

Ochrana kovových materiálov pred chemickým vplyvom prostredia pri ohreve

Elena Kantoríková, Ing. PhD.

Katedra technologického inžinierstva, Strojnícka fakulta,

Žilinská univerzita v Žiline,

Univerzitná 1, 010 26 Žilina.

E-mail: elena.kantorikova@fstroj.uniza.sk, Tel.: + 421 41 513 2763

Protection of metal materials from chemical environmental influences during heating

Abstract: Protecting metal components from chemical influences during heat treatment is important due to corrosion, where metals can react at high temperatures and subsequently weaken the component. Due to *oxidation*, metals can *oxidize*, meaning they react with *oxygen* in the air. This process can create *oxide* layers that can be brittle and peel off, exposing fresh metal that can further *oxidize*. Chemical reactions can change the structure of the metal, leading to its weakening and increased susceptibility to mechanical damage.

Keywords: heat treatment, chemical environment, mechanical properties.

ÚVOD

Pri ohreve kovov môže nastať nežiaduce ovplyvňovanie povrchu prostredím v pecnom priestore. V komorových, šachtových a vozových peciach je zvyčajne *oxidačná* atmosféra, ktorá spôsobuje *oxidáciu* povrchu ohrievaného kovu. Pri teplotách nad 700°C sa u ocelí tvorí silná *oxidická* vrstva a aj povrch pod touto vrstvou je silne poškodený. Okrem toho nastáva aj ochudobňovanie povrchu ocele o *uhlík*, ktoré sa nazýva *oduhličovanie*. *Oduhličovanie* nie je na pohľad zjavné a z tohto hľadiska je nebezpečnejšie ako *oxidácia*. V *oduhličenej* vrstve sa po tepelnom spracovaní nedosiahnu požadované vlastnosti (tvrdosť, odolnosť proti opotrebeniu a pod.). *Oxidácia* aj *oduhličovanie* sú dôsledkom chemických reakcií medzi ohrievaným materiálom a prostredím, ktoré ho pri ohreve obklopuje. Pre optimálny ohrev kovov je dôležité poznať zákonitosti interakcie ohrievaného kovu a prostredia a rešpektovať ich pri stanovení podmienok a parametrov ohrevu. V rade prípadov, ako pri konštrukčných súčiastkach, pri ktorých je tepelné spracovanie konečnou operáciou, tak najmä pri nástrojoch, je potrebné povrch ohrievaných súčiastiek proti vplyvu prostredia chrániť [1, 2]. Chrániť súčiastky proti *oxidácii* a *oduhličeniu* je možné v podstate dvoma spôsobmi:

- vytvoriť na povrchu ohrievanej súčiastky ochrannú vrstvu, ktorá dokonale oddelí kovový povrch od prirodzeného prostredia pece,
- nahradiť prirodzené prostredie umelým, ktoré nereaguje (alebo reaguje podstatne obmedzene) s

ohrievaným materiálom (najčastejšie používaná).

Kvalifikované rozhodovanie konštruktéra pri voľbe materiálu alebo jeho povrchovej ochrany kladie vysoké nároky na presnú špecifikáciu agresivity prostredia a dostatok údajov o možnostiach riešenia protikorózneho ochrany pre požadovanú dobu životnosti s nutným ohľadom na ekonomickosť zvoleného riešenia [2, 3].

1 OXIDÁCIA

Oxidácia je reakcia medzi *oxidačnými* plynmi (O_2 , CO_2 , H_2O) obsiahnutými v pecnej atmosfére s kovom a jeho prímiesami. Ak sa zameria pozornosť na ocele, potom výsledkom *oxidačných* pochodov je zmes *oxidov železa* (s rôznym stupňom *oxidácie železa*) a *oxidov prímiesí*.

- FeO , stabilný pri teplotách nad 570°C, s teplotou topenia 1377°C,
- Fe_3O_4 , stabilný od teploty okolia až po teplotu topenia 1538°C,
- Fe_2O_3 , stabilný od nízkych teplôt až po teplotu topenia 1565°C.

