Vysoká škola strojní a textilní v Liberci
nositelka Řádu práce
Fakulta strojní

Obor 23-07-8

strojírenská technologie

zaměření

strojírenská metalurgie
Katedra materiálů a strojírenské metalurgie

OPTIMALIZACE TECHNOLOGIE CEMENTACE VE VÍCEÚČELOVÝCH POLOAUTOMATICKÝCH PECÍCH

KMM - 202

LUBOMÍR SOPR

Vedoucí diplomové práce:	Doc. ing. Mir. Kořínek	VŠST Liberec
Konzultant:	Václav Špringl	n.p. LIAZ Jablonec

Rozsah práce a příloh:

Počet stran:	97
Počet tabulek:	28
Počet obrázků:	30
Počet příloh:	13
Počet výkresů:	—

Vysoká škola: vysoká škola strojní a textilní v Liberci Fakulta: strojní

Katedra: materiálu a strojírenské metalurgie Školní rok: 1985/86

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

pro Lubomír S O P R

obor strojírenská technologie

Vedoucí katedry Vám ve smyslu nařízení vlády ČSSR č. 90/1980 Sb., o státních závěrečných zkouškách a státních rigorózních zkouškách, určuje tuto diplomovou práci:

Název tématu: Optimalizace technologie cementace ve víceúčelových poloautomatických pecích

Zásady pro vypracování:

1. Prověření současného stavu technologie cementace v pecích DEGUSSA.
2. Návrh výhodnějšího postupu cementace včetně energetické náročnosti.
3. Využití přístroje pro měření rosného bodu v průběhu cementačních procesů
4. Zhodnocení výsledků.

VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÍ A TEXTILNÍ
Ústřední knihovna
LIBEREC 1, STUDENTSKÁ 5
PSČ 461 17

V 210/86 S

SEVT - 49 395 0 1/82 KMM/SM JČT 1-4672-82

Rozsah grafických prací:

Rozsah průvodní zprávy: 40 - 50 stran

Seznam odborné literatury:

/1/ Firemní literatura DEGUSSA

/2/ DEWSCHECKER - firemní literatura

/3/ HOLUBEC, Z. a kol.: Fyzikální chemie. VŠST Liberec, 1982.

/4/ Další literatura podle ujednání s konzultantem.

Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Miroslav Kořínek, CSc

Konzultant : Václav Špringl - LIAZ n.p. Jablonec n/N

Datum zadání diplomové práce: 9.9.1985

Termín odevzdání diplomové práce: 23.5.1986

Doc. Ing. Ján Alaxin, CSc
Vedoucí katedry

Doc.Ing. Ján Alaxin, CSc
Děkan

V Liberci dne 3.9.1985 19

Místopřísežné prohlášení:

"Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury".

V Liberci dne 23. 5. 1986.

.....

O B S A H

		Strana
	Seznam symbolů	5
1.	Úvod a cíl práce	6
2.	Teoretická část	7
2.1	Teorie cementace	8
2.2	Oceli pro cementaci	9
2.3	Endotermické atmosféry a teorie jejich výpočtu	12
2.4	Interstitická difúze uhlíku v austenitu	28
2.5	Pece s řízenými atmosférami pro tepelné a chemicko-tepelné zpracování kovů	30
2.6	Popis víceúčelové pece fy. DEGUSSA	32
2.7	Přístroj na měření rosného bodu DEWSCHECKER	35
2.8	Přístroj na měření oxidu uhličitého a možnost měření nauhličovací atmosféry pomocí kyslík.sondy	38
2.9	Možnost intenzifikace cementace zvýšením teploty nauhličování	41
3.	Experimentální část	44
3.1	Rozbor současné technologie cementace v pecích DEGUSSA v n.p. LIAZ Jablonec n/Nisou	45
3.2	Příprava a popis vzorků	50
3.3	Měření procesu cementace v pecích DEGUSSA	51
3.4	Měření obsahu uhlíku a tvrdosti cementované vrstvy vzorků	61
3.5	Metalografické rozbory struktur vzorků	66
3.6	Výpočet endotermické cementační atmosféry v pecích DEGUSSA	71
4.	Diskuse výsledků a návrh optimálního průběhu cementace v pecích DEGUSSA	77
5.	Závěr	82
6.	Seznam literatury	83
	Přílohy	84

SEZNAM SYMBOLU

A – tažnost

a_c – aktivita uhlíku

c_c – koncentrace uhlíku v austenitu

γ_c – koeficient aktivity uhlíku

γ_f – koeficient fugacity

D – koeficient difúze

$Fe-\gamma$ – austenit

f – fugacita

ΔG – rozdíl volných entalpií

HV – tvrdost podle Vickerse

HRC – tvrdost podle Rockwella

ΔH_T° – změna entalpie při určité teplotě

K_i – rovnovážná konstanta i-té reakce

p – celkový tlak plynů

p_i – parciální tlak i-té složky plynu

R – molová plynová konstanta

R – vrubová houževnatost

Re – mez kluzu

Rm – mez pevnosti v tahu

ΔS_T° – změna entropie při určité teplotě

T – absolutní teplota

Vi – objemové procento i-té složky plynu

Z – kontrakce

Ψ – Gaussův integrál chyb

1. ÚVOD A CÍL PRÁCE

Tepelné a chemicko-tepelné zpracování patří k energeticky nejnáročnějším operacím ve strojírenství. Prudký vzestup cen energie a surovin v posledních letech obrátil pozornost výzkumu k zefektivnění těchto procesů. Protože jedna z prvních cest vede ke zdokonalování kontroly procesu, nabývá v současné době stále většího významu používání řízených pecních atmosfér.

Ve výrobě motorů a jiných dílů v n.p. LIAZ Jablonec n/Nisou, který je jedním z důležitých podniků výroby nákladních automobilů, představuje jednu z klíčových operací v chemicko-tepelném zpracování právě cementace. Jelikož kvalita i produktivita finálních výrobků je ve velké míře spjata s touto operací, je nezbytné, aby cementace probíhala podle předem žádaného průběhu a zadaných parametrů.

Mezi nejběžnější metody kontroly a stanovení účinku pecních atmosfér patří měření rosného bodu a oxidu uhličitého. Tyto dva hlavní parametry umožňují rychlé a přesné regulační zásahy do řízené nauhličující endotermické atmosféry.

Cílem této diplomové práce je prověření současného stavu technologie cementace ve víceúčelových poloautomatických dvoukomorových pecích fy. DEGUSSA, provést několik zkušebních procesů cementace v provozních podmínkách s detailní analýzou, teoretický výpočet cementační atmosféry a na základě zhodnocení výsledků provést optimální návrh procesu cementace pro požadovanou kvalitu cementované vrstvy.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Teorie cementace

Cementování je nasycování povrchu měkkých ocelí (viz kap. 2.2) uhlíkem obsaženým v tuhém, kapalném nebo plynném prostředí. Vytváří se tím na povrchu ocelových předmětů vrstva obohacená uhlíkem do eutektoidní nebo slabě nadeutektoidní koncentrace (0,7 - 0,8 % C). Následným zakalením nacementované součásti se získá ve vrstvě martenzitická struktura o vysoké tvrdosti. V jádru dojde v závislosti na prokalitelnosti a velikosti průřezu většinou jen k částečnému zakalení. Tento martenzit, pokud vůbec vznikne, má však vzhledem k malému obsahu uhlíku nízkou tvrdost. T.zn., že jádro součásti zůstává měkké a houževnaté.

Vzhledem k velmi malé rozpustnosti uhlíku v železe γ se cementuje při teplotách 850 - 950 $^{\circ}$ C, někdy při vysokoteplotní cementaci až do 1.050 $^{\circ}$ C (viz kap. 2.9). Tyto teploty odpovídají austenitické oblasti, tedy nad teplotou Ac3 oceli.

Hloubka cementované vrstvy je nejčastěji do 1 mm, vyjímečně do 2 mm (v závislosti na tvaru, velikosti a funkci součásti). Obsah uhlíku ve vrstvě nemá příliš překročit eutektoidní koncentraci. Je totiž nebezpečí, že při ochlazování z cementační teploty dojde k vyloučení segregačního cementitu ve tvaru síťoví po hranicích austenitových zrn. Jeho přítomnost značně zvětšuje křehkost vrstvy.

Zvýšení obsahu uhlíku má také za následek snížení teploty Mf pod teplotu místnosti, takže každá cementovaná vrstva obsahuje po zakalení větší množství zbytkového austenitu, který není ve vrstvě žádoucí. U ocelí s větším množstvím manganu nebo niklu se to projeví nižší tvrdostí vrstvy po zakalení.

Obsah a rozložení uhlíku ve vrstvě závisí na použitém cementačním prostředí, na výši cementační teploty, době výdrže na cementační teplotě a na chemickém složení cementační oceli, především na obsahu uhlíku a karbidotvorných prvků.

Stručně o cementačním prostředí:

a) Tuhé - používá se cementační prášek. Je to směs dřevěného uhlí a uhličitanu barnatého v poměru přibližně 5 : 1 . Při cementační teplotě reaguje dřevěné uhlí s kyslíkem ze vzduchu v reakci $2\ C + O_2 \longrightarrow 2\ CO$. Používá se teploty do 900° C . (Dnes už je tento způsob cementování na ústupu.)

b) Kapalné – jsou to solné lázně, které obsahují hlavně chlorid sodný NaCl, chlorid draselný KCl, chlorid barnatý $BaCl_2$ a kyanid draselný KCN a kyanid sodný NaCN. Při cementační teplotě 900 – 930 °C povrch vsázky katalyzuje rozpad skupiny CN a uvolněné atomy uhlíku difundují do povrchu součástí. Během cementace se musí doplňovat obsah kyanidů. Doba pochodu je půl až čtyři hodiny. Cementování v těchto lázních je vhodné jen pro malé součásti s požadovanou menší hloubkou cementované vrstvy.

c) Plynné – cementační atmosféra se vyrábí v generátorech nebo přímo v mufli ze směsi uhlovodíků a vzduchu. Okolo cementované součásti se vytváří atmosféra s vysokým nauhličovacím potenciálem. Jejich molekuly disociují na povrchu vsázky, která působí jako katalyzátor. Část vznikajících atomů uhlíku difunduje do austenitu a vytváří intersticiální tuhý roztok. Atmosféry pro cementaci jsou složité směsi plynů, zejména CO, H_2, N_2, CO_2, H_2O a uhlovodíků. Plynné cementační prostředí je technologicky i provozně nejvýhodnější. Aktivitu prostředí lze při tomto způsobu cementování nejen přesně kontrolovat, ale i řídit, takže lze vytvořit vždy správné prostředí pro požadovaný účel. Podrobně se zabývá plynným cementačním prostředím kap. 2.3 . /1/, /2/

2.2 Oceli pro cementaci

Volba oceli k cementování je závislá na požadované tvrdosti vrstvy a pevnosti jádra součástí. Požadované vlastnosti povrchu a jádra lze v zásadě získat u součástí menšího průřezu i použitím ocelí uhlíkových. Bez přísad však nelze zajistit vyšší pevnost jádra bez snížení houževnatosti. Pevnost jádra je rozhodující nejen pro dimenzování cementované součásti, ale musí odpovádat i měrným tlakům, jimž je vystavena vrstva. Při vysokých tlacích a nedostatečné pevnosti jádra se totiž tvrdá a křehká vrstva prolamuje, čímž se výrazně snižuje životnost součásti. U součástí většího průřezu není při použití uhlíkových ocelí zajištěna (vzhledem k jejich malé prokalitelnosti) ani rovnoměrná tvrdost vrstvy. Rychlost ochlazování v některých místech vrstvy

může klesnout pod kritickou hodnotu a v cementované vrstvě mohou tím vzniknout měkká, nedostatečně zakalená místa. Také u tvarově složitých součástí, kde ochlazení do vody je nebezpečné z hlediska vnitřních pnutí a možnosti vzniku trhlin, nelze použít uhlíkových ocelí.

Při použití slitinových cementačních ocelí získáme také vyšší tvrdost a odolnost proti opotřebení. Dosahuje se jí přísadami zvyšujícími tvrdost martenzitu a vytvářejícími tvrdší a stabilnější karbidy než je cementit. Někdy může mít použití slitinové cementační oceli i důvody technologické (na př. oceli s přísadami, které brání růstu zrna za vysokých teplot a tím umožňující zvýšení teploty cementování - viz kap. 2.9).

Z uhlíkových ocelí se hodí k cementování kromě měkkých ocelí třídy 11 především oceli ČSN 41 2010 a ČSN 41 2020 se středním obsahem uhlíku 0,10 a 0,18 %. Kalí se do vody. Pevnost i houževnatost jádra odpovídá ocelí s daným obsahem uhlíku v normalizačně žíhaném stavu. Jsou vhodné pro tvarově jednoduché a méně namáhané součásti.

Ze slitinových ocelí jsou nejúspornější oceli třídy 14, u nichž se přísadou až 1% manganu a chromu dosahuje zvýšení pevnosti jádra, zlepšení prokalitelnosti (většinou se kalí do oleje) a zvýšení tvrdosti vrstvy. Tyto oceli jsou však náchylnější k popouštěcí křehkosti a k zhrubnutí zrna. Proto jsou citlivé na dodržení technologického postupu. Houževnatost jádra je podobná jako u uhlíkových ocelí. Jsou vhodné pro tvarově složitější součásti.

Vyžadujeme-li vysokou pevnost jádra a zároveň jeho houževnatost, použijeme oceli třídy 16. Přísada niklu a chrómu účinně zlepšuje mechanické vlastnosti v celém průřezu, zvyšuje prokalitelnost a snižuje teplotu přechodu ke křehkému lomu. Tyto oceli jsou odolné i proti přehřátí. Jsou však velmi drahé.

Chemické složení oceli se projevuje také na průběhu cementace. Ve stejném cementačním prostředí a za jinak stejných podmínek se povrch oceli s nízkým obsahem uhlíku obohacuje rychleji než povrch oceli s obsahem uhlíku vyšším. Nikl rychlost cementace snižuje. Chróm a ostatní karbidotvorné prvky zvyšují obsah uhlíku na povrchu cementované vrstvy.

Vývoj cementačních ocelí směřuje k ocelím s vyšší pevností jádra, danou větším obsahem uhlíku, kde se vystačí s tenčí cementační vrstvou a tedy kratším pochodem. Dalším směrem je přechod k současnému sycení uhlíkem a dusíkem anebo oceli vhodné k vysokoteplotní cementaci. V ČSSR bylo ověřeno příznivé chování oceli ČSN 41 4223 s přísadou titanu, které je dále použito jako vzorku pro jednotlivá měření, nebo ocel ČSN 41 4220 s přísadou bóru.

