorbou diplomové práce, jmenovitě mému mentorovi z firmy BOSCH DIESEL Jihlava, Petru Křůžíkovi, dalším zaměstnancům materiálového oddělení a vedoucímu diplomové práce Ing. Pavlovi Doležalovi, Ph.D. za jejich odbornou pomoc, trpělivost a množství cenných rad a připomínek.

Také bych chtěla poděkovat celé rodině a všem svým přátelům za podporu během studia.

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Cíle práce.....	2
3. Literární přehled problematiky.....	3
3.1. Systém Common Rail.....	3
3.1.1. Popis zařízení.....	3
3.1.2. Těleso čerpadla CP3.....	8
3.1.3. Chemicko – tepelné zpracování - cementace.....	8
3.1.4. Chemicko – tepelné zpracování tělesa čerpadla CP3.....	11
3.2. Vliv fosforu na fyzikálně-metalurgické a mechanické vlastnosti ocelí....	13
3.2.1. Metalurgie, chemická a strukturní nehomogenita ocelí.....	13
3.3. Fosfor a jeho přítomnost v provozních kapalinách a prostředcích.....	16
3.3.1. Odmašťování.....	16
3.3.2. Teorie vzniku sloučenin fosforu a železa a jejich následné působení.....	17
4. Experimentální část.....	23
4.1. Experimentální materiál.....	23
4.2. Použitá experimentální zařízení.....	25
4.3. Předběžné experimenty.....	26
4.3.1. Příprava vzorků pro předběžné experimenty.....	26
4.3.2. Výsledky předběžných experimentů.....	26
4.4. Výsledky hlavních experimentů.....	28
4.4.1. Příprava vzorků pro posouzení vzniku sloučenin fosforu	28
4.4.2. Metalografické hodnocení experimentálního materiálu.....	30

4.4.3. Kvalitativní a kvantitativní hodnocení povrchu vzorků.....	33
4.4.4. Zkouška rázem v ohybu.....	39
5. Diskuze výsledků.....	40
6. Závěry.....	41
7. Seznam použitých zkratk a symbolů.....	42
8. Použitá literatura.....	43
9. Přílohy.....	45

1. Úvod

Systém vstřikování Common Rail (CR) je již poměrně dlouho známý. První prototyp systému byl sestaven koncem 60. let švýcarským technikem Robertem Huberem [1]. Kvůli značné technologické náročnosti výroby však nebyl hned od začátku pro diesellové motory nejvýznamnějším vstřikovacím systémem. CR se začal uplatňovat až vývoj vhodných materiálů a optimalizace technologického zpracování dosáhlo takové úrovně, že bylo výhodné CR systém montovat do běžných vznětových motorů. Tím se v letech 1976 – 1992 zabývala škola Swiss Federal Institute of Technology, která sídlí v Curychu a svými poznatky velmi obohatila vývoj systému CR [2].

CR systém se plně prosazuje až v 90. let minulého století a postupně začíná vytlačovat doposud používané systémy vstřikování nafty. V této době se vývojem systému zabývaly firmy jako Magneti Marelli, Centro Ricerche Fiat a Elysia, které s vývojem skončily v roce 1994 [2].

Zásadním mezníkem pro systém CR byl rok 1993, kdy patent zakoupila firma Robert Bosch GmbH. Tato firma byla založena roku 1886 významným podnikatelem a vynálezcem Robertem Boschem. Právě Bosch uvedl Common Rail systém do sériové výroby a v roce 1997 přišly poprvé na svět trhu automobily Alfa Romeo 156 a Mercedes Benz E 320 CDI, které tento systém používaly [2].

Nový systém vstřikování byl vyvíjen proto, že staré typy vstřikování již nebyly schopny plnit neustále se zvyšující požadavky. Bylo nutné vyvinout takový systém, který ještě zvýší vstřikovací tlaky, zpřesní průběh vstřikování a půjde dobře a snadno regulovat. Jednou z nejdůležitějších částí systému je vysokotlaké čerpadlo, ze kterého proudí palivo do vysokotlakého zásobníku (railu), který je společný (common) pro všechny válce motoru. Z railu je pak natlakované palivo odváděno do vstřikovačů, které uvolňují potřebnou dávku paliva do spalovacího prostoru [2].

Systém CR je v současné době jednoznačně nejpoužívanější systém vstřikování u osobních automobilů a vzhledem k tomu, že splňuje i ty nejpřísnější normy a požadavky a výrobci jej stále modernizují, je pravděpodobné, že jeho existence jen tak brzy neskončí [2].

Za účelem zvýšení kvality a spolehlivosti a omezení zmetkovitosti byl zkoumán vliv provozních kapalin a prostředků na těleso čerpadla CP3. Polotovarem pro výrobu tělesa CP3 je výkovek, který se dál obrábí. Před operací chemicko – tepelného zpracování musí být povrch obrobku dokonale očištěn a odmaštěn, aby byla zaručena kvalita procesu nauhličování. To se provádí pomocí čistících kapalin obsahujících fosfor, který může mít nežádoucí vliv na strukturu a vlastnosti materiálu.

2. Cíle práce

Cílem diplomové práce je experimentální ověření teorie vzniku sloučenin fosforu na povrchu dílců za předpokladu kontaminace výrobků čistícími kapalinami na bázi fosforu a následné aplikace tepelného zpracování. Tyto nežádoucí sloučeniny železa a fosforu mohou segregovat na hranicích zrn a snižují tak kohezní pevnost, což má za následek zkřehnutí materiálu.

Dále bude zkoumán vliv roztoků o vyšších koncentracích fosforu na vytvoření nežádoucích sloučenin fosforu na povrchu dílců během tepelného zpracování.

K analýze přítomnosti fosforu v podpovrchových vrstvách bude v předběžných experimentech využito rentgenové spektroskopie fotoelektronů a v dalších experimentech bude pro hodnocení vlivu na strukturu materiálu využito světelné mikroskopie a rastrovací elektronové mikroskopie, vybavené energiově disperzní chemickou analýzou. Dále bude využito optické emisní spektroskopie s doutnavým výbojem a fázové analýzy, která bude provedena pomocí rentgenové difrakce.

Dále bude vyhodnocován případný vliv těchto sloučenin na vlastnosti experimentálního materiálu, a to zkouškou rázem v ohybu.

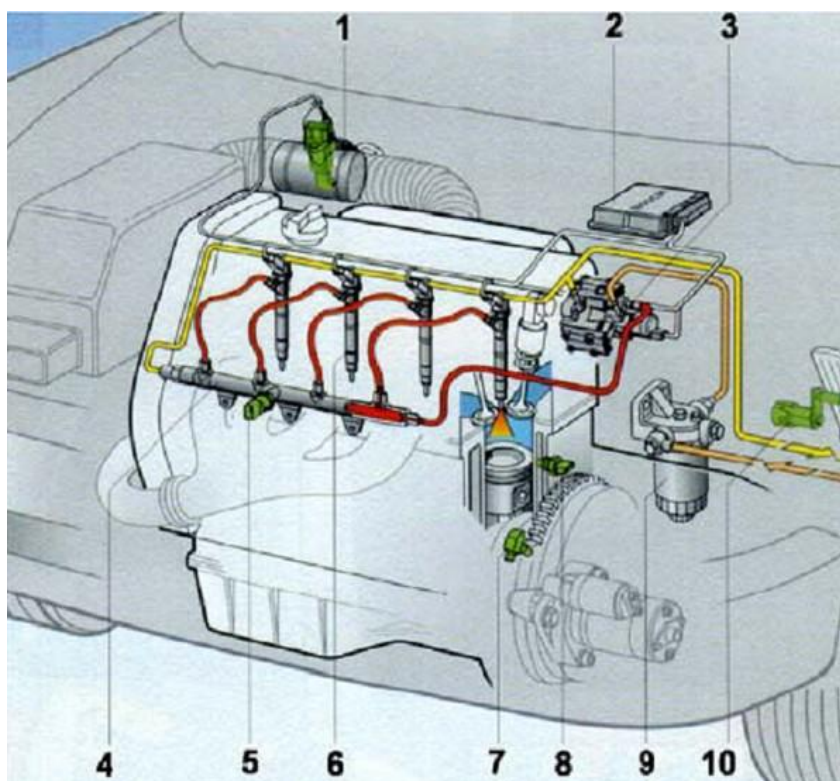
3. Literární přehled problematiky

3.1. Systém Common Rail

3.1.1. Popis zařízení

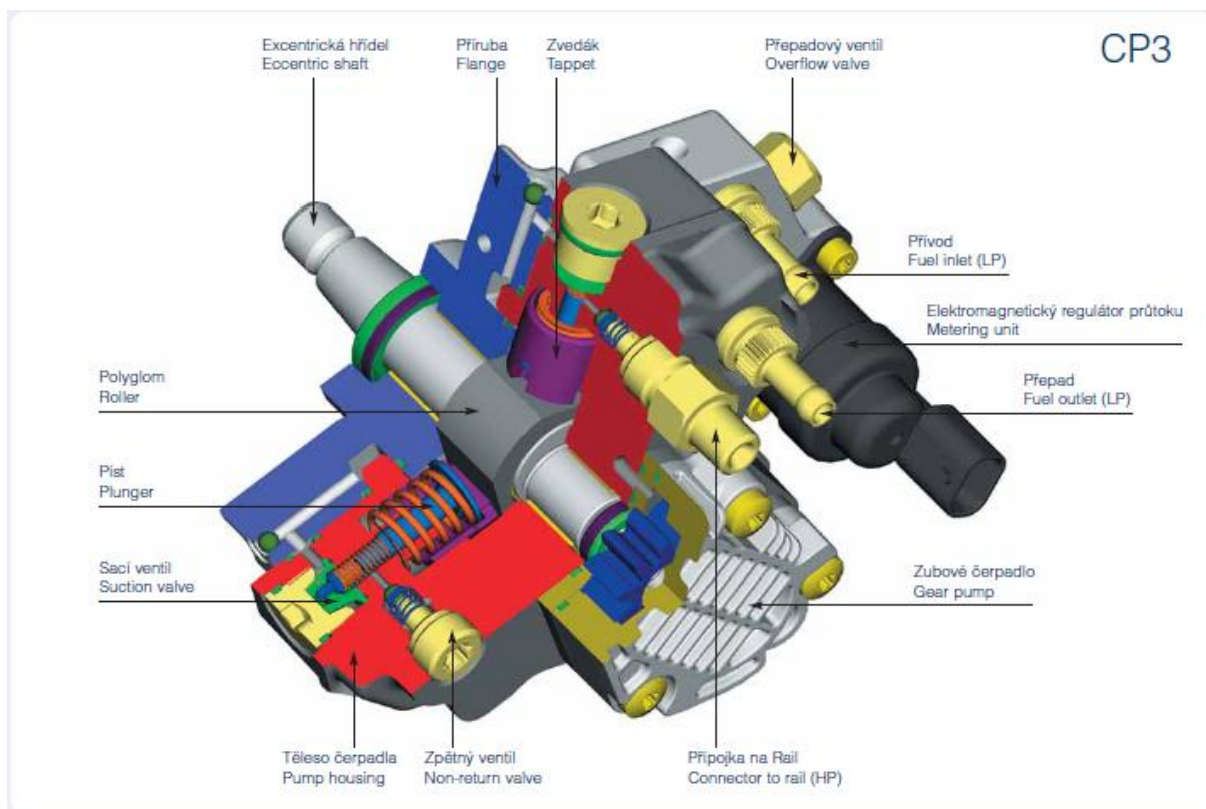
Common Rail je v současnosti nejmodernější a pro nové vozy nejčastěji používaným vstřikovacím systémem vznětových motorů osobních automobilů [3]. Je to systém přímého vysokotlakého vstřikování nafty u vznětových motorů HDi (viz obr. 3.1) [4]. Mezi největší výhody systému Common Rail patří vyšší účinnost motoru, vyšší výkon a točivý moment. Důležitá je také nižší spotřeba paliva, nižší hlučnost a menší emise dieselových motorů [5, 1].

Palivová soustava vznětových motorů se skládá z nízkotlaké a vysokotlaké části. V nízkotlaké je umístěno podávací čerpadlo, které přes filtr nasává z nádrže palivo, jehož množství je řízeno elektromagnetickým taktovacím ventilem a tzv. regulačním ventilem se v systému udržuje konstantní hodnota tlaku. Takto připravené palivo dále proudí do vysokotlakého čerpadla (viz obr. 3.2 a 3.3), kde začíná vysokotlaká část. Přebytečné palivo pak teče zpět do nádrže [4].



Obr. 3.1 Schéma systému Common Rail [4].

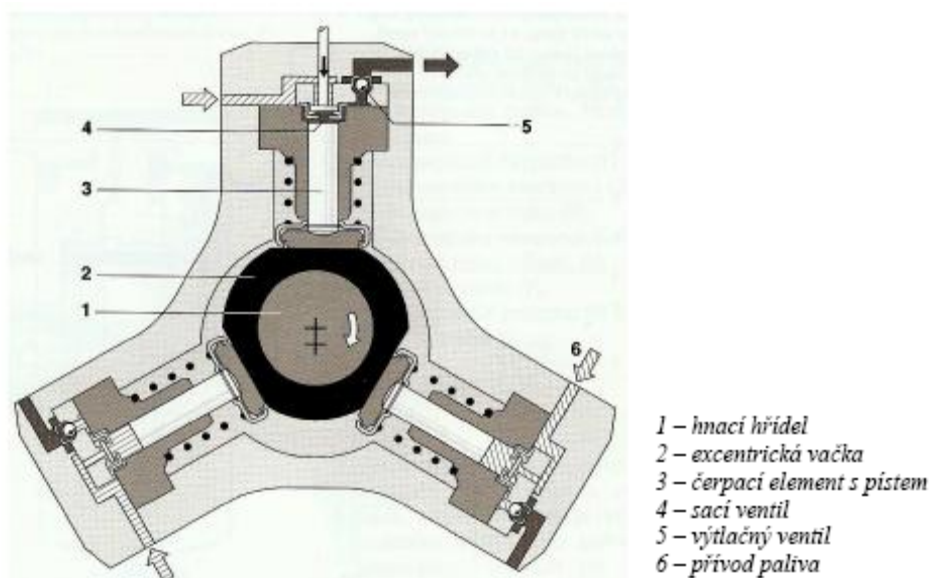
1-váha vzduchu, **2**-řídící jednotka, **3**-vysokotlaké čerpadlo, **4**-tlakový zásobník, **5**-snímač tlaku, **6**-vstřikovač, **7**-snímač polohy klikové hřídele, **8**-snímač teploty chladicí kapaliny, **9**-palivový filtr, **10**-snímač polohy plynového pedálu



Obr. 3.2 Schéma vysokotlakého čerpadla CP3 [6].

Čerpadlo zajišťuje plnění vysokotlakého zásobníku (railu) dostatečným množstvím paliva požadovaného tlaku. V našem případě to je 1400 až 2000 bar (140 až 200MPa). Tento vysoký tlak je potřebný pro vysoký výkon motorů při minimální spotřebě paliva a minimálním množství výfukových plynů [5].

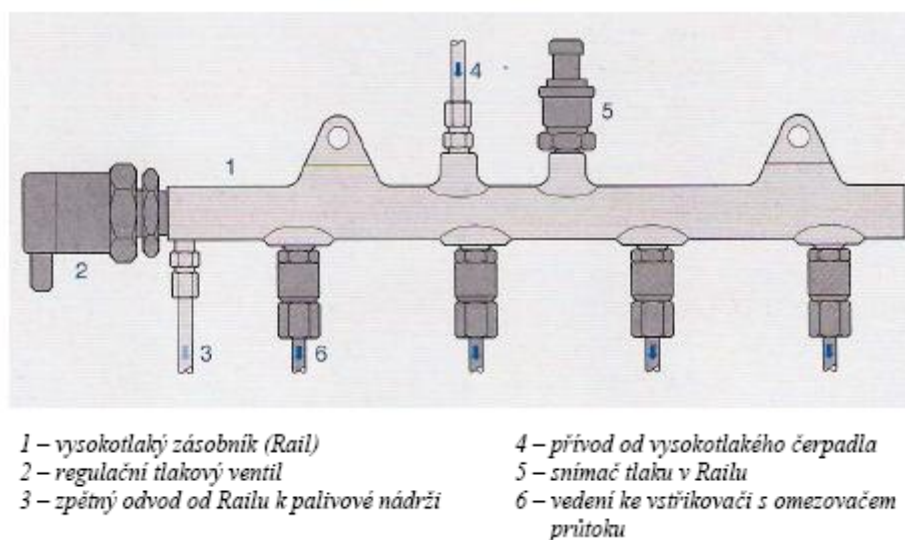
U osobních automobilů se obvykle používají tří-pístová radiální čerpadla (viz. obr. 3.3). Ta jsou hnána přes spojku a ozubené kolo, ozubený řemen nebo řetěz. To znamená, že otáčky čerpadla jsou přímo úměrné otáčkám motoru. Vysokotlaké čerpadlo stlačuje palivo pomocí třech radiálních pístů, které jsou vzájemně pootočený o 120° [2].



Obr. 3.3 Příčný řez vysokotlakým čerpadlem CP3 [2].

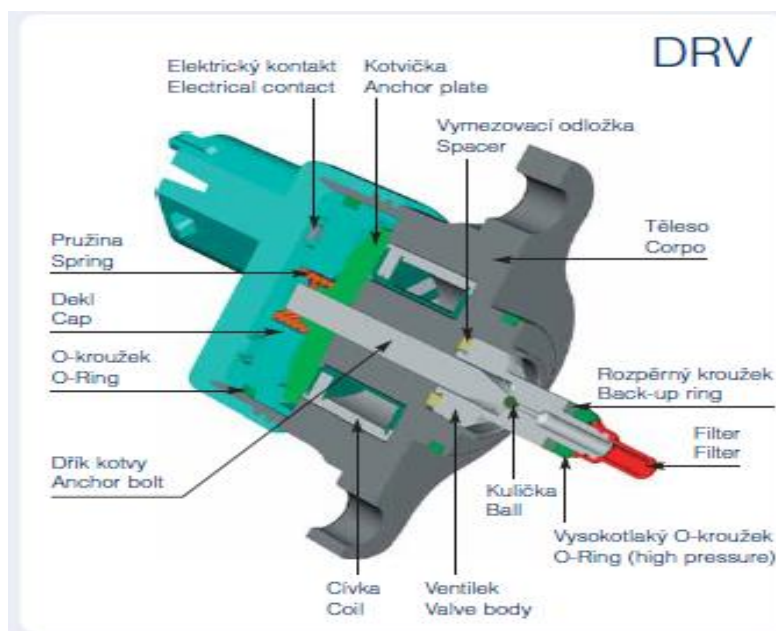
Z vysokotlakého čerpadla proudí palivo do již zmíněného tlakového zásobníku, který má tvar potrubí a má otvory pro připojení vstřikovacích ventilů, tlakového řídicího ventilu, vysokotlakého čerpadla a příslušných snímačů [7].

Vysokotlaký zásobník má dva úkoly. První úkol je ukládat palivo pod vysokým tlakem a druhým úkolem je distribuce paliva do vstřikovačů, které se otevírají a uvolňují potřebnou dávku paliva. Přebytné palivo se opět vrací zpět (viz tlakový regulační ventil). Podoby Railu (tvary) bývají různé a volí se podle montážních podmínek a možností montáže snímače tlaku nebo omezovacího a regulačního tlakového ventilu [2]. Jedna z podob je uvedena na obr. 3.4.



Obr. 3.4 Společný tlakový zásobník „rail“ [2].

Regulační tlakový DRV ventil (obr.3.5) má za úkol upravovat tlak v railu v závislosti na výkonu motoru. Při příliš vysokém tlaku se ventil otevře a částečné množství paliva se přepustí zpět do palivové nádrže. Naopak při nižším tlaku v zásobníku se z ventilu stane těsnění mezi nízkotlakou a vysokotlakou částí [2].



Obr. 3.5 Tlakový regulační DRV ventil [8].

Snímač tlaku ve vysokotlakém zásobníku má za úkol změřit momentální tlak a tuto informaci předat řídicí jednotce ve formě napětíového signálu.

Na konci celého procesu stojí vstřikovače, které jsou řízeny řídicí jednotkou pomocí elektrických signálů. Zejména tato zařízení odlišují jednotlivé generace vstřikování systému CR. Právě ty totiž rozhodují o kvalitě spalování a tudíž také o vlastním chodu motoru, jeho síle, hladině hluku a v neposlední řadě o množství vyprodukovaných emisí [4].

Vývoj Systému Common Rail

Doposud vyvinuté generace systému Common Rail jsou uvedeny v tabulce 3.1 a popsány níže.