Prímiesi a prísady podľa rastúcej afinity ku *kyslíku* je možné zoradiť takto: Cu , Ni , Co , Mo , (Fe), W , Cr , Mn , Si , Ti , Al .

K *oxidom* typu MeO patria TiO , NiO , CoO , VO .

K typu Me_3O_4 patria Mn_3O_4 , MnO , Fe_2O_3 , NiO , Fe_2O_3 , FeO , Cr_2O_3 a ďalšie.

K typu Me_2O_3 patria *oxidické* fázy Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , Al_2O_3 a V_2O_3 .

Odolnosť kovu proti *oxidácií* závisí od charakteru povrchovej vrstvy, ktorá sa tvorí v *oxidačnom* prostredí. Pri vzácnych kovoch nedochádza k *oxidácií* kvôli tomu, že povrchová vrstva má väčšiu tenziu ako parciálny tlak *kyslíka* vo vzduchu [1-3]. K *oxidácií* dochádza iba vtedy, ak má povrchová vrstva tenziu menšiu ako parciálny tlak *kyslíka* vo vzduchu. *Oxid* kovu môže byť nestály (rozrušovanie sa uskutočňuje vyparovaním - povrch zostáva lesklý) alebo ustálený (kov sa pokrýva vrstvou *oxidov*). V prípade nestálych *oxidov* je dôležité, aký objem bude mať *oxid* voči objemu kovu.

Ak bude objem *oxidu* menší ako objem kovu, bude vrstva *oxidu* pórovitá a bude umožňovať ďalší priebeh *oxidácie* (napr. pri *Mg, K, Na*).

Ak bude objem *oxidu* väčší ako objem kovu, bude vrstva *oxidu* súvislá a *oxidácia* nebude prebiehať priamym účinkom *kyslíka* na kov. Takto prebieha *oxidácia*, napr. pri *Fe, Ni* atď. Pri zliatinách *železa* hrá významnú úlohu difúzia iónov *Fe* k povrchu [4].

Oxidácia ocele do teplôt 600°C až 650°C je prakticky zanedbateľná a ďalej do teploty 900°C je pomalá. Nad touto teplotou sa rýchlosť tvorby *oxidickej* vrstvy neustále zvyšuje. Hrubá *oxidická* vrstva, ktorá vznikne na povrchu kovu pri ohreve sa nazýva okoviny. Chemické zloženie *oxidickej* vrstvy závisí od teploty ohrevu (mení sa vzájomný pomer hrúbok vrstiev jednotlivých druhov *oxidov*). Hrubšie *oxidické* vrstvy majú najčastejšie priemerný obsah *Fe* cca 30 % (zvyšok je *kyslík*, obsah prímiesí je väčšinou nepodstatný).

Zoxidovaná vrstva znižuje medzu únavy, je príčinou nerovnomernej tvrdosti povrchu po kalení a pod. Preto je potrebné upravovať povrch technologickými operáciami (morenie, otryskávanie, brúsenie atď.), ktoré zvyšujú výrobné náklady. *Oxidáciou* povrchu ocele pri ohreve sa aj priamo znižuje hmotnosť použiteľného kovu takého straty sa nazývajú prepal a udáva sa v hmotnostných percentách [4, 5].

2 ODUHLIČOVANIE

Je reakcia plynov z pecnej atmosféry s *uhlíkom* v oceli (nech už rozpustených v tuhom roztoku, alebo vylúčeným vo forme *cementitu*), pri ktorom sa ochudobňujú povrchové vrstvy oceľových výrobkov o *uhlík*. Plynmi, ktoré *oduhličujú* oceľ sú: vodná para, *CO₂*, *H₂*, príp. *O₂*. Naopak, *CO* a *CH₄* spôsobujú *nauhličenie*, t. j. obrátený pochod, pri ktorom sa prejaví chemické pôsobenie plynov na oceľ tým, že sa v povrchovej vrstve absorbuje *uhlík* v atomárnom stave *železom* a vytvára *cementit*.