Na závěr této kapitoly je uvedena tabulka č. 1, která podává přehled některých ocelí v současné době používaných k cementaci. /1/

Tab. č. 1 : Stručný přehled v současné době používaných ocelí k cementaci

Ocel	Složení %						Tvrdost vrstvy HRC
	C	Mn	Cr	V	Ni	Ost.přís.	
ČSN 41 2020	0,13 0,20	0,60 0,90	max. 0,25	----	max. 0,30	----	62
ČSN 41 4220	0,14 0,19	1,10 1,40	0,80 1,10	—	—	—	63
ČSN 41 4223	0,17 0,23	0,80 1,10	1,00 1,30	—	—	Ti 0,04 0,10	63
ČSN 41 5220	0,12 0,17	1,00 1,30	1,05 1,30	0,08 0,12	—	—	63
ČSN 41 6220	0,14 0,19	0,70 1,00	0,80 1,10	—	1,30 1,60	—	62
ČSN 41 6520	0,10 0,17	0,30 0,60	0,90 1,30	—	3,90 4,70	—	zušlechť. 60
ČSN 41 6720	0,14 0,21	0,25 0,55	1,35 1,65	—	4,00 4,50	W 0,80 1,20	zušlechť. 58
30 ChGT	0,25 0,35	0,80 1,10	1,00 1,30	—	—	Ti 0,06 0,12	
30 ChGS	0,25 0,35	0,80 1,10	1,00 1,30	—	—	Zr 0,10 0,02	
Pozn.: Hodnoty tvrdosti vrstvy HRC uváděné v normě jsou jen přibližné.							

2.3 Endotermické atmosféry a teorie jejich výpočtů

Endotermické atmosféry jsou plynné soustavy s vysokou koncentrací vodíku – H_2 – , oxidu uhelnatého – CO – , dusíku – N_2 –, dále s minimálním obsahem vodní páry – H_2O, oxidu uhličitého – CO_2 a uhlovodíků – C_nH_n. Proto je uhlíkový potenciál těchto atmosfér dostatečně vysoký, aby se jich mohlo použít jako ochranných atmosfér pro všechny druhy uhlíkových ocelí i jako nauhličovacích atmosfér pro oceli s nízkým a středním obsahem uhlíku. Po vhodném obohacení (na př. propanem – C_3H_8) se používají jako cementační atmosféry.

Při výrobě těchto atmosfér se využívá reakce topného plynu se vzduchem. Vzájemný poměr obou složek je však volen tak, aby nastala pokud možno jen oxidace uhlíku na oxid uhelnatý. Reakční teplo ovšem nestačí k udržení této soustavy na teplotě umožňující průběh děje v žádaném smyslu, a proto je potřeba reakční retortu vyhřívat zevně přídavným topením (elektrickým nebo plynovým). Vyhovující atmosféry tohoto typu mají mít přibližně 20 – 25 % CO, 30 – 50 % H_2, 25 – 45 % N_2, 0,1 – 0,8 % CO_2 a vlhkost obvykle kolem – 10 až – 15 ^{o} C (rosný bod). K udržení tak nízkých obsahů CO_2 a H_2O je nutné dokonale dávkovat oba výchozí plyny, ale také dodržovat stálé složení topného plynu. Jakékoliv výkyvy v dávkování plynu nebo v jejich složení mají za následek buď vzrůst obsahu CO_2 a vlhkosti a z toho vyplývající změnu atmosféry, nebo vznik sazí zanášející katalyzátor, což znamená ekonomické ztráty.

Jelikož cementační atmosféra ve víceúčelových pecích fy. DEGUSSA (na kterých byla tato práce ověřována) se v generátoru vyrábí z propanu a vzduchu, je uveden dále endotermický rozklad propanu:
Pro endotermický rozklad je použit propan nejvyšší čistoty, kde skutečný podíl propanu musí být nejméně 95 váhových procent. Propylen se totiž rozkládá při 350 ^{o} C za vzniku množství sazí a je příčinou rychlého znehodnocení katalyzátoru (CHEZA 32-02), proto podíl propylenu nesmí překročit 3 váhová procenta. Za těchto předpokladů se používá směs přibližně v poměru propan : vzduch = 1 : 7,3 až 7,8 .

Jelikož pro úplné spálení jednoho Nm^3* propanu je zapotřebí zhruba 22 Nm^3 vzduchu, postačí při uvedeném poměru směsi množství vzduchu k

* 1 Nm^3 = 1 m^3 plynu za normálních podmínek (tlak $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa a teplota 298 K)

stechiometrickému spálení 0,36 Nm^3 propanu. Tento první krok endotermního rozkladu je exotermní proces. Nato se vzniklý plyn spolu se zbytkovým propanem - 0,64 Nm^3 - rozloží v nádobě naplněné katalyzátorem. K tomuto rozkladu je zapotřebí vysoké teploty, kterou není možno exotermickou reakcí udržet. Aby mohl rozklad stále probíhat, musí být proto katalyzátor ohříván. Potřebný ohřev se provádí přímo tím způsobem, že se retorta obsahující katalyzátor z vnější strany zahřívá na teploty kolem 1.000 ^{o} C. Druhý krok procesu - zahřívání - vedle k charakteristickému označení "endotermický".

Endotermický rozklad propanu probíhá podle následující reakce:

$$2\ C_3H_8 + 3\ O_2 + 11{,}4\ N_2 \longrightarrow 6\ CO + 8\ H_2 + 11{,}4\ N_2$$

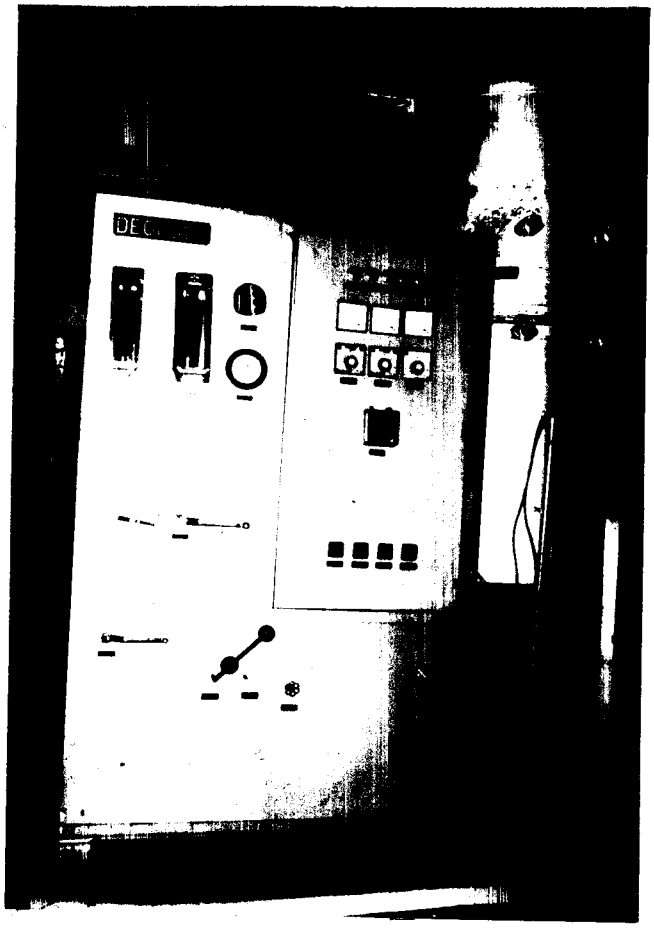
Podíl dusíku (11,4 N_2) zůstává při tom inertní, t.j. nereaktivní. Vzdušný kyslík (3 O_2) se s uhlíkem (2 C_3) propanu spojí v oxid uhelnatý (6 CO) a vázaný vodík se uvolní (8 H_2). Při endotermické reakci se objem rozkládané směsi vzduchu a plynu 1,54 násobně zvětší:

1 Nm^3 propanu + 7,3 Nm^3 vzduchu $\longrightarrow$ 12,78 Nm^3 endoplynu

Tento plyn má přibližněnásledující složení: 23,6 % CO
31,5 % H_2
44,9 % N_2
stopy: vodní páry
CO_2
metanu - CH_4

" Nečistoty " (H_2O a CO_2) jsou užitečné tím, že stopové množství vodní páry slouží k měření rosného bodu, stopové množství CO_2 pak ke kontrole endoplynu pomocí infračervených paprsků.

Endoplyn je hořlavý; výhřevnost plynu vyrobeného z propanu činí 6354 kJ / Nm^3. Podíl CO se vznítí při 610° C, podíl H_2 při 530° C a případně ještě přítomný podíl CH_4 při 645° C. Aby se předešlo možnosti vzniku explozí, jsou pece určené pro provoz endoplynem opatřeny bezpečnostními zařízeními, které zabraňují vstupu endoplynu do pece při teplotách nižších nežli 750° C. Jelikož endoplyn je s ohledem na svůj vysoký obsah oxidu uhelnatého jedovatý, musí být učiněna opatření, aby přebytečný nebo spotřebovaný endoplyn byl vyváděnz výrobních a spotřebitelských zařízení jen k tomu určenými otvory a spalován.



Obr. č. 1 :
Fotografie generátoru typ ENDO 25/40 používaný v n.p. LIAZ Jablonec n/N

Teorie výpočtů endoatmosfér:

Znalost koncentrací jednotlivých složek atmosféry spolu s údajem o teplotě a tlaku poskytuje komplexní informaci o stavu řízené atmosféry.

Používaný proces chemicko-tepelného zpracování (v tomto případě cementace) je v praxi nerovnovážným pochodem. Přesto se k jeho popisu a k vyhodnocování účinků užívá rovnovážných termodynamických vztahů.

Základní podmínkou pro průběh dějů v žádaném směru při stálé teplotě a tlaku je, aby rozdíl Gibbsovy energie (volná entalpie) byl záporný, t.j. $\Delta G < 0$. Stručně řečeno - chemický děj může probíhat jen tehdy, směřuje-li k nižšímu a tím i stálejšímu energetickému stavu.

Aby probíhal proces nauhličování v pecní atmosféře, musí tedy být záporná hodnota rozdílu volné entalpie uhlíku v plynné fázi a v austenitu zpracovávané oceli. (Jelikož k reakcím dochází za teplot austenitických, t.j. nad Ac_3.) Termodynamicky popsatelným stavem

je konečná rovnováha charakterizovaná rovností volných entalpií popsaná rovnicí

$$\Delta G = - R T \ln \frac{a_c (atm.)}{a_c (Fe - \gamma)} \qquad (1)$$

kde: ΔG – rozdíl volných entalpií

R – molová plynová konstanta J/ kmol. K

T – absolutní teplota ve stupních K

a_c (atm.) – aktivita uhlíku v řízené atmosféře

a_c (Fe – γ) – aktivita uhlíku v austenitu

Je-li aktivita uhlíku v řízené atmosféře vyšší než v austenitu, nabývá ΔG záporné hodnoty a probíhá nauhličování oceli.

Aktivita je bezrozměrná intenzivní veličina, která charakterizuje stav složky (látky) v homogenní soustavě nebo v dané fázi heterogenní soustavy. Aktivita uhlíku je dána poměrem tlaku uhlíku ve zkoumaném stavu (p_c) k tlaku uhlíku ve standartním stavu, t.j. v rovnováze s grafitem ($\overline{p}_c$) :

$$a_c = \frac{p_c}{\overline{p}_c}$$

Aktivita standartního stavu se volí vždy rovna 1. Vztah mezi aktivitou (a_c) a koncentrací(c_c) uhlíku v tuhém roztoku austenitu se vyjadřuje pomocí koeficientu aktivity (γ_c) :

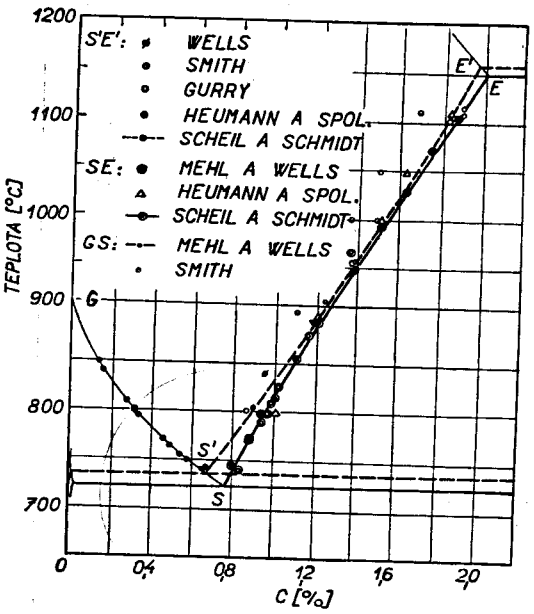
$$a_c = \gamma_c \cdot c_c \qquad (2)$$

Aktivity uhlíku v austenitu při různých teplotách a různých obsazích uhlíku vypočítaných podle R.P. Smitha s grafitem jako standartním stavem udává tabulka č. 2.

Při rozboru nauhličovací rovnováhy je třeba také pamatovat, že uhlík v austenitu je v rovnováze s cementitem a nikoli s grafitem. Proto používáme-li grafit jako standartní stav, má ve skutečnosti uhlík vyšší aktivitu a tedy i větší rozpustnost než v rovnováze s grafitem. Rozdíly aktivity a rozpustnosti uhlíku ve stabilní a metastabilní soustavě jsou zřetelné z tabulky č. 3 a z obr. č. 2.

Tab. č. 2 : Aktivity uhlíku v austenitu při různých teplotách a různých obsazích uhlíku s grafitem jako standartním stavem (podle R.P. Smitha).

C %	760 °C	816 °C	871 °C	927 °C	982 °C	1038 °C	1093 °C
	aktivity uhlíku a_C						
0,05				0,027	0,022	0,018	0,015
0,1			0,067	0,055	0,045	0,037	0,031
0,2			0,139	0,133	0,093	0,078	0,065
0,3		0,269	0,215	0,175	0,144	0,120	0,101
0,4		0,369	0,295	0,240	0,198	0,165	0,138
0,5		0,477	0,382	0,311	0,257	0,213	0,179
0,6	0,756	0,591	0,473	0,385	0,318	0,264	0,222
0,7	0,911	0,711	0,569	0,464	0,383	0,318	0,267
0,8	1,074	0,839	0,671	0,547	0,451	0,375	0,315
0,9		0,977	0,782	0,637	0,525	0,437	0,367
1,0		1,119	0,895	0,729	0,602	0,500	0,420
1,1			1,018	0,829	0,684	0,569	0,477
1,2				0,936	0,773	0,642	0,539
1,3				1,044	0,862	0,716	0,601
1,4					0,961	0,798	0,670
1,5					1,062	0,883	0,741
1,6						0,973	0,816
1,7							0,898
1,8							0,980



Obr. č. 2 :
Rozdíly rozpustnosti uhlíku ve stabilní a metastebilní soustavě podle různých autorů.