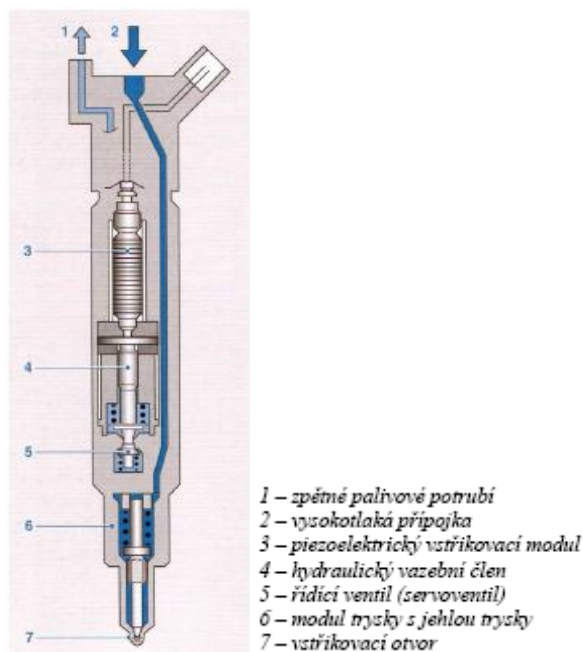
Tab. 3.1 Přehled generací systému Common Rail [3].

Generace	Maximální tlak	Vstřikovač	Vysokotlaké čerpadlo
1. Generace	1450 bar	Vstřikovač s elektromagnetickým ventilem	CP1 Regulace tlaku na straně vysokého tlaku regulačním tlakovým ventilem
2. Generace	1600 bar	Vstřikovač s elektromagnetickým ventilem	CP2 Regulace množství na straně sání s dvěma elektromagnetickými ventily
3. Generace	1800 bar	Piezoelektrický vstřikovač inline	CP3 Dávkovací jednotka (škrtkový ventil)
4. Generace	2050 bar	Piezoelektrický vstřikovač inline	CP4 Regulace množství na straně sání s dávkovací jednotkou

První generace vznikla roku 1997 a pracuje s tlaky až 1450 barů. Tato generace CR používala dva vstřiky na jeden cyklus. První byl malý předvstřik, který měl za úkol ohřát spalovací prostor a hlavní vstřik. V této generaci se používal vstřikovač, který byl ovládán elektromagnetickým ventilem. Jenže tato varianta neposkytovala dostatečně rychlou odezvu na elektrický impuls a neumožňovala tak více vstřiků během jednoho cyklu [2].

Druhá generace CR vznikla roku 2001 a v podstatě kopírovala tu první s tím rozdílem, že pracovala s ještě vyššími tlaky (1600 barů) a hlavně byl přidán ještě jeden vstřik během cyklu. Takzvaný dvojvstřik má za úkol “doladit” dávku paliva. Tato generace opět využívá vstřikovače s elektromagnetickými ventily [2, 4].

Třetí generace přišla na svět roku 2003 a využívala ještě vyšších tlaků (až 1800 barů) a byla i přesnější. Elektromagnet s pružinou byl nahrazen takzvaným piezoelektrickým „inline“ vstřikovačem (obr. 3.6), který má oproti němu řadu výhod. První velkou výhodou je až pětinašobný vstřik během jednoho cyklu, má menší rozměry a hmotnost, je méně hlučný, díky němu se spotřebuje méně paliva, jsou menší emise a hlavně výkon motoru je vyšší.[2, 4].



Obr. 3.6 Konstrukce piezoelektrického vstříkovače [2].

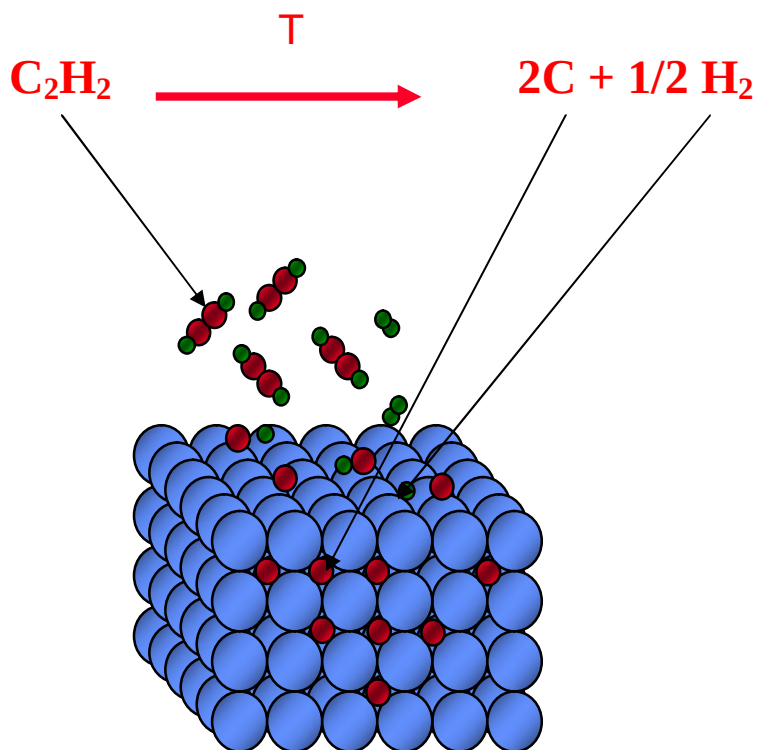
Čtvrtá generace vznikla roku 2008. Využívá tlaky až 2050 barů. Tohoto tlaku dosáhne díky novým inovacím systému. Zde byl poprvé využit hydraulický zesilující vstříkovač paliva, který používá k zajištění tlaku převodový píst. V této generaci bylo myšleno hlavně na ekologii daného systému vstříkování [2].

3.1.2. Těleso čerpadla CP 3

Těleso vysokotlakého čerpadla CP3 je vyrobeno z materiálu jakosti 20MnCr5. Polotovarem pro výrobu je výkovek, který se pro dosažení finální podoby dále obrábí. Po obrábění zůstávají na součásti otřepy, třísky, povrch je znečištěn řeznou kapalinou a jinými nečistotami, a proto musí být před chemicko – tepelným zpracováním očištěn, aby bylo dosaženo co nejkvalitnějšího povrchu. To se provádí tzv. odjehlením výbuchem s následným odmaštěním v zařízeních s názvem Eco Clean pomocí čistícího prostředku značky ISOPAR H. Detaily produktu jsou uvedeny v příloze na straně 46.

3.1.3. Chemicko – tepelné zpracování - Cementace

Cementace je jednou z nejběžnějších metod chemicko – tepelného zpracování. Jedná se o difuzní sycení povrchu oceli (obr. 3.7) s cílem dosáhnout rozdílných mechanických nebo fyzikálně chemických vlastností povrchu a jádra součásti. Většinou se provádí kvůli zvýšení tvrdosti a odolnosti povrchu proti opotřebení při zachování houževnatosti jádra, zvýšení odolnosti proti únavovému a koroznímu porušení [9].



Obr. 3.7 Schéma sycení povrchu uhlíkem [10].

Základními pochody jsou disociace, adsorpce a difuze. Při dostatečně vysoké teplotě a ve styku s povrchem součásti uvolňuje použité prostředí disociací (rozkladem) molekul sloučenin požadovaný prvek v atomárním stavu, který je adsorbován povrchem oceli a pohybuje se mřížkou železa difuzním mechanismem zpravidla ve směru koncentračního spádu (od povrchu). Intenzita dílčích pochodů závisí na druhu oceli, chemickém složení prostředí, druhu prvku, kterým se povrch sytí, teplotě sycení atd. [9].

Povrch oceli se sytí na eutektoidní nebo těsně nadeutektoidní koncentraci (0,8 až 1,0hm% uhlíku). Povrchové tvrdosti (až 800HV) se dosahuje jejich následným kalením a nízkoteplotním popouštěním. Jádru součásti zůstává relativně houževnaté [9].

Sycení povrchu součásti se provádí při teplotách nad A_{c3} , kdy je struktura cementační oceli austenitická, ve které je podstatně vyšší rozpustnost uhlíku než ve feritu. Překročení této meze rozpustnosti vede k precipitaci nežádoucího sekundárního cementitu v povrchové vrstvě, což způsobuje zkřehnutí vrstvy. Teploty cementování se obvykle pohybují v rozmezí 850 – 950°C [9].

Technologie cementování se dělí dle použitého prostředí, které bývá tuhé, kapalné nebo plyné. Nejčastěji se používá plyná atmosféra, kde je nauhličující schopnost větší a lze ji dobře regulovat. Ve velkosériové výrobě se používají průběžné pece umožňující mechanizaci procesu a jeho spojení s dalšími procesy (viz. obr. 3.8). Atmosféry pro tyto pece se připravují v generátorech spalováním směsí propanu, butanu s regulovaným množstvím vzduchu [9].

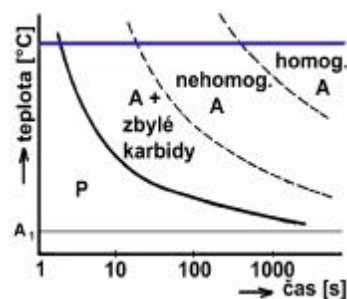


Obr. 3.8. Zařízení pro ChTZ ve velkosériové výrobě [14].

Po cementaci se pro získání požadované povrchové tvrdosti zavádí proces kalení. Nejdříve se musí dílec ohřát na kalící teplotu (austenitizace), poté ochladit (kalení), zamrazit kvůli rozměrové stálosti a následně nízkoteplotně popustit.

Austenitizace

Při ohřevu nad teplotu A_{c3} začínají ve feritu a na rozhraní ferit – cementit vznikat zárodky austenitu, cementitu přitom difuzí uhlíku do austenitu ubývá. I po rozpuštění veškerého cementitu (než dojde k tzv. difuznímu vyrovnání) zůstává koncentrace uhlíku v místech bývalého výskytu větší, austenit je tedy vzhledem k uhlíku nehomogenní. Dokonalá homogenizace proto musí trvat poměrně dlouhou dobu [11]. Průběh austenitizace je patrný z obr. 3.9.

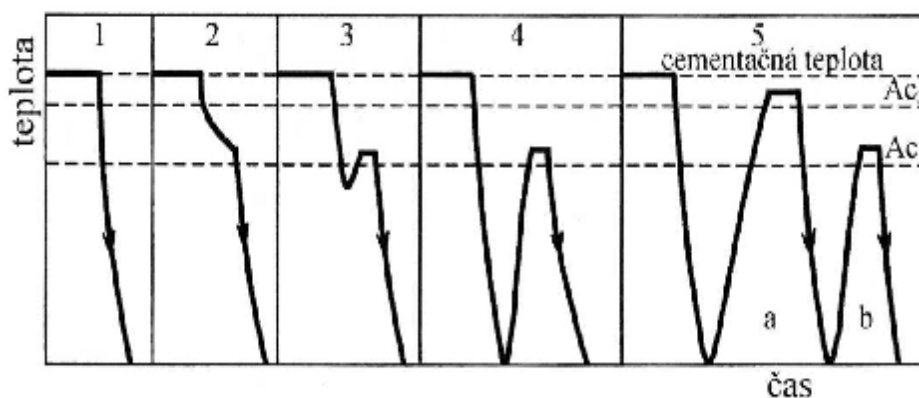


Obr. 3.9 Austenitizační diagram.

Kalení

Pro dosažení martenzitu ve struktuře se z kalící teploty musí ochlazovat rychlostí větší než je rychlost kritická. Po kalení zůstává ve struktuře zbytkový austenit, jehož podíl závisí na konečné teplotě, na kterou se ochlazuje [9].

Používané způsoby kalení vedou ke kompromisu mezi optimální strukturou nauhličené vrstvy (jemný martenzit a rovnoměrně distribuované částice sekundárního cementitu) a jádra součásti (sorbit). Volba způsobu kalení je uvedena na obr. 3.10 [9].



Obr. 3.10 Způsoby kalení po cementaci [9].

Existuje několik typů kalení po cementaci. Prvním z nich je kalení rovnou z cementační teploty. Vysoká teplota ale způsobuje hrubnutí austenitických zrn, což po ochlazení vede ke vzniku hrubé martenzitické struktury. Navíc ochlazování z cementační teploty způsobuje vysoké hodnoty vnitřních napětí a tomu odpovídající deformace součásti [9].

Dalším typem je kalení s přichlazením těsně nad teplotu A_{c1} (750 až 780°C), z této teploty se následně kalí. Sníží se úroveň vnitřních pnutí, ale vlastnosti vrstvy se nijak nezlepší [9].

Třetím způsobem je kalení po normalizačním žíhání. Používá se pro běžné cementační součásti a následuje po ochlazení z cementační teploty asi na 600°C. Překrystalizací při ochlazení pod A_{c1} a po novém ohřevu na kalící teplotu se zmenší velikost austenitických zrn [8].

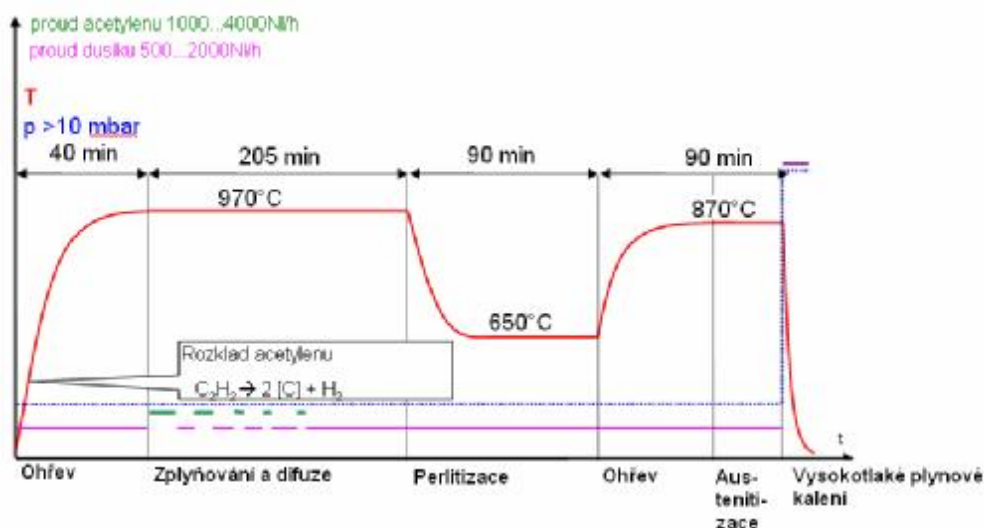
Posledním způsobem je tzv. dvojité kalení. Po prvním kalení z teploty nad A_{c3} se zmenší austenitické zrna a rozpustí se sekundární cementit v povrchové vrstvě. Druhým kalením z teploty nad A_{c1} se získá v cementované jemný martenzit [9]. Tento druh zpracování se dnes již nepoužívá. Zjistilo se, že zbytečně zvyšuje deformace a nepřináší podstatné zlepšení houževnatosti [11].

3.1.4. Chemicko – tepelné zpracování tělesa čerpadla CP3

Těleso čerpadla CP3 (viz obr. 3.11) je chemicko – tepelně zpracováno cementací, kalením a následným popouštěním (viz obr. 3.12).



Obr. 3.11 Těleso vysokotlakého čerpadla CP3.



Obr. 3.12 Schéma tepelného zpracování tělesa CP3 [14].

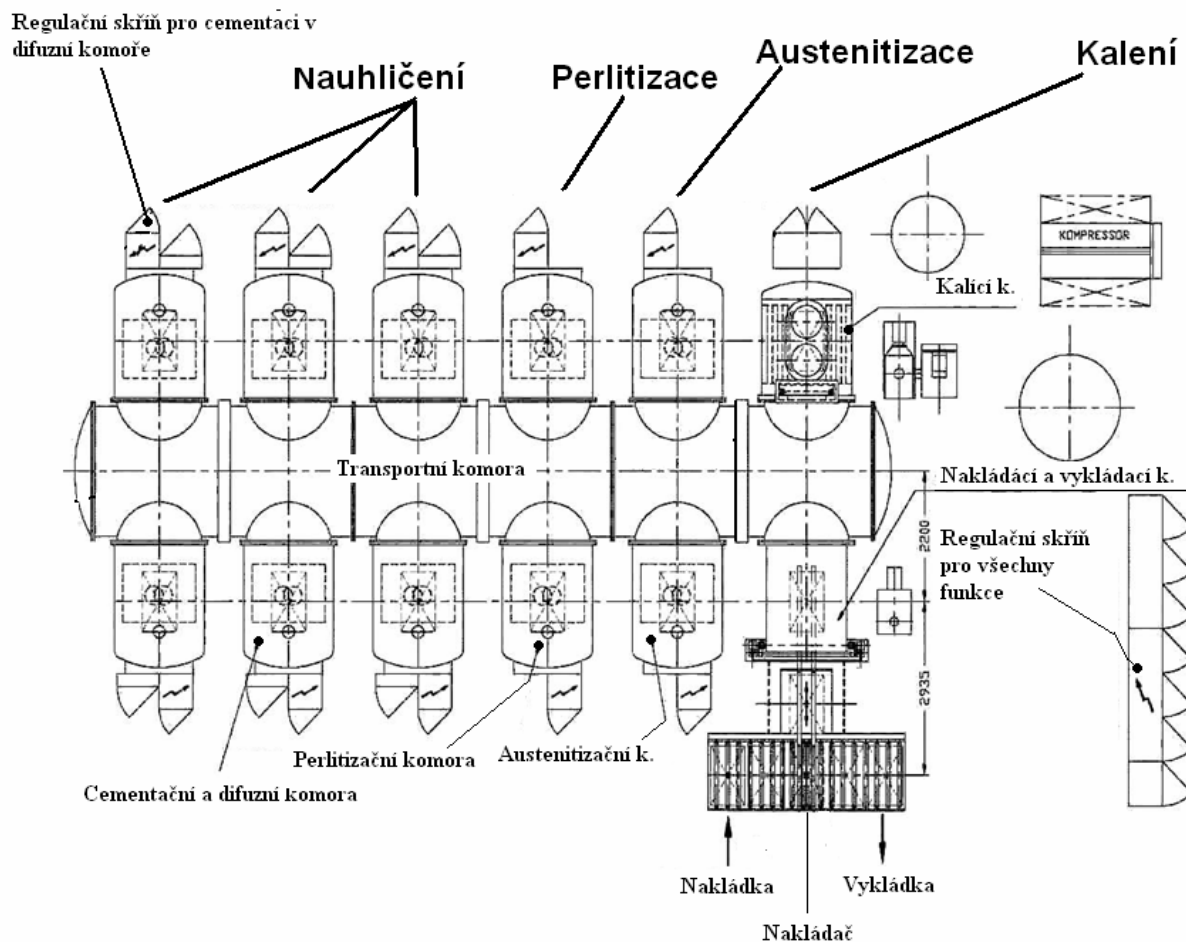
Cementace probíhá rozkladem acetylenu C_2H_2 za teploty 970°C po dobu 205 minut. Cementace se odehrává v sedmi pulzech za střídání přívodu C_2H_2 a N_2 . Průtok C_2H_2 je 2700 l/hod. Další způsob cementace probíhá při přívodu obou médií (C_2H_2 a N_2) dohromady. Průtok C_2H_2 je 3000 l/hod, průtok N_2 je 700 l/hod [13].

Po provedené cementaci následuje tepelné zpracování po normalizačním žíhání (viz. obr. 3.10, třetí způsob kalení). Tento pochod se někdy nazývá perlitizace a probíhá při 650°C po dobu 90 minut a slouží ke zjemnění velikosti austenitického zrna.

Po perlitizaci následuje ohřev na teplotu 870°C s výdrží 90 minut. Kalení se poté provádí plynným dusíkem N_2 za tlaku 20bar [13].

Po kalení následují dokončující operace, které spočívají v procesu hlubokého zmrazení za teploty -80°C a nízkoteplotního popouštění. Zamrazení vede k rozpadu zbytkového austenitu, což zaručí větší rozměrovou stálost a vede ke zvýšení tvrdosti. Závěrečnou operací tepelného zpracování cementovaných součástí je zmíněné nízkoteplotní popouštění při teplotě 180°C. Dosáhne se tak žádané povrchové tvrdosti a také se sníží vnitřní napětí [13].

Na obrázku 3.13. je uvedeno zařízení pro chemicko – tepelné zpracování tělesa čerpadla CP3. Linka se skládá z 6 - ti nauhličujících komor, dvou perlitizačních a dvou austenitizačních komor, jednou kalící a jednou zakládací/ vykládací komorou. Cyklus je plně automatický, kromě rovnání těles na rošty, vykládání těles z roštů a převozu k mrazení a popouštění. Celý proces probíhá ve vakuu (10mbar) nebo v ochranné atmosféře dusíku. Vakuum zajišťuje přes systém filtrů vakuová pumpa, ze které jsou zbytky médií a případné nečistoty odsávány do systému odhořívání, který je umístěn v hale. Odhořívání probíhá za přívodu nízkotlakého zemního plynu při teplotě asi 800°C a to z důvodu eliminace případných škodlivin. Odsávání zplodin hoření vyúsťuje na střechu haly [13].