Oduhličovanie má za následok výrazné zníženie tvrdosti povrchu. Zhoršuje sa medza únavy, odolnosť proti korózii (najmä interkryštalická) a pod. Pri oceliach k zušľachtovaniu má *oduhličenie* za následok že povrch je kaliteľný [6].

3 OCHRANNÉ ATMOSFÉRY

Ochranné atmosféry sú najpoužívanejšími druhmi umelého prostredia, ktoré sa používajú pri ochrane proti *oxidácií* a *oduhličeniu*. Ide o plynné umelé prostredia, ktoré nahrádzujú prirodzenú pecnú atmosféru a prakticky vyplňa celý pracovný priestor pece. Ochranné atmosféry dovoľujú získať po tepelnom spracovaní lesklý povrch bez *oxidov* aj bez iných zmien chemického zloženia povrchu ocele (*oduhličenie, nauhličenie*). Sú napr. základom pre lesklé žihanie, ktoré odstraňuje nutnosť ďalších úprav povrchu pred nasledujúcim spracovávaním ocele (morenie, pieskovanie), ale majú význam aj pre kalenie a zušľachtovanie.

Hlavné druhy ochranných atmosfér sa vyrábajú nedokonalým spaľovaním plynných alebo tekutých palív, (*exoatmosféry, endoatmosféry*), príp. ich ďalšou úpravou (*exomonoatmosféry*). Ďalšie druhy ochranných atmosfér sa získavajú rozštiepením vhodných kvapalných médií (*čpavok, metanol*) alebo sa používajú jednozložkové atmosféry niektorých plynov (*dusík, vzácne plyny*) [6, 7].

3.1 Exoatmosféry

Vznikajú nedokonalým spaľovaním *svietiplynu, koksárenského* alebo *zemného plynu, propánu, butánu* alebo tekutého paliva so vzduchom, pričom v spaľovacej komore nastáva nedokonalé spaľovanie za vývinu tepla, takže reakcia má exotermický charakter.

Východisková surovina (plynné, tekuté palivo) obsahuje *uhl'ovodíky*. Pre jej spaľovanie sa privádza vzduch v množstve asi 55 % až 98 % množstva, potrebného pre úplné spálenie paliva. Vyrobená atmosféra obsahuje *oxid uhličitý, oxid uhoľnatý, vodík*, príp. vodnú paru a *dusík* [6, 7].

Rozlišuje sa chudobná a bohatá *exoatmosféra*.

Chudobná *exoatmosféra* má nízky obsah *H₂* a *CO*, ale vysoký obsah *CO₂*. Bohatá *exoatmosféra*, má vysoký obsah *H₂* a *CO* a nízky obsah *CO₂*.

Tieto rozdiely v chemickom zložení sú dané rozdielnym množstvom použitého spaľovacieho vzduchu. Pri použití plynných palív sa mieša vzduch s plynom pri výrobe chudobnej atmosféry v pomere 4:1, zatiaľ čo pri výrobe bohatej atmosféry v pomere 2,5:1. Chudobná atmosféra je lacnejšia, pretože z rovnakého množstva suroviny (paliva) sa vyrobí väčšie množstvo atmosféry. Má však nižší obsah spáliteľných zložiek (*CO, H₂*).

Pri úprave *exoatmosféry* je dôležité najmä jej sušenie, ktorým sa dosahuje požadovaná hodnota rosného bodu (čím menšia je vlhkosť atmosféry, tým nižší je rosný bod). Rosný bod je teplota, na ktorú je potrebné ochladiť plyn alebo plynnú zmes, aby bola nasýtená vodnou parou, čiže teplota, pri ktorej dochádza ku kondenzácii vodnej pary v plynenej zmesi, čím je rosný bod nižší tým je kvalitnejšia atmosféra. Rosný bod je

veľmi dôležitý, preto sa kontroluje a upravuje. Vyvíjače *exoatmosfér* sa väčšinou konštruujú ako samostatné prídavné zariadenia k ohrievacím peciam. *Exoatmosféry* sú lacné a vhodné pre všetky druhy pecí. Používajú sa pri tepelnom spracovaní *nízkouhľikových* ocelí [7, 8].

