

ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА

ОДСЕК ЗА ПРОИЗВОДНО МАШИНСТВО

ПРОЈЕКТОВАЊЕ ТЕХНОЛОГИЈЕ ТЕРМИЧКЕ ОБРАДЕ

ХЕМИЈСКО ДЕЈСТВО ОКОЛИНЕ У ПРОЦЕСИМА ТЕРМИЧКЕ ОБРАДЕ - Радно -

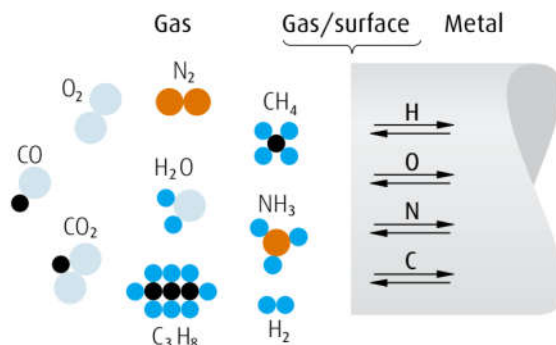
ПРИРЕДИО: ДОЦ. ДР АЛЕКСАНДАР МИЛЕТИЋ

SADRŽAJ

1	UVODNE NAPOMENE	2
2	OKSIDACIJA I RAZUGLJENIČAVANJE.....	3
3	OSNOVNE REAKCIJE U ATMOSFERAMA ZA TERMIČKU OBRADU	4
3.1	REAKCIJE AZOTA (N_2).....	5
3.2	REAKCIJE UGLJEN MONOKSIDA (CO) I UGLJEN DIOKSIDA (CO_2).....	6
3.3	REAKCIJE VODONIKA (H_2) I VODENE PARE (H_2O)	6
3.4	REAKCIJE METANA (CH_4)	7
3.5	REAKCIJE SUMPORNIH JEDINJENJA.....	7

1 UVODNE NAPOMENE

Pri termičkoj obradi materijal se zagreva do visokih temperatura, na kojima se drži određeno vreme. Pri tome je materijal u kontaktu sa atmosferom koja može biti u gasovitom, tečnom, ili čvrstom stanju. U zavisnosti od sastava, atmosfera može imati manji ili veći uticaj na površinu materijala. Slika 1 pokazuje koje se supstance mogu naći u atmosferi uređaja za termičku obradu. Osnovni elementi su ugljenik, kiseonik, azot i vodonik. Oni se u pećima nalaze u vidu molekula kiseonika (O_2), azota (N_2) i vodonika (H_2), ili u okviru višeatomskih gasnih molekula poput ugljen monoksida (CO), ugljen dioksida (CO_2) i vodene pare (H_2O).



Slika 1. Šematski prikaz interakcije atmosfere i metala pri zagrevanju.

Pojedini gasovi ne reaguju sa površinom materijala koji se obrađuje i oni se nazivaju neutralni gasovi, dok pojedini dovode do različitih hemijskih reakcija i takvi gasovi se nazivaju aktivni gasovi. U tabeli 1 navodi se kakav uticaj imaju pojedini gasovi. Uticaj svih gasova zavisi od njihove koncentracija i znatno se intezivira na povišenim temperaturama. Koji će se proces na površini materijala odvijati zavisi od udela svih gasova koji su prisutni u atmosferi. Tako na primer atmosfera može da sadrži i razugljeničavajući i naugljeničavajući gas, pri čemu se njihov uticaj međusobno poništava u određenoj meri.

Tabela 1. Konstituenti atmosfera peći za termičku obradu i njihova aktivnost.

Neutralni ili inertni gas	Aktivni gas			
	Redukujući	Oksidacioni	Razugljeničavajući	Naugljeničavajući
N_2	H_2	H_2O	H_2O	CO
Ar	CO	CO_2	CO_2	C_nH_m
He		O_2	O_2	