Tab. č. 3 : Rozdíly obsahů a aktivit uhlíku v austenitu v rovnováze s grafitem a cementitem.

Teplota, °C		723	760	816	871	927	982	1038	1093
Rovnováha s grafitem	% C a_c	0,650 1	0,754 1	0,917 1	1,084 1	1,260 1	1,439 1	1,628 1	1,821 1
Rovnováha s cementitem	% C a_c	0,800 1,29	0,894 1,24	1,039 1,18	1,186 1,13	1,342 1,09	1,502 1,06	1,677 1,05	1,865 1,04

Z předchozího textu lze určit aktivitu uhlíku v cementační atmosféře, při zanedbání rozdílu mezi aktivitou a fugacitou, pomocí parciálních tlaků složek atmosféry zúčastněných v chemické reakci a ze známé teploty cementace. Fugacity (f) odpovídají parciálním tlakům, avšak opraveným na chování ideálního plynu. Vztah mezi fugacitou a parciálním tlakem vyjadřujeme koeficientem fugacity (γ_f). Mezi parciálním tlakem, fugacitou a koeficientem fugacity platí vztah:

$$f_i = \gamma_f \cdot p_i$$

Rozdíl hodnoty fugacity od 1 je mírou odchylky od ideálního plynu. Uvažovat fugacity má význam při vysokých tlacích nebo v nízkých teplotách. Při teplotách kolem 1000 K a tlacích řádově 10^5 Pa jsou rozdíly tak malé, že se jejich zanedbáním nedopustí téměř žádné chyby.

Nauhličování v komplexní cementační atmosféře můžeme popsat třemi základními rovnicemi:

$$2\,CO \rightleftharpoons CO_2 + C \quad \text{(Boudouardova reakce)} \qquad (3)$$

$$CO + H_2 \rightleftharpoons H_2O + C \qquad (4)$$

$$CH_4 \rightleftharpoons 2\,H_2 + C \qquad (5)$$

Uhlík v atmosféře (C) je obsažen v atomární formě a jeho přechod z atmosféry do tuhého roztoku austenitu můžeme vyjádřit rovnicí:

$$C \text{ (v plynné fázi)} \rightleftharpoons C \text{ (rozpuštěný v Fe-}\gamma\text{)}$$

Při určování účinku cementační atmosféry charakterizované rovnicemi (3), (4), (5) předpokládáme rovnost aktivit uhlíku ve všech dílčích soustavách, která by byla splněna při ustavení termodynamické rovnováhy všech složek.

$$\Delta G = 0 \Longrightarrow a_c\,(\text{atm.}) = a_c\,(\text{Fe}-\gamma) = a_c \text{ soustavy } (3)$$
$$= a_c \text{ soustavy } (4)$$
$$= a_c \text{ soustavy } (5)$$

Za tohoto předpokladu stačí tedy stanovit aktivitu uhlíku v jedné z uvedených soustav a tato aktivita pak charakterizuje účinek cementační atmosféry.

Pro rovnovážné konstanty jednotlivých nauhličujících reakcí platí podle fyzikálně-chemických regulí vztahy:

$$K_3 = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} \cdot a_c \qquad (6)$$

$$K_4 = \frac{p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}} \cdot a_c \qquad (7)$$

$$K_5 = \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} \cdot a_c \qquad (8)$$

kde: p_{CO_2}, p_{CO}, p_{H_2O}, p_{H_2}, p_{CH_4}, jsou parciální tlaky příslušných plynů.

Parciální tlaky vypočteme ze známého Daltonova zákona:

$$p = \sum p_i \qquad (9)$$

kde: p – celkový tlak v peci
p_i – parciální tlak i-té složky

p_i vypočteme ze vztahu: $P_i = V_i \cdot p$ (10)

kde: V_i – objemové procento i-té složky plynu / 100

Závislost rovnovážné konstanty na teplotě je dána obecně:

$$\log K = \frac{A}{T} + B$$

kde: $A = \frac{\Delta H_T^o}{2,303 \cdot R}$ $B = \frac{\Delta S_T^o}{2,303 \cdot R}$

ΔH_T^o – změna entalpie při určité teplotě *

ΔS_T^o – změna entropie při určité teplotě *

R – molová plynová konstanta (8314 J/kmol . K)

Schürmannem byly stanoveny pro reakce (3), (4), (5) následující závislosti:

$$\log K_3 = \frac{8750}{T} - 9,022 \qquad (11)$$

$$\log K_4 = \frac{7008}{T} - 7,457 \qquad (12)$$

$$\log K_5 = \frac{-4768}{T} + 5,767 \qquad (13)$$

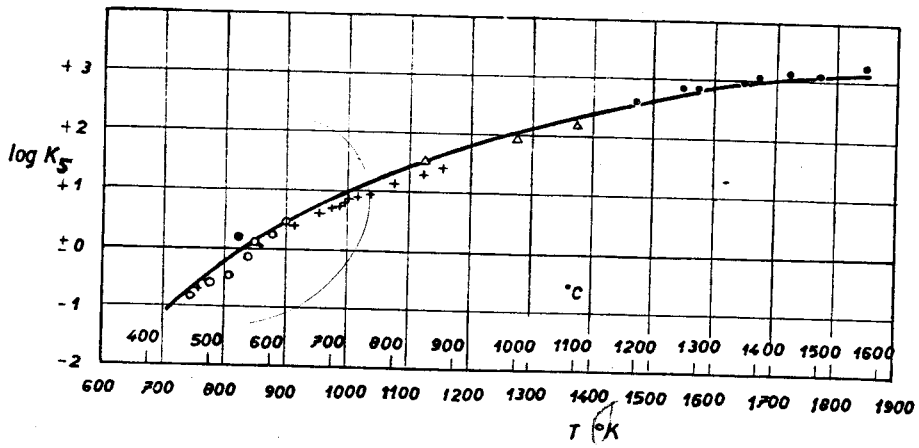
Wagmann stanovil závislosti pro reakce (3) a (5) :

$$\log K_3 = \frac{8870}{T} - 9,060 \qquad (14)$$

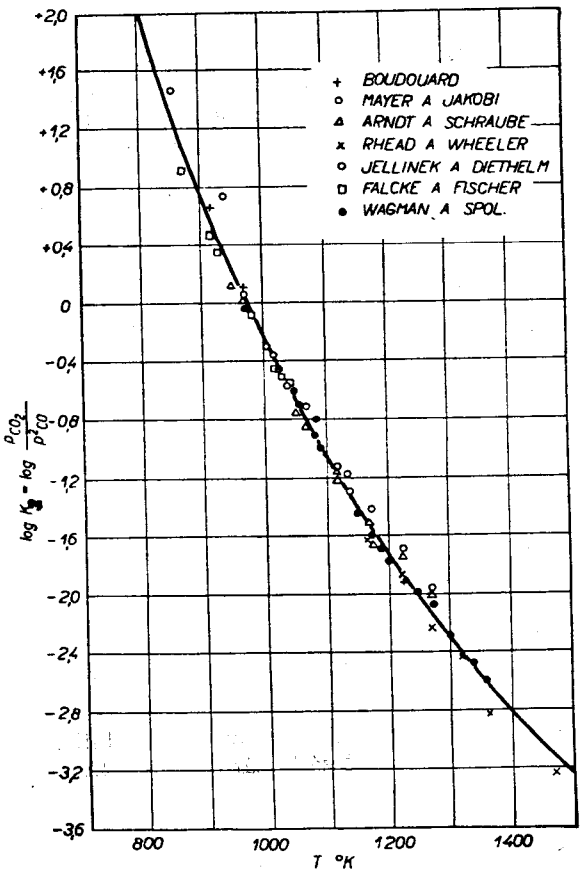
$$\log K_5 = \frac{-4650}{T} + 5,770 \qquad (15)$$

jejichž grafické závislosti jsou na obrázcích č. 3 a č. 4. Grafická závislost K_4 na teplotě z lit. / 7 / je uvedena v příloze č.1.

Obr. č. 3: Teplotní závislost K_5 podle různých autorů



*vztahují se k jednotkovému tlaku 1 atm, proto je nutné při numerických výpočtech rovnováž.konstant dosazovat tlaky p_i ve fyzik.atmosférách (atm) /5/



Obr. č. 4 :
Teplotní závislost K_3 podle různých autorů

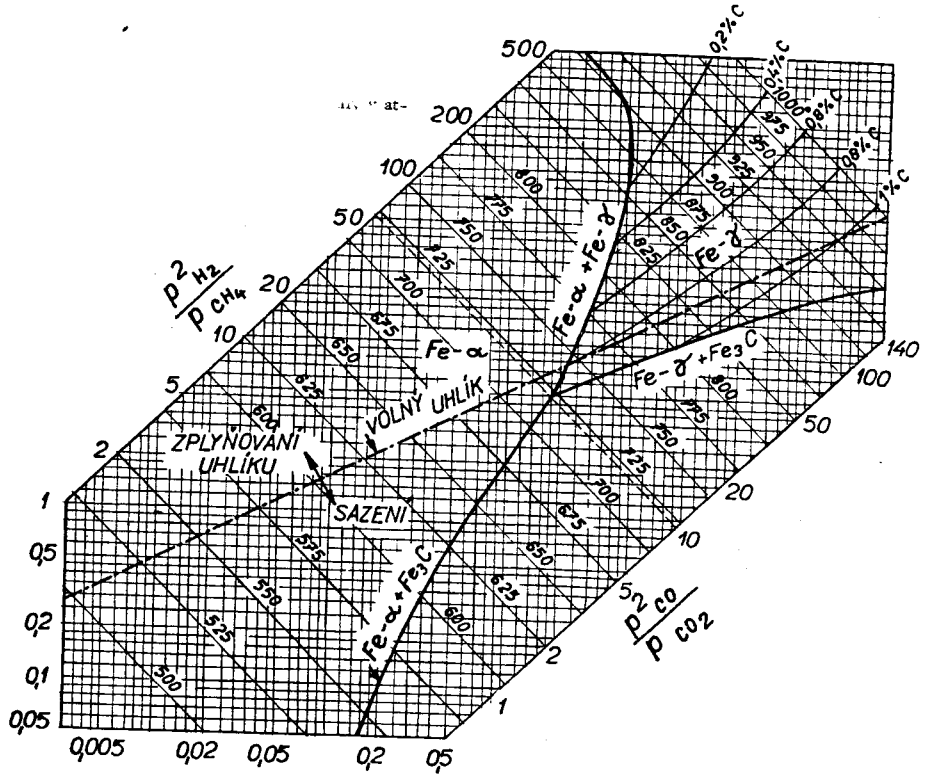
V tabulce č. 4 jsou některé hodnoty pro rovnovážné konstanty reakce (3), (5) převzaty z práce Schencka / 4 /

Tab. č. 4 : Hodnoty K_3 , K_5 a K_{23} podle Schencka

Teplota, °C	$K_{I\,(3)} = \frac{p_{CO_2}}{p^2_{CO}}$	$K_{II\,(5)} = \frac{p^2_{H_2}}{p_{CH_4}}$	$K_{VI\,(23)} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}$
427	$3{,}7453 \cdot 10^{3}$	$1{,}1148 \cdot 10^{-1}$	9,02
482	$4{,}3103 \cdot 10^{2}$	$3{,}2573 \cdot 10^{-1}$	5,63
538	$6{,}4516 \cdot 10$	$8{,}4746 \cdot 10^{-1}$	3,75
593	$1{,}2771 \cdot 10$	1,9380	2,66
649	3,0030	4,0816	1,97
704	$8{,}4745 \cdot 10^{-1}$	7,9365	1,51
760	$2{,}7322 \cdot 10^{-1}$	$1{,}4327 \cdot 10$	1,20
816	$9{,}9010 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4630 \cdot 10$	$9{,}80 \cdot 10^{-1}$
871	$4{,}0161 \cdot 10^{-2}$	$3{,}9841 \cdot 10$	$8{,}20 \cdot 10^{-1}$
927	$1.7482 \cdot 10^{-2}$	$6{,}2112 \cdot 10$	$6{,}97 \cdot 10^{-1}$
982	$8{,}3333 \cdot 10^{-3}$	$9{,}3458 \cdot 10$	$6{,}04 \cdot 10^{-1}$
1038	$4{,}2017 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3513 \cdot 10^{2}$	$5{,}30 \cdot 10^{-1}$
1093	$2{,}2727 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8975 \cdot 10^{2}$	$4{,}72 \cdot 10^{-1}$
1149	$1{,}2771 \cdot 10^{-3}$	$2{,}6110 \cdot 10^{2}$	$4{,}23 \cdot 10^{-1}$
1204	$7{,}5757 \cdot 10^{-4}$	$3{,}4965 \cdot 10^{2}$	$3{,}83 \cdot 10^{-1}$

Grafické znázornění vzájemné rovnováhy soustav $CO - CO_2$ a $CH_4 - H_2$ s různým obsahem uhlíku v austenitu udává obr. č. 5 (při předpokladu rovnosti aktivit uhlíku v obou soustavách).

Obr. č. 5 : Závislost rovnovážných poměrů v soustavě $Fe-CO-CO_2-CH_4-H_2$ podle Neumanna.
(Parciální tlaky plynných složek jsou udávány v atmsf.)



Z rovnice (1) a (6) vyplývá, že anuhličovací schopnost atmosféry stoupá se čtvercem parciálního tlaku CO* jako nauhličující složky a klesá lineárně s parciálním tlakem CO_2 jako složky oduhličující. Podobně by se mohly rozebrat i rovnice (1) a (7), (1) a (8). Je také zřejmé, že ze vztahů (6) až (15) a ze známého složení jednotlivých plynů v řízené atmosféře lze stanovit aktivitu uhlíku v austenitu.

*Obsah CO je pro určitý typ nauhličující atmosféry při teplotách nad 900°C přibližně konstantní (stabilní) /5/

Pro praktické užití je však nutné zavést přepočet aktivity uhlíku v austenitu na častěji v praxi používanou koncentraci uhlíku. Tento přepočet mezi aktivitou a koncentrací uhlíku v austenitu udává vztah podle Schencka a Kaisera.

$$\log a_c = \log\left[\frac{\% C}{21,5 - 4,215\ \% C} + 0,9\left(\frac{\% C}{21,5 + 0,785\ \% C}\right)^2\right] + \frac{2105}{T} - 0,6735 \qquad (16)$$

Známe-li koeficient aktivity uhlíku (γ_C) můžeme provést přepočet podle vztahu (2) a (6). Potom dostaneme rovnici (1 7).

$$\% C = \frac{1}{\gamma_c} \cdot K_3 \cdot \frac{p_{CO}^2}{p_{CO}} \qquad (17)$$

Podobně bychom mohli určit procenta C ze vztahu (2) a (7) resp. (2) a (8).