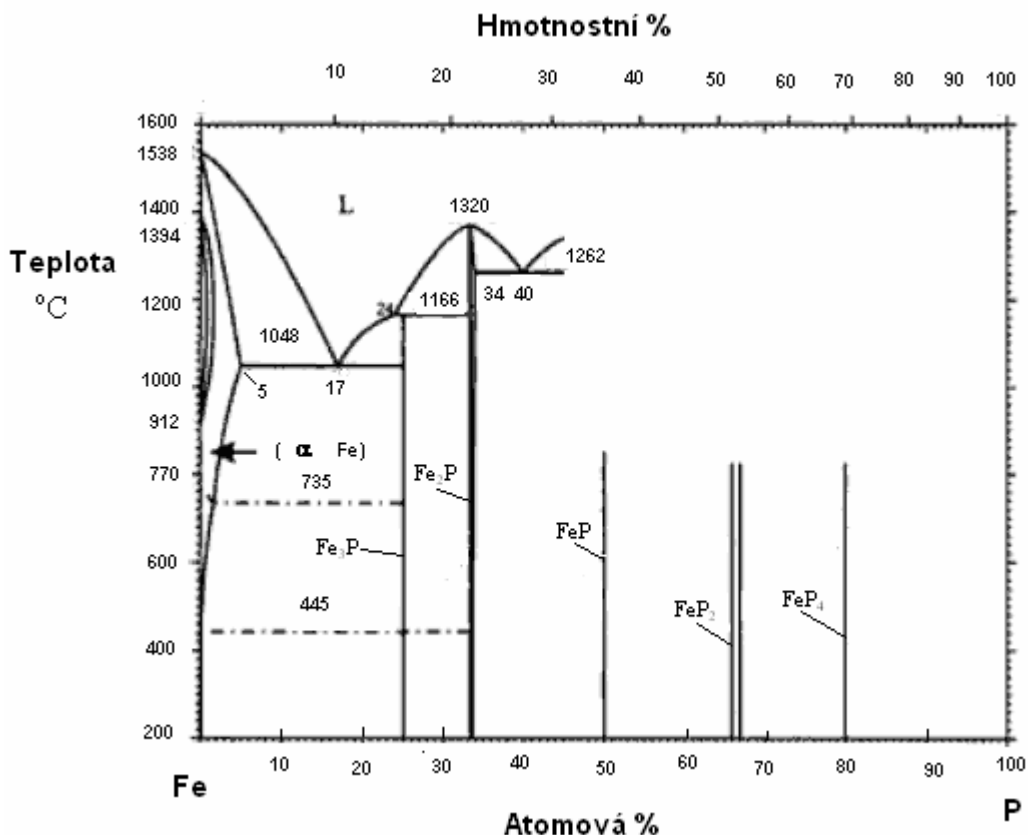


Obr. 3.13 Schéma zařízení pro tepelné a chemicko – tepelné zpracování [14].

3.2. Vliv fosforu na fyzikálně-metalurgické a mechanické vlastnosti ocelí

Fosfor je, podobně jako síra, běžná a v ocelích většinou nežádoucí příměs. Zdrojem fosforu v ocelích je surové železo a slévárenský šrot. Tyto suroviny jsou na fosfor velmi bohaté a díky tomu je úplné odstranění fosforu z ocelí v průběhu výroby značně obtížné.

Z fázového diagramu Fe – P na obr. 3.14. je patrné, že železo a fosfor vytváří tuhé roztoky jak s α Fe, tak s γ Fe. Fosfor výrazně zmenšuje oblast výskytu austenitu a jeho maximální rozpustnost ve feritu je 2,8 hm. % při 1050°C [15].



Obr. 3.14 Fázový diagram Fe – P [16].

3.2.1 Metalurgie, chemická a strukturní nehomogenita ocelí

Při výrobě oceli v zásaditých elektrických obloukových pecích je oxidační údobí nutné mimo jiné pro snížení obsahu fosforu. Fosfor v průběhu oxidace přechází do strusky a jeho skutečného snížení se dosáhne tím, že se odstraní (stáhne) oxidační struska. Jestliže proces proběhne špatně, v oceli zůstává vysoký obsah fosforu, který má při tuhnutí velký sklon k dendritickému odměšování a v tuhé fázi k mikrosegregaci, a to pak neblaze ovlivňuje pevnostní a plastické vlastnosti oceli. Obsah fosforu je tedy potřeba držet nízký (0,03%) a součet obsahu síry a fosforu nesmí být vyšší než 0,07% [17]. Obsah těchto prvků není však rozhodující, důležitější je jejich projev a forma přítomnosti, které závisí na použité metalurgii, podmínkách tuhnutí a následném technologickém zpracování [9].

O tvorbě vměstků pak rozhoduje nejen průměrný obsah nečistot a doprovodných prvků, ale i jejich lokální koncentrace (viz dendritická segregace, rovnovážná a nerovnovážná segregace). Tyto vměstky pak mají negativní vliv na mechanické vlastnosti, a to díky koncentraci napětí v jejich blízkosti. Dále mohou mít vliv na únavové vlastnosti, a to zejména usnadněním stadia iniciace únavové trhliny. Vměstky se také podílejí na iniciaci jamek tvárného porušení a tím výrazně snižují tvárnost a houževnatost ocelí [9].

Eliminace negativních vlivů vměstků na užité vlastnosti kovových materiálů lze dosáhnout snížením obsahu škodlivých prvků (oxidace, dezoxidace) nebo modifikací vměstků [9].

Dendritická segregace a mikrosegregace

Fosfor je jedním z prvků, který zapříčiňuje mezidendritické lomy a tzv. vysokoteplotní popouštěcí křehkost. Mezidendritické lomy jsou způsobeny díky velkému odmíšení nečistot (P, S, atd.) na hranice dendritů (dendritická segregace), což vede k poklesu tvárnosti a vrubové houževnatosti ocelí [9].

Vysokoteplotní popouštěcí křehkost je pak způsobena mikrosegregací nečistot (Cr, S, P, apod.) na hranice zrna, což způsobuje její oslabení a následný interkrystalický lom. Popouštěcí křehkost se obvykle objevuje po ohřátí nebo pomalém ochlazení v kritickém teplotním rozmezí (350-550°C) v nízkolegovaných ocelích. Běžnými projevy zkřehnutí je ztráta houževnatosti (tj. posunutí tranzitní teploty k vyšším hodnotám), lomy podél hranic zrn a segregace nečistot na hranice zrna [18].

Dendritická segregace vede k nerovnoměrnému rozdělení legur a doprovodných prvků, které je důsledkem nerovnovážného tuhnutí binárních a vícesložkových soustav. Velikost dendritické segregace je kromě materiálových konstant (difuzivity v tuhé a kapalné fázi, rozdělovacích koeficientů, aj.) určena i metalurgií (uklidněná nebo neuklidněná ocel) a podmínkami tuhnutí [9].

Nerovnoměrné rozdělení příměsí v nízkolegovaných ocelích, zpravidla zvyšování jejich koncentrace v mezidendritických prostorech, může vést ke vzniku nerovnovážných fází (např. MnS nebo fosfidické eutektikum) a vede ke vzniku strukturní heterogenity [9].

Fosfor má velmi nízký rozdělovací koeficient ($k_0 = 0,2$) a obecně platí, že čím víc se rozdělovací koeficient blíží nule, tím víc prvek odměšuje na hranice dendritů. Díky tomu se pak zvyšuje náchylnost ocelí k trhlinám [17]. Vliv P na nukleaci trhlin je značně ovlivňován tloušťkou a objemem odlitku a přehřátím oceli v průběhu odlévání [15].

Mikrosegregací rozumíme přerozdělování prvků v tuhé fázi. V matici kovových materiálů jsou přítomny poruchy krystalové mříže a další strukturní nehomogenity, ve kterých mají rozpuštěné atomy nižší hodnoty volné entalpie, a tudíž jsou potencionálními místy pro segregaci. Mezi tato místa patří zejména volné povrchy, hranice zrn, mezifázová rozhraní matrice – minoritní fáze, shluky dislokací a vakancí, vrstevné poruchy, apod. [9].

Segregace nečistot zapříčiňuje oslabení hranic zrna, což má za následek porušení, nejčastěji interkrystalickým křehkým lomem [19]. Nejčastějšími degradačními účinky, spojenými se segregací škodlivých příměsí a povrchově aktivních prvků jsou již zmíněná popouštěcí křehkost, radiační zkřehnutí (segregace Cu), vodíková křehkost, atd. [9].

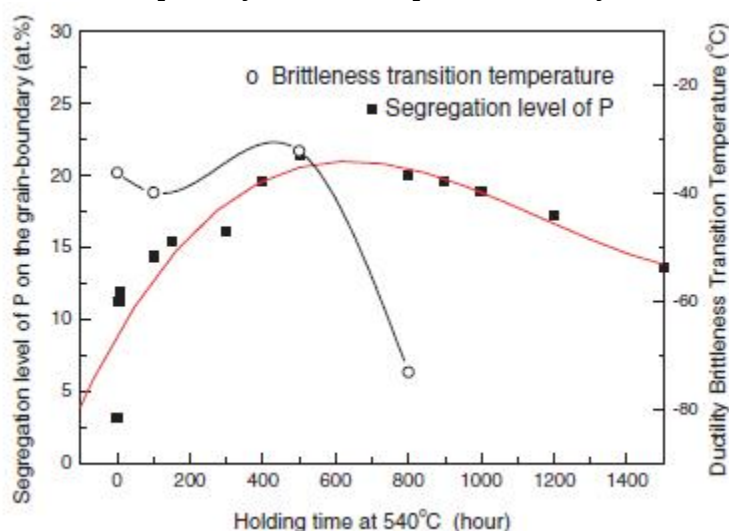
Existují dvě teorie segregace - rovnovážná a nerovnovážná. Model rovnovážné segregace EGS (equilibrium grain boundary segregation) byl navržen a popsán v literatuře [20]. Zde se předpokládá, že je rozpustnost nečistot na hranicích zrna větší než v matici. Když je hranicích zrna zvýšená koncentrace nečistot, dochází ke snížení koheze jednotlivých zrn, a to způsobuje porušení. Mechanismus EGS však není k vysvětlení všech jevů popouštěcí křehkosti dostačující, a proto byl navržen model nerovnovážné segregace, který je označován NGS (non – equilibrium grain - boundary segregation) [18].

Mechanismus NGS byl navrhnut Austem a kolektivem a Antonym [21]. Podle nich je mechanismus segregace založen na rovnováze mezi rozpuštěným atomem, vakancí a jejich vzájemného rekombinačního komplexu. Po ochlazení součásti z teploty rozpouštěcího žíhání se sníží koncentrace vakancí podél hranice zrna, což způsobuje rozklad komplexů.

Tím pádem komplexů na hranicích zrn ubývá a v oblastech mimo je naopak těchto komplexů dostatek. Dochází tak k vytvoření koncentračního gradientu, který je hnací silou difuze komplexů na hranice zrna. Difuze pak způsobí nadměrné množství rozpuštěných atomů v blízkosti hranic zrn, což vede k NGS [18].

Zkoumání procesu popouštěcí křehkosti bylo pozorováno na nízkolegované oceli 12Cr1MoV. Vzorky byly kaleny z teploty 1050°C do vody, popouštěny na teplotu 200°C po dobu dvou hodin a následně proběhl nový ohřev na teplotu 540°C s různými délkami výdrže (od 0 do 1800 hodin). Koncentrace fosforu byly měřeny pomocí Augerovy spektroskopie. Ke zjištění vlivu fosforu na tranzitní teplotu byla použita Charpyho zkouška rázem v ohybu [18].

Z obr.3.15 je zřejmé, že se vzrůstajícím časem výdrže roste koncentrace fosforu na hranicích zrna až do zhruba 500 - ti hodin, kde se objevuje maximální hodnota stupně segregace. V této fázi je proces segregace dominantní a převládá zde difuze komplexů na hranice zrna. Po překročení hranice 500hod převládá proces desegregace a koncentrace fosforu na hranicích zrn pozvolna klesá. Jestliže je výdrž delší než 1500 hodin, nerovnovážný proces segregace vymizí a difuzní procesy dosáhnou úplné rovnováhy [18].



Obr. 3.17. NGS kinetická křivka fosforu a popouštěcí křivka materiálu 12Cr1MoV [18].

Z dynamických křivek popouštěcí křehkosti na obrázku 3.17 také vidíme, že stupeň zkřehnutí nejdříve také vzroste a pak s časem klesá. Pík zkřehnutí se také objevuje kolem 500hodin, tj. při kritickém čase. Až po dlouhém čase popouštění stupeň zkřehnutí mizí [18].

NGS závisí na rychlosti procesů a obvykle vymizí, jakmile se čas přiblíží k nekonečnu. Fakt, že existuje kritický čas je nejcharakterističtějším aspektem nerovnovážné segregace. Rovnice pro kritický čas byla vyjádřena v [26, 27]:

$$t_c = d^2 \ln(D_c / D_i) / [4d(D_c - D_i)], \quad (1)$$

Kde d je průměrná velikost zrna, δ je kritická konstanta, D_c je koeficient komplexní difuze a D_i je koeficient difuze nečistot do matrice.

3.3. Fosfor a jeho přítomnost v provozních kapalinách a prostředcích

3.3.1. Odmašťování

Při mechanickém obrábění přicházejí strojní součásti do styku s různými látkami, které znečišťují povrch kovu. Jsou to například aditivované minerální oleje, emulgátory, inhibitory koroze, konzervační prostředky, řezné kapaliny apod. Zbytky těchto látek často ulpívají na základním kovu a případně s ním reagují. Tyto látky se vyznačují různou tepelnou stabilitou a pokud je vysoká, tak se značně se zhoršuje kvalita difuze prvku do základního materiálu a brání tak chemicko – tepelnému zpracování. Pro odstranění všech nečistot z povrchu součásti před chemicko – tepelným zpracováním se v současné době používá vodných roztoků odmašťovačů na bázi polyfosfátů. Při čištění se dílce buď do odmašťovací lázně ponoří, nebo se odmašťovací roztok na dílce stříká, případně se postupy kombinují. Úkolem je tedy uvolnění nečistot z povrchu kovu, jejich převedení do roztoku či emulze a zabránění jeho opětovnému vyloučení na povrchu kovu. Nevýhoda všech dosud používaných čistících prostředků spočívá v tom, že chemicky reagují s povrchem součásti a při použití vyšší koncentrace odmašťovadla nad 4%, nebo je – li povrch hrubě soustružen, ulpívá na povrchu součásti větší množství zbytků prostředku. V takových místech pak dochází ke zpomalení dokonce až i k úplnému zastavení přestupu uhlíku, dusíku či boru a dojde ke vzniku tzv. měkkých míst, která znehodnotí chemicko – tepelné zpracování součásti [22].

Odmaštění probíhá ve dvou stupních. Nejprve dochází ke ztenčení vrstvy ulpěných nečistot na kovovém povrchu a posléze k úplnému odstranění tenkého mastného filmu na povrchu součásti. Ke ztenčení olejové vrstvy je potřeba snížit povrchové napětí oleje, což se projevuje tvorbou kapiček v nerovných místech. Vzniklé kapičky se potom odtrhnou buď samy v důsledku své nižší hustoty nebo mechanickým účinkem a vyplavou na hladinu, kde se odstraní sbíráním nebo zůstanou v lázni ve formě disperze. Vrstva oleje se ztenčuje tak dlouho, až na povrchu zbývá pouze molekulární film, na který již působí přímo adhezivní síly na rozhraní olej – kov. Pro úplné odstranění mastného filmu se musí nejprve protrhnout, aby se odmašťovací roztok dostal do přímého styku s kovem. Toho se dosahuje mechanickým účinkem lázně a také povrchově aktivními látkami (tenzidy), které snižují napětí na rozhraní dvou fází [22].

Druhy odmašťování

Nejčastějším typem je alkalické odmašťování, při kterém se používá hydroxid sodný nebo uhličitán sodný ve spojení se smáčedly (tenzidy), a to při koncentracích do 10% účinných látek. Podle stupně znečištění se pak volí podmínky odmašťování, jako je teplota (mezi 40-70°C) a čas (1-20 minut). Mastnota pak v roztocích zmýdelňuje a má snahu se usazovat na hladině zásobních nádrží, ze kterých je potřeba ji odstraňovat. Účinnost odmašťování se snižuje použitím tvrdé vody, která se musí upravovat použitím fosfátů podobně jako tomu je u pracích prášků. Nakonec musí následovat oplach [23].

Při použití organických rozpouštědel se mastnoty rozpouštějí a vzniká jejich roztok. Tyto čistící kapaliny se dají regenerovat destilací. Dnes se na trhu objevují různé typy od technického benzínu přes halogenované uhlovodíky, které se používají v mycích stolech, až po uzavřené systémy parních odmašťovaček, kde páry prostředku kondenzují na výrobku, strhávají mastnotu a padají zpět do lázně, kde se opakovaně destilují [23].

Dalším typem je ultrazvukové odmašťování. Podélné ultrazvukové vlnění snižuje tlak na povrchu předmětu, vznikají bublinky a strhávají nečistoty s sebou. Ultrazvukem se dosáhne podobných výsledků jako při jiných způsobech odmaštění, ale za podstatně kratší dobu a při nižší teplotě lázně [23].

Odstraňování nečistot horkou párou se používá na rozměrné výrobky, které se nevejdou do lázní, nebo postřikových komor. Ofukováním párou se nečistoty teplem a tlakem páry ve spojení s tenzidy emulgují a jsou spolu se zkondenzovanou vodou odplavovány. Při vyšší teplotě je vyšší riziko koroze materiálu, proto se přidávají fosfatizační nebo pasivační prostředky a musí následovat oplach [23].

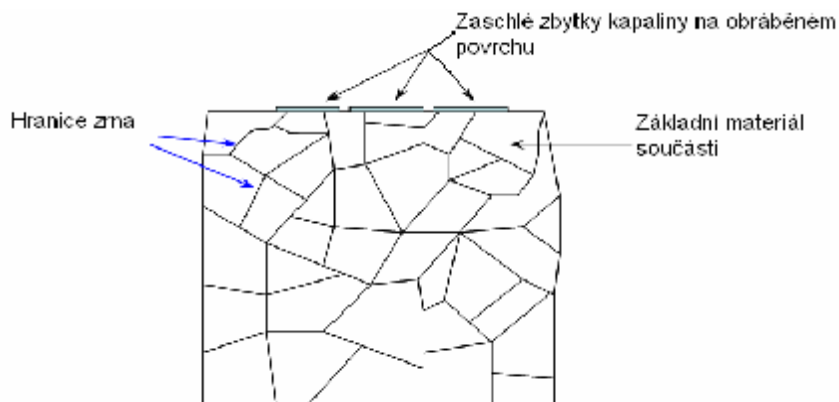
Opalování lze použít u výrobků, u kterých nehrozí deformace teplem. Mastnoty se dají v ideálním případě spálit na plynné zplodiny, ale většinou zůstane na povrchu vrstvička amorfního uhlíku. Při vysokých teplotách se mastnoty můžou vpálit do kovového povrchu, což se obtížně odstraňuje. Proto se doporučují nižší teploty a dodatečné odstranění vzniklého uhlíku [23].

Posledním postupem je postřik vysokotlakou vodou, který je v kombinaci s tenzidy či fosfáty velmi účinným způsobem. Pracuje se s tlaky 4-8MPa [23].

3.3.2. Teorie vzniku sloučenin fosforu a železa a její následné působení

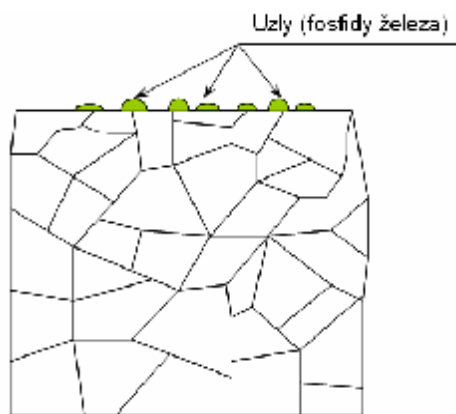
Podle teorie jsou zdrojem fosforu čisticí kapaliny, které se používají na odstranění nečistot před tepelným zpracováním. Mohou to být také povlaky (fosfátování) nebo konzervační kapaliny. Zbytky této kapaliny pak zůstávají na povrchu a následně zasychají zejména v oblastech vrtání a závitových drážek [24].

