

# Metody zapobiegania utlenianiu wewnętrznemu przy zastosowaniu dostępnych atmosfer

## Preventing internal oxidation using the available atmospheres

Marcus Gregor TÜRLING, Agnieszka KULA-BORSUK, Justyna TOMALSKA



### W KILKU SŁOWACH

W artykule przedstawiono użycie zmiennej atmosfery gazowej  $N_2$ /Metanol ( $CH_3OH$ ) jako zapobieganie utlenianiu wewnętrznemu w czasie obróbki cieplnej. Ten rodzaj niszczenia materiału jest często spotykany podczas obróbki elementów w bardzo wysokiej temperaturze i jest bardzo niebezpieczny ze względu na obniżenie własności zmęczenia oraz mechanicznych materiału. Doprowadza również do wzrostu kosztów ze względu na dodatkowe szlifowanie. Dodatkowo omówiono i porównano dwie podstawowe atmosfery generatorowe ochronne stosowane w piecach do obróbki: egzotermiczną i endotermiczną ze zmienną atmosferą gazową („in situ”), mając na uwadze takie czynniki jak: inwestycja, eksploatacja, jakość, elastyczność, bilans ekonomiczny oraz ekologia. Badania własne określające poziom utleniania wewnętrznego, twardość warstwy przypowierzchniowej zostały przeprowadzone na próbkach ze stali konstrukcyjnej stopowej do nawęglania 18CrNiMo7-6. Próbkę poddano obróbce cieplnej polegającej na nawęglaniu w atmosferze ochronnej bez możliwości zmiany poszczególnych składników (tradycyjna) oraz w atmosferze ze zmiennymi stężeniami poszczególnych składników (zmodyfikowana). Wyniki symulacji zestawiono w postaci wykresów, a do oceny utleniania wewnętrznego posłużyła metoda mikroskopowa. Dodatkowo porównano czas przebiegu obu obróbek cieplnych, który istotnie wpływa na bilans ekonomiczny całego procesu. Jako rzeczywisty przykład zastosowania zmiennej atmosfery gazowej podano mikrostrukturę po wyżarzaniu jasnym z widoczną strefą nawęglania. Elementem pięciokrotnie poddanym obróbce cieplnej w temperaturze 870°C była wielkogabarytowa rura o długości 12 m ze stali 34MNB5.

ration such factors as the investment cost, maintenance, quality, flexibility, cost balance, and environment. Tests to establish the levels of internal oxidation and hardness of the superficial layers were conducted utilising samples of 18CrNiMo7-6 alloy structural steel for carburising. The samples were heat treated through carburisation in a protective atmosphere without altering its composition (traditional system) and in an atmosphere with varied concentrations of the individual components (modified system). Simulation results are presented in charts. The evaluation of internal oxidation was carried out using a microscope. In addition, the times required for both heat treatments were compared, as they exert significant influence on the cost balance of the process. An example of the manually regulated atmosphere application was provided, demonstrating the microstructure of a material used in bright annealing with visible carburised surfaces. A 12-metre long pipe made of 34MNB5 steel was heat treated five times at the temperature of 870°C.

### 1. Wprowadzenie

W procesach nawęglania i wyżarzania jasnego można wykorzystać atmosfery endo- lub egzotermiczne oraz atmosfery wytwarzane in-situ. Atmosfery endo- i egzotermiczne wytwarzane są z określonym stężeniem poszczególnych składników oraz wiążą się z dodatkowym urządzeniem w postaci generatora. Atmosfery zmienne np.  $N_2$ /Metanol dają dużo większe możliwości eksploatacyjne oraz jakościowe. Podstawową zaletą tych atmosfer jest regulacja stężenia poszczególnych składników w dowolnym etapie obróbki cieplnej. Wytwarzane gazy są wprowadzane za pomocą lanc, które często są stałym elementem pieca, eliminują tym samym koszty związane z zakupem nowego urządzenia, obsługą oraz zagospodarowaniem miejsca. Dodatkowo zmienna atmosfera gazowa używana w procesach nawęglania daje duże korzyści ekonomiczne optymalizując czasowo cały proces oraz stwarzając nowe