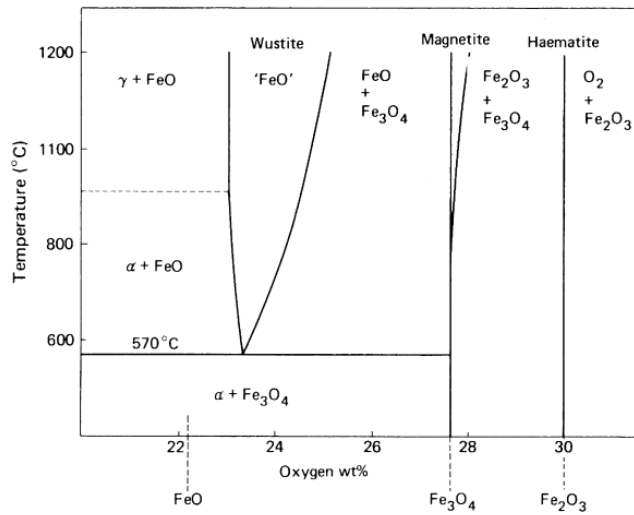
Kontrolom udela gasova kontroliše se atmosfera peći, tj. njeno dejstvo na materijale koji se obrađuju. Prema dejstvu, tj. nameni atmosfera može biti:

- **zaštitna** – služi za zaštitu od razugljeničenja i oksidacije. Takva atmosfera ne mora biti sačinjena isključivo od neutralnih gasova, već može da sadrži i aktivne gasove koji se nalaze u ravnoteži;
- **redukujuća** – služi za redukciju oksida pri svetlom žarenju;
- **aktivna** – namenjena za termohemijske obrade kao što su cementacija, nitriranje i druge.

Oksidacija i razugljeničenje predstavljaju dva osnovna neželjena procesa koji se odvijaju tokom termičke obrade. Oksidacija dovodi do stvaranja oksidnog sloja na površini komada, dok razugljeničavanje dovodi do gubitka ugljenika iz površinskog sloja materijala. Ukoliko se termička obrada odvija bez zaštitne atmosfere obavezno se moraju predvideti dodaci koji se uklanjaju nakon termičke obrade. To predstavlja ozbiljan problem jer se gubi dosta materijala, čak 2 do 5 % čelika se izgubi usled oksidacije i razugljeničenja.

2 OKSIDACIJA I RAZUGLJENIČAVANJE

U početku je proces oksidacije čista hemijska reakcija pri kojoj nastaje površinski oksidni sloj. U nastavku je proces oksidacije određen brzinom difuzije kiseonika i železa kroz nastali oksidni sloj.

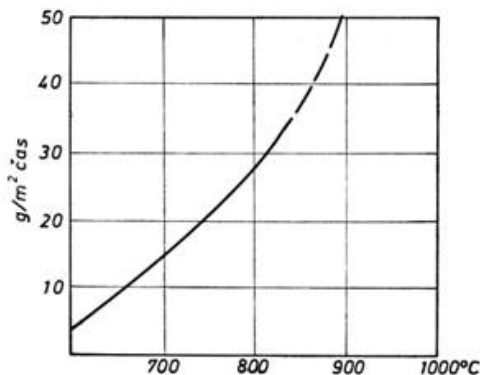


Slika 2. Fazni dijagram železo - kiseonik.

Prema dijagramu stanja prikazanom na slici 2 pri oksidaciji železa stvaraju se tri oksida:

- **na sobnoj temperaturi** – mogu nastati oksidi Fe_3O_4 - magnetit i Fe_2O_3 - hematit;
- **na temperaturi iznad 570 °C** – pored dva navedena može se formirati FeO - vustit.

Debljine oksidnih slojeva veoma se razlikuju. Najveća je debljina FeO jer zauzima najveće područje u dijagramu stanja i koeficijent difuzije železa u ovom oskidu je za nekoliko redova veličina veći od druga dva oksida. Odnos debljina pojedinih oskida je približno $Fe_3O_4 : Fe_2O_3 : FeO = 1 : 10 : 100$. Iz navedenog se može zaključiti da je oksidacija čelika pri sobnoj temperaturi dovoljno spora da se može zanemariti, dok se proces naglo ubrzava pri temperaturi višoj od 570 °C. Zavisnost brzine oskidacije od temperature prikazana je na slici 3. Pri višim temperaturama raste koeficijent difuzije, pa intenzitet oksidacije raste eksponencijalno sa porastom temperature.



Slika 3. Zavisnost intenziteta oksidacije od temperature zagrevanja.