Na obrázku 3.18 je zachycen výchozí stav při pokojové teplotě, kdy jsou na obrobeném povrchu zaschlé zbytky čisticí kapaliny. Rozprostření ve skutečnosti není homogenní, jako tomu je na obrázku [24].



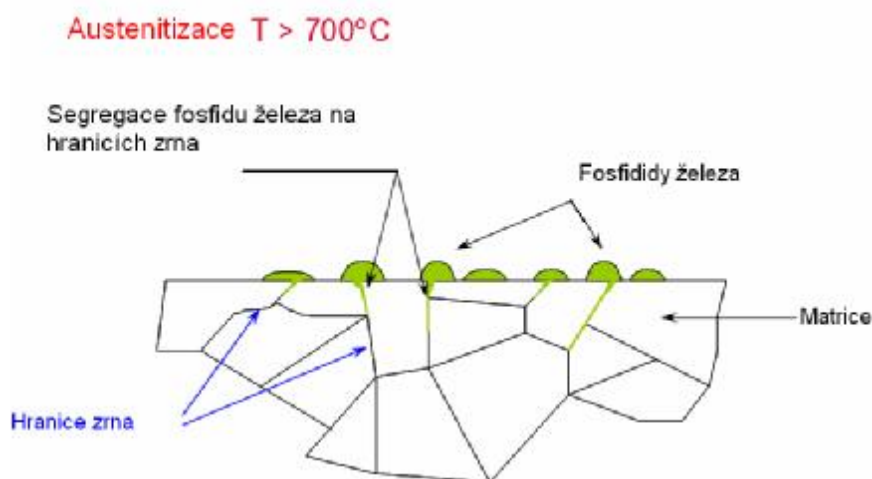
Obr. 3.18 Situace na začátku procesu při pokojové teplotě [24].

Během ohřevu při tepelném zpracování se dodá systému energie a probíhá reakce, při které se uvolňuje fosfor. Ten dále reaguje se železem z matrice a vzniká fosfid železa (viz obr.3.19). Vznikají tak tzv. uzly („Knoten“).



Obr. 3.19 Vznik fosfidů železa [24].

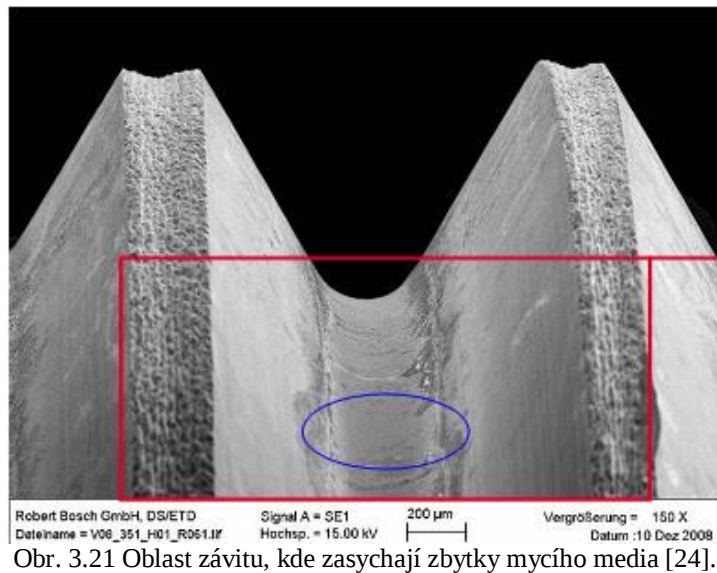
Při dalším zvýšení teploty (během výdrže na teplotě austenitizace) začne fosfid železa segregovat na hranice zrna (viz. obr. 3.20), čímž negativně ovlivňuje pevnostní vlastnosti obrobku [24].



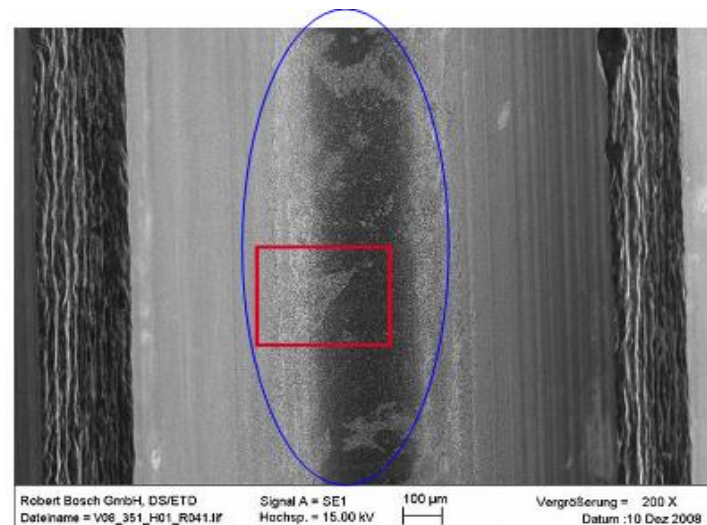
Obr. 3.20 Segregace fosfidů železa na hranicích zrna [24].

Vznik a působení fosforu bylo v [24] vysvětlováno na případě vačkové hřídele do tělesa čerpadla CP4, která se během provozu porušila. Hřídel byla vyrobená z oceli 100Cr6, bainiticky kalena a po obrábění odmašťována pomocí mycího media s vysokým obsahem fosforu [24].

Jak už bylo uvedeno, mycí kapalina zasychá na tvarových prvcích součásti jako závit, díra, apod. (viz. obr. 3.21 a 3.22). Proto byla analýza zaměřena na tyto oblasti.

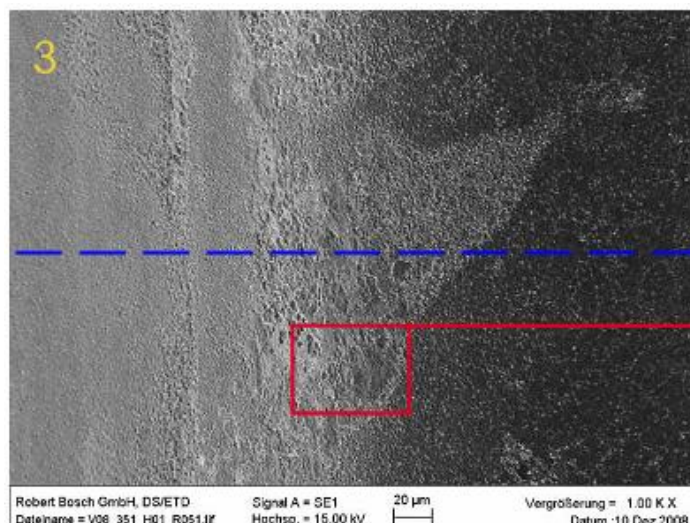


Obr. 3.21 Oblast závitů, kde zasychají zbytky mycího media [24].

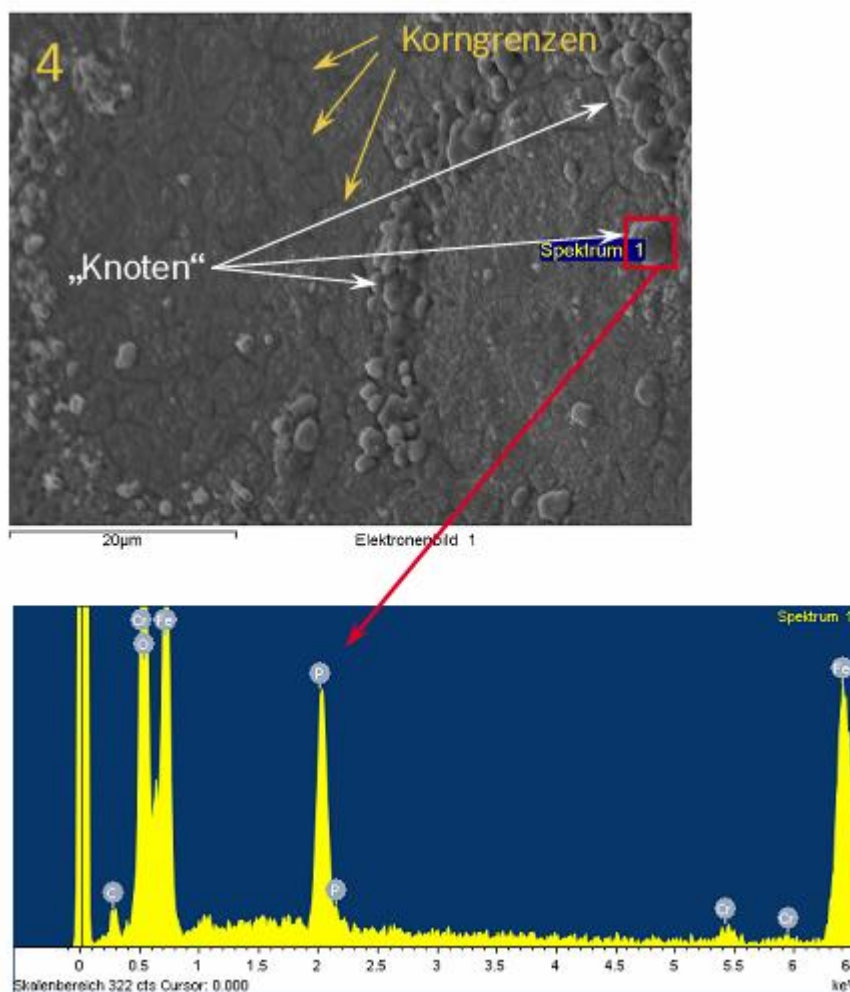


Obr. 3.22 Zbytky čistící kapaliny na dně závitů [24].

Na obrázku 3.23 je zachycen detail z obrázku 3.22 (červeně ohraničený) s naznačenou dělicí linií pro výrobu metalografického výbrusu. Obrázek 3.24. je pak detailem z obrázku 3.23 a jsou z něj patrné reakční produkty fosforu a železa, označené jako uzly („Knoten“). Dále jsou znatelné hranice zrna („Korngrenzen“). Součástí obrázku je i spektrum EDX, které potvrzuje, že jde skutečně o sloučeninu P a Fe [24].

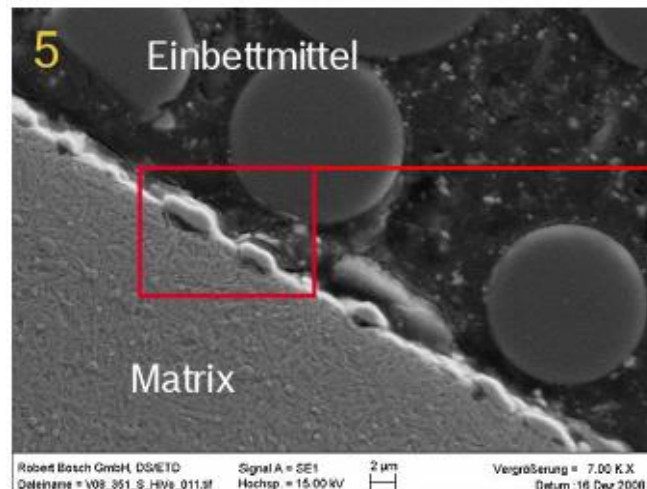


Obr. 3.23. Detail z obrázku 3.22 [24].

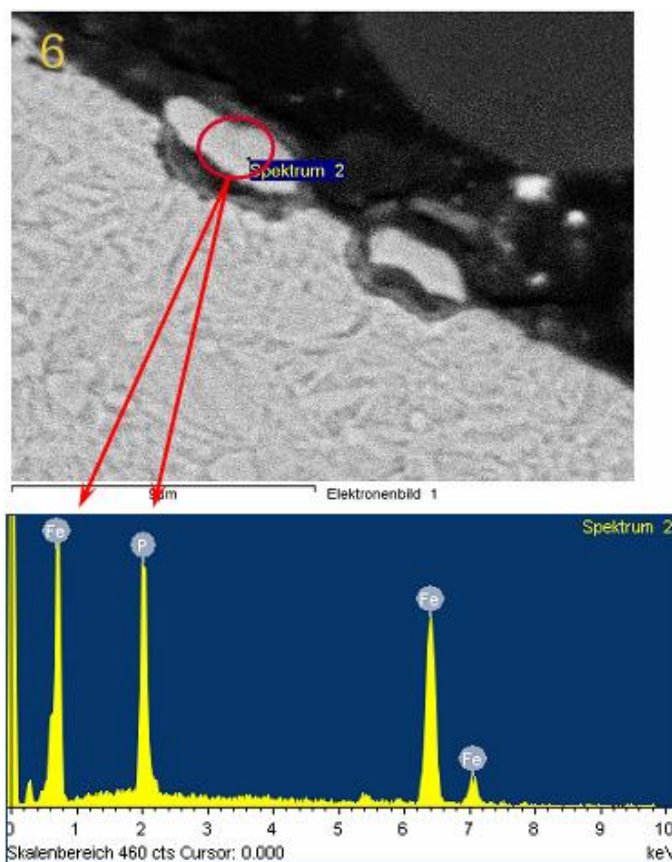


Obr.3. 24. Reakční produkty a jejich EDX analýza [24].

Na hřídeli byl proveden řez podle obrázku 3.23 (modrá čárkovaná čára). Tento příčný výbrus je zachycen na obrázku 3.25, který ukazuje uzly (reakční produkty) na povrchu součásti. Ve spodní části je matrice (Matrix) a v horní zalisovací hmota (Einbettmittel). Obrázek 3.26 vystihuje detail z obrázku 3.25. spolu s EDX analýzou, která opět dokazuje přítomnost sloučeninu fosforu a železa [24].

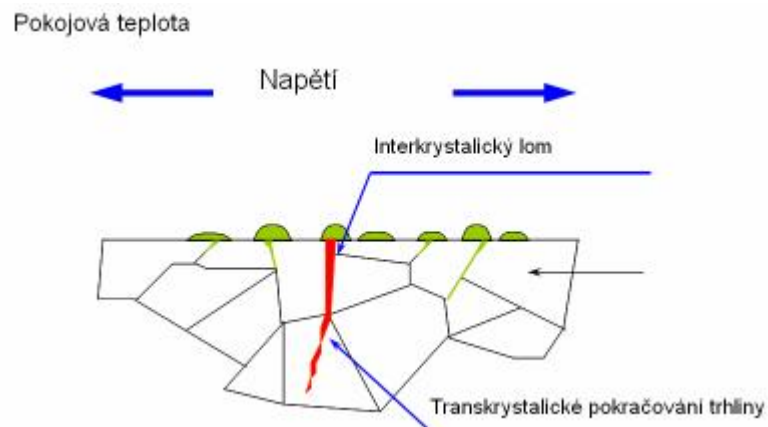


Obr. 3.25. Příčný výbrus [24].

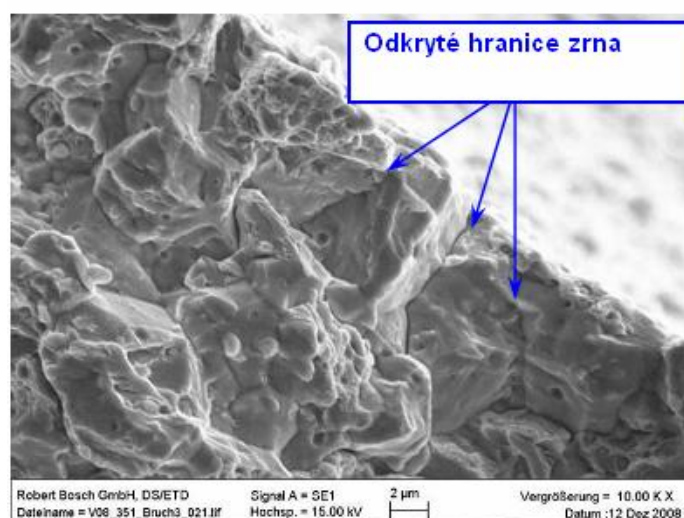


Obr. 3.26. Detail z obr. 3.25. spolu s EDS spektrem [24].

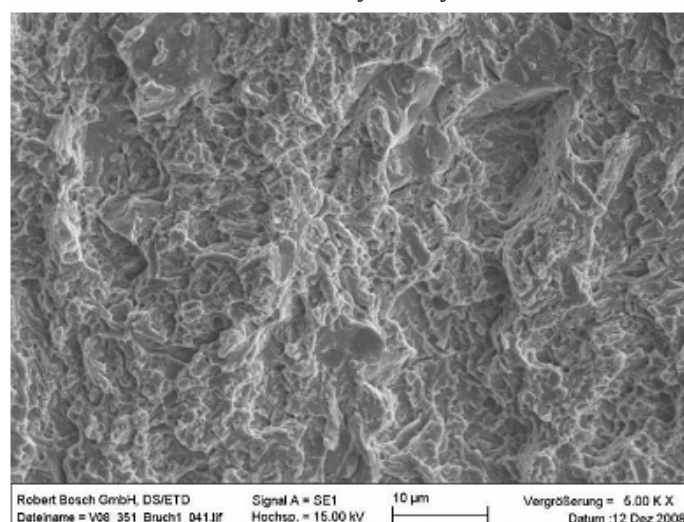
Při zatížení takto ovlivněné součásti se začne v oblasti segregovaných sloučenin fosforu a železa iniciovat trhlinka. Zpočátku sleduje trhlinka hranice zrna (je interkrystalická) a po dosažení určitého napětí už se šíří přes zrna (je transkrystalická). Proces je znázorněn na obrázku 3.27. Viditelným rysem tohoto procesu je interkrystalický křehký lom (obr. 3.28). Na obr. 3.29. je pak transkrystalické dolomení [24].



Obr. 3.27. Vliv napětí na fosforem „napadený“ obrobek [24].



Obr. 3.28. Interkrystalický lom [24].



Obr. 3.29. Transkrystalické pokračování trhliny [24].

Další studie ukázala, že nepříznivý vliv na vlastnosti materiálu součásti má i drsnost povrchu závitů vačkové hřídele. Na bocích závitů je hladký povrch, zatímco na dně závitů je povrch drsný, což je také jedním z důvodů proč se zde mycí médium více usazuje a způsobuje pak porušení interkrystalickým lomem [25].

4. Experimentální část

4.1. Experimentální materiál

Pro experiment byla použita cementační mangan – chromová ocel jakosti 20MnCr5 (14 221, dle ČSN 41 4221) [28]. Chemické složení oceli bylo zjištěno pomocí optického emisního spektrometru s jiskrovým buzením značky SPECTROLAB a je spolu s předepsaným složením uvedeno v tab. 4.1.

Tato ocel se používá se pro výrobu menších hřídelí, ozubených kol, šneků, vačkových hřídelí, atd. a především také k výrobě tělesa vysokotlakého čerpadla CP3 [28, 29]. Předepsané mechanické vlastnosti po kalení a popuštění jsou pak uvedeny v tabulce 4.2.

Tab. 4.1. Chemické složení cementační oceli 20MnCr5, [hm%].

	C	Mn	Si	P	S
Předepsané složení	0,17 - 0,24	1,20 - 1,45	max 0,2	max 0,02	0,008 - 0,15
Naměřené složení	0,21	1,27	0,17	0,013	0,009

	Al	Cr	Mo	Cu	X*
Předepsané složení	0,02 - 0,06	1,10 - 1,35	max 0,08	max 0,30	0,03
Naměřené složení	0,031	1,25	0,04	0,049	0,001

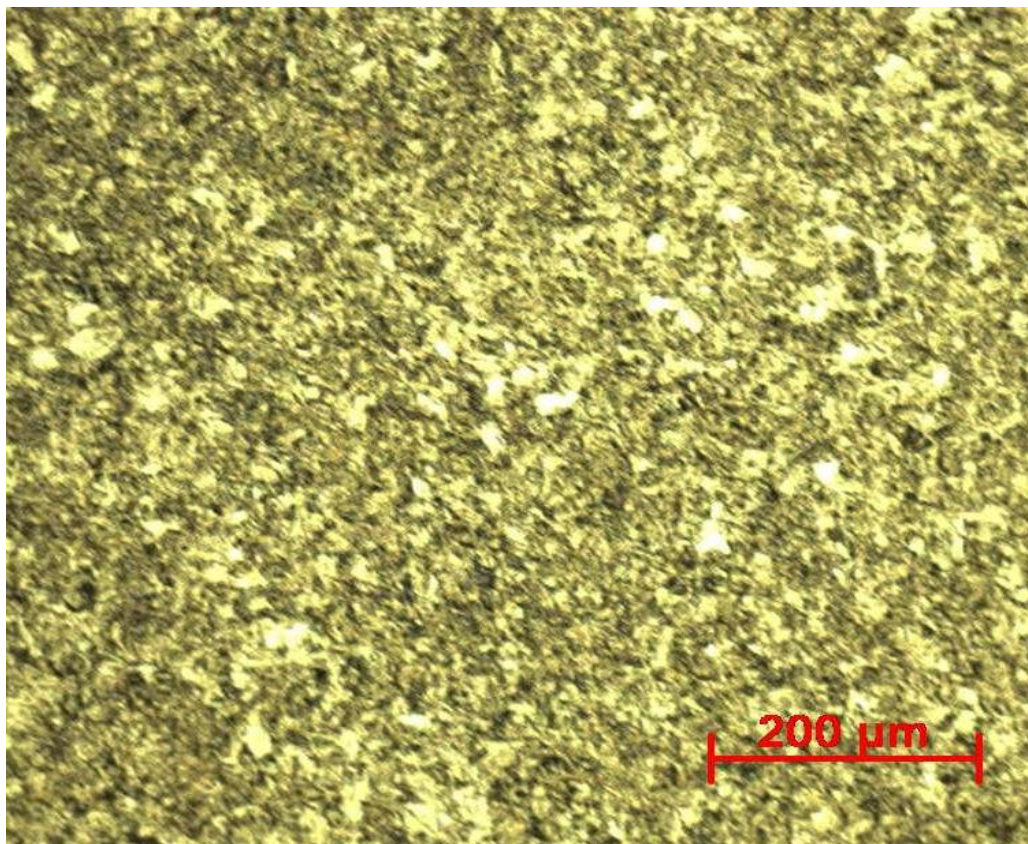
X* - Nb, Sn, V

Tab. 4.2. Tabulka mechanických vlastností [29].