Obsah uhlíku v austenitu v rovnováze s atmosférou se často v praxi označuje jako t.zv. potentiál uhlíku atmosféry.

Jak už bylo v této kapitole vysvětleno, potřebujeme znát pro účinek endotermické atmosféry její procentuelní složení. V části o endotermickém rozkladu propanu bylo řečeno, že z generátoru přichází plyn do pece o přibližně stálém složení CO a H_2. Proto je rozhodující pro účinek endotermické atmosféry obsah CO_2 a H_2O. Obsah CO_2 měříme přímo analyzátorem (viz kap. 2.8). Obsah vodní páry - H_2O měříme pomocí t.zv. rosného bodu. Teplotu rosného bodu přepočítáváme na obsah H_2O pomocí tabulek (tab. č. 5 /3/, příloha č. 2 /7/). Podrobně se zabývám měřením H_2O a CO_2 v kap. 2.7 a 2.8 .

Další způsob výpočtu endotermické atmosféry plyne z podmínky pro rovnováhu t.zv. reakce vodního plynu, podle které prováděl výpočty P. Ebner ve své diplomové práci /7/.

Dvojice CO_2 a CO vyvozuje rovněž určitý parciální tlak kyslíku podle reakce :

$$2\ CO + O_2 \rightleftharpoons 2\ CO_2 \qquad (18)$$

Obdobně i u dvojice H_2O - H_2 vzniká určitý parciální tlak kyslíku v reakci:

$$2\ H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ H_2O \qquad (19)$$

Tab. č. 5 : Přepočet teploty rosného bodu na obsah H_2O

Rosný bod [°C]	Obsah H_2O [g/m³]	Obsah H_2O [obj. %]	Rosný bod [°C]	Obsah H_2O [g/m³]	Obsah H_2O [obj. %]
—100	0,000011	0,0000014	+ 1	5,2	0,647
— 90	0,000078	0,0000095	+ 2	5,6	0,697
— 80	0,00044	0,000054	+ 3	6,0	0,746
— 70	0,0021	0,00026	+ 4	6,4	0,796
— 60	0,011	0,0014	+ 5	6,8	0,846
— 55	0,021	0,0026	+ 6	7,3	0,909
— 50	0,038	0,047	+ 7	7,8	0,971
— 45	0,067	0,0083	+ 8	8,3	1,03
— 40	0,117	0,0145	+ 9	8,8	1,09
— 35	0,198	0,0246	+10	9,4	1,17
— 30	0,333	0,0414	+11	10,0	1,24
— 25	0,55	0,0684	+12	10,7	1,33
— 20	0,88	0,109	+13	11,4	1,42
— 19	0,96	0,119	+14	12,1	1,51
— 18	1,05	0,131	+15	12,8	1,59
— 17	1,15	0,143	+16	13,6	1,69
— 16	1,27	0,158	+17	14,5	1,80
— 15	1,38	0,172	+18	15,4	1,92
— 14	1,51	0,188	+19	16,3	2,03
— 13	1,65	0,203	+20	17,3	2,15
— 12	1,80	0,224	+21	18,3	2,28
— 11	1,96	0,244	+22	19,4	2,42
— 10	2,14	0,266	+23	20,6	2,56
— 9	2,33	0,290	+24	21,8	2,71
— 8	2,54	0,316	+25	23,0	2,86
— 7	2,76	0,344	+26	24,4	3,04
— 6	2,99	0,372	+27	25,8	3,21
— 5	3,24	0,403	+28	27,2	3,39
— 4	3,51	0,431	+29	28,7	3,57
— 3	3,81	0,474	+30	30,3	3,77
— 2	4,13	0,514	+35	39,6	4,93
— 1	4,47	0,556	+40	51,1	6,36
— 0	4,84	0,602	+45	65,4	8,14

Rovnováha reakcí (18) a (19) je :

$$K_{18} = \frac{p^2_{CO_2}}{p^2_{CO} \cdot p_{O_2}} \qquad (20)$$

$$K_{19} = \frac{p^2_{H_2O}}{p^2_{H_2} \cdot p_{O_2}} \qquad (21)$$

Oxydačně-redukční soustavy, popsané rovnicemi (18) a (19), jsou jen tehdy v rovnováze, je-li parciální tlak kyslíku u obou soustav stejný. Potom platí:

$$p_{O_2} = \frac{K_{18} \cdot p^2_{CO_2}}{p^2_{CO}} = \frac{K_{19} \cdot p^2_{H_2O}}{p^2_{H_2}} \qquad (22)$$

Z rovnice (22) vyplývá vztah pro rovnováhu reakce vodního plynu:

$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO \qquad (23)$$

kde rovnovážná konstanta této reakce je :

$$K_{23} = \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}} \qquad (24)$$

Hodnoty K_{23} jsou v tabulce č. 4 a grafická závislost K_{23} na teplotě jsou v příloze č. 3.

V nauhličující atmosféře obsahující sloučeniny kyslíku se ustaví mezi karburizačně-dekarburizačními soustavami (3), (4), (5) a oxidačně-redukčními soustavami (18), (19) zákonitá rovnováha, při které odpovídá určitý parciální tlak uhlíku zcela určitému parciálnímu tlaku kyslíku. Toho se využívá v měření hladiny uhlíku kyslíkovou sondou (kap. 2.8) .

Postup výpočtu endotermické atmosféry s pomocí reakce vodního plynu:

Otázka zní – jak velké mají být objemové obsahy CO_2 a H_2O v ochranné atmosféře o obsahu A % H_2, B % CO, zbytek N_2, jestliže má tato ochranná atmosféra mít při Y^o C nauhličovací potenciál X % uhlíku. Z obr. č. 5 odečteme hodnotu D pro rovnovážnou konstantu Boudouardovy reakce (3) při určité teplotě a určitém uhlíkovém potenciálu:

$$D = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} \qquad (25)$$

kde: $[CO]$, $[CO_2]$ jsou příslušné koncentrace.

Jelikož koncentrace $[CO] = \frac{B}{100}$ je známa, můžeme ze vztahu (25) přímo určit $[CO_2]$:

$$[CO_2] = \frac{[CO]}{D} = \frac{\left(\frac{B}{100}\right)^2}{D} \qquad (26)$$

z toho % CO_2 = $[CO_2] \cdot 100$

Výpočet obsahu H_2O vychází z reakce vodního plynu. Její rovnovážná konstanta vypočítaná z koncentrací je :

$$K'_{23} = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} \qquad (27)$$

Rovnovážnou konstantu K'_{23} odečteme z tab. č. 4 nebo z přílohy č. 3. Ze vztahu (27) můžeme vypočítat přímo obsah H_2O :

$$[H_2O] = \frac{K'_{23} \cdot [CO_2] \cdot [H_2]}{[CO]} = \frac{K'_{23} \cdot [CO_2] \cdot \frac{A}{100}}{\frac{B}{100}} \qquad (28)$$

$$\% \; H_2O = 100 \cdot [H_2O]$$

Tento obsah H_2O se přepočte dle tab. č. 5 nebo z příl. č. 2 na teplotu rosného bodu.

Protože plynový generátor dává stálé složení A % H_2 a B % CO, můžeme při určité teplotě a známém obsahu CO_2 a H_2O předešlým postupem získat zpětně uhlíkový potenciál % C.

Počítá-li se pro více % C a pro více teplot a zanese-li se to do grafické závislosti, získáme závislosti v příl. č. 4 a 5 /7/. Různé firmy uvádějí podle svých výpočtů závislosti v přílohách č. 6, 7, 8, 9, 10 , 11; /9/, /12/, /13/.

Další možnost výpočtu nauhličování prostřednictvím reakce (3) je z t.zv. nekorigovaných hodnot. Uvažuje-li se rovnováha s obsahem C x % při teplotě y° C, při výpočtu nekorigovaných hodnot se zavádí pojem t.zv. stupně nasycení A, který se rovná poměru uvažovaného obsahu uhlíku k obsahu uhlíku v rovnováze s cementitem. Vezme-li se podle rovnovážného diagramu z obr. č. 2 mezný obsah uhlíku v austenitu při teplotě cementace (y° C) Z %, je stupeň nasycení

$$A = \frac{x\,\%}{Z\,\%}$$

Stupeň nasycení dosadíme do rovnice (6) za aktivitu uhlíku vyvozenou složkami atmosféry. Potom dostaneme rovnici :

$$K_3 = \frac{p_{CO_2}}{p^2_{CO}} \cdot A \qquad (29)$$

Dosazením podle rovnice (29) se zanedbá odchylka aktivity uhlíku v metastabilní soustavě od aktivity uhlíku v soustavě stabilní. Rovněž se zanedbá odchylka od ideálního chování uhlíku v austenitu. (Předpokládá se lineární závislost aktivity na koncentraci.)

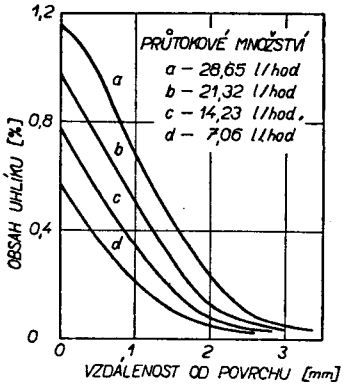
Rovnovážnou konstantu K_3 vypočteme na př. ze vztahu (11). Ze vztahů (29) a (11) a pro známý konstantní tlak p_{CO} se může snadno vypočíst potřebný obsah CO_2.

Omezení přesné platnosti výsledků rozboru rovnovážných stavů.

Vysvětluje-li se průběh sycení povrchu oceli uhlíkem pouze z hlediska rovnovážných stavů, činí se tím některé předpoklady, které jsou ve skutečnosti splněny jen přibližně.

Jedním z předpokladů je, že složky atmosféry jsou v dokonalé rovnováze. Při cementaci jsou rychlosti průtoku atmosféry pecí tak velké, že složky atmosféry nedospějí k rovnováze úplně. Rovnováha vodního plynu se ustavuje mnohem rychleji než rovnováha s metanem. V soustavě $CO - CO_2$ se proto vytváří parciální tlak uhlíku závislý hlavně na rovnováze s vodíkem a vodní párou. V soustavě $CH_4 - H_2$ se udržuje parciální tlak uhlíku v určité míře nezávislý na parciálním tlaku uhlíku v soustavě $CO - CO_2$.

Při reakci s nauhličovacím povrchem se podle reakce (3) obohacuje atmosféra v adsorpční vrstvičce v bezprostřední blízkosti povrchu o CO_2. Z grafických závislostí v příl. č. 4, 6, 7, 8, 9, 10 je zřetelné, že zvýšená přítomnost CO_2 stačí, aby se výrazně snížil potenciál uhlíku soustavy $CO - CO_2$. Znamená to tedy, že při cementaci ve směsi $CO - CO_2$ je sycení vrstvy uhlíkem silně ovlivněno rychlostí, kterou je vznikající CO_2 odstraňován z bezprostředního okolí povrchu. Z toho plyne, že nauhličování je velmi závislé na rychlosti průtoku endotermické atmosféry pecí, a zejména na intenzitě nucené cirkulace. Experimentálně zjistil tuto závislost Bramley, která je na obr. č. 6.



Obr. č. 6
Vliv průtokového množství na průběh cementace v suchém CO (teplota cementace 955° C).

Ve srovnání se soustavou $CO - CO_2$ se dílčí soustava $CH_4 - H_2$ chová velmi odlišně. Vznikající H_2 v adsorpční vrstvičce na povrchu oceli ovlivňuje její nauhličovací schopnost jen velmi málo. Atmosféry obsahující metan nebo jiné uhlovodíky mají proto schopnost odevzdávat cementovanému povrchu velké množství uhlíku a jsou méně citlivé na cirkulaci v prostoru pece.

U slitinových ocelí mění přísady aktivitu uhlíku v austenitu a tím vznikají určité odlišnosti při výpočtech. Vliv manganu a křemíku na aktivitu uhlíku v austenitu při teplotě 1000° C podle Smitha udávají tabulky č. 6 a 7.

Tab. č. 6 : Vliv manganu na aktivitu uhlíku v austenitu při 1000° C (podle R.P. Smitha).

Obsah manganu %	Aktivity uhlíku a_C					
	0,2 % C	0,4 % C	0,6 % C	0,8 % C	1,0 % C	1,2 % C
0	0,097	0,195	0,301	0,424	0,563	0,720
2	0,085	0,175	0,277	0,391	0,521	0,665
4	0,078	0,161	0,253	0,358	0,479	0,616
6	0,071	0,148	0,233	0,328	0,441	0,560
8	0,065	0,137	0,214	0,303	0,405	0,526
10	0,060	0,127	0,198	0,280	0,373	0,484
12	0,055	0,117	0,183	0,258	0,347	0,445
14	0,050	0,107	0,167	0,237	0,318	0,408

Tab. č. 7 : Vliv křemíku na aktivitu uhlíku v austenitu při 1000° C (podle R.P. Smitha).

Obsah křemíku, %	Aktivity uhlíku a_C				
	0,2 % C	0,4 % C	0,6 % C	0,8 % C	1,0 % C
0	0,097	0,195	0,301	0,424	0,563
1	0,107	0,226	0,358	0,507	0,674
2	0,127	0,267	0,427	0,607	0,010
3	0,157	0,334	0,533	0,762	
4	0,197	0,415	0,662	0,945	

V této kapitole byla použita literatura /3/, /4/, /5/, /6/, /7/, /9/, /12/, /13/.

2.4 Interstitická difůze uhlíku v austenitu

Uhlík tvoří v austenitu i ve feritu mezerový (interstitický) tuhý roztok. Podle známého Häggova kriteria vzniká v těsně uspořádané mřížce s koordinačním číslem 8 nebo 12 interstitický tuhý roztok tehdy, jestliže účinný poloměr atomů rozpuštěného prvku není větší než 0,59 % účinného poloměru základního kovu. Účinný poloměr atomu železa je 1,28 Å, atomu uhlíku 0,77 Å. Poměr atomů uhlíku a železa je tedy 0,60. Podle toho je soustava Fe - C právě na hranici tvoření insterstitického tuhého roztoku.

Při interstické difůzi je mechanismus jednoznačně určen. Uhlík zaujímá v kubické, plošně centrované mřížce austenitu vždy jen část mezimřížkových oktaedrických poloh. Při difůzi přeskakují částice s energií větší než aktivační na neobsazenou sousední oktaedrickou polohu.