Дебљина оксидног слоја може се приближно израчунати применом следећег израза:

$$S = \sqrt{12 \cdot D \cdot \tau} \dots\dots\dots Jed. 1$$

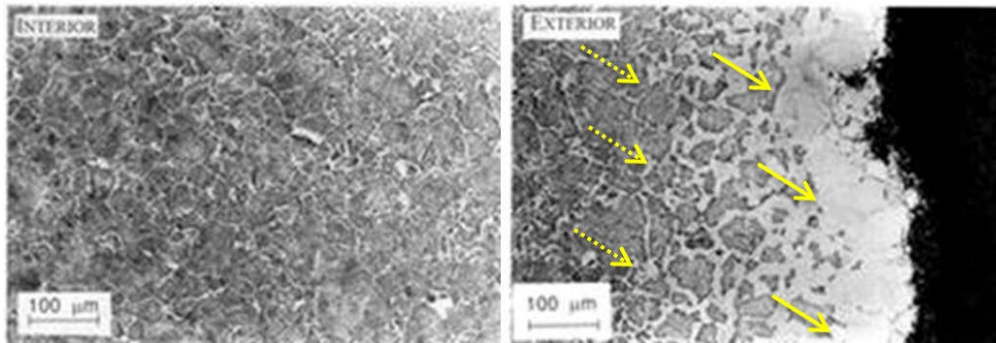
где су:

D - коефицијент дифузије

τ - време.

Ova formula može da se koristi i za približno određivanje dubine razugljeničenog sloja. Poznavanje debljine oksidnog sloja, tj. dubine razugljeničenog sloja važno je sa stanovišta određivanja dodataka za naknadnu mašinsku obradu.

Na slici 4 prikazan je tipičan primer razugljeničenja. Radi se o čeliku koji sadrži 0.8 %C, a koji je zagrevan na temperaturu od 1200 °C u trajanju od 120 minuta, nakon čega je sporo hlađen na sobnu temperaturu. Razlikuju se dve zone u razugljeničenom sloju, zona potpunog razugljeničenja koja se prostire od površine uzorka do dubine označene punim strelicama i zona delimičnog razugljeničenja koja se prostire do isprekidanih strelica.



Slika 4. Primer razugljeničenja kod čelika sa 0.8 %C. Levo je prikazana struktura u unutrašnjosti uzorka, a desno struktura na površini uzorka.

Pojedini elementi poput Cr i Ni pružaju određeni stepen zaštite od razugljeničavanja, dok sa druge strane Si pospešuje proces razugljeničenja čelika.

3 OSNOVNE REAKCIJE U ATMOSFERAMA ZA TERMIČKU OBRADU

Između materija koje su prisutne u radnom prostoru, kao što su materijal koji se obrađuje, obloga uređaja za termičku obradu, gasovi i druge, odvija se niz reverzibilnih hemijskih reakcija. Do reakcija dolazi samo ako se odstupi od ravnoteže. Ukoliko pri reakciji dve materije A i B dolazi do stvaranja materija C i D i ako je reakcija reverzibilna to se zapisuje na sledeći način:



Ukoliko se uspostavi ravnoteža reakcija prestaje. Brzina reakcije zavisi od većeg broja faktora:

- **koncentracija prisutnih materija** – brzina reakcije proporcionalna je koncentraciji komponenti u sistemu. Što koncentracije komponenti više odstupaju od ravnotežnih to je brzina reakcije veća. Kod gasova koncentracije se izražavaju preko parcijalnih pritisaka. Parcijalni pritisak određenog gasa određuje se kao proizvod ukupnog pritiska gasne smeše i zapreminskog udela tog određenog gasa. Brzina odvijanja reakcije sa leva na desno i sa desna na levo određuju se:

$$v_{ld} = K_{ld} \cdot |A| \cdot |B| \dots\dots\dots Jed. 3$$

$$v_{dl} = K_{dl} \cdot |C| \cdot |D| \dots\dots\dots Jed. 4$$

gde su:

|A|, |B|, |C| i |D| - relativni aktiviteti, tj. koncentracije komponenti.

Kako je brzina reakcije jednaka u oba smera, može se pisati:

$$K = \frac{|A| \cdot |B|}{|C| \cdot |D|} = const.....Jed. 5$$

gde je K - konstanta ravnoteže.