### SUMMARY

The article describes the use of a manually regulated nitrogen/methanol system ( $CH_3OH$ ) as a protection against internal oxidation during the heat treatment. This type of material damaging occurs frequently when components are treated at very high temperatures. As a reaction reducing fatigue and mechanical properties of materials, oxidation is a particularly dangerous process. Furthermore, due to the need for additional grinding, it involves higher costs. The article discusses and compares the two basic atmospheres generated in heat-treatment furnaces: exothermic and endothermic with a manually regulated gas system (produced in-situ). The authors take into consid-



możliwości technologiczne dopasowując proces obróbki cieplnej do potrzeb klienta. Oprócz aspektów ekonomicznych i technologicznych zmienna atmosfera gazowa wpływa również na jakość obrabianych materiałów poprzez zapobieganie utlenianiu wewnętrznemu i kruchości wodorowej. Poniższy artykuł koncentruje się na poprawie parametrów towarzyszących procesom nawęglania i wyżarzania jasnego w piecach atmosferycznych jako alternatywnie do zakupu technologii nawęglania i wyżarzania próżniowego. Pierwsza jego część zawiera krótki opis zagadnień z zakresu dostępnych atmosfer i ich wpływu na parametry takie jak: współczynnik przenoszenia węgla i utlenianie wewnętrzne. Druga część jest poświęcona symulacji pokazującej wpływ użycia atmosfery zmiennej w procesie obróbki na parametry technologiczne i ogólny bilans ekonomiczny.

## 2. Atmosfery w obróbce cieplnej

### 2.1 Atmosfera endotermiczna

Atmosfera ta wytwarzana jest w wyniku niepełnego spalania gazu ziemnego z niedomiarem powietrza w obecności katalizatora, który przyspiesza tę reakcję. Główną częścią generatora endotermicznego jest retorta wypełniona katalizatorem niklowym, którą ogrzewa się do temperatury 1020-1200°C. Kompletna reakcja chemiczna jest podzielona na 2 etapy:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} (+ \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$  Powyższa reakcja jest reakcją egzotermiczną, do której nie jest konieczne użycie wysokich temperatur i prowadzi całkowitej przemiany tlenu i części gazu ziemnego do wodoru i tlenku węgla. Drugi etap prowadzi do zamiany składników utleniających  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$  na  $\text{H}_2$  i  $\text{CO}$ .  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$   
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$  Podstawowymi składnikami atmosfery są tlenek węgla, wodór, metan, dwutlenek węgla oraz pochodzący z reakcji ubocznych w generatorze. Standardowe proporcje podstawowych składników to 20%CO, 40%H<sub>2</sub>, 40%N<sub>2</sub>.

W wyniku reakcji endotermicznych, cała ilość gazu ziemnego zostaje zużyta w reakcji. Po zakończeniu reakcji otrzymana atmosfera może być rozcieńczana azotem aby zmienić proporcje gazów atmosferycznych podawanych do pieca, a co za tym idzie obniżyć potencjał nawęglania.