3.2 Exomonoatmosféry

Sú atmosféry bez *oxidu uhličitého* s nižším rosným bodom, ktoré sú vhodné pre tepelné spracovanie ocelí so stredným a vyšším obsahom *uhlíka*, ako aj ocelí legovaných, t. j. ocelí, pri ktorých by pri použití *exoatmosféry* dochádzalo k *oduhličovaniu*. V chemickom zložení atmosféry prevláda jedna zložka, preto označenie mono-). *Oxid uhľičitý* sa odstraňuje dvoma spôsobmi:

- pomocou roztoku *monoetylamínu*,
- pohlčováním CO_2 tlakovou vodou vo valcových peciach [7, 8].

3.3 Endoatmosféry

Vznikajú nedokonalým spaľovaním palív, obsahujúcich uhl'ovodíky, pri ktorom sa privádza len také malé množstvo vzduchu (25% až 40%) potrebného na úplné spálenie, aby pokiaľ možno dochádzalo k *oxidácii uhlíka* len na *oxid uhoľnatý*. Reakčné teplo reakcie však v takomto prípade nestačí k udržaniu sústavy na teplote, potrebnej pre priebeh požadovaného procesu. Preto je potrebné reakčný priestor zohrievať prídavným elektrickým alebo plynovým kúrením. V spaľovacej komore teda nastáva nedokonalé spaľovanie pri dodávaní tepla. Sú to kvalitné ochranné atmosféry so širokým uplatnením. Sú vhodné pre tepelné spracovanie *vysokouhľikových* ocelí, *zliatinových* ocelí stredne a *vysokouhľikových*, ako aj ocelí rýchlorezných. Sú drahšie ako *exoatmosféry* a *exomonoatmosféry*, pretože k ich výrobe je potrebný veľký príkon energie. Napriek tomu je ich použitie v tepelnom spracovaní vždy hospodárnejšie, ako tepelné spracovanie bez ochrannej atmosféry. *Endoatmosféry* sú jedovaté a výbušné, pretože obsahujú vysoký podiel CO a H_2 . *Endotermické* vyvíjače sú vybavené vykurovacím zariadením, ktoré udržuje v retorte teplotu asi $1000^\circ C$. Pre priebeh požadovanej spaľovacej reakcie je ďalej potrebný katalyzátor. Surová atmosféra, ktorá vznikla v retorte, sa ďalej zbavuje vlhkosti a podľa potreby ešte upravuje [7, 8].

3.4 Rozštiepený amoniak

Je typom *OA*, ktorá sa vyrába rozštiepením synteticky vyrobeného *čpavku* na zmes *vodíka* a *dusíka* pri dodávaní tepla vonkajším tepelným zdrojom, teda *endotermickou* reakciou. Veľká výhoda je, že táto atmosféra neobsahuje *kyslík* ani *uhlík*. Rosný bod závisí od vlhkosti vo východiskovom *čpavku*.

Zníženie vlhkosti nie je zvlášť ťažké, robí sa to absorpciou alebo chemickým sušením. Nevýhodou tejto atmosféry je výbušnosť a vysoká cena [8]. Používa sa preto iba pri tepelnom spracovaní drahších typov ocelí (s vysokým obsahom *Ni*, *Cr*). Lacnejšia atmosféra na báze rozštiepeného amoniaku sa získava čiastočným alebo úplným spaľovaním podielu *vodíka* v ďalšom vyvíjači (*exotermickom*). Pri odstránení vlhkosti môže atmosféra dosiahnuť obsah *dusík* aj nad 99 %.

3.4 Dusík a vzácne plyny

Sú ako ochranné atmosféry pre bežnú prax tepelného spracovania príliš drahé. Priemyslovo dodávaný *dusík* obsahuje určitý podiel *kyslíka* a vlhkosť. Čistenie *dusíka* je nákladné, v reálnych podmienkach sa nedá vždy zaručiť, že do pece nevnikne vzdušný *kyslík*. Preto je dobré ak pecné atmosféry obsahujú určitý podiel plynu, ktorý na seba viaže *kyslík* (*vodík*). Patria tu vzácne plyny *Ar* a *He* [9].