Zákony pro difůzi jedné složky odvodil Fick na základě analogie Fourierovými rovnicemi pro vedení tepla. První Fickova rovnice:

$$m = -D \frac{\partial c}{\partial x} \qquad (30)$$

vyjadřuje předpoklad, že váhové množství m difundující látky, které prochází za jednotku času jednotkovou plochou, je úměrné gradientu koncentrace $\frac{\partial c}{\partial x}$. Koeficient úměrnosti $D = \frac{(\text{jednotka délky})^2}{\text{čas}}$ se nazývá koeficient difůze. Směr přenosu hmoty při difůzi je opačný než smysl gradientu koncentrace, a proto je ve vztahu (30) znaménko minus.

Druhá Fickova rovnice: $$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \qquad (31)$$

vyjadřuje vztah mezi rychlostí změny koncentrace $\frac{\partial c}{\partial t}$ v místě, kde koncentrační gradient je v uvažovaném okamžiku $\frac{\partial c}{\partial x}$. Tato rovnice platí pro obecný případ, kdy hodnota D může být závislá na koncentraci.

Předpokládáme-li, že D je nezávislý na koncentraci, dostáváme třetí Fickovou rovnici:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (32)$$

Z rovnice (30) je možno odvodit vztah:

$$M = 2 \Delta c \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \qquad (33)$$

kde M je množství uhlíku odčerpaného difúzí z povrchu za dobu t a Δc rozdíl koncentrace uhlíku na povrchu a v jádře. Ze vztahu (33) vyplývá pro okamžitou rychlost, kterou je odčerpáván uhlík z povrchu oceli vztah:

$$\frac{d\,M}{d\,t} = \text{konstanta}\ \frac{1}{\sqrt{t}} \qquad (34)$$

Z tohoto vztahu plyne, že v počátečním období je z povrchu odváděno difúzí velké množství uhlíku, které se zmenšuje s převrácenou hodnotou druhé odmocniny z času. Sytící schopnost atmosféry je však konstantní. V důsledku toho se v počátečním období ustavuje na povrchu nízká koncentrace uhlíku, která se časem zvětšuje.

Výsledky měření koeficientu difúze uhlíku v austenitu objevily, že jeho hodnota roste s rostoucí koncentrací uhlíku a s rostoucí teplotou. Dále jsou uvedeny poměrně přesné hodnoty tohoto koeficientu podle měření Wellse a Mehla v tab. č. 8.

Tab. č. 8 : Závislost koeficientu difúze uhlíku na koncentraci podle měření Wellse a Mehla.

	D_C cm²/s 10^{-7}				
	800 °C	850 °C	925 °C	1000 °C	1100 °C
Při koncentraci uhlíku 0,1 %			1,1	2,1	7,7
0,54 %	0,31		1,4	2,8	9,2
0,7 %	0,4	0,6	1,6	3,1	10,0
1,0 %			2,1	4,6	14,0

Předpokládáme-li určitou konstantní hodnotu D za dané teploty cementování a zanedbáme-li její závislost na koncentraci, můžeme z okrajových podmínek a z řešení rovnice (32) určit koncentraci c uhlíku po čase t ve vzdálenosti x od povrchu cementované součásti.

Okrajové podmínky jsou : a) pro čas $t = 0$ je všude koncentrace c_1 (t.j. koncentrace uhlíku v zákl. materiálu

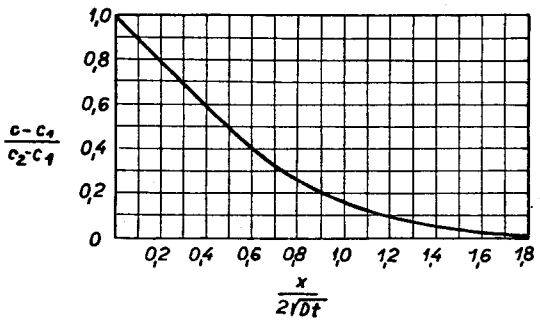
b) v čase $t \neq 0$ je na povrchu konstantní koncentrace c_2, kde c_2 odpovídá nauhličujícímu potenciálu prostředí.

c) pro nekonečné x platí v každém čase $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$

Okrajová podmínka b) platí jen přibližně, protože nelze prakticky dosáhnout při cementaci v plynné atmosféře toho, aby koncentrace uhlíku byla v celém průběhu procesu konstantní, zvláště v počátečním období tomu tak není. Třetí okrajová podmínka c) není splněna u tenkých průřezů. Řešením rovnice (32) s uvedenými okrajovými podmínkami dostaneme následující vztah:

$$\frac{c - c_1}{c_2 - c_1} = 1 - \Psi \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \qquad (35)$$

kde Ψ je Gaussův integrál chyb, jehož hodnotu je možno vzít z obr. č. 7



Obr. č. 7 : závislost $\frac{c - c_1}{c_2 - c_1}$ na $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ podle Gaussova integrálu chyb

Výpočet podle předešlého postupu platí jen přibližně. Podrobný rozbor difúze s hlediska termodynamiky a na základě teorie absolutních reakčních rychlostí uvádí literatura /4/.

2.5 Pece s řízenými atmosférami pro tepelné a chemicko-tepelné zpracování kovů.

Jedním z hlavních požadavků na tyto pece je, aby se do pracovního prostoru pece nenasával vzduch. Proto musí být konstrukce pece a všechna těsnění a uzávěry vzduchotěsné a plynotěsné. Nasávání vzduchu do pracovního prostoru pece se zabrání mírným přetlakem, jehož se dosáhne dostatečným množstvím atmosféry přiváděné do pece. Těsnost pece je podmínkou konstantního složení atmosféry v peci, zmenšení její

spotřeby a tím její hospodárné využití.

Další z podmínek hospodárného vytápění pece a dobré jakosti tepelně zpracovávaného kovu je dokonalé proudění plynů v peci. Pro správnou cirkulaci a rozdělení ochranné atmosféry uvnitř žíhacích poklopů, hrnců a pecních komor jsou nutná různá opatření. Poloha ploch stejného statického tlaku v pracovním prostoru závisí na jeho tvaru, na rychlosti proudících plynů a na ztrátách třením. Velká výstupní rychlost plynů může vyvolat v pracovním prostoru podtlak a způsobit nasávání falešného vzduchu.

Pracovní prostor pece s ochrannou atmosférou a topný prostor musí být od sebe odděleny. Spaliny obsahují CO_2, H_2O a mnohdy i O_2. Vniknou-li spaliny do ochranné atmosféry, mění její složení.

Vyzdívka pece, topná tělesa i transportní zařízení musí být z materiálů, jež odolávají vlivu ochranných atmosfér za použitých teplot. Z řízených atmosfér obsahujících ve větším množství těžké uhlovodíky nebo i CO se může vylučovat uhlík, který se usazuje v pórech žáruvzdorné vyzdívky a porušuje ji. Je-li v atmosféře dusík ve stavu zrodu, působí na kovy jako Fe, Mo, Cr, Ti, Nb. Tvoří s nimi křehké nitridy a působí tak nepříznivě na mufle, transportní zařízení v peci, dopravní válečky, trubky termočlánků a topné odpory. Vodík v ochranné atmosféře působí škodlivě nejen na měď, ale za přítomnosti vody i na kovové odpory i termočlánky, vyvolává křehnutí ocelových součástí atd. Směsí vlhkého vodíku a kysličníku uhelnatého se úplně zničí chromelové dráty a termočlánky. Za určitých podmínek může být CO příčinou rychlého a vážného porušení žáruvzdorné vyzdívky. Při teplotách kolem 500° C nastává Boudouardova reakce (3), při níž se CO absorbovaný v dutinách a pórech vyzdívky mění v tuhý C, který potrhá zdivo. Malá množství Fe_2O_3 v cihlách působí jako katalyzátor. CO_2 je okysličující plyn, a proto je-li v přebytku, může zpomalit nebo potlačit redukční účinek CO a H_2. O_2 se má odstranit ze všech ochranných atmosfér, jež mají být redukční nebo mají zabránit oxidaci.

Všechny otvory v pecích (na př. pro elektrické přístroje, pro vložené termočlánky, ložiska atd.) mají být plynotěsné. Všechny pracovní otvory v peci mají být co nejmenší a mají být ještě zajištěny zvláštní clonou plamene.

Sázení a vytahování materiálu z pece má být co nejrychlejší, aby pec byla otevřena co nejkratší dobu. /3/, /9/.

2.6 Popis víceúčelové dvoukomorové automatické pece fy. DEGUSSA používané v n.p. LIAZ Jablonec n/N.

Pec se skládá z vyztuženého pláště z ocelového plechu, vysoce jakostní tepelné izolace (izolační cihly), žáruvzdorné vyzdívky (z žáropevných lehčených cihel), z topných těles a z nístějových kolejnic. Při elektrickém vytápění jsou topné články zhotoveny z materiálu $MoSi_2$. Díky specielní ochranné vrstvě obepínající topné těleso mohou topná tělesa bezpečně snášet teploty až 1700° C. Povrch článků je možno s ohledem na poměrně nízkou jmenovitou teplotu ohřívací komory 1000 - 1100°C vysoce zatěžovat. Topné články jsou namontovány svisle od shora dolů a mohou se volně směrem dolů roztahovat. Průchodková keramika je konstruována tak, aby jí bylo současně dosaženo uložení, elektrické a tepelné izolace a plynotěsnosti. Hlava průchodkové keramiky je zasazena do plechového pouzdra a je pomocí těsnění a příruby uložena ve víku ohřívací komory. Kompletní jednotku je možno vymontovat po vyšroubování dvou šroubů.

Zařízení pro přívod proudu sestává z měděných lišt a ohebných hlavních přípojek v dvojitém pásovém provedení. Topné články jsou zapojeny do hvězdy. Výkonové přizpůsobování jednotlivých fází je možno provádět pomocí regulačního transformátoru. Tím lze docilovat dobré teplotní stejnoměrnosti.

Ve stropě je zamontováno zařízení pro cirkulaci plynu (chlazené vodou) s lopatkovým kolem ze žáruvzdorného materiálu odolného proti tvoření okují. Cirkulací se dosahuje stejnoměrného proudění ochranného plynu užitným a ohřívacím prostorem. Takto je zajištěno, že se vsázka rychle a stejnoměrně zahřívá. Kompletní agregát zajišťující cirkulaci plynu je umístěn na společné přírubové desce s izolační zátkou a může být proto sandno vyměněn, aniž by bylo nutno pec ochlazovat.

Dveře ohřívací komory jsou opatřeny tepelnou izolací a zvedají

resp. spouštějí se pomocí elektromagnetického převodového mechanismu. Pro posunování roštů je ohřívací komoravybavena dvěma kolejnicemi z karbidu křemičitého a dvěma bočními dorazovými lištami.

Existuje také možnost vystříkat vyzdívku suspensí obsahující nikl. Tímto opatřením se dosáhne:

a) menší spotřeby aditivního plynu díky lepšímu štěpení plynu (katalyzační účinek)

b) menšího tvoření sazí

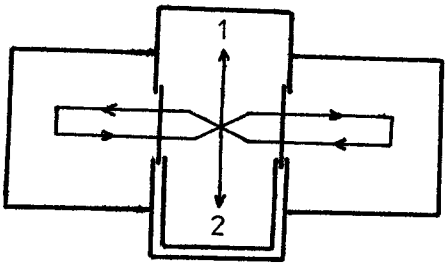
c) rychlejšího formování ohřívací komory

d) rychlejšího vyregulování plynné atmosféry, ku příkladu při poklesu nauhličovací teploty na teplotu kalící.

Dále je pec vybavena příslušnými armaturami a průtokoměry nosného plynu, amoniaku, propanu a dusíku. Nosný plyn se přes pojistný regulátor s magnetickým ventilem vpouští počínaje teplotou 750° C. Příslušné armatury a potrubní vedení jsou rovněž umístěny na ohřívací komoře. Na konci ohřívací komory je umístěn pojistný koncový vypínač, který označuje přesnou polohu základního roštu. Propojení trubek je provedeno systémem Ermeto (systém řezných prstenců), čímž je zaručena naprostá těsnost všech připojovacích a spojovacích míst.

Jednoduché schéma a fotografie pece jsou na obr. č. 8 a 9.

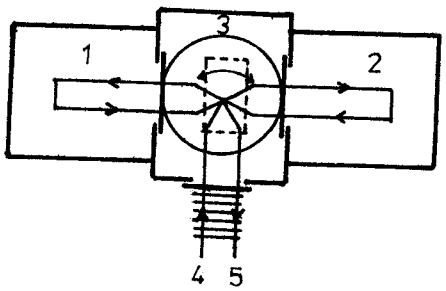
Obr. č. 8 : Jednoduché schéma víceúčelové dvoukomorové poloautomatické pece "DEGUSSA" (a, b)



a) Pohled ze předu

1 pomalé ochlazování

2 rychlé ochlazování (kalení)



b) Pohled shora

1 komora 1

2 komora 2

3 předkomora

4 vstup

5 výstup

c) Dopravník

2.7 Přístroj na měření rosného bodu "DEWCHECKER"

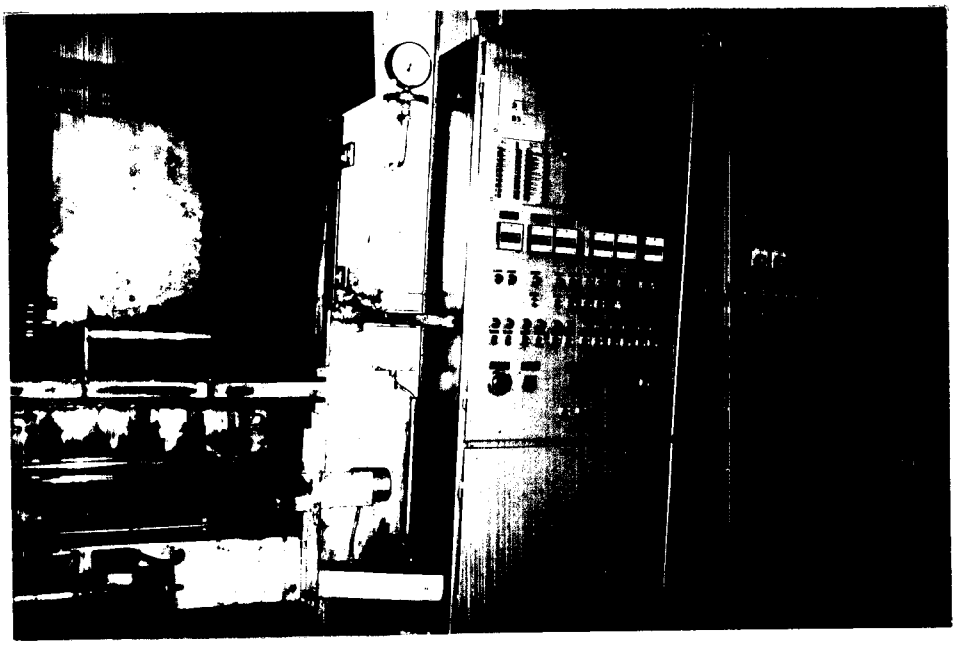
Jak už bylo uvedeno v kap. 2.3 je nezbytné, aby se uhlík dodával do oceli v přesném množství, v přesný čas a na určitém místě pece. Také bylo vysvětleno, že ze známého obsahu H_2O můžeme určit nauhličující potenciál endoatmosféry. Znamená to tedy, aby se nějakým způsobem změřil obsah H_2O. K tomuto účelu slouží t.zv. rosný bod, což je teplota při níž se ze soustavy plynu začíná vylučovat H_2O v kapalné podobě (mlha). Proto také můžeme z rosného bodu pomocí převodní tabulky č. 5 nebo z přílohy č. 2 odečíst jemu odpovídající obsah H_2O v objemových procentech. Z těchto důvodů vyjadřujeme koncentraci vodní páry uvedením rosného bodu. Měření rosného bodu patří mezi nejjednodušší metody kontroly nauhličující schopnosti řízené pecní atmosféry.

