



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

264 859

(11) (B1)
(13)

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 33/20

(22) Přihlášeno 10 12 86

(21) PV 9134-86.Q

(40) Zveřejněno 15 12 88

(45) Vydáno 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

TŮMA HANUŠ ing. CSc., CIZNEROVÁ MIROSLAVA ing., PRAHA

(54) Způsob stanovení množství dusíku a/nebo uhlíku v oceli nebo slitinách

(57) Způsob stanovení množství dusíku, příp. uhlíku vázaného na jednotlivé nitridické nebo karbonitridické fáze vyloučené v ocelích nebo slitinách, spočívající v tom, že se jednotlivé fáze nejprve izolují elektrolyticky nebo rozpouštěním kovu v kyselině. Vyloučené fáze se pak redukují žíháním ve vodíku, přičemž se vznikající plyny průběžně podrobují chromatografické analýze. Zpracováním výsledků analýzy se zjistí druh fáze, ze které se dusík nebo uhlík uvolňují, a současně množství dusíku nebo uhlíku ve zjištěné fázi.

Vynález se týká způsobu stanovení množství dusíku, případně uhlíku vázaného na jednotlivé nitridické nebo karbonitridické fáze vyloučené v ocelích nebo slitinách.

Dusík má význačný vliv na mechanické vlastnosti ocelí; je často používán i ve vysokolegovaných materiálech pro dlouhodobé použití při zvýšených teplotách, kde pomáhá precipitačním vytvrzováním zachovat potřebné mechanické vlastnosti. Fáze s dusíkem jsou proto v současné době intenzivně sledovány. To se děje různými způsoby, např. jejich elektrolytickou izolací nebo pomocí mikrosond. Po izolaci dostáváme směs fází, jejichž dělení je obtížné, přičemž ani v rozdělených fázích nelze stanovit obsah dusíku a uhlíku vytvářejících karbonitridy, nebo obsah dusíku či uhlíku obsaženého jako legura v karbidech nebo nitridech. U jiné metody stanovení obsahu dusíku v kovech se zahřívají kovové třísky v proudu vodíku. Přitom se při nižších teplotách uvolňuje dusík ve formě amoniaku, při vyšších teplotách jako elementární dusík. Obdobně je tomu u uhlíku, který se uvolňuje jako metan, resp. oxid uhelnatý. Při tomto způsobu je rychlost redukce závislá na jemnosti třísek, takže výsledky získané při žíhání jemných a hrubých třísek kovů jsou obtížně porovnatelné. Kromě toho nelze tímto způsobem určit dusík vázaný na přesně sledované karbonitridické fáze.

Nedostatky uvedených metod odstraňuje způsob stanovení množství dusíku, případně uhlíku vázaného na jednotlivé nitridické nebo karbonitridické fáze vyloučené v ocelích nebo slitinách podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se jednotlivé fáze v materiálu nejprve izolují elektrolyticky nebo rozpouštěním kovu v kyselině. Vyloučené izolované fáze se redukuje zahříváním ve vodíku. Vzniklé plyny se průběžně analyzují na chromatografu a stanoví se v nich obsah dusíku, metanu, příp. oxidu uhelnatého. Zpracováním závislosti na teplotě se zjistí druh fáze, ze které se dusík, resp. uhlík uvolňuje, a množství dusíku, případně uhlíku v této fázi.

Při zahřívání izolátů fází dochází k jejich redukci právě tak, jako při zahřívání kovových třísek, avšak s tím rozdílem, že uvolněný dusík nebo uhlík neprochází matricí základní hmoty. Rovněž tak teploty, při kterých se nitridy rozkládají, jsou ostřeji vymezeny. Z plynů vzniklých při rozkladu se vždy po určité teplotě, např. po 25 °C odebere např. automatickým dávkovačem malý vzorek plynu a stanoví se v něm obsah dusíku, metanu, příp. oxidu uhelnatého.