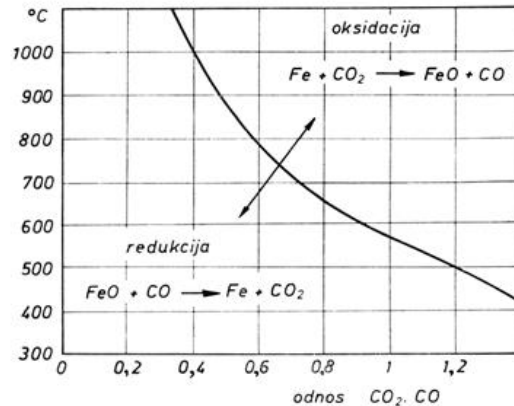
Kada u reakciji učestvuje čvrsta materija, konstanta ravnoteže zavisi samo od odnosa koncentracije gasnih komponenti, tj. od odnosa njihovih parcijalnih pritisaka. Na primer za reakciju:



konstanta ravnoteže određuje se sledećom jednačinom:

$$K = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}.....Jed. 7$$

- **temperatura procesa** – svaka hemijska reakcija odvija se uz razmenu toplote, pa brzina reakcije zavisi od temperature, a time i konstanta ravnoteže. Zavisnost konstante ravnoteže od temperature pokazuje se dijagramom ravnoteže čija je linija geometrijsko mesto tačaka u kojima nema reakcije. Primer takvog dijagrama za reakciju iz jednačine 6 prikazan je na slici 5.



Slika 5. Dijagram ravnoteže za reakciju između komponenti Fe, FeO, CO i CO₂.

Ukoliko se toplota mora dovesti kako bi se odvijala reakcija radi se o endotermnom procesu, a ukoliko se toplota oslobađa u toku reakcije radi se o egzotermnom procesu.

proporcionalna je koncentraciji komponenti u sistemu. Što koncentracije komponenti više

- **prisustvo katalizatora u sistemu** – katalizatori ubrzavaju hemijske reakcije i posebno su značajni u procesu proizvodnje kontrolisanih atmosfera. U samim pećima katalitičko dejstvo mogu imati materijali koji se obrađuju i delovi peći poput ventilatora, šaržera i transporterera koji sadrže visok udeo legirajućih elemenata.
- **pritisak u sistemu** – ima uticaj kod reakcija kod kojih dolazi do promene zapremine.

3.1 REAKCIJE AZOTA (N₂)

U molekularnom stanju je neutralan prema čeliku, dok u atomskom stanju reaguje sa železom. Međutim, može se smatrati neutralnim pri obradi čelika za temperature do 1300 °C. Navedeno ne važi za legure drugih metala poput titanijuma i hroma koji lako stvaraju nitride i kod kojih se moraju koristiti drugi gasovi za obrazovanje neutralne atmosfere (npr. argon). Proizvodnja azota visoke čistoće je skupa, pa azot najčešće sadrži primese kao što su O₂, CO₂ i CO koje reaguju sa površinom čelika.

3.2 REAKCIJE UGLJEN MONOKSIDA (CO) I UGLJEN DIOKSIDA (CO₂)

U pećima za termičku obradu odvijaju se tri reakcije između Fe, C, CO i CO₂. Prva reakcija predstavljena je jednačinom 6, dok su druge dve navedene u nastavku:



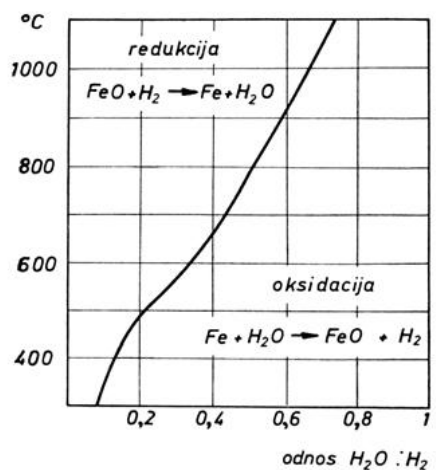
Dijagram ravnoteže prve reakcije prikazan je na slici 5. Sa dijagrama se vidi da pri određenoj temperaturi mešavina CO i CO₂ može da deluje oksidišuće ili redukujuće, a zavisno od udela ovih gasova. Međutim, redukujuća sposobnost ovakve mešavine je mala. Jedan od razloga je mogućnost nastanka čađi na površini radnih komada čime se umanjuje redukujuća sposobnost. Čađ nastaje prema reakciji koja je predstavljena jednačinom 9.

3.3 REAKCIJE VODONIKA (H₂) I VODENE PARE (H₂O)

U kontaktu sa čelikom odvijaju se sledeće reakcije:



Dijagram ravnoteže za prvu reakciju prikazan je na slici 6. Sa dijagrama se može videti da vodonik ima veliko redukujuće dejstvo. Stoga se vodonik najčešće koristi za svetla žarenja. Sa druge strane, vodena para deluje oksidišuće na železo, pa ista nije poželjna u pećima za termičku obradu.