Jedna z možností na měření rosného bodu plynu je přístroj "DEWCHECKER", fy Bruno Schäfer. Popis tohoto přístroje a princip

Obr. č. 9 : Fotografie víceúčelové dvoukomorové poloautomatické pece "DEGUSSA" v n.p. LIAZ Jablonec n/N typ GKUQre 2/70/65/110 (a, b, c).

a) Vstupní a výstupní otvor do předkomory

b) Ovládací centrum



měření je dále uveden, jelikož jím byly měřeny jednotlivé průběhy cementace.

Základní technické údaje přístroje "DEWCHECKER":

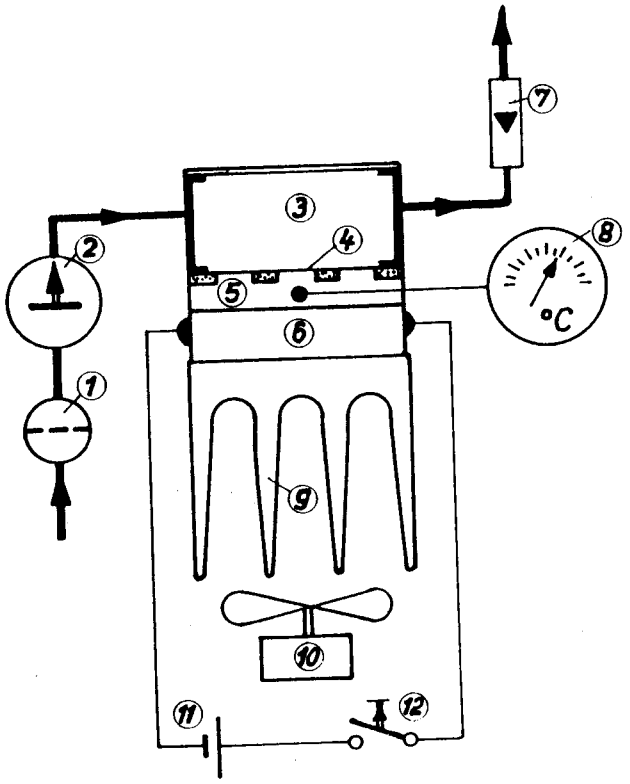
Měřící rozsah: - 20°C až + 20°C

Připojení: volitelně 220/110 V, 50 - 60 Hz

Hmotnost: cca 20 kg

Velikost: šířka x výška x délka 330 x 250 x 240 mm

Obr. č. 10: Schema a části přístroje



1 plynový filtr
2 plynové čerpadlo
3 měřící komora
4 kontrastní zrcátko
5 měřící deska
6 Peltierův chladič
7 ukazatel proudění
8 ukazatel rosného bodu
9 tepelný výměník
10 ventilátor chlazení
11 zdroj proudu
12 spínač pro chladící systém

Princip měření

Měřící komorou nasávaný vzorek měřeného plynu (v našem případě propanu) je na povrchu zrcadla termoelektrickým chlazením ochlazován tak dlouho, až dojde k jeho kondenzaci. Přitom se na povrchu zrcadla vytvoří pásmovitý rosný povlak, který je pozorovatelem vnímán jako

kontrastní obraz. Teplota rosného bodu je v okamžiku vzniku kondenzace přímo odečítána.

Popis funkce

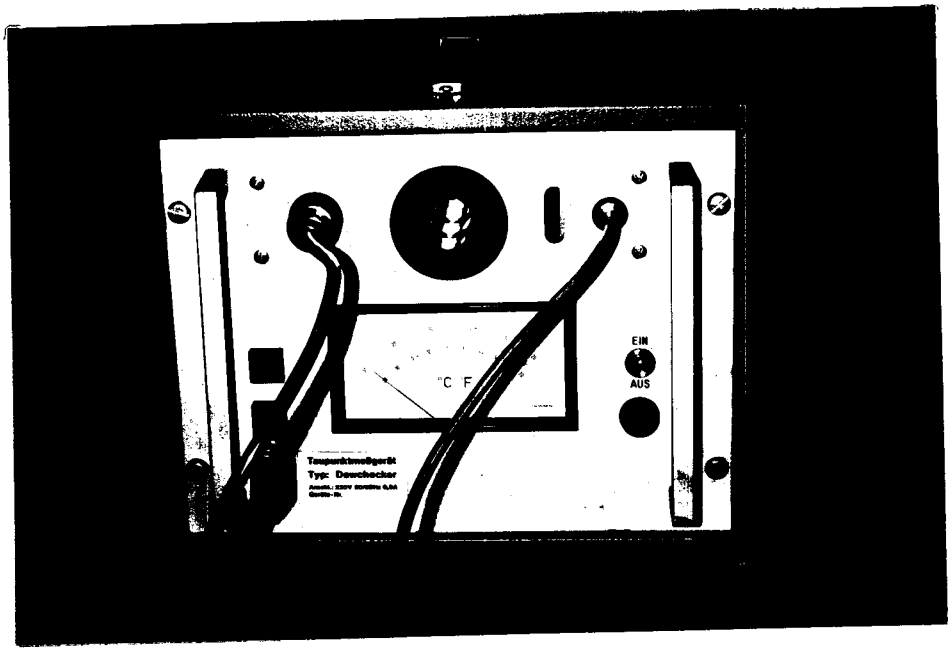
Přístroj je vybaven akumulačním chlazením, které pracuje takto: chladící článek, jímž je zrcadlová deska ochlazována, neodevzdává své ztrátové teplo prostřednictvím výměníku tepla přímo do okolí, nýbrž je svou teplou stranou upevněn na hliníkové nebo měděnné desce, t.zv. akumulátoru chlazení. Tento akumulátor chlazení je trvale udržován na teplotě asi 20°C. Chladící výkon pro akumulační chlazení vyvýjí druhý chladící článek. V přestávkách mezi měřeními rosného bodu je tomuto akumulátoru chlazení odnímáno teplo tak dlouho, až měděný nebo hliníkový blok dosáhne teploty asi 20°C. Při stoupající teplotě se rozpojí kontakt regulátoru, relé odpadne a sepne chladící článek pro předchlazení a zapojí se dodávka chladícího proudu. Provádějí-li se měření rosného bodu, je chladící článek pro chlazení zrcadla přednostně napojen na napájení proudem pomocí relé. Při zapnutém předchlazení běží dmychadlo (větrák), aby se na teplé straně chladícího článku vznikající teplo odvádělo prostřednictvím výměníku tepla.

Mezi jednotlivá měření je nutné vkládat přestávky tak, aby se nepřekročila zatížitelnost akumulátoru chlazení a možnost odvodu tepla přes článek předchlazení. Několikeré měření rosného bodu jen s krátkými přestávkami nemá za následek tepelné ani elektrické přetížení, rychlost ochlazování zrcadla se pak ale zmenší a může se stát, že potom již nelze měřit hodnoty rosného bodu do -20°C. V takovém případě postačí zařadit mezi měření přestávku v trvání asi 10 minut.

Přístroj "DEWCHEKER" je výhodný tím, že má jednoduchou obsluhu, vysokou spolehlivost měření, není citlivý vůči korozivním složkám plynů a prašným plynům. Určitou výhodu má i v robustnějším provedení, takže je menší nebezpečí mechanického poškození.

Fotografie přístroje "DEWCHEKER" je na obr. č. 11. /10/

Obr. č. 11 : Fotografie přístroje "DEWCHEKER".



2.8 Přístroj na měření oxidu uhličitého a možnost měření nauhličovací atmosféry pomocí kyslíkové sondy.

V kap. 2.3 bylo vysvětleno, že nauhličovací schopnost endotermické atmosféry je možno řídit na základě měření obsahu CO_2. V n.p. LIAZ Jablonec n/N. se používá k automatické regulaci obsahem CO_2 přístroj "UNOR 4 N" fy. Maihak, jehož funkční schéma je na obr. č. 12.

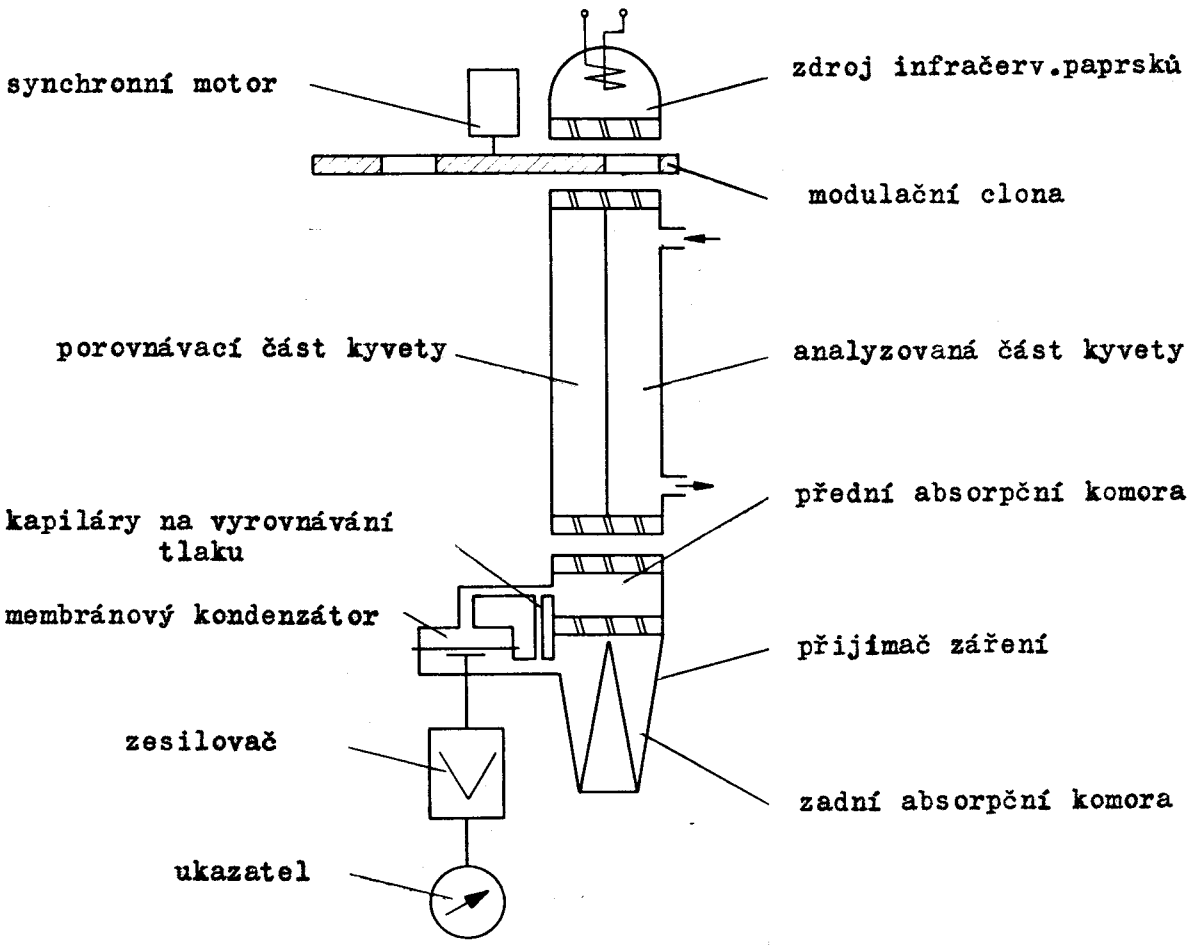
Měřící princip

je založen na rozdílném absorpčním spektru různých plynů v infračerveném světle. Vycházející infračervené paprsky ze zářiče se rozkládají rotační clonou stejnou intenzitou na vzájemně fázově modulované díly. Tyto střídavě prozařují dvoudílnou kyvetní trubicí, jež je rozdělena na dvě části (analyzovaná měřící strana a srovnávací strana). Oba zářící podíly vstupují do dvojvrstvého přijímače, který absorbuje měřené podíly plynu. Obě vrstvy jsou v cestě paprsku za sebou a jsou spojeny s membránou měřícího kondenzátoru dvěma kanály. Přijímané

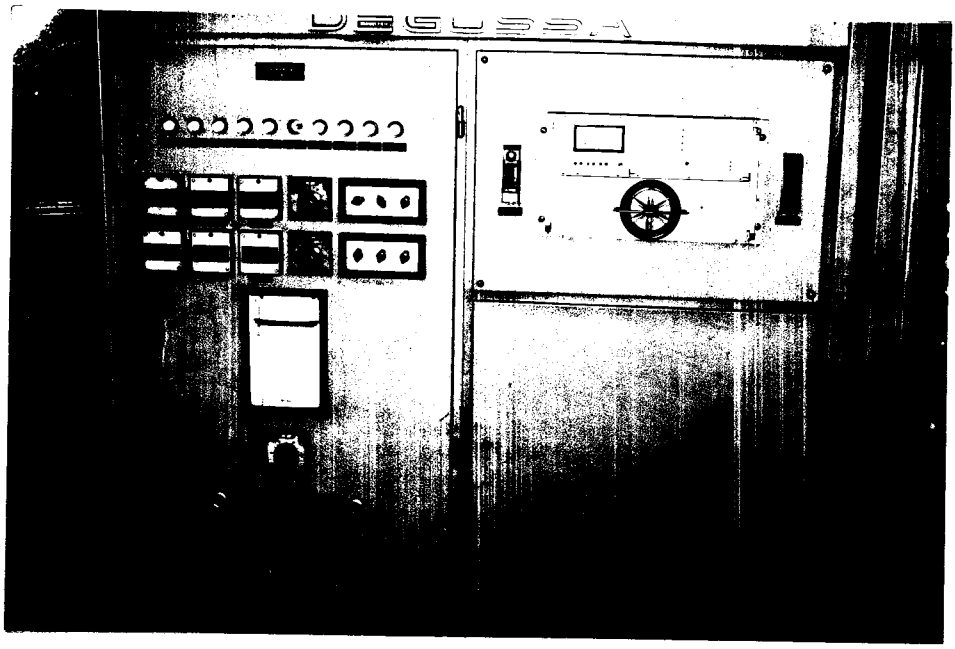
energie oteplují plyn v těchto vrstvách a vzniká tím změna tlaku plynu, která působí na membránu. Proniká-li záření analyzovanou polovinou směsi plynů, jež obsahuje měřící komponenta, tak se část specifického záření předabsorbuje. Proporcionální vydutí (prohnutí) membrány odpovídá měřícímu efektu (nastane změna kapacity kondenzátoru). Tato změna kapacity se v zesilovači převede na odpovídající hodnotu stejnosměrného proudu, která se zobrazí na ukazateli.