Z výsledků průběžně po celou dobu tepelného rozkladu zaznamenávaných se obsah hledaného plynu, tedy celkové množství plynu uvolněného z izolátu, určí grafickým zpracováním výšky píků v závislosti na teplotě a integrací plochy tohoto záznamu. Porovnáním výsledků se známým vzorkem čisté fáze lze pak určit, z jaké fáze se plyn uvolňuje. Identifikace jednotlivých fází se provádí podle určité, pro fázi specifické rozkladné teploty, při níž se z fáze redukcí uvolňuje maximum plynu. Dusík se z nitridů, které jsou obsaženy v izolátech z vysokolegovaných materiálů, uvolňuje jako volný dusík. Uhlík se z karbidů uvolňuje při teplotách do asi 900 °C jako metan, při vyšších teplotách, a pracuje-li se v křemenné trubce, přechází uhlík na oxid uhelnatý. Obsah uhlíku ve sledované fázi je pak úměrný množství uvedených plynů.

Způsob stanovení množství dusíku a uhlíku u materiálů používaných pro práci za zvýšených teplot je blíže osvětlen na následujícím příkladu.

P ř í k l a d

U svarového kovu typu Cr15Ni25Mo6N legovaného dusíkem, o obsahu dusíku 0,19 % bylo provedeno stanovení karbonitridu chromu typu Cr₂(N, C), příp. M₆(C, N). Váleček z uvedeného kovu o průměru 10 mm a délce 60 mm byl nejprve elektrolyticky naleptán v 5% roztoku kyseliny chlorovodíkové v etylalkoholu při proudové hustotě 0,08 A.cm⁻². Váleček byl zapojen jako anoda, katodou byla niklová deska. Po 30 min bylo leptání přerušeno, váleček byl opláchnut, vypreparovaný prášek matrice karbonitridů byl z povrchu válečku setřen, promyt etylalkoholem, vysušen ve vakuu a vzorek o hmotnosti 5 až 50 mg byl izotermicky žíhán při teplotách do 700 °Celsia dobu až 3 000 h. Bylo zjištěno, že v první fázi žíhání se přednostně vylučuje karbid typu M₆(C, N) po hranicích zrn, a ten později přechází na karbonitrid Cr₂(C, N) precipitu-

jící v zrnech, a který je původcem precipitačního vytvrzení, a tím dlouhodobého uchování mechanických hodnot.

Z provedených analýz vyplývá, že karbonitrid typu M_6 (C, N) obsahuje u svarového kovu po základním tepelném zpracování 0,3 % N, a že poměr C/N je 6,3; karbonitrid chromu je po tomto tepelném zpracování nepřítomen. Při izotermickém žhání váže např. karbonitrid Cr_2 (N, C) po 700 °C/300 h 0,024 % N, po 1 000 h 0,072 % N. Poměr C/N při žhání v těchto časech klesá z 0,66 na 0,21; rozdíl je způsoben tím, že po 300 h je vyloučeno pouze 6 % karbonitridu chromu, po 1 000 h již téměř 10 %.

Provedené výpočty slouží ke sledování obsahu vyloučeného dusíku a uhlíku. V porovnání s mechanickými hodnotami je pak zřejmé, jak spolu souvisí např. pevnost a vrubová houževnatost s postupem precipitace.

Přiložený grafický záznam ukazuje křivky získané uvedeným postupem při 700 °C/300 a 1 000 h, ze kterých byly uvedené poměry C/N vypočteny. Na vodorovné ose je uvedena teplota, na svislé ose relativní velikost píku. Plná čára odpovídá žhání 700 °C po dobu 300 h, čárkovaná čára 700 °C po dobu 1 000 h. Nižší pík odpovídá uhlíku, resp. metanu, vyšší pík dusíku.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob stanovení množství dusíku a/nebo uhlíku v oceli nebo slitinách vázaného na vyloučené jednotlivé nitridické nebo karbonitridické fáze, vyznačující se tím, že se jednotlivé fáze nejprve izolují elektrolyticky nebo rozpouštěním kovu v kyselině, načež se vyloučené fáze redukuje žháním ve vodíku, přičemž se vznikající plyny průběžně podrobují chromatografické analýze, zpracováním jejichž výsledků se zjistí druh fáze, ze které se dusík a/nebo uhlík uvolňuje, a množství dusíku a/nebo uhlíku ve zjištěné fázi.

1 výkres