3.5 Ohrev vo vákuu

Na ohrev vo vákuu sa používajú vákuové pece. Tým, že sa tento ohrev deje v peci, v ktorej je produkt obklopený vákuom počas spracovania, má veľa výhod. Najväčšia výhoda je to, že sa tam nenachádza žiadny vzduch alebo iný plyn. Ich neprítomnosť má za následok, že nedochádza k *oxidácii*, tepelným stratám a nedochádza ku kontaminácii produktu. To umožňuje peci ohrievať materiály (kovy alebo keramiku) na teploty až do $3000^\circ C$. Bežne sa využívajú pre žíhanie, spekanie, tvrdé spájkovanie alebo na tepelné spracovanie s vysokou konzistenciou a nízkou kontamináciou. Výhodou vákuovej ochrany je, že súčiastky sú obklopené tepelným štítom alebo izoláciou. Je možná regulácia teploty, nízka kontaminácia produktu *uhlíkom*, *kyslíkom* a inými plynmi. Dochádza k odstraňovaniu nečistôt pri procese zahrievania, čím dochádza k tomu, že konečný produkt má väčšiu čistotu. Rýchle ochladzovanie produktu skrátenie času výrobného cyklu. Proces je možné riadiť opakovane pomocou počítačového systému [10].

4 OHREV V KÚPEĽOCH

Kvapalné prostredia pre ohrev boli vo veľkej miere používané v nedávnej minulosti. Teraz sú však čím ďalej tým viac nahradzované plynými prostrediami a používajú sa iba vo zvláštnych prípadoch. Kvapalné prostredia pre ohrev poznáme dva druhy:

1. *Tavenina solí a hydroxidov*.
2. *Roztavené kovy* (sú využívané zriedkavo).

Kvapalné prostredia majú vo všeobecnosti niektoré nesporné výhody, avšak tie sú prevažované nevýhodami [11].

Výhody:

1. Jednoduchosť zariadenia.
2. Veľmi ľahké dosiahnutie odpovedajúceho chemického zloženia a tým aj kvalitný ochranný povrch vsádzky, ktorý zabráňuje vzniku okují a oduhlíčeniu.
3. Možnosť veľmi kvalitnej regulácie teploty (miešanie).
4. Veľmi dobrá rovnomernosť a intenzita ohrevu vsádzky.
5. Nadláhčovanie vsádzky behom ohrevu.
6. Veľmi ľahká manipulácia so vsádzkami zvlášť pri nízkej hmotnosti.

Nevýhody:

1. Vysoká energetická náročnosť zvlášť pri veľkých zariadeniach
2. Veľmi problematická bezpečnosť a hygiena práce. Kvôli ručnej manipulácii môže dôjsť k vystreknutiu a pod.
3. V niektorých zvláštnych prípadoch vysoká toxicita (roztavené olovo, kyanidové a barnaté soli).
4. Problémy s toxickým odpadom.
5. Vysoké korózne zaťaženie niektorých súčiastok zariadenia (*chloridové pary*) [12].

5 OHREV V ZÁBALE

Ohrev v zábale je najstarším, najjednoduchším, ale súčasne aj najmenej spoľahlivým spôsobom vytvorenia umelého ochranného prostredia pri ohreve. Podstata tohto spôsobu spočíva v tom, že ohrievaná súčiastka je po dobu ohrevu obklopená tuhým zábalovou hmotou, ktorá je schopná viazať kyslík. Súčiastky so zábalovou hmotou sa vkladajú do utesnených zváraných krabíc, po ukončení ohrevu sa súčiastka vyberie. Manipulácia so zábalom vyžaduje skúsenosť a zručnosť pracovníka, najmä vtedy keď nasleduje po tejto operácii kalenie [13].