Na obr. č. 13 je fotografie přístroje UNOR 4 N instalovaný v n.p. LIAZ Jablonec n/N. /11/

Obr. č. 12 : Funkční schema přístroje "UNOR 4 N"



Obr. č. 13 : Fotografie přístroje "UNOR 4 N" v n.p. LIAZ Jablonec.



Možnost měření nauhličovací atmosféry pomocí kyslíkové sondy.

V kap. 2.3 se předpokládalo, že kromě reakcí (3), (4), (5), probíhají také v pecních atmosférách reakce (18), (19). Na povrchu oceli však probíhá také reakce:

$$2\ CO \rightleftharpoons 2\ C + O_2 \qquad (36)$$

jejíž rovnovážná konstanta je:

$$K_{36} = \frac{p_{O_2}}{p_{CO}^2} \cdot a_c \qquad (37)$$

Vzhledem k tomu, že K_{36} je pouze funkcí teploty a p_{CO} je pro určitý typ atmosféry konstantní, můžeme aktivitu uhlíku resp. hladinu uhlíku řízené atmosféry určit z parciálního tlaku kyslíku v pecní atmosféře.

Byly sestrojeny nomogramy vyjadřující závislosti mezi parciálním tlakem kyslíku a hladinou uhlíku řízené atmosféry v závislosti na parciálním tlaku CO.

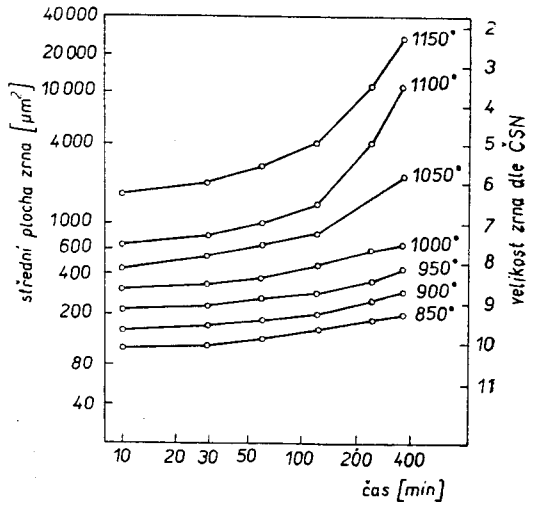
Vzhledem k tomu, že parciální tlaky kyslíku jsou v řízené atmosféře velmi malé (řádově okolo 10^{-15}Pa), umožnil jejich stanovení teprve rozvoj pevných elektrolytů, na př. ZrO_2, a otevřel tím cestu rozvoji nové moderní metody měření a regulace hladiny uhlíku řízených atmosfér.

Jelikož v současné době se toto měření v n.p. LIAZ Jablonec nepoužívá, neuvádím podrobnosti kyslíkové sondy. Tato problematika je podrobněji rozebrána v /6/.

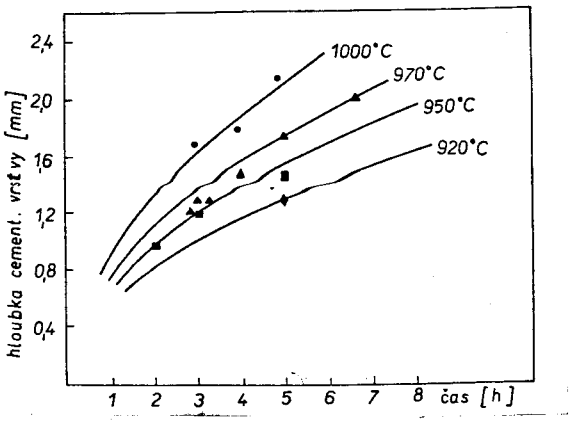
2.9 Možnost intenzifikace cementace zvýšením teploty nauhličování.

Na závěr teoretické části této diplomové práce bych se chtěl stručně zmínit o možnosti vysokoteplotní cementace, jelikož je to jedna z cest, vedoucí k zefektivnění chemicko-tepelného zpracování a pravděpodobně ji bude věnována v budoucnosti větší pozornost.

Zvýšená teplota cementace má proti konvenčnímu nauhličování dvě zřejmé výhody: proces cementace je rychlejší (jak je zřejmé z obr. č. 15 a z přílohy č. 12 a 13) a gradient uhlíku mezi povrchem součásti a jádrem je pozvolnější (při vyšších teplotách uhlík difunduje rychleji). Přes zřejmé a výrazné urychlení růstu vrstvy při vysokoteplotní cementaci a z toho plynoucí energetické úspory, není tato technologie dosud běžně užívána v průmyslové praxi. Proč tomu tak je a jaké to má opodstatnění vychází z dále uvedených vlivů ze zvýšené teploty na technologii cementace.



Obr. č. 14 :
Vliv doby a teploty austenitizace na růst austenitických zrn podle /6/.



Obr. č. 15:
Závislost hloubky cementované vrstvy na době cementace a na teplotě podle /6/.

Jedním z hlavních jevů, ke kterému při této technologii dochází je růst austenitického zrna (viz obr. č. 14). Tento růst je pochopitelně tím rychlejší, čím je vyšší teplota a čím déle působí. U běžných cementačních ocelí lze zhrubnutí zrna očekávat i při teplotách okolo 950°C a vyšších. Jednou z cet vedoucích k tomu, abychom se vyhnuli problémům s hrubozrnnou strukturou, je užití jemnozrnných ocelí. Jsou to na př. chrommanganové s přísadou titanu, nebo s přísadou titanu a zirkonia (používané v SSSR), dále také chromniklové s přísadou molybdenu (vyráběné v USA). U nás, jak už bylo řečeno v kapitole o ocelích k cementování, bylo ověřeno chování oceli 14223 a 14220. Příklad jemnozrnných cementačních ocelí je v dolní části tabulky kap. o cementačních ocelích.

Tvrdost cementované vrstvy po kalení není u cementačních ocelí zvýšením teploty procesu negativně ovlivněna za předpokladu, že obsah uhlíku ve vrstvě a na povrchu odpovídá určitým hodnotám. Toho lze dosáhnout zejména dostatečně nauhličovací atmosférou na začátku cementace. V důsledku rychlejší difúze uhlíku v austenitu při vysokých teplotách nauhličování je průběh závislosti obsahu uhlíku ve vrstvě a průběh závislosti tvrdosti ve vrstvě na vzdálenosti od povrchu méně strmý, než v případě běžných teplot cementace. Zejména pro velké hloubky (větší než 1,5 mm) je plynulejší přechod tvrdosti od povrchu do jádra žádoucí a vítaný.

Mechanické vlastnosti jádra nejsou výrazně ovlivněny zvýšenou teplotou nauhličování. Také se ukázalo, že při stejné hloubce cementované vrstvy nemá teplota nauhličování v rozmezí 880 - 1050°C výraznější vliv na velikost deformací při cementaci a přímém kalení. Z hlediska deformací je třeba dbát na způsob ohřevu vsázky. Je potřebné větší tepelné rozdíly kompenzovat pozvolným ohřevem součástí.

Byly porovnány výsledky vysokoteplotní cementace při 950, 970, 1000°C s výsledky při obvyklé teplotě 920-930°C a ukázalo se, že existují z technologického hlediska důležité rozdíly a změny. V první řadě se potvrdilo, že je třeba až několikanásobně zvýšit průtoky nauhličovacího plynu, zejména na počátku pochodu. Toto zvýšení je potřebné, aby byl zajištěn dostatečný přívod uhlíku k povrchu nauhličované součásti, odkud je vzhledem ke značné migrační pohyblivosti uhlík za vysokých teplot rychle odtransportován. Příčiny tohoto jevu vyplývají z velikosti difúzního toku uhlíku z povrchu do jádra. Z řešení Fickových zákonů (vztah (34) v kap. 2.4) vyplývá, že velikost difúzního toku do jádra je v počátečních stadiích cementace největší a s rostoucí dobou se postupně zmenšuje úměrně $t^{-1/2}$. S rostoucí teplotou vzrůstá rozpustnost uhlíku v austenitu. Proto je možné při cementaci za vyšších teplot pracovat s mnohem vyššími hladinami uhlíku, aniž by docházelo k tvorbě cementitu. Před kalení však je nutné zamezit přesycení vrstvy uhlíkem, které má nepříznivý vliv na strukturu a mechanické vlastnosti. Proto se volí cementace pomocí t. zv. kombinovaných cementačních cyklů, které jsou charakterizovány tím, že v počátečním období cementace se pracuje s co nejvyšší hladinou uhlíku, při níž má atmosféra ještě únosnou intenzitu sazení a v závěrečném stadiu cementace naproti tomu hladina uhlíku klesne až na úroveň , která zaručí nejlepší strukturu a mechanické vlastnosti. Jako žádoucí se jeví taková doba závěrečné difúzní periody, po níž se na povrchu právě vytvoří obsah uhlíku odpovídající hladině uhlíku atmosféry aplikované v difúzní periodě. Tehdy se z vrstvy odčerpá nezbytné množství uhlíku a hloubka vrstvy zůstává stejná, jako kdyby se po celou dobu procesu nasycovalo s počáteční vysokou hladinou uhlíku. Při vysokoteplotní cementaci jsou nutné difúzní periody, zabírající třetinu i více celkové doby cementace.

Podrobně je rozebrána tematika vysokoteplotní cementace v /6/.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Rozbor současné technologie cementace v pecích DEGUSSA v n.p. LIAZ Jablonec.

Celý současný technologický postup cementace je možno stručně shrnout do několika bodů:

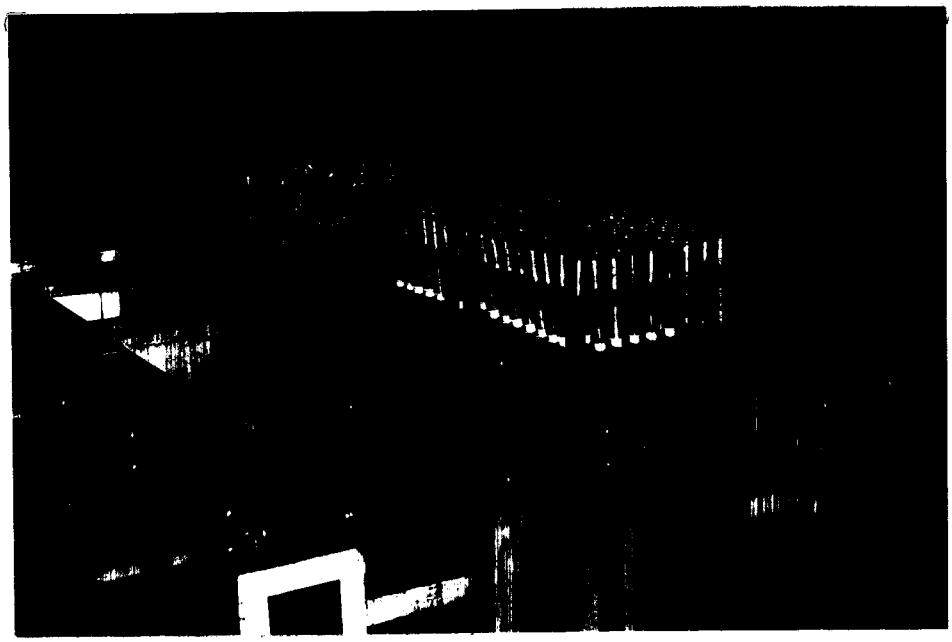
a) Příprava vsázky

Nejdříve se narovnají díly určené k cementování do koše nebo na přípravek, podle toho o jaký druh dílu se jedná. Potom se zaveze vsázka do komorové pračky (obr. č. 16), kde se díly perou ve 3–5 % roztoku pracího prostředku typu B 19 90°C teplého zhruba 15 minut. Dále se ostříkají asi 5 min. a na závěr oplachují teplou vodou 15 vteřin. Po těchto úkonech se vyveze vsázka z pračky a v případě, že některé plochy nemají být cementovány (na př. závity) nanese se na ně ochranná pasta ANTIKARB. Pasta se nanáší ve dvou vrstvách (souhrnná vrstva minim. 0,15 mm) a nechá se zaschnout 2 hodiny. Díly musí být zavezeny do pece maximálně do 48 hod. po nanesení vrstvy. Vsázka musí být před zavezením do pece scela suchá.

Na obr. č. 17 je fotografie připravené vsázky svislých čepů k cementaci s nanesenou ochrannou pastou ANTIKARB na závitech.