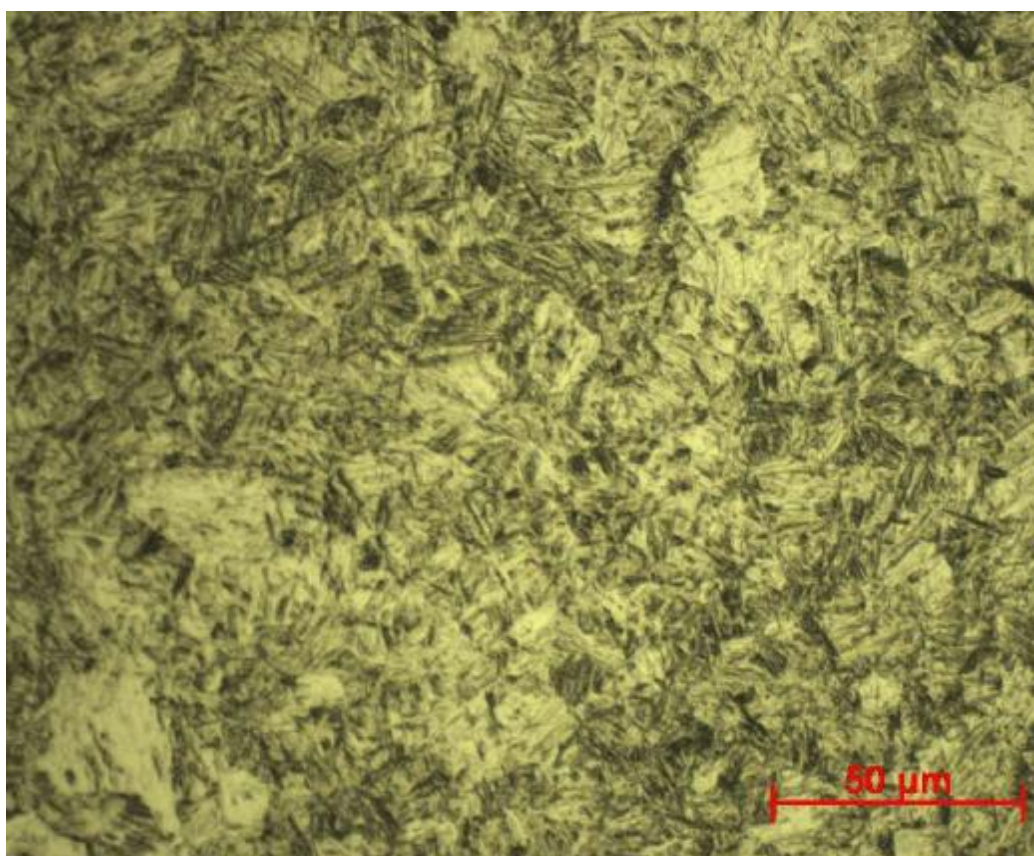
20MnCr5	Re [MPa]	685
	Rm [MPa]	980-1270
	A [%]	8
	KV [J]	27

Mikrostruktura zušlechtěného materiálu byla pozorována na mikroskopu AXIOPLAN 2 a je zobrazena na obrázku 4.1. Struktura materiálu je tvořena nízkoteplotně popuštěným martenzitem a určitým podílem zbytkového austenitu.

Tvrdość základního materiálu byla měřena a vyhodnocena metodou podle Vickerse HV30 a byla naměřena hodnota 454 HV30.



Obr. 4.1 a



Obr. 4.1b

Obr. 4.1 Mikrostruktura cementační oceli 20MnCr5.

4.2. Použitá experimentální zařízení

Pro hodnocení výskytu sloučenin fosforu na povrchu byly zkušební vzorky pro předběžné experimenty kontaminovány běžnou čistící kapalinou o obsahu 300ppm fosforu. Obsah fosforu byl na povrchu vzorků měřen pomocí rentgenové spektroskopie fotoelektronů (XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Jedná se o techniku analýzy, která je využívána k získání informace o tom, jak je prvek vázán a jaké má chemické složení. Tato metoda byla zvolena proto, že předpokládaný obsah fosforu na povrchu vzorku praného v běžném čistícím prostředku je velmi nízký a analýzou EDX by fosfor byl obtížně detekovatelný.

V dalších experimentech byly zkušební vzorky vystavené působení roztoků o několikanásobně vyšších koncentracích fosforu než tomu bylo v předběžných experimentech. Takto připravené vzorky byly nejdříve metalograficky hodnoceny. Vzorky byly vhodně rozřezány pomocí rozbrušovací pily Struers Discotom 5 a následně zalisovány za tepla pomocí přístroje Simplimet 3000 do vodivé lisovací hmoty. Výbrusy byly zpracovány obvyklými způsoby – broušením a leštěním diamantovými pastami na přístrojovém vybavení firmy Buehler.

Kvalitativní a kvantitativní profilová analýza byla provedena pomocí optického emisního spektrometru s doutnavým výbojem GDA - 750.

Vzhled povrchu byl dále pozorován na rastrovacím elektronovém mikroskopu EVO 50 ve spojení s analýzou EDX.

Pro studium fázového složení na povrchu byla použita rentgenová prášková difrakce, která byla měřena na přístroji X'PERT PRO s uspořádáním Brag-Brentano. K analýze bylo použito záření Co K α a β – filtr k odstranění nežádoucích vlnových délek. Nevýhodou této metody je velmi vysoký detekční limit cca 2 hm.%.

Pro zkoumání vlivu fosforu na vrubovou houževnatost materiálu byla využita zkouška rázem v ohybu pomocí Charpyho kladiva. Zkouška byla prováděna na přístroji PSd – 300.

4.3. Předběžné experimenty

4.3.1. Příprava vzorků pro předběžné experimenty

Pro analýzu XPS bylo použito celkem 5 vzorků ve tvaru krychle o rozměrech 10x10x10mm. Vzorky byly odebrané z tělesa čerpadla CP3, které bylo vyrobeno z oceli 20MnCr5. Vzorky byly v následujících stavech:

- Ø Stav 1 - po třískovém obrábění, bez odmaštění a bez TZ
- Ø Stav 2 - po třískovém obrábění, po odmaštění a bez TZ
- Ø Stav 3 - po třískovém obrábění, po odmaštění a TZ.

Odmaštěním znamená odstranění nečistot po obrábění v klasickém odmašťovacím prostředku (viz. příloha na str. 46). Pomocí chemických analýz bylo zjištěno, že obsahuje asi 300ppm fosforu. Ve stavu 1 byl použit jeden vzorek a dva vzorky ve stavu 2 a 3.

Předběžné experimenty byly zařazeny pro zjištění vlivu fosforu z běžných odmašťovacích medií na základní materiál čerpadla 20MnCr5.

Chemicko – tepelné zpracování zkušebních vzorků

Vzorky byly zpracovány klasickým způsobem, čili cementovány, kaleny a následně nízkoteplotně popuštěny (viz. kapitola 3.1.4).

4.3.2. Výsledky předběžných experimentů

Pro měření pomocí metody XPS bylo na jedné ze stran kostky nastaveno 5 měřících bodů, tzv. spotů o rozměru 100 μm^2 . Spektra byly naměřeny s použitím monochromatického rentgenového záření Al K α . XPS signál vychází z hloubky asi 5nm od povrchu.

V tabulkách 4. 3. až 4. 5. jsou uvedeny naměřené hodnoty povrchových koncentrací prvků v atomových procentech.

Vzorek po třískovém obrábění, bez odmaštění

Tab. 4.3 Výsledky analýzy XPS na vzorku po třískovém obrábění, bez odmaštění, bez TZ.

No washing	Element content (at.-%)												
	B	C	N	O	Na	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Pb
Spot 1	< 0.2	59.3	0.5	32.0	0.2	0.5	< 0.2	< 0.3	< 0.2	0.3	0.2	6.9	0.1
Spot 2	< 0.2	45.0	0.7	40.9	0.3	0.6	< 0.2	< 0.3	< 0.2	0.4	0.3	11.7	0.1
Spot 3	< 0.2	49.9	0.5	38.6	0.3	0.5	< 0.2	< 0.3	< 0.2	0.2	0.2	9.7	0.1
Spot 4	< 0.2	46.7	0.6	40.0	< 0.2	0.9	< 0.2	< 0.3	< 0.2	0.2	0.2	11.1	0.1
Spot 5	< 0.2	49.0	0.6	38.1	0.3	0.8	< 0.2	< 0.3	< 0.2	0.3	0.3	10.2	0.1

Vzorky po třískovém obrábění, po odmaštění a bez TZ

Tab. 4.4 Výsledky analýzy XPS na vzorcích po třískovém obrábění, odmaštění, bez TZ.

After washing, no heat treatment	B	C	N	O	Na	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Pb
Sample 1, Spot 1	< 0.2	74.6	< 0.4	18.4	2.6	0.6	< 0.2	1.5	0.2	< 0.2	< 0.2	1.8	< 0.1
Sample 1, Spot 2	< 0.2	73.0	< 0.4	19.8	2.4	0.6	< 0.2	1.2	0.2	< 0.2	< 0.2	2.5	< 0.1
Sample 1, Spot 3	< 0.2	75.1	< 0.4	16.2	4.5	0.7	0.3	2.1	0.3	< 0.2	< 0.2	0.7	< 0.1
Sample 1, Spot 4	< 0.2	83.3	< 0.4	12.2	1.4	1.0	< 0.2	0.8	0.2	< 0.2	< 0.2	0.6	< 0.1
Sample 1, Spot 5	< 0.2	80.5	< 0.4	14.8	0.3	1.5	< 0.2	< 0.3	0.2	< 0.2	< 0.2	2.1	< 0.1
Sample 2, Spot 1	< 0.2	74.7	< 0.4	18.4	2.0	0.6	0.3	1.1	0.5	< 0.2	< 0.2	2.1	< 0.1
Sample 2, Spot 2	< 0.2	68.4	< 0.4	23.5	1.9	< 0.3	0.3	1.0	0.3	< 0.2	< 0.2	3.7	< 0.1
Sample 2, Spot 3	< 0.2	72.5	< 0.4	20.9	0.7	1.3	< 0.2	< 0.3	0.2	< 0.2	< 0.2	4.0	< 0.1
Sample 2, Spot 4	< 0.2	69.9	< 0.4	22.2	2.5	< 0.3	0.2	1.1	0.4	< 0.2	< 0.2	3.3	< 0.1
Sample 2, Spot 5	< 0.2	72.6	< 0.4	20.0	2.5	0.5	0.2	0.9	0.4	< 0.2	< 0.2	2.5	< 0.1

Vzorky po třískovém obrábění, odmaštění s následným TZ

Tab. 4.5 Výsledky analýzy XPS na vzorcích po třískovém obrábění, odmaštění a TZ.

After washing and heat treatment	B	C	N	O	Na	Si	P	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Pb
Sample 1, Spot 1	25.2	25.5	26.5	17.6	< 0.2	1.3	< 0.2	< 0.3	0.9	< 0.2	0.5	2.6	< 0.1
Sample 1, Spot 2	32.4	16.2	35.0	12.1	< 0.2	1.4	< 0.2	< 0.3	0.3	< 0.2	0.2	2.5	< 0.1
Sample 1, Spot 3	31.6	18.2	34.3	11.8	< 0.2	1.2	< 0.2	< 0.3	0.2	< 0.2	0.2	2.5	< 0.1
Sample 1, Spot 4	32.7	17.0	34.8	11.4	< 0.2	1.2	< 0.2	< 0.3	0.4	< 0.2	0.3	2.2	< 0.1
Sample 1, Spot 5	29.3	19.9	31.5	14.6	< 0.2	1.3	< 0.2	< 0.3	0.6	< 0.2	0.6	2.2	< 0.1
Sample 2, Spot 1	30.2	16.7	32.2	15.4	< 0.2	1.0	< 0.2	< 0.3	0.2	< 0.2	0.2	4.0	< 0.1
Sample 2, Spot 2	33.9	15.9	35.6	11.1	< 0.2	0.3	< 0.2	< 0.3	0.4	< 0.2	0.3	2.7	< 0.1
Sample 2, Spot 3	30.8	16.7	34.0	13.9	< 0.2	0.6	< 0.2	< 0.3	0.3	< 0.2	< 0.2	3.5	< 0.1
Sample 2, Spot 4	35.0	14.5	37.1	10.2	< 0.2	0.6	< 0.2	< 0.3	0.2	< 0.2	< 0.2	2.3	< 0.1
Sample 2, Spot 5	32.4	16.3	34.8	12.3	< 0.2	0.7	< 0.2	< 0.3	0.4	< 0.2	0.3	2.9	< 0.1
Sample 3, Spot 1	< 0.2	42.3	0.7	44.1	< 0.2	0.3	< 0.2	< 0.3	0.5	< 0.2	< 0.2	11.0	< 0.1
Sample 3, Spot 2	< 0.2	40.9	0.7	46.2	< 0.2	0.3	< 0.2	< 0.3	0.2	< 0.2	0.2	11.3	< 0.1
Sample 4, Spot 1	< 0.2	45.8	0.6	42.6	< 0.2	0.3	< 0.2	< 0.3	0.5	< 0.2	0.2	9.9	< 0.1
Sample 4, Spot 2	< 0.2	46.5	0.7	42.2	< 0.2	< 0.3	< 0.2	< 0.3	0.3	< 0.2	< 0.2	9.9	< 0.1

Pozn.: Na prvních dvou vzorcích po praní s tepelným zpracováním jsou detekovány vysoké koncentrace boru a dusíku. K ověření správnosti se měření opakovalo pro dva nové vzorky. Na těchto vzorcích nebyl nalezen žádný bor a dusík je přítomen pouze v malé koncentraci (kolem 0,7at.%). Výsledky z měření těchto čtyř vzorků poukazují na to, že neobvykle vysoké obsahy B a N na prvních dvou vzorcích nepocházejí z tepelného zpracování, ale jsou pravděpodobně způsobeny kontaktem měřené plochy s kubickým nitridem boru při obrábění.

Z výsledků analýzy XPS uvedených v tabulkách 4.3. a 4.5. je zřejmé, že u vzorku po třískovém obrábění, bez odmaštění a bez TZ je měřený obsah fosforu na povrchu pod detekčním limitem (<0,2at.%). U vzorků po třískovém obrábění, po odmaštění a bez TZ se v některých měřených oblastech fosfor vyskytuje v koncentracích na hranici detekčního limitu (0,2 až 0,3at.%). U vzorků po třískovém obrábění, po odmaštění a po TZ jsou koncentrace fosforu na povrchu opět pod detekčním limitem.

Vzhledem k tomu, že pomocí metody XPS nebyl jednoznačně potvrzen výskyt sloučenin fosforu v povrchových vrstvách materiálu po běžných operacích, byl navrhnout nový experiment. Ten měl za úkol posoudit vliv roztoků o vyšších koncentracích fosforu na stejný materiál. Byl také navrhnout složitější tvar zkušební vzorku s cílem zjistit výskyt nežádoucích sloučenin fosforu v zápichu, otvorech a kanálech, které těleso čerpadla obsahuje.

4.4. Výsledky hlavních experimentů

4.4.1. Příprava vzorků pro posouzení vzniku sloučenin fosforu

Příprava vzorků pro kvalitativní a kvantitativní analýzu

Následující příprava vzorků byla provedena pro posouzení platnosti teorie vzniku sloučenin fosforu v povrchových vrstvách tělesa čerpadla CP3 (viz kap. 3.3.2) při tepelném zpracování. Dle teorie mohou být zdrojem fosforu odmašťovací kapaliny, které zasychají v takových oblastech čerpadla, jako jsou např. drážky, otvory, kanály apod. Tyto oblasti jsou z hlediska zkoumání vlivu fosforu velmi důležité, a proto byly zvoleny takové zkušební vzorky, které tyto oblasti budou obsahovat (viz. obr. 4.2).

Pro namáčení zkušebních vzorků byl použit roztok dihydrát - fosforečnanu draselného (KH_2PO_4) v koncentracích uvedených v tabulce 4.6. Vyšší koncentrace fosforu byly zvoleny pro zvýraznění případného účinku fosforu na strukturu a vlastnosti materiálu.



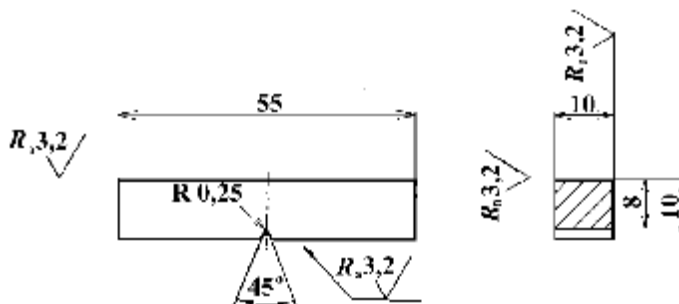
Obr. 4.2 Zkušební vzorky namočené v roztocích o různé koncentraci fosforu.

Tab. 4.6 Použité koncentrace fosforu.

Vzorek	Koncentrace P [ppm]
1	10 000
2	15 000
3	20 000
4	25 000
5	30 000

Příprava vzorků pro zkoušku rázem v ohybu

Pro posouzení vlivu fosforu na mechanické vlastnosti bylo vyrobeno celkem 16 zkušebních těles. Tvar a rozměry jsou uvedeny na obr. 4.3. Rozdělení vzorků je uvedeno v tabulce 4.7. V každé skupině byly tedy čtyři vzorky. První skupina vzorků je bez namáčení a další vzorky jsou máčeny v roztocích o různých koncentracích fosforu, tzn. 10 000, 20 000 a 30 000 ppm.



Obr. 4.3 Tvar a rozměry vzorků pro zkoušku rázem v ohybu.

Tab. 4.7 Použité koncentrace pro zkoušku rázem v ohybu.

Skupina vzorků	Koncentrace P [ppm]
I	0
II	10 000
III	20 000
IV	30 000

Tepelné zpracování experimentálního materiálu

Vzorky pro kvalitativní a kvantitativní analýzu a pro zkoušku rázem v ohybu byly po ponoření osušeny a následně tepelně zpracovány. Tepelné zpracování probíhalo při teplotě 860°C s výdrží 60 minut. Ohřev i výdrž probíhaly v ochranné atmosféře při uhlíkovém potenciálu $c_p = 0,5\%$, aby bylo zabráněno oduhličení povrchu.