Ako aktívny obalový materiál sa používa *drevené uhlie* alebo vypálený *koks*. Vrstva zábalovej hmoty má hrúbku 15 mm až 30 mm. Čisté, drobné *drevené uhlie*, rovnomernej zrnitosti, zbavené prachu a okovín, je vhodným zábalom až do teploty 800°C. Pre vyššie teploty sa používa drobný, dobre vypálený hutnícky *koks*. *Koks* sa vypaľuje pri teplote o 50°C vyššej ako bude jeho teplota použitia. Je vhodný pre všetky druhy nástrojových ocelí pri ohreve, a to do teploty 1350°C. Je dobré chrániť povrch súčiastok najmä tých leštených najprv čistým neglejeným papierom a tenkou vrstvou veľmi jemného *koksu*.

Počas ohrevu reaguje vzduch uzavretý v krabici s *uhlíkom* v zábalovej hmote a vytvára sa tak zmes *oxidu uhličitého* a *oxidu uhoľnatého*. Zloženie tejto

zmesi závisí od kvality zábalového materiálu a od teploty ohrevu a nie je presne regulovateľné. V podstate to závisí iba od empirických skúsenosti, či bude atmosféra neutrálna, *oxidačná* alebo *nauhličujúca*. V tomto spočíva hlavná nevýhoda, t. j. v menšej funkčnej spoľahlivosti. Ďalšou nevýhodou je zvýšenie spotreby tepelnej energie pri ohreve, pretože sa zvyšujú tepelné straty ohrevom pomocného materiálu (krabice, zábalová hmota) [14].

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená projektom KEGA 022ŽU-4/2021 Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva Slovenskej republiky.

LITERATÚRA

- [1] SKOČOVSKÝ, P. - DURMIS, I. (1984): *Technológia tepelného spracovania*. Bratislava: Alfa vydavateľstvo technickej literatúry. 63-783-84.
- [2] ŠVAČ, V. - KOVAČ, J. (2009): *Korózia kovov a protikorózna ochrana*. In: Transfer inovácií 15/2009.
- [3] SKOČOVSKÝ, P. - BOKŮVKA, O. - KONEČNÁ, R. - TILLOVÁ, E. (2014): *Náuka o materiáli*. Žilina: EDIS, ISBN: 978-80-554-0871-2.
- [4] FABIAN, P. - KEČKOVÁ, E. - BETÁK, P. (2007): *Tepelné spracovanie kovov*. Žilina. ISBN 978-80-969592-7-3.
- [5] TAKÁČ, K. - KRÁTKY, I. (1982): *Strojárske materiály a povrchové úpravy*. ES VŠT Košice.
- [6] MOHYLA, M. (1991): *Technologie povrchových úprav kovů*. VŠB - TU Ostrava.
- [7] ASM HANDBOOK (1998): *Powder Metal Technologies and Applications*. Volume 7: Ed. Peter W. Lee. 1st. ed. Materials Park: ASM International, 1147 p., ISBN 978-0871703873.
- [8] SVOBODA, M. - VROBEL, L. (1981): *Povrchové úpravy II - Organické povlaky, Galvanické povlaky*. ES VŠT Košice.
- [9] KREIBICH, V. (1987): *Strojírenské materiály a povrchové úpravy*. Vysoké učení technické, Praha.
- [10] KOVÁČ, M. a kol. (2002): *Metodické aspekty projektovania laboratórií a skúšobní a ich vybavenie zariadeniami pre testovanie závesových systémov*. SJF TU Košice.
- [11] KOCICH, J. a kol. (1978): *Katalóg povrchových úprav*. ES VŠT Košice.
- [12] KOCICH, J. (1985): *Povrchová ochrana ocelí*. ES VŠT Košice.
- [13] GÁBRIŠOVÁ, Z. - BRUSILOVÁ, A. (2019): *Tepelné spracovanie, Návod na cvičenia*. STU Bratislava, ISBN 978-80-227-4894-0.
- [14] ŠVEC, P. (2010): *Konstruktívne materiály*. Bratislava: STU, ISBN 978-80-227-3386-1.