### 2.2 Atmosfera egzotermiczna

Atmosfera ta powstaje ze spalania miesza-

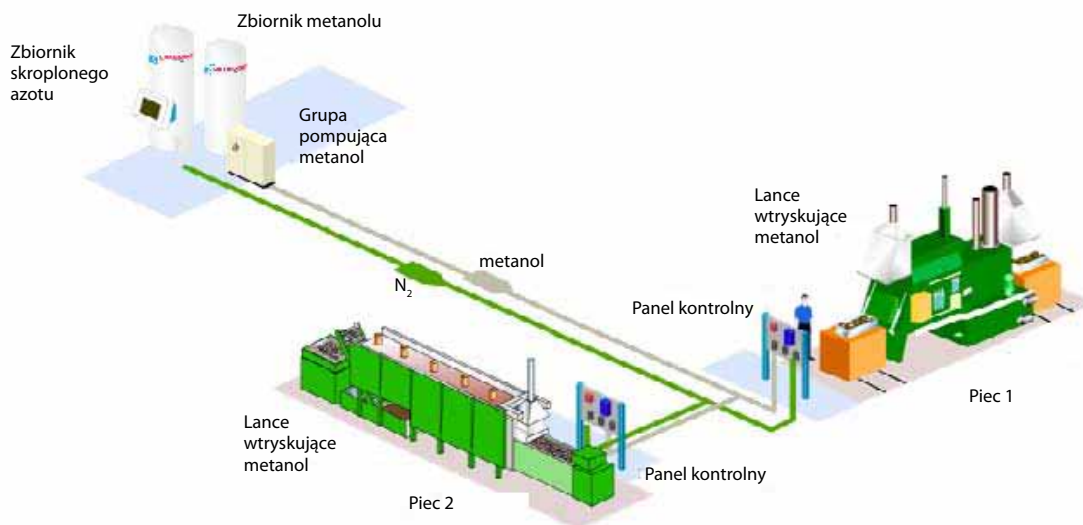
niny powietrza i gazu ziemnego lub propanu i butanu. Jest atmosferą ochronną do wyżarzania, szczególnie stali niskostopowych. Ze względu na dużą zawartość pary wodnej może działać odwęglająco, natomiast w przypadku materiałów z wysoką zawartością węgla lub długim czasem nagrzewania można zmniejszyć odwęglenie stosując gaz endotermiczny. Skład atmosfery: 14% H<sub>2</sub> + 11% CO + 5% CO<sub>2</sub> + 70% N<sub>2</sub> Obecnie atmosfera ta jest przestarzała i rzadko stosowana w przemyśle ze względu na szczególnie nieekonomiczne energetycznie spalanie tlenku węgla, który ma duży udział w zużytej atmosferze endotermicznej uchodzącej z tradycyjnych pieców atmosferycznych do nawęglania. Niepełne spalanie tej atmosfery doprowadza do silnych zanieczyszczeń w postaci sadzy.

### 2.3 Atmosfera wytwarzana In-situ (N<sub>2</sub> / Metanol)

Atmosfera ta powstaje bezpośrednio przez rozpad metanolu zmieszanego z azotem w stosunkowo niskiej temperaturze, który dostarcza się bezpośrednio przez wtryskiwacz (lance) do wnętrza pieca. Metanol (CH<sub>3</sub>OH) czyli alkohol metylowy wytwarzany jest w procesie uwodornienia tlenku węgla, zachodzącym w temperaturze 300-400°C, pod podwyższonym ciśnieniem i w obecności katalizatora. Temperatura w piecu musi być powyżej 750°C w przeciwnym razie powyższa reakcja nie zajdzie, a tym samym metanol będzie osadzał się w piecu w postaci sadzy. Rozpad metanolu w piecu zachodzi powyżej 750°C według reakcji: Metanol (CH<sub>3</sub>OH) → CO + 2H<sub>2</sub> Atmosfera ta w dynamicznych warunkach procesu pozostaje w równowadze z węglem w stali na poziomie stężenia 0,4-0,5 %C. Jeden litr ciekłego metanolu rozpada się na 1670 litrów mieszaniny o zawartości 33% tlenku węgla i 66% wodoru. Aby obniżyć zawartość tlenku węgla, do systemu wtrysku podawany jest azot. Służy on także jako gaz procesowy ułatwiający rozpad metanolu w piecu. Nowoczesna konstrukcja lancy pozwala na pulweryzację metanolu azotem pod ciśnieniem oraz umożliwia całkowite zassanie metanolu w końcowej fazie cyklu i zapobiega osadzaniu sadzy przy ponownym uruchomieniu instalacji (rys2)

Poniższa tabela podsumowuje poprzez parametry jakościowo – ekonomiczno – eksploatacyjne powyżej opisane atmosfery.