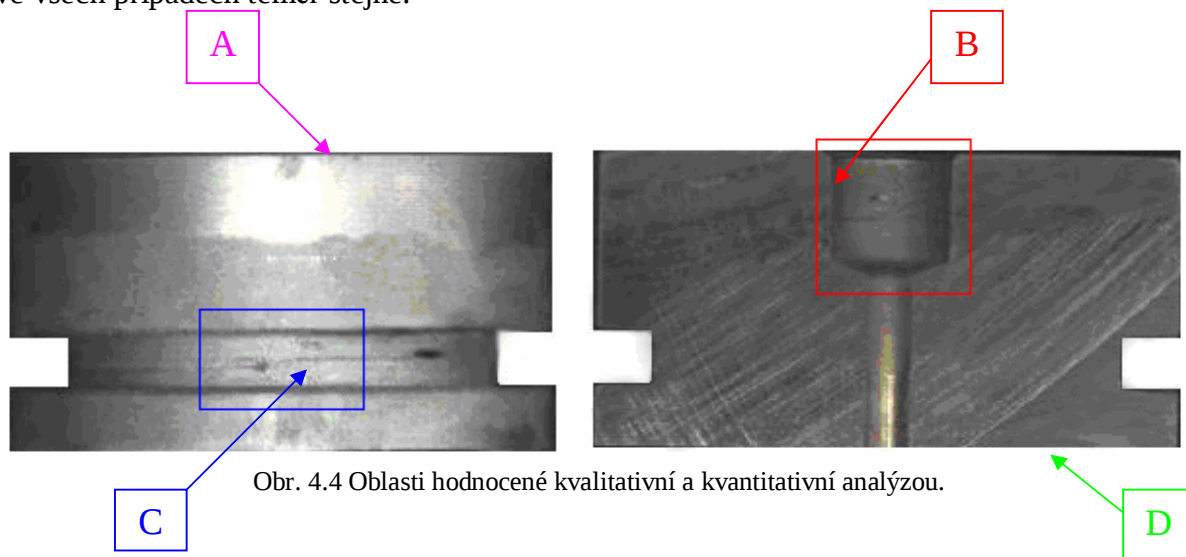
Po dosažení homogenního austenitu ve struktuře se vzorky kalily do oleje. Poslední operací bylo nízkoteplotní popouštění při 180°C s následným ochlazováním na vzduchu.

4.4.2. Metalografické hodnocení experimentálního materiálu

Na vzorcích se po aplikaci roztoků s různým obsahem fosforu a po osušení vytvořil zaschlý film. Metalografické hodnocení vzorků bylo zaměřeno na sledování vlivu těchto filmů na povrchy zkušebních vzorků během tepelného zpracování.

Leptání bylo provedeno pomocí několika leptadel. Podle literatury [30-32] byly pro zvýraznění fosforu zvoleny leptadla typu Nital (3%), Murakami, Steadův roztok číslo 1 a leptadlo na bázi kyseliny pikrové (Pikral). Pomocí těchto leptadel však nebylo možno identifikovat přítomnost fosforu ve struktuře materiálu. Pro pozorování bylo pro zvýraznění mikrostruktury použito leptadlo Pikral. Z jednotlivých vzorků byl dokumentován vzorek 1. (minimální koncentrace P v roztoku) a vzorek 5 (maximální koncentrace P v roztoku). Na obr. 4. 5. a 4. 6. je zobrazena mikrostruktura základního materiálu se zaschlou vrstvou na povrchu vzorku vzniklou po ponoření do roztoku a následném tepelném zpracování.

Pomocí vybavení světelného mikroskopu byly měřeny tloušťky vrstev v oblastech dle obr. 4.4. Oblast A vyznačuje horní plochu vzorku, oblast B otvor, oblast C drážku a oblast D spodní plochu vzorku. Naměřené hodnoty tloušťek jsou uvedeny v tabulce 4.8. Nejvyšší hodnoty tloušťky vykazuje vyvrtaný otvor a hodnoty pro horní a dolní plochu a drážku jsou ve všech případech téměř stejné.



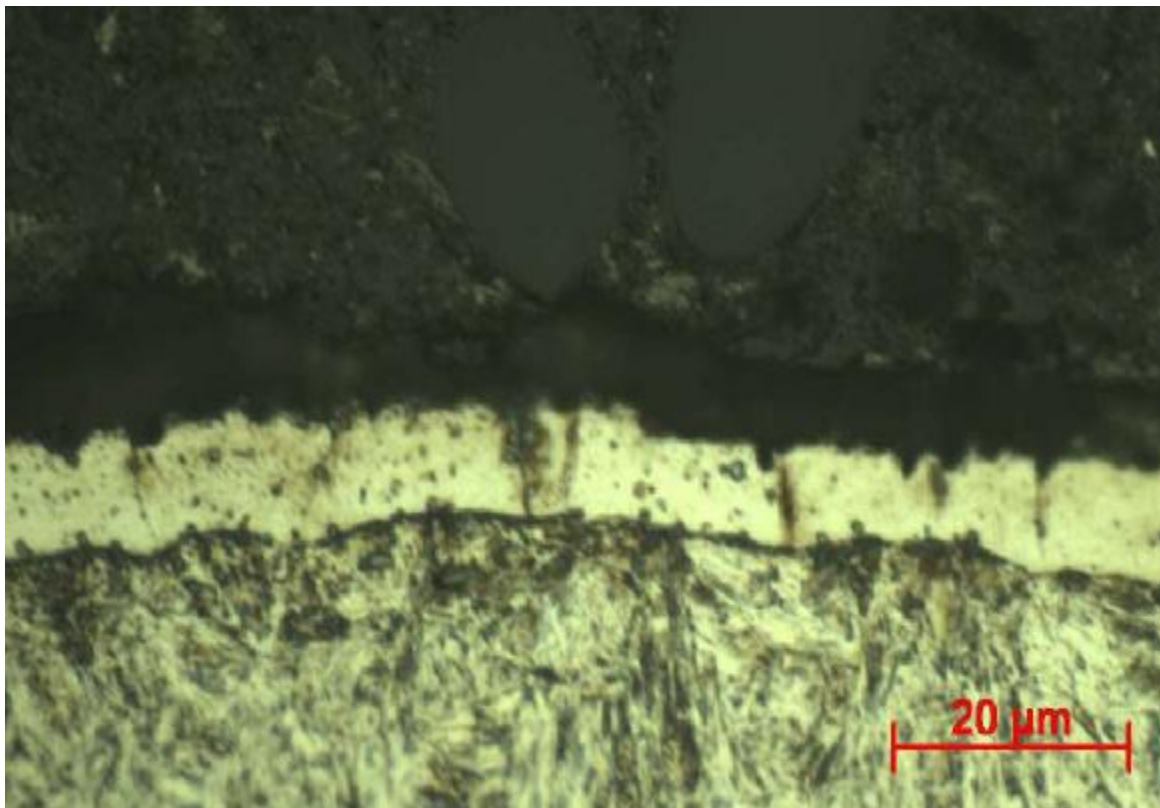
Obr. 4.4 Oblasti hodnocené kvalitativní a kvantitativní analýzou.

Tab. 4.8 Tloušťky vrstev na povrchu vzorků.

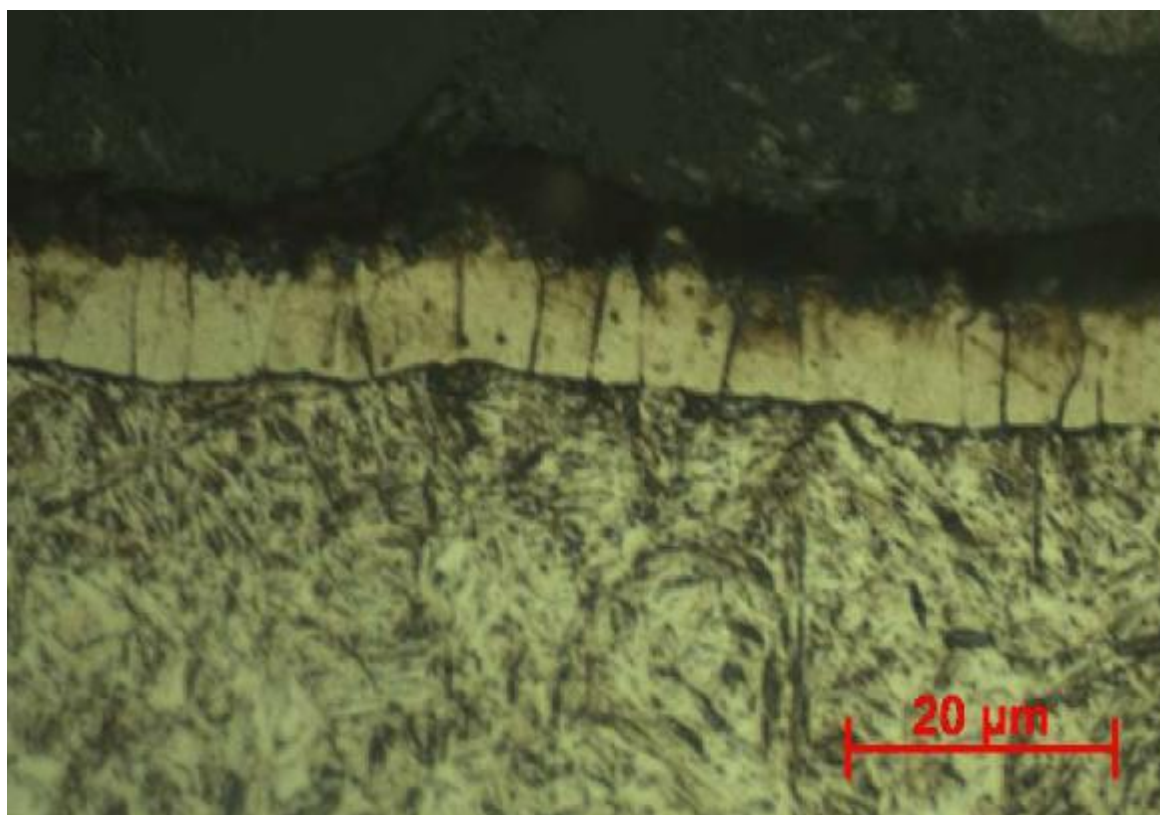
Oblast měření	Tloušťka [mm]				
	Vzorek				
	1	2	3	4	5
A	5,39	4,78	5,73	6,01	6,94
B	5,91	3,91	6,35	7,38	8,01
C	4,99	4,46	5,38	5,66	6,38
D	5,31	4,57	5,59	5,81	6,82

Z obrázků ze světelného mikroskopu nelze jednoznačně určit, zda se mezi základním materiálem a vrstvou vytvoří přechodová vrstva. To, jestli dochází k difuzi fosforu z vrstvy do materiálu bylo analyzováno pomocí elektronového mikroskopu (obr. 4.7. a 4.8.). Na těchto snímcích lze pozorovat, že se mezi substrátem a zaschlou vrstvou vyskytuje ostře ohraničené rozhraní.

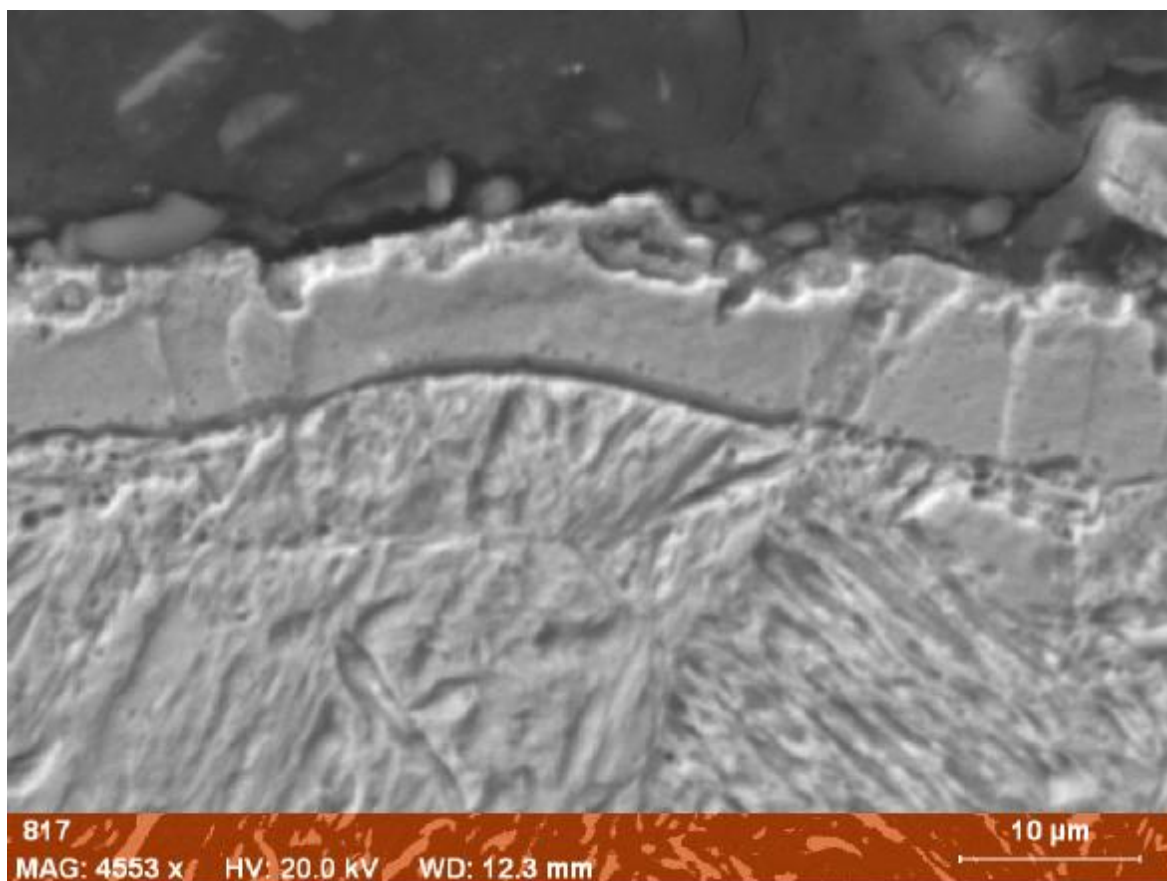
Výsledky z metalografické analýzy byly pro všechny vzorky velmi podobné, proto se budou další analýzy zabývat porovnáním vzorku s nejvyšší koncentrací fosforu (vzorek 5) se vzorkem s nejnižší koncentrací fosforu (vzorek 1).



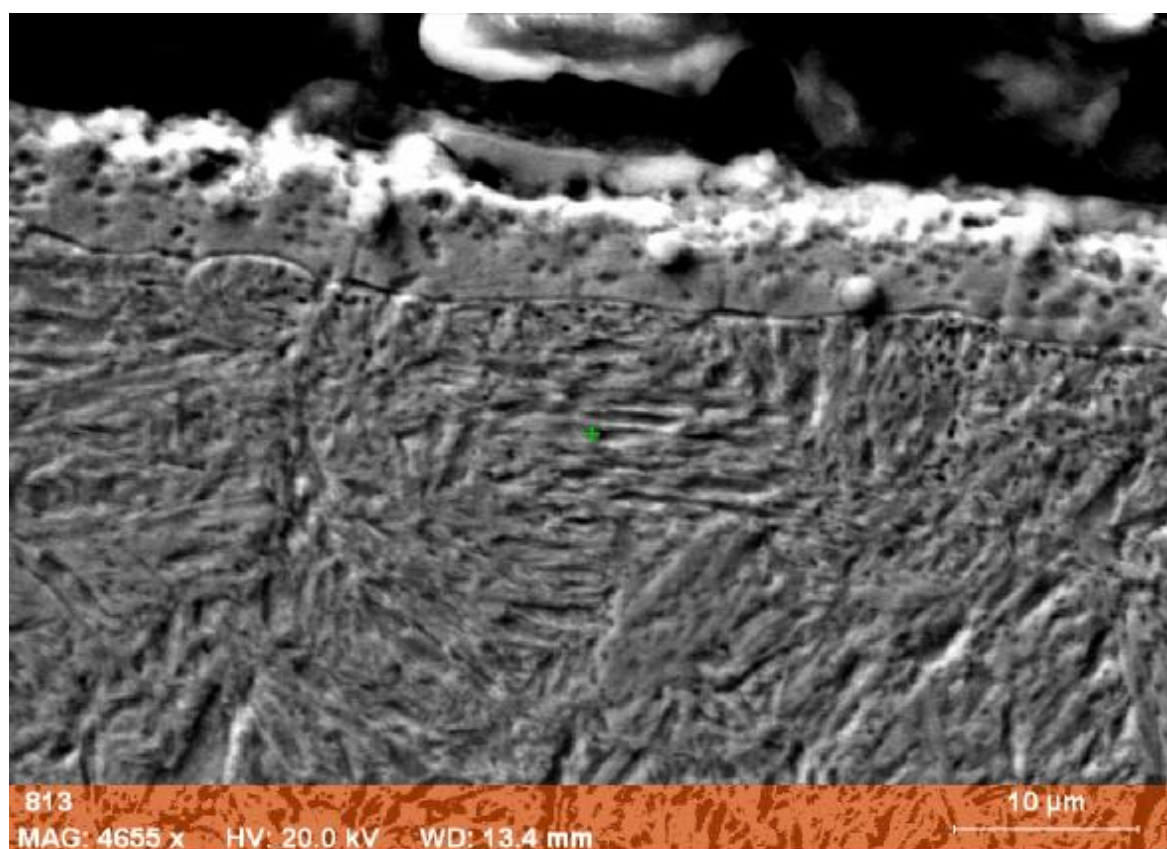
Obr. 4.5 Vzhled vrstvy v řezu, vz.1 (Z = 1000x), Picral



Obr. 4.6 Vzhled vrstvy v řezu, vz.5 (Z = 1000x), Picral.



Obr. 4.7 Vzhled vrstvy v řezu (EM), 1, Picral.



Obr. 4.8 Vzhled vrstvy v řezu (EM), 5, Picral.

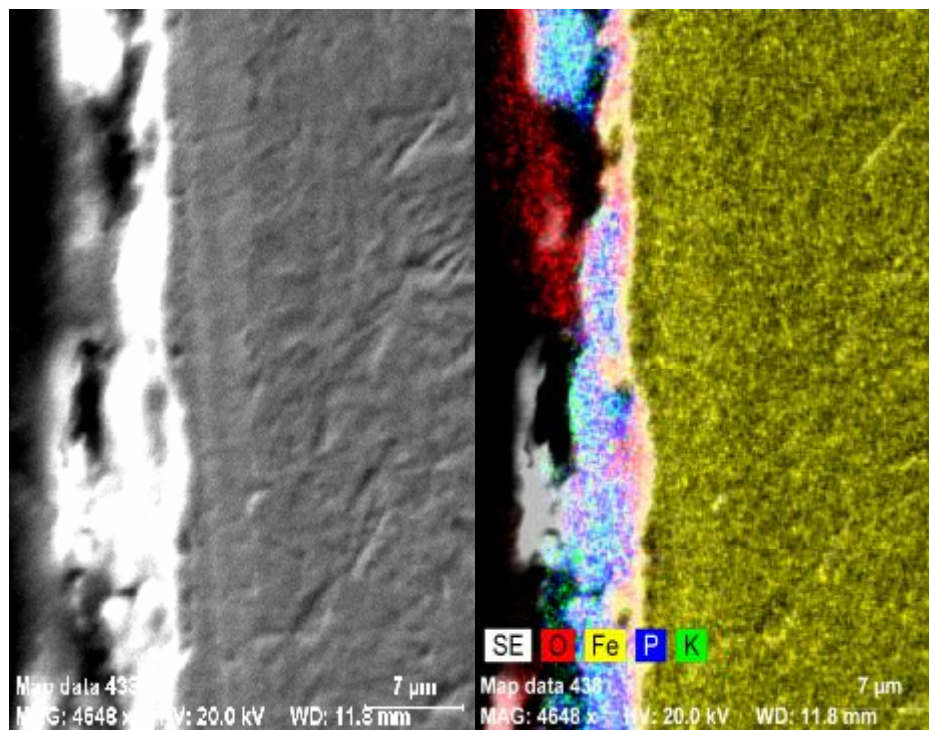
4.4.3. Kvalitativní a kvantitativní hodnocení experimentálního materiálu

Lokální chemická analýza v příčném řezu byla provedena pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu vybaveného energiově disperzní chemickou analýzou (funkce mapping). Tato funkce slouží k zmapování oblastí výskytů jednotlivých předem zvolených prvků. Zmapování se provádí přiřazením barvy k jednotlivým prvkům.

Pro pozorování byl použit vzorek 1 s nejmenší koncentrací fosforu v aplikovaném roztoku a vzorek 5 s největší koncentrací fosforu v aplikovaném roztoku. Pozorování bylo zaměřeno na horní oblast „A“ a spodní oblast „D“. Výsledky analýzy jsou uvedeny na obrázcích 4.9. až 4.12. Výskyt barev na obrázcích odpovídá prvkům, které se v oblasti vyskytují. Podle očekávání se zde objevuje železo a kyslík a nejméně je zde zastoupen fosfor, který lze pozorovat výhradně ve vrstvě. Z obrázků je také zřejmé, že je vrstva v oblasti „A“ nekompaktní a rozrušená. Naopak spodní plocha vzorku (oblast „D“) je kompaktní a nevyskytuje se zde tolik defektů.