Slika 6. Dijagram uticaja temperature i sadržaja H₂O i H₂ na ravnotežnu reakciju sa Fe i FeO.

Konstanta ravnoteže prve reakcije određuje se prema izrazu:

$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \dots\dots\dots Jed. 12.$$

Druga reakcija pokazuje da vodena para dovodi do razugljeničenja. Negativan efekat razugljeničenja je drugi razlog zbog koga vodena para nije poželjna u pećima za termičku obradu. Što je udeo vodene pare u atmosferi manji, to je atmosfera plemenitija. Ipak, ponekad je prisustvo vodene pare pozitivno, kao na primer kod razugljeničavajućeg žarenja trafo limova i limova jezgra elektromotora. Brzina razugljeničenja može se regulisati sa udelom vodene pare, ali se mora paziti da ne dođe do oksidacije. Negativan efekat vodene pare umanjuje se povećanim udelom vodonika. Vodonik na većim temperaturama takođe deluje razugljeničavajuće, pri čemu nastaje metan, kao što se može videti iz jednačine 13. Efekat razugljeničenja vodonikom je neznatan za temperature ispod 705 °C, a veoma izražen iznad ove temperature.

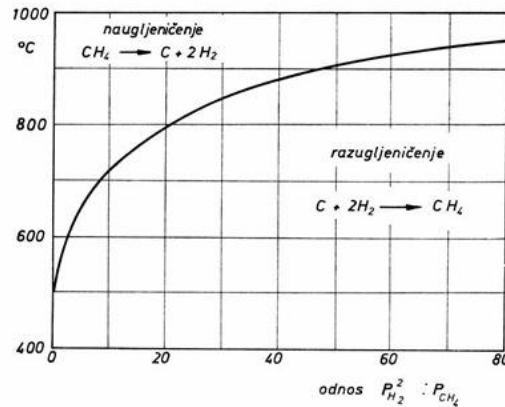
3.4 REAKCIJE METANA (CH₄)

Koristi se za kontrolu ugljeničnog potencijala atmosfere. Reakcija prema kojoj se dobija ugljenik i konstanta ravnoteže te reakcije su:



$$K = \frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} \dots\dots\dots Jed. 14.$$

Dijagram ravnoteže ove reakcije prikazan je na slici 7.



Slika 7. Dijagram ravnoteže za reakciju između komponenti CH₄, H₂ i C.

Kod ove reakcije željezo deluje kao katalizator. Na višim temperaturama povećana je rastvorljivost ugljenika u železu, tako da povećana temperatura podstiče naugljeničenje. Ukoliko u atmosferi ima isuviše metana, tj. više ugljenika nego što materijal može da prihvati, doći će do pojave čađi koja se taloži na površini radnih komada.

3.5 REAKCIJE SUMPORNIH JEDINJENJA

Sumporna jedinjenja su potpuno nepoželjna u pećima za termičku obradu, a posebno pri zagrevanju na temperature više od 900 °C. U koncentraciji od 0.1 do 0.2 % povećavaju brzinu oksidacije niskougleničnih čelika za 2 do 3 puta. Moguća je i penetracija ovih jedinjenja u površinu čelika pri čemu nastaje tanak krsti sloj i dolazi do promene boje komada. Sumporna jedinjenja su nepoželjna i kod pravljenja atmosfera koje se dobijaju sagorevanjem, jer oštećuju katalizatore.

Sumporna jedinjenja potiču iz industrijskih goriva, ozida peći, kao i ulja koja se koriste pri mašinskoj obradi. Između ostalog u pećima se mogu naći vodonik sulfid (H₂S), sumpor dioksid (SO₂), sumpor trioksid (SO₃) i druga jedinjenja. U redukujućim atmosferama sumpor se najčešće nalazi vezan sa vodonikom sa kojim formira vodonik sulfid putem sledeće reakcije:



Ukoliko se nađe u oksidišućoj atmosferi moguća je sledeća reakcija:



Kod čelika koji sadrže velike količine nikla nastaju nikl sulfid i nikl oksid, pri čemu površina komada postaje "naborana". Na ovaj način se oštećuju i svi elementi peći koji su izrađeni od čelika sa visokim udelom nikla i hroma, kao što su elementi konstrukcije peći, elementi za transport unutar peći i šaržeri.