	Atmosfera N <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH	Atmosfera Endotermiczna	Atmosfera Egzotermiczna
Inwestycja	Brak kosztu zakupu technologii – dzierżawa urządzeń	Wysoka inwestycja	Wysoka inwestycja
Eksploatacja	Po stronie dostawcy atmosfery	W zakresie użytkownika - Koszt utrzymania ruchu, części zamiennych	W zakresie użytkownika - Koszt utrzymania ruchu, części zamiennych
Jakość/ Elastyczność	Możliwość zmiany parametrów w zależności od obróbki	Stały skład	Stały skład
Bilans ekonomiczny	Koszty zmienne proporcjonalne do zużycia	Koszty stałe i koszty zmienne proporcjonalne do zużycia	Koszty stałe i koszty zmienne proporcjonalne do zużycia
Ekologia	Dozowanie z mniejszym nadmiarem składników/ min. emisji	Duży nadmiar w stosunku do użycia/ duża ilość nieużytego CO	Duży nadmiar w stosunku do użycia/ duża ilość nieużytego CO

Tabela 1. Porównanie dostępnych atmosfer do nawęglania i wyżarzania

### 2.4 Zmienne atmosfery gazowe w piecach

Zmienna atmosfera gazowa daje duże korzyści technologiczne oraz ekonomiczne i charakteryzuje się: Możliwością dobierania i kontrolowania składu chemicznego poszczególnych składników w procesie. Stosowaniem kilku różnych atmosfer w czasie jednego procesu i w jednym piecu. Kontrolowaniem przepływu. Ograniczeniem dodatkowego sprzętu - wyeliminowanie drogich generatorów.

### 2.5 Podstawowe zagadnienia

W celu dokładniejszego zrozumienia zjawiska utleniania wewnętrznego, ocenianego w badaniach własnych (symulacji) oraz wpływu użytej

atmosfery na współczynnik przenoszenia węgla wyjaśniono następujące pojęcia.

#### 2.5.1 Utlenianie wewnętrzne

Elementy metalowe w czasie procesu nawęglania a zwłaszcza opartego na metodzie gazowej, są bardzo często narażone na zjawisko utleniania wewnętrznego. Zjawisko to jest spowodowane przez związki utleniające (tlen, dwutlenek węgla, parę wodną) występujące w atmosferze obróbczej. Drobne, globularne wtrącenia rozmieszczone na granicach ziarn występują najczęściej w stalach niskostopowych (chromowych, chromowo-manganowych). Mechanizm tego procesu polega na rozpuszczaniu się tlenu w stopie A-B i jego dyfuzji w głąb fazy metalicznej, w której metal mniej szlachetny B tworzy wydzielenia tlenku BO. Strefa utleniania wewnętrznego jest więc złożona z mieszaniny osnowy wzbogaconej w składnik A, którym jest metal szlachetniejszy, oraz rozproszonych w niej wydzielen tlenków BO drugiego składnika. Skład fazowy strefy utleniania wewnętrznego jest niezależny od tego, czy głównym składnikiem stopu jest metal A czy B. Jeżeli metal szlachetniejszy A jest składnikiem głównym, o przebiegu utleniania wewnętrznego decyduje wyłącznie rozpuszczalność i dyfuzja tlenu w fazie metalicznej. O morfologii strefy utleniania wewnętrznego decyduje równomierne rozmieszczenie wtrąceń tlenków w tej strefie lub w pewnych uprzywilejowanych miejscach struktury. Skutkiem utleniania wewnętrznego w warstwie wierzchniej jest zmniejszenie własności mechanicznych stali, a przede wszystkim





plastyczności i sprężystości. Wystąpienie tego zjawiska powoduje również obniżenie wytrzymałości zmęczeniowej i wymaga wprowadzenia kosztownych procesów szlifowania powierzchni na dość dużą głębokość w celu usunięcia deformacji i uszkodzeń warstwy wierzchniej. Powoduje to konieczność zwiększania głębokości nawęglania w celu zapewnienia odpowiednich naddatków na szlifowanie.