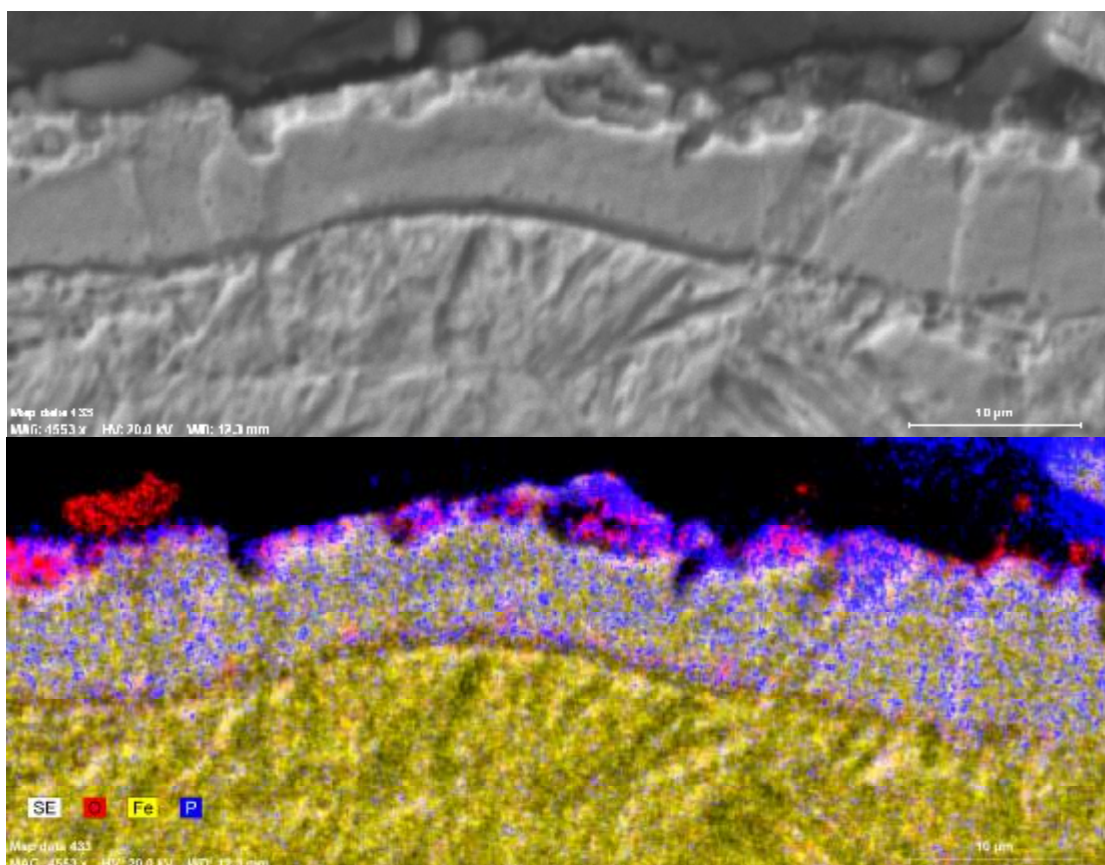
Vzorek 1

Oblast „A“



Obr. 4.9 Chemická analýza oblasti „A“ vzorku 1.

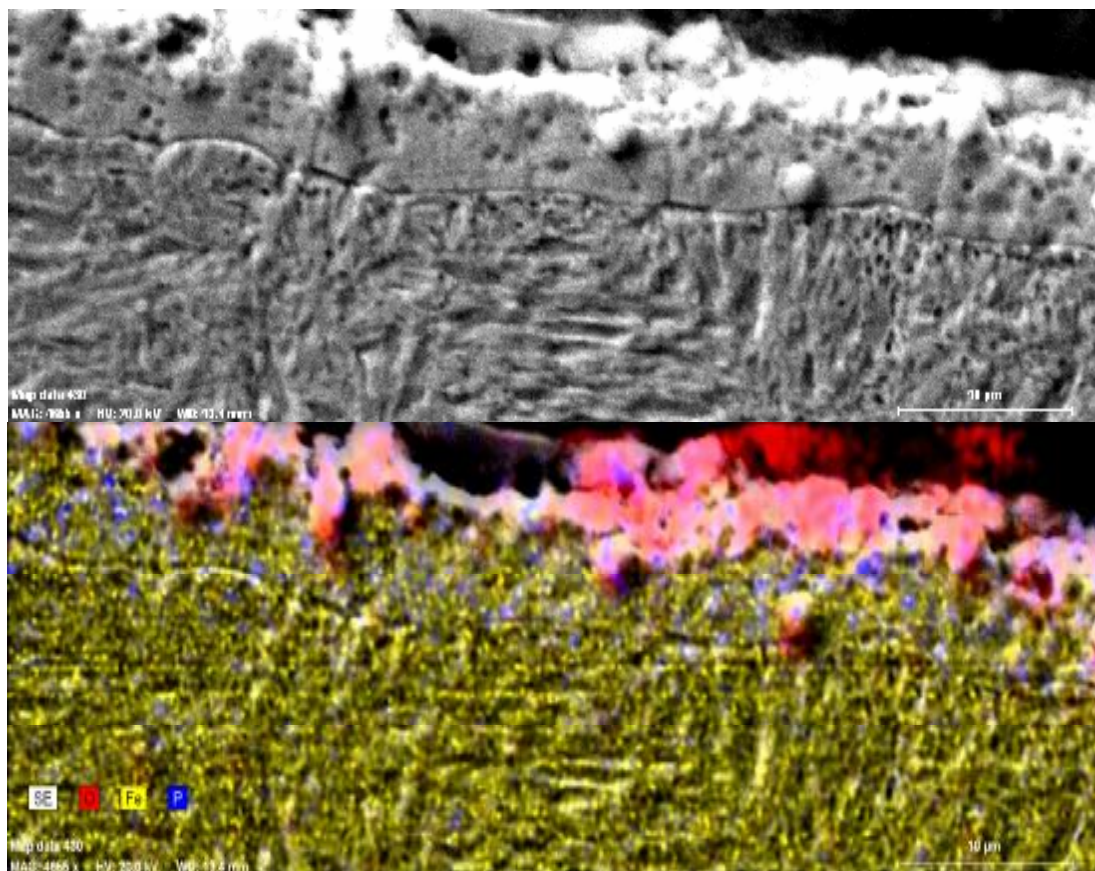
Oblast „D“



Obr. 4.10 Chemická analýza oblasti „D“ vzorku 1.

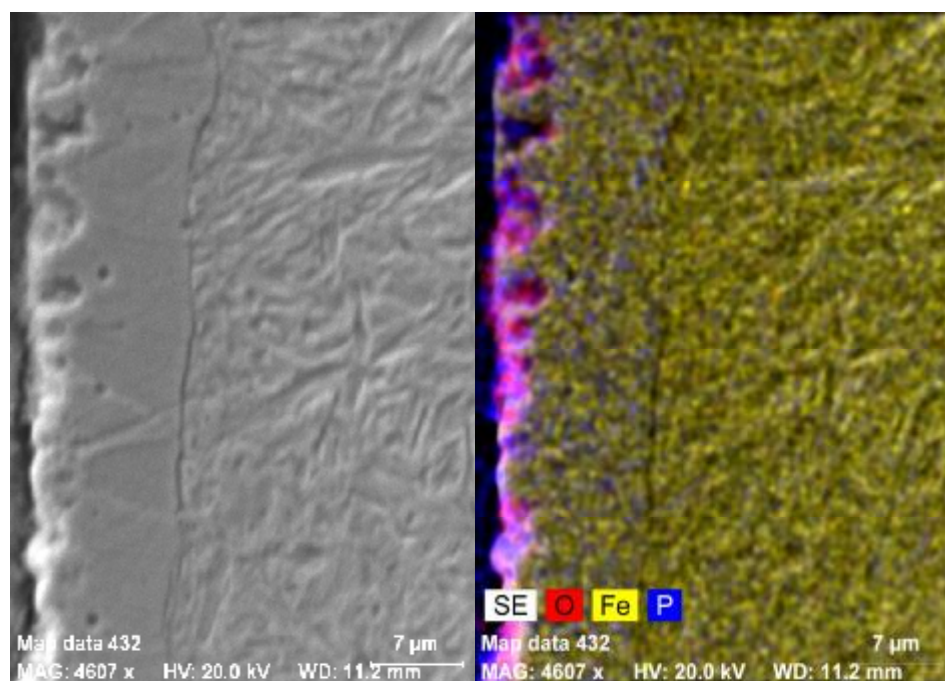
Vzorek 5

Oblast „A“



Obr. 4.11 Chemická analýza oblasti „A“ vzorku 5.

Oblast „D“



Obr. 4.12 Chemická analýza oblasti „D“ vzorku 5.

Pomocí opticko - emisního spektrometru s doutnavým výbojem (GDOES) byla provedena kvalitativní analýza hloubkového profilu, jejímž výsledkem byla závislost intenzity jednotlivých prvků na čase odprašování. Pomocí kalibračních křivek byla intenzita transformována na koncentraci prvků a časová osa na vzdálenost od povrchu. Tímto byla získána kvantitativní profilová analýza chemického složení vybraných prvků.

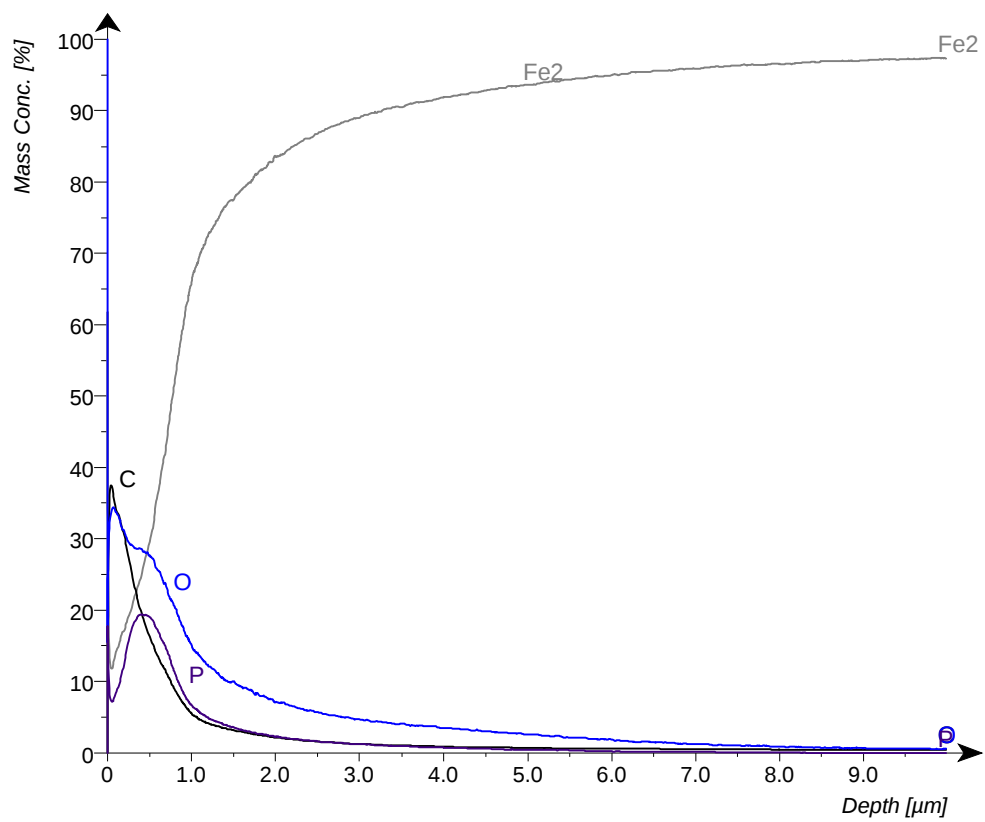
Byly analyzovány vzorky 1 a 5, a to v oblastech „A“ a „D“ (viz obr. 4.4, kap. 4.4.2). Navržená doba katodického odprašování byla 150 s. Oblasti „A“ jsou u obou vzorků velmi porézní, a proto nebylo možno dosáhnout požadovaného vakua. Na kvalitě vakua závisí napětí i proud, a právě tyto veličiny ovlivňují přesnost měření. Výsledné hloubkové profily z oblastí „A“ proto nemohly být použity, protože neodpovídaly skutečnosti.

Proto byla profilová analýza zaměřena na oblasti „D“, kde byl povrch kompaktnější. Získané hloubkové profily v hmotnostních procentech v závislosti na hloubce od povrchu jsou pak uvedeny na obr. 4.13 a 4.14. a procentuální zastoupení prvků (jejich kvantifikace) je uvedeno v tab. 4.9.

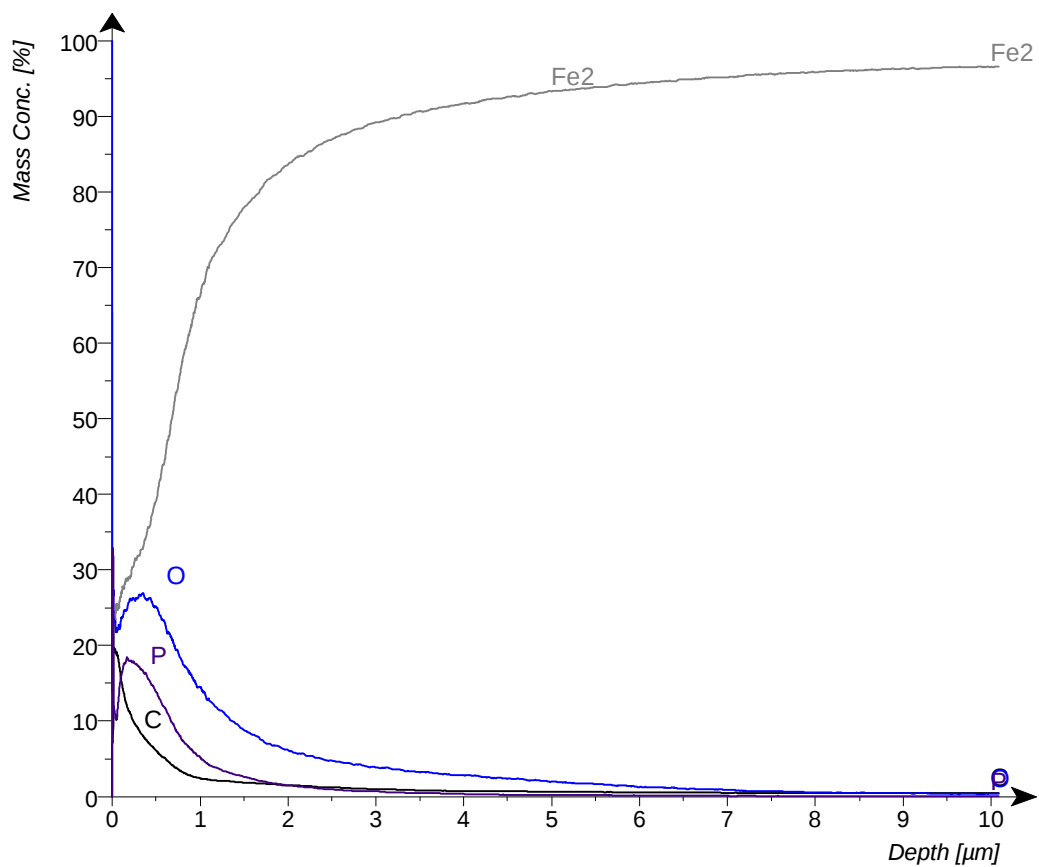
Křivky průběhu koncentrací prvků C, O a P mají pro oba vzorky podobný charakter, avšak u vzorku 1 je na povrchu zvýšený obsah uhlíku, jehož křivka směrem do materiálu klesá. Opačný charakter průběhu lze pozorovat u koncentračních křivek pro železo, přičemž se jejich minimum vyskytuje na povrchu vzorků.

Na obrázku 4.15. je uvedeno porovnání koncentračních profilů fosforu a kyslíku v oblastech „D“ na vzorcích 1 a 5. Zpočátku jsou hodnoty pro všechny prvky mírně zkreslené, protože je zde povrch také mírně porézní. Proto uvedené hodnoty hmotnostních procent odpovídají hloubce 0,5 μ m. Z obrázků je zřejmé, že se u obou vzorků vyskytuje na povrchu vysoký podíl kyslíku (vzorek 1 až 28,6 hm%, vzorek 5 až 26,7 hm%), který směrem do materiálu klesá. Při porovnání koncentračních profilů fosforu je patrné, že mají podobný průběh. Ve vzdálenosti 0,5 μ m od povrchu dosahují hodnoty maxima (vzorek 1 – 19,6hm% a vzorek 5 – 18,3hm.%) a pak plynule klesají k minimálním hodnotám.

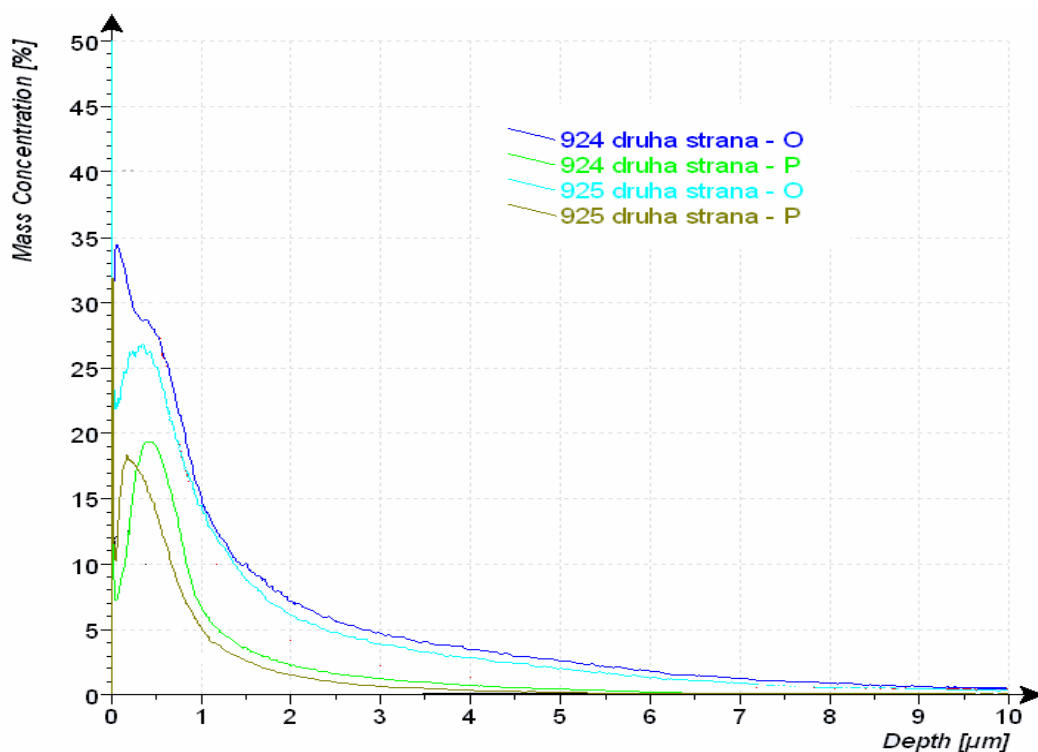
V oblasti „D“ vzorku 1 byla naměřena tloušťka vrstvy 5,31 μ m a v porovnání s hloubkovým profilem a tabulkou 4. 9. pro tento vzorek, je zřejmé, že se v této vzdálenosti už téměř žádný fosfor nenachází. To stejné lze pozorovat i u vzorku 5, u kterého je tloušťka vrstvy 6,82 μ m. Tohle ale neplatí pro kyslík, který je v obou případech obsažen ve vyšších koncentracích i za vrstvou.



Obr. 4.13 Hloubkový profil oblasti „D“, vzorek 1.



Obr. 4.14 Hloubkový profil oblasti „D“, vzorek 5.



Obr. 4.15 Porovnání hloubkových profilů P a O oblastí „D“ pro vzorky 1 a 5.

Tab. 4.9 Hodnoty koncentrací prvků v různých hloubkách pro vzorek 1 a 5.