### 2.5.2 Wpływ atmosfery na współczynnik przenoszenia węgla.

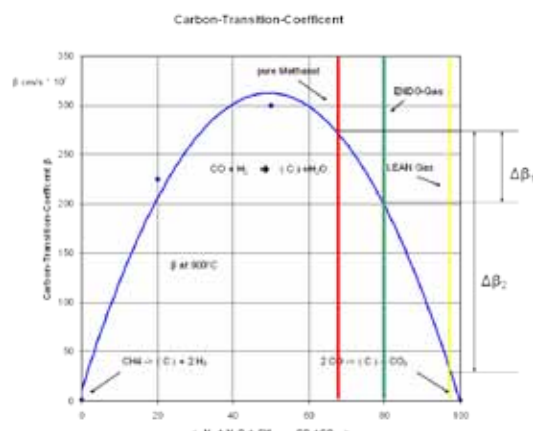
Współczynnik przenoszenia węgla zależy w głównej mierze od składu chemicznego atmosfery (rys 4).

Ośrodki nawęglające zawierające małą ilość składników dostarczających do powierzchni, poprzez jeden rodzaj reakcji chemicznej  $CO + CO_2$  są mało wydajne, gdyż po ustaleniu warunków równowagi reakcja uwalniania węgla przebiega tylko w jedną stronę. Atomy węgla w wyniku tej reakcji, tworzą na powierzchni warstewkę sadzy, która utrudnia dostęp aktywnych składników atmosfery gazowej do fazy metalicznej. W przypadku atmosfer o większej zawartości składników ( $H_2 + H_2O + CH_4$ ) wartość współczynnika  $\beta$  może być o 2 rzędy wielkości wyższa. Wówczas przy powierzchni materiału przebiega wiele reakcji odwracalnych, o różnym chwilowym stanie równowagi, zatem atom węgla wydzielony na powierzchni według jednej z możliwych reakcji a nie przechwycony przez podłoże, może powrócić do atmosfery w wyniku reakcji z innymi jej składnikami. W wyniku zastosowania takiej atmosfery w procesie nawęglania powierzchnia obrabianego materiału pozostaje czysta, pomimo nieustannie pojawiających się na niej nowych atomów węgla gotowych do wejścia w sieć krystaliczną.

Powyższy wykres ilustruje zakres możliwości zastosowania atmosfery zmiennej w przypadku zastosowania atmosfery wytwarzanej in-situ i mieści się on pomiędzy czerwoną i żółtą linią. Dla porównania, zieloną linią, zaznaczony jest monoskładnikowa atmosfera endotermiczna.

### 3. Badania własne (symulacja)

Badania wpływu atmosfer na proces utwardzania powierzchniowego z uwzględnieniem takich parametrów jak poziom utleniania wewnętrznego, czas procesu, twardość strefy przy-



Rysunek 4 Wykres zależności współczynnika przenoszenia węgla od użytej atmosfery

powierzchniowej, zostały przeprowadzone na próbkach z elementów wielkogabarytowych, ze stali konstrukcyjnej stopowej do nawęglania - 18CrNiMo7-6. W pierwszym przypadku skład atmosfery wynosił: 20 % CO, 40 %  $H_2$ , 40%  $N_2$ . Druga atmosfera: X % CO, Y %  $H_2$ , Z %  $N_2$  posiadała regulowany skład chemiczny. Wyniki symulacji dla poszczególnych atmosfer przedstawiono za pomocą wykresu zależności składu atmosfery od temperatury i czasu procesu (rys 5 i 7). Dodatkowo przeprowadzono badanie twardości strefy przypowierzchniowej. Uzyskane wyniki zestawiono w postaci wykresu zależności twardości od głębokości (rys 6 i 8). Ocenę poziomu utleniania wewnętrznego wykonano na przekrojach próbki pod mikroskopem.



Rysunek 5 Wykres zależności czasu, temperatury od składu chem. atmosfery

Dzięki uzyskanym wynikom można stwierdzić, że element nagrzewany w zmiennej atmosferze gazowej posiadał mniejszy stopień utleniania wewnętrznego niż element nagrzewany w powszechnej atmosferze i utrzymywał się na poziomie poniżej 20  $\mu m$ . Czas trwania procesu nawęglania elementu skrócił się o 16% w przypadku zastosowania nowej atmosfery co wpływa na zmniejszenie kosztów procesu. Dodat-