Vzorek 1				Vzorek 5			
Hloubka [μm]	Fe [hm%]	O [hm%]	P [hm%]	Hloubka [μm]	Fe [hm%]	O [hm%]	P [hm%]
0,4972	48,209	28,6	19,609	0,4976	55,027	42,363	18,273
1,0016	78,942	14,754	6,304	1,0006	77,359	16,506	6,135
1,499	89,517	7,944	2,539	1,4988	90,642	7,417	1,94
1,9994	93,187	5,35	1,463	2,0012	94,552	4,591	0,857
2,5018	94,91	4,132	0,958	2,4978	96,158	3,361	0,481
2,9969	96,054	3,298	0,647	2,9988	97,097	2,599	0,304
3,5015	96,965	2,606	0,429	3,4962	97,848	1,942	0,21
3,995	97,736	1,993	0,271	3,9969	98,454	1,398	0,148
4,4948	98,353	1,487	0,16	4,5005	98,88	1,008	0,112
4,9976	98,781	1,13	0,089	4,9985	99,195	0,715	0,09
5,4948	99,053	0,938	0,009	5,497	99,364	0,561	0,076
5,9962	99,249	0,746	0,003	5,9999	99,503	0,443	0,054
6,4983	99,341	0,659	0	6,4969	99,601	0,373	0,026
6,9991	99,428	0,572	0	6,9945	99,644	0,326	0,03
7,4957	99,491	0,509	0	7,4981	99,71	0,29	0
7,9957	99,532	0,468	0	7,9967	99,729	0,271	0
8,4938	99,569	0,431	0	8,4949	99,742	0,258	0
8,9989	99,594	0,406	0	8,9937	99,757	0,243	0
9,4969	99,622	0,378	0	9,4944	99,763	0,237	0
10,0014	99,63	0,37	0	10,0021	99,779	0,221	0

Fázová analýza povrchu byla provedena v oblastech „D“ vzorků 1 a 5. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.10. Chyba této metody činí cca 2 hm%, takže u fází, které mají méně než 2hm.% se na povrchu zkušebních vzorků nedá jejich výskyt jednoznačně potvrdit. Z výsledků tedy vyplývá, že se povrchová vrstva v případě vzorku 1 skládá z fází martenzit (73,8hm.%), austenitu (7,8hm.%), PON (5,7hm.%), $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (4,7hm.%) a $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{FeN}_{10}\text{O}_{1,5}$ (3hm.%). V případě vzorku 5 se jedná o fáze martenzit (67,7hm.%), austenit (2,7hm.%), MnO_2 (2,2hm.%), Mn_2O_3 (2,6hm.%), PON (9,5hm.%), $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (4,7hm.%) a $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{FeN}_{10}\text{O}_{1,5}$ (9,3hm.%). Ve vzorcích se dále vyskytují fáze, které se ani nepodařilo identifikovat. Protože nejsou tyto fáze identifikovatelné, nemůžou být ani přesně kvantifikovány, u jednotlivých vzorků by to mohlo být až 5 hm%.

Tab. 4.10 Výsledky fázové analýzy oblasti „D“ vzorků 1 a 5.

Vzorek	Fáze vyskytující se na povrchu vzorků 1 a 5								
	F (M)	A	Fe_3O_4	MnO_2	Mn_2O_3	PON	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	KNO_3	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{FeN}_{10}\text{O}_{1,5}$
1	73,8	7,8	2	0,3	1,2	5,7	4,7	1,3	3
5	67,7	2,7	1,4	2,2	2,6	9,5	4,7	-	9,3

Pozn.: F – ferit, M – martenzit, A - austenit

4.4.4. Zkouška rázem v ohybu

Cílem zkoušky bylo stanovení velikosti mechanické práce potřebné na rozlomení zkušebních těles namáčených v roztocích o různých koncentracích fosforu (jmenovitě 10 000, 20 000 a 30 000ppm).

Zkouška byla prováděna za pokojové teploty a úkolem bylo posoudit případný vliv fosforu z různě koncentrovaných roztoků na mechanické vlastnosti materiálu.

V tabulce 4.11. jsou uvedeny naměřené hodnoty nárazové práce. Nárazová práce by dle normy [29] pro stav kaleno a popuštěno měla dosahovat hodnoty 27J, což není splněno ani v případě nenamáčených zkušebních těles skupiny I. Skupina II, vzorky namáčené v roztoku o 10 000ppm, vykazuje dokonce vyšší hodnoty nárazové práce než vzorky skupiny I. U skupiny III dochází k poklesu hodnot a u vzorků skupiny IV k nárůstu hodnot práce potřebné k přeražení vzorku.

Tab. 4.11. Výsledky zkoušky rázem v ohybu.

Vzorek	Hodnota nárazové práce [J]			
	Skupina I	Skupina II	Skupina III	Skupina IV
	0ppm P	10 000ppm P	20 000ppm P	30 000ppm P
1	19,8	32	23,2	26,6
2	22,4	26,2	23,3	25
3	17,8	23	14,1	20,9
4	20,7	24,2	17,8	28
Průměrná hodnota	20,175	26,35	19,6	25,125
Směrodatná odchylka s_x	1,66	3,46	3,88	2,66

5. Diskuze výsledků

V předběžných experimentech byl analyzován vliv běžného čistícího prostředku s obsahem 300ppm fosforu na strukturu materiálu tělesa čerpadla CP3, vyrobeného z mangan – chromové oceli jakosti 20MnCr5. Pomocí metody XPS byl fosfor na povrchu detekován pouze v některých oblastech odmaštěných vzorků bez chemicko - tepelného zpracování v koncentracích od 0,2 do 0,3at.%. U vzorků bez odmaštění se podle předpokladu fosfor na povrchu neobjevil a při analýze odmaštěných vzorků po ChTZ byly hodnoty pro fosfor pod detekčním limitem přístroje ($< 0,2\text{at.}\%$).

Z výsledků předběžných experimentů nelze jednoznačně potvrdit výskyt sloučenin fosforu na povrchu zkušebních vzorků po tepelném zpracování, a proto byl navržen jiný postup experimentu. Na zkušební vzorky ze stejného materiálu byly aplikovány roztoky s několikanásobně vyššími koncentracemi fosforu, u kterých se předpokládalo zvýšení případného vlivu na materiál čerpadla. Po aplikaci roztoků s různým obsahem fosforu a následném tepelném zpracování se na zkušebních vzorcích vytvořila povrchová vrstva, která se sestává z různých fází s odlišnými obsahy fosforu.

Pomocí leptadel nebylo možno identifikovat přítomnost fosforu ve struktuře materiálu. Z hodnot tloušťek vrstev, naměřených v oblastech „A“ až „D“ pomocí metalografického mikroskopu je zřejmé, že nejvyšších hodnot dosahují oblasti otvoru („oblast B“), což se dalo vzhledem k tvaru zkušebních vzorků předpokládat. Pomocí světelného i elektronového mikroskopu byl na všech vzorcích pozorován ostře ohraničený přechod mezi zaschlou vrstvou a základním materiálem.

Z výsledků kvalitativní analýzy provedené pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu s využitím EDX analýzy je patrné, že hlavním prvkem ve vrstvě je železo, dále pak kyslík a fosfor. Přítomnost železa a kyslíku je zapříčiněno vznikem okujů během popouštění a fosfor se zde vyskytuje z použitých roztoků. Z analýzy EDX je dále zřejmé, že se fosfor vyskytuje výhradně ve vrstvě vzniklé ponořením do roztoků a po následném tepelném zpracování.

Při porovnání hloubkových profilů fosforu v oblasti „D“ s naměřenými tloušťkami povrchových vrstev je zřejmé, že se na rozhraní vrstva - materiál fosfor již nevyskytuje. Při kontaktu zkušební vzorku s roztokem dihydrát - fosforečnanu draselného došlo k oxidaci povrchu, což vysvětluje přítomnost kyslíku i za hranicí vrstvy (vzorek 1 – kolem 1hm.%, vzorek 2 – kolem 0,4hm.%).

Fázová analýza pomocí rentgenové difrakce potvrdila předpoklad výskytu většího podílu fází obsahujících fosfor ve vzorku 5, na který byl aplikován nejkonzentrovanejší roztok (30 000ppm P). Z výsledků je dále patrné, že v případě vzorku 5 jsou fáze MnO_2 , Mn_2O_3 , PON a $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{FeN}_{10}\text{O}_{1,5}$ zastoupeny ve větším množství, což je nejspíš způsobeno větší agresivitou koncentrovanějšího roztoku. Obsahy některých fází jsou u obou vzorků pod detekčním limitem metody ($< 2\text{hm.}\%$), což znamená že jejich přítomnost nelze potvrdit. Ve vzorcích se objevují také fáze, které se nepodařilo identifikovat (u jednotlivých fází to může být až 5hm.%).

Pro posouzení vlivu fosforu z roztoků na mechanické vlastnosti materiálu byla provedena zkouška rázem v ohybu. Z výsledků zkoušky nevyplývá žádný vliv fosforu z různých koncentrovaných roztoků na velikost nárazové práce potřebné k přeražení vzorku. Hodnota nárazové práce pro kalený a popuštěný materiál odpovídá podle [29] hodnotě 27J. Této hodnoty nedosáhly ani neovlivněné vzorky skupiny I. Tyto nízké hodnoty mohou být způsobeny nevhodným postupem při tepelném zpracování, respektive při popouštění.

6. Závěry

Během vysokotlakých únavových zkoušek docházelo k opakovanému porušování tělesa vysokotlakého čerpadla CP3, které je součástí vstřikovacího systému Common Rail. Porušení může být způsobeno segregací fosforu z čistících kapalin na hranice zrn během tepelného zpracování.

Pro posouzení vlivu běžného čistícího prostředku na materiál tělesa čerpadla (20MnCr5) bylo vyrobeno pět vzorků ve tvaru krychle o rozměrech 10x10x10mm. Z výsledků metody XPS nelze přítomnost sloučenin fosforu na povrchu zkušebních vzorků po tepelném zpracování jednoznačně prokázat, a proto byly v následujících experimentech na vzorky aplikovány roztoky s několikanásobně vyššími koncentracemi P.

Pro hlavní experimenty bylo ze stejného materiálu vyrobeno pět vzorků tvaru, který odpovídá tělesu čerpadla CP3. Na těchto zkušebních vzorcích se po ponoření do roztoků a po TZ vytvořily povrchové vrstvy, které byly nejdříve podrobeny metalografickým rozborům.

Pomocí leptadel se nepodařilo přítomnost fosforu ve struktuře materiálu prokázat. Ze snímků ze světelného i elektronového mikroskopu je patrné, že mezi materiálem a povrchovou vrstvou vzorku nevznikla během následného tepelného zpracování difuzní vrstva.

Pomocí elektronového mikroskopu vybaveného EDX analýzou bylo zjištěno, že se ve vrstvě objevuje železo, značný podíl kyslíku a také fosfor. Z analýzy vyplývá, že fosfor se vyskytuje pouze ve vrstvě a do materiálu nezasahuje.

Z kvantitativního hodnocení hloubkových profilů, naměřených pomocí optického emisního spektrometru je zřejmé, že se fosfor v materiálu nevyskytuje a je přítomný pouze ve vrstvě.

Pro zjištění podílu fází na povrchu vzorků byla provedena fázová analýza pomocí rentgenové difrakce. Výsledky prokázaly zvýšené podíly fází obsahujících fosfor na povrchu vzorku 5, na který byl aplikován koncentrovanější roztok. V obou vzorcích se také objevují fáze, které nelze identifikovat (u jednotlivých fází to může být až 5hm.%).

Z výsledků zkoušky rázem v ohybu nevyplývá žádný vliv fosforu z použitých roztoků na mechanické vlastnosti materiálu.

I když byly pro experimenty zvoleny několikanásobně vyšší koncentrace fosforu než je jeho obsah v běžném čistícím prostředku, tak výsledky metalografického hodnocení a kvalitativních a kvantitativních analýz neprokázaly zvýšenou koncentraci fosforu na povrchu zkušebních vzorků po aplikaci různě koncentrovaných roztoků a po tepelném zpracování. Z předchozích výsledků tedy vyplývá, že fosfor difundoval do materiálu pouze v omezené míře, tzn. že není žádnou z použitých metod měřitelný. Díky omezené difuzi, která je způsobena krátkou výdrží na teplotě tepelného zpracování, se na povrchu zkušebních vzorků nevytváří nežádoucí sloučeniny fosforu a železa, které by mohly při zatížení působit jako koncentrátoři napětí. To znamená, že fosfor z čistících kapalin nijak výrazně neovlivňuje strukturu ani vlastnosti materiálu čerpadla a to ani dokonce při použití větších koncentrací fosforu než je již zmíněná hodnota 300ppm.

7. Přehled použitých zkratk a symbolů

HDi	High pressure Direct injection
CRS	Common Rail System
CP3	Common Rail Pump, third generation
DRV	Druck Regel Ventil
TZ	Tepelné zpracování
ChTZ	Chemicko – tepelné zpracování
Rm	Mez pevnosti v tahu
Re	Mez kluzu
KV	Hodnota nárazové práce
ppm	parts per million ($10^{-4}\%$)
SM	Světelná mikroskopie
EM	Elektronová mikroskopie
SEM	Scanning electron microscopy
XPS	X – ray photoelectron spectroscopy
EDX	Energy Dispersive X-ray analysis
GDOES	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy

8. Použitá literatura

- [1] POLÁČEK, Milan. *Přehled vstřikovacích systémů traktorových motorů*. [s.l.], 2009. 34 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické Brno.
- [2] ŠIŠKA, Adam. *Systém Common Rail v osobních automobilech*. [s.l.], 2009. 47 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické Brno.
- [3] KLEPETKO, David . *Optimalizace kovaných vysokotlakých elementů zásobníku paliva systému Common Rail*. [s.l.], 2007. 42 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické Brno.
- [4] DITTRICH, Lukáš. *ZaVolantem.cz : Auta Trochu jinak* [online]. 2008. 2008 [cit. 2010-04-02]. Common Rail: systému čerpadlo-tryska odzvonilo. Dostupné z WWW: <<http://www.zavolantem.cz/clanky/common-rail-systemu-cerpadlo-tryska-odzvonilo>>. ISSN 1803-0084.
- [5] Common rail In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 22.8.2007, 29.3.2010 [cit. 2010-04-02]. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Common_rail>.
- [6] BOSCH DIESEL s.r.o., Jihlava. CP 3: *General Information*, 2010. 20 s.
7. KOPECKÝ, Ivo. *Software pro řízení zapalování a vstřikování spalovacích motorů*. [s.l.], 2008. 53 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické Brno.
- [8] BOSCH DIESEL s.r.o., Jihlava. *Products Bosch Diesel*, 2009. 2 s.
- [9] PTÁČEK, L. aj. *Nauka o materiálu II*. 2.vyd. Brno: CERM, 2002. 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
- [10] BOUČEK, Filip. *Hodnocení procesu chemicko - tepelného zpracování vybraných dílců převodovky MQ200*. [s.l.], 2009. 57 s. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta Strojní, katedra materiálu.
- [11] *Kurz tepelného zpracování : Učební texty. 1.díl*. Praha : [s.n.], 1995. 50 s.
- [12] BOSCH DIESEL s.r.o., Jihlava. CP 3.3 *Gehäuserisse*, 2001. 1 s.
- [13] BOSCH DIESEL s.r.o., Jihlava. *Popis tepelného zpracování*, 2001, 2 s.
- [14] BOSCH DIESEL s.r.o., Jihlava. *Warmbehandlung bei Bosch*. 2003, 49 s.
- [15] KUČERA, Jaroslav, et al. Redistribution of phosphorous and carbon in steel weldments. *Zeitschrift für Metallkunde : International journal of materials research and advanced techniques*. 2002, 2, s. 212 - 218.
- [16] OKAMOTO, Hiroaki. *Desk Handbook - Phase diagrams for binary alloys*. [s.l.] : [s.n.], 2000. 778 s. ISBN 0-87170-682-2.

- [17] LEVÍČEK, Petr; STRÁNSKÝ, Karel. *Metalurgické vady ocelových odlitků : (Příčiny a odstraňování)*. Praha : SNTL, 1984. 272 s.
- [18] QUING-FEN, Li, et al. Temper embrittlement dynamics induced by non-equilibrium segregation of phosphorus in steel 12Cr1MoV. *Scripta Materialia*. 2005, 53, s. 309-313.
- [19] SONG, S.-H., et al. Fractographic changes caused by phosphorus grain boundary segregation for a low alloy structural steel. *Materials Science and Engineering*. 2008, 497 s. 524-527.
- [20] McLEAN, D. *Grain-boundaries in metals*. [s.l.] : Oxford University Press, 1957. 116 s.
- [21] ANTHONY, T.R. Solute segregation in vacancy gradients generated by sintering and temperature changes. *Acta Metallurgica*. 1969, 17, s. 603-611.
- [22] SVÚM A.S. PRAHA. CZ Patentový spis, 279 839. 1990-05-15.
- [23] STEINER, Pavel. *Okcolor.cz* [online]. 21.11.2004 [cit. 2010-04-03]. Druhy předúprav a odstraňování. Dostupné z WWW: <<http://www.okcolor.cz/cz/praskove-barvy/druhypreduprav/>>.
- [24] BOSCH DIESEL s.r.o., Jihlava. *Wirkung von Eisenphosphid an Korngrenzen*, 2009, 10 s.
- [25] BOSCH DIESEL s.r.o., Jihlava. *CP4: TF Gewindebrüche Nowe – Teil 1-3*, 2008. 9 s.
- [26] XU, T.D. The critical time and critical cooling rate of non - equilibrium grain-boundary segregation. *Material Science Letters*. 1988, 7, s. 241 - 242.
- [27] XU, T.D. Critical time and temper embrittlement isotherms. *Material Science and Technology*. 1999, 15, s. 659-665.
- [28] BOSCH DIESEL s.r.o., Jihlava. *20MnCr5 – Einsatzstahl*. 2002.2s.
- [29] LEINVEBER, Jan; VÁVRA, Pavel. *Strojnické tabulky*. Praha : [s.n.], 2008. 914 s. ISBN 978-80-7361-051-7.
- [30] PETZOW, Günter ; CARLE, Veronica. *Metallographic Etching : 2nd Edition*. [s.l.] : [s.n.], 1999. 204 s. ISBN 0-87170-633-4.
- [31] CÍHA , Karel ; ČERNOHORSKÝ, Martin; RŮŽIČKA, Dalibor. *Nauka o materiálu II: 2. svazek*. Praha : [s.n.], 1959. 669 s.
- [32] CHRISTIEN, F. ; LE GALL , R. ; SAINDRENAN, G. . Phosphorus grain boundary segregation in steel 17-4PH . *Scripta Materialia*. 2004, 2, s. 191.
- [33] *Blochservis.cz* [online]. 2008 [cit. 2010-05-25]. ISOPHAR H. Dostupné z WWW: <<http://www.blochservis.cz/degrease/tl/isopar%20h.pdf>>.

9. Přílohy

Čistící kapalina ISOPAR H [33]

Je to syntetická kapalina, která neobsahuje halogeny a je určena zejména pro čištění a odmašťování v zařízeních pracujících za normálních teplot. Pro ISOPAR H jsou charakteristické následující kvalitativní vlastnosti:

- Vysoká čistící schopnost
- Vynikající vzlínavost (zateče i do velmi malých otvorů)
- Přijatelná rychlost odpařování, bez nepříjemného zápachu
- Nepoškozuje čištěný povrchný povrch
- Bod vzplanutí vyšší, než 55°C (kapalina třídy nebezpečnosti III podle ČSN 65 0201)
- Čistící schopnost byla laboratorně odzkoušena a optimalizována především pro oleje a kapaliny ESSO určené ke zpracování kovů

Aplikace

Isoparafinické uhlovodíky lze používat jak v moderních čistících zařízeních pro uhlovodíky při vyšší teplotě, tak při studených čistících procesech. Lze je používat v následujících aplikacích:

- čištění štětcem, ostřikem a ponorem
- v ultrazvukových čističkách
- ve velkých čistících linkách, jako jsou např. ostřikovací zařízení a ponorné čisticí lázně.

Ekologické aspekty

- neobsahuje žádné halogeny ani aromatické látky, nepředstavuje nebezpečí pro vodní zdroje
- ve vzduchu se fotooxidací rozkládá za vzniku CO₂ a vody, přičemž poločas rozpadu nepřesahuje 24 hodin, nezatěžuje ekologicky ovzduší
- má podstatně nižší tlak nasycených par ve srovnání s rozpouštědly z halogenovaných uhlovodíků, méně se odpařuje a je ho možno zpětně získávat z odsávaného vzduchu
- je prakticky bez obsahu aromatických látek (<0,002%), vykazuje tak mimořádně nízkou toxicitu

Tab. 9.1. Technické parametry čistícího prostředku ISOPHAR H [33].

Technické parametry Směrodat. hodnoty dle DIN 55350 díl 12			Zkušební metoda
ISOPAR H			
Hustota při 15 °C	kg/m ³	765	DIN 51 757
Bod vzplanutí (P.M.)	°C	58	DIN 51 758
Obsah síry	% hm	< 0,01	DIN 51 400, část 6
Obsah aromatů	%	<0,1	ASTM D 1319
Barva podle Saybolda		+ 30	DIN 51 599
Destilační rozmezí	°C		DIN 51 751
Začátek destilace		175	
Konec destilace		195	
Číslo odpaření (Ether = 1)		65	DIN 53 170
Třída nebezpečnosti		III	ČSN 65 0201

Pozn.: Chemickou analýzou bylo zjištěno, že čistící prostředek obsahuje asi 300ppm fosforu.