Obr. č. 16 :
Fotografie jednopásmové komorové pračky DEGUSSA 70/65/110

Obr. č. 17 : Fotografie narovnaných svislých čepů připravených k cementaci (na závitech je nanesena ochranná pasta ANTICARB).



b) Cementování

Připravená vsázka z bodu a) se zaveze do vyhřáté pece, kde nastává ohřev na cementační teplotu udanou pro každý díl zvlášt (viz tab. č. 8). Před vlastní cementací se musí vsázka nechat určitou dobu na této teplotě (t. zv. vyrovnávací teplota a čas). Dále nastává vlastní sycení uhlíkem nauhličující atmosférou. Sycení se dělí na t. zv. vlastní periodu sycení a periodu difúzní. Obecně platí, že z celkového času cementace je na periodu sycení dvě třetiny a na periodu difúzní jedna třetina. Proč tomu tak je bylo podrobněji popsáno v kap. 2.9 . Po ukončení cementace se vsázka převeze do předkomory, kde se ochladí na teplotu nižší než je potřebná pro kalení (asi 680°C - dochází ke zjemnění struktury a proces je rychlejší) a zhruba po 5 minutách se vrací zpět do pece.

c) Kalení

Po zavezení zpět do pece se musí nechat vsázka určitou dobu na vyrovnávací = kalící teplotě. Potom se převeze vsázka do předkomory,

kde se kalí v kalícím olejí LO J 4. Po těchto úkonech se vyveze vsázka z předkomory.

d) Praní

Takto zpracovaná vsázka z předchozích bodů se zaveze opět do komorové pračky, kde se provádí praní, ostřik a oplach horkou vodou.

e) Popouštění

Vypraná vsázka se převeze do vyhřáté popouštěcí pece (obr. č.18), kde se provádí ohřev na popouštěcí teplotu a výdrž na této teplotě. Potom se vyveze vsázka z popouštěcí pece a nechá se ochladit na teplotu haly.

Obr. č. 18 : Fotografie plynotěsné popouštěcí pece DEGUSSA typ GKU 70/65/110

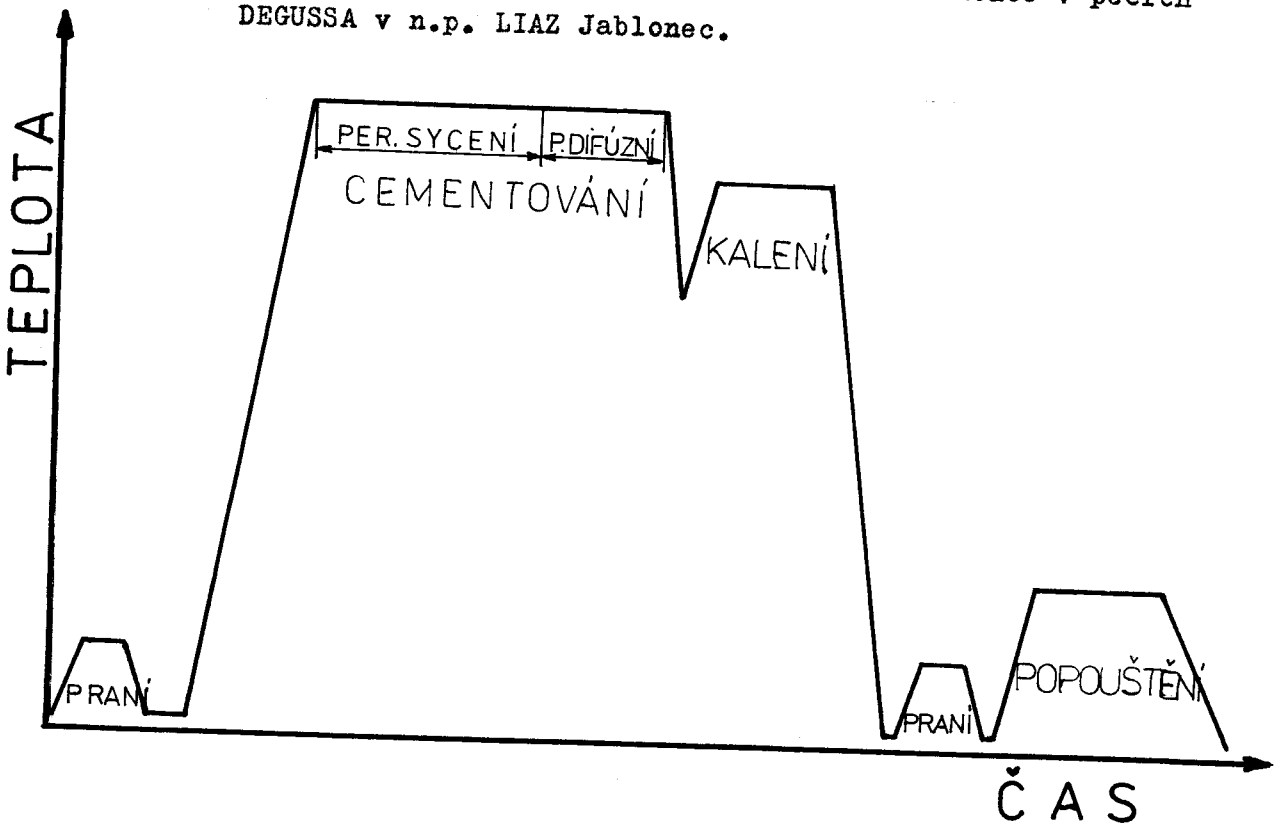
f) Vybalení vsázky

Vychladlé díly se přerovnají do bedny a koš nebo přípravek se předá zase zpět na nový proces. Nakonec se vybere určený počet kusů

a obrousí se plošky pro měření tvrdosti Rockwellem a kontroluje se celkový vzhled. Naměřená tvrdost vrstvy musí souhlasit s požadovanou tvrdostí v návodkách. (Tab. č. 8). U některých dílů se provádí kontrola tvrdosti i pomocí pilníku.

Celý tento chemicko-tepelný proces je možno schematicky graficky znázornit (obr. č. 19).

Obr. č. 19 : Obecné schéma tepelného cyklu procesu cementace v pecích DEGUSSA v n.p. LIAZ Jablonec.



V tab. č. 8 je uveden přehled v současné době cementovaných dílů v pecích DEGUSSA v n.p. LIAZ Jablonec se základními technologiskými údaji. Teploty, časy,materiály, technologicky požadované hloubky vrstvy a pod.) /13/

3.2 Příprava a popis vzorků

Kontrola hloubky a kvality cementované vrstvy byla prováděna na vzorcích Ø 25x 200 mm (obr. č. 20), nařezaných z jedné tyče oceli ČSN 41 4223. Chemické složení této oceli podle normy udává tabulka č. 9.

Tab. č. 9 : Chemické složení oceli ČSN 41 4223

Obsah prvků v %						
C	Mn	Si	Cr	Ti	P	S
0,17 až 0,23	0,8 až 1,1	0,17 až 0,37	1,00 až 1,3	0,04 až 0,1	max. 0,035	max. 0,035

Základní mechanické vlastnosti dle normy:

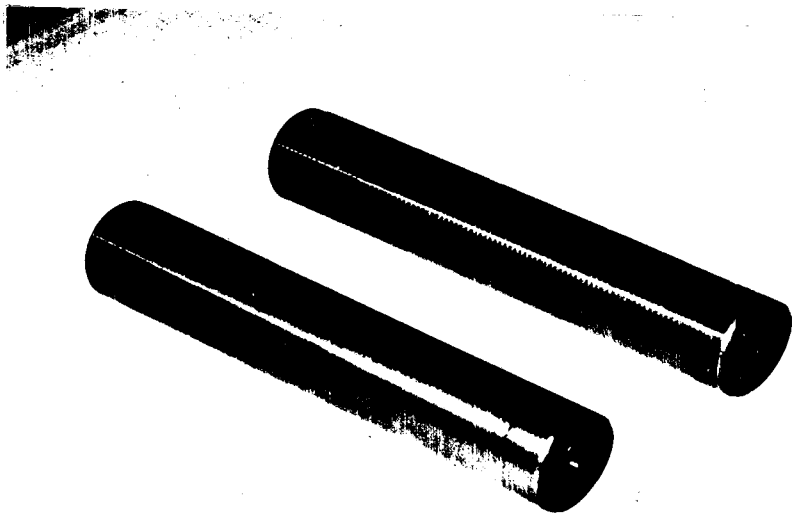
nejnižší mez kluzu Re . . . . . 685 MPa
nejnižší mez pevnosti v tahu Rm . . . . . 880 MPa
nejnižší tažnost A . . . . . 10 %
nejnižší kontrakce Z . . . . . 40 %
vrubová houževnatost R . . . . . 69 $J.cm^{-2}$

Doporučené teploty cementace – v plynu : 900 – 1020°C
v lázni : 870 – 930°C
v prášku : 860 – 890°C

Tato ocel (jemnozrnná s Ti) byla volena jako jedna z nejčastějších cementačních ocelí používaných v současné době při zpracovávání cementací v pecích DEGUSSA v n.p. LIAZ Jablonec (viz tab. č. 8).

Na vzorcích bylo zjišťováno rozložení obsahu uhlíku ve vrstvě, tvrdost cementované vrstvy, technologická hloubka cementované vrstvy a metalografický rozbor struktury vrstvy. /8/

Obr. č. 20 : Fotografie ukázky 2 vzorků



3.3 Měření procesu cementace v pecích DEGUSSA v n.p. LIAZ Jablonec

V kap. 2.3 bylo vysvětleno, že k tomu, abychom určili nauhličovací schopnost řízené pecní atmosféry, je potřebná znalost některých základních parametrů (na př. obsah CO_2 nebo rosný bod, teplota cementace a pod.).

Protože určitému uhlíkovému potenciálu atmosféry odpovídá při dané teplotě cementace určitý obsah CO_2 resp. rosný bod (kap. 2.3 a příl. č. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11) a z požadované hloubky cementované vrstvy (příl. č. 12, 13), byly určeny pro jedntlivé díly technologické postupy v průběhu cementace, jež jsou v příslušných návodkách (tab. č. 8). Jelikož úkolem této práce bylo prověřit proces cementace v pecích DEGUSSA v n.p. LIAZ Jablonec, byl volen průběh cementace podle těchto návodek.

Při průběhu cementování byly měřeny tyto parametry:

1) rosný bod (přístroj DEWCHECKER - kap. 2.7)
2) obsah CO_2 (infraanalyzátor UNOR 4N - kap. 2.8)

3) Množství přídavného plynu - propanu (průtokoměr)
4) Množství endoplynu z generátoru (průtokoměr)
5) Teplota cementace

Vzorky byly zpracovávány shodnou technologií jako jednotlivé díly ve vsázce. Byly dány buď přímo s díly do koše resp. na přípravek, nebo vsunuty s boku do komory (takže se potom neprováděl proces kalení).

Bylo provedeno 13 měření průběhů cementování, které jsou uvedeny v následujících tabulkách č. 10 - 22.

Tab. č. 10 : průběh cementace č. 1

čís. měř.	čas měř. [min.]	Rosný bod [°C]	Množ.příd.plynu [l/hod] čas.rozmezí*: množství	Poznámky
1.	50	- 13,5		měřeno 8.11.1984, počátek cementace 7,45 hod.
2.	75	- 13,0	0 - 30 : 240 30 - 50 : 140 50 - 75 : 60	vsázka - svislý čep čas cementace 330 min. teplota cement. 930°C množství endoplynu 11,5 Nm^3/hod.
3.	105	- 12,5	75 - 105 : 0	
4.	135	- 12,5		
5.	165	- 12,0		obsah CO_2 neměřen
6.	195	- 13,5	105 - 195 : 100	do 50 min. rosný bod neměřen (závada)
7.	225	- 14,0	195 - 225 : 40	
8.	255	- 12,5		
9.	285	- 11,0		
10.	315	- 10,5		
11.	330	- 10,0	225 - 330 : 30	

*časový interval v min., v kterém bylo určité množství přídavného plynu v l/hod. (uvedeno za dvojtečkou)

Tab. č. 11 : průběh cementace č. 2

čís. měř.	čas měř. [min.]	Rosný bod [°C]	Obsah CO_2 [%]	Množ.příd.pl. [l/hod] (čas.rozm. : množ.)	Poznámky
1.	0	+ 3,0	0,520		měřeno 9.11.1984, počátek cementace 10,45 hod.
2.	5	- 2,0	0,290		
3.	15	- 7,0	0,195		
4.	35	-10,0	0,140	0 - 25 : 270	vsázka - díly pro Rakovník
5.	45	-12,5	0,150	25 - 40 : 150	čas cementace 360 min.
6.	65	-12,5	0,160	40 - 65 : 75	teplota cement. 930°C
7.	75	-13,0	0,155		množství endoplynu
8.	100	-13,5	0,160		11,5 Nm^3/hod.
9.	105	-14,5	0,155		
10.	150	-14,5	0,150		vzorek dán z boku do
11.	185	-14,5	0,140	65 - 170 : 100	komory (nekalen)
12.	195	-14,0	0,165		
13.	225	-15,0	0,160		
14.	240	-15,5	0,150	170 - 240 : 80	
15.	255	-15,5	0,170		
16.	285	-14,0	0,180		
17.	315	-14,0	0,190		
18.	345	-14,0	0,185		
19.	360	-13,5	0,185	240 - 360 : 40	

Tab. č. 12 : průběh cementace č. 3

čís. měř.	čas měř. [min.]	Rosný bod [°C]	Obsah CO_2 [%]	Množ.příd.pl. [l/hod] (čas.rozm. : množ.)	Poznámky
1.	0	- 3,0	0,340		měřeno 13.11.1984, počátek cementace 10,30 hod.
2.	15	- 5,0	0,280		
3.	30	-10,0	0,160	0 - 30 : 240	
4.	45	-12,5	0,168		vsázka - svislý čep
5.	60	-13,5	0,160		čas cementace 300 min.
6.	90	-15,0	0,169		teplota cement. 930°C
7.	120	-15,5	0,169	30 - 120 : 100	množství endoplynu
8.	150	-16,0	0,171	120 - 150 : 75	12,- Nm^3/hod.
9.	180	-16,0	0,165		
10.	210	-16,0	0,165	150 - 210 : 100	
11.	240	-15,5	0,190		
12.	300	-14,5	0,200	210 - 300 : 40	

Tab. č. 13 : průběh cementace č. 4

čís. měř.	čas měř. [min.]	Rosný bod [°C]	Obsah CO_2 [%]	Množ.příd.pl. [l/hod.] (čas.rozmezí : množ.)	Poznámky
1.	0	+ 8,0	0,590		měřeno 15.11.1984,poč. cementace 10,00 hod.
2.	10	+ 6,0	0,500		
3.	20	+ 3,0	0,380		vsázka - klíčky
4.	30	- 2,5	0,260	0 - 30 : 240	čas cementace 60 min.
5.	40	- 5,0	0,220		teplota cementace 900°C
6.	50	- 6,0	0,180		množství endoplynu
7.	60	- 8,0	0,160	30 - 60 : 220	11,- Nm^3/hod.

Tab. č. 14 : průběh cementace č. 5

čís. měř.	čas měř. [min.]	Rosný bod [°C]	Obsah CO_2 [%]	Množ.příd.pl. [l/hod.] (čas.rozmezí : množ.)	Poznámky
1.	0	-10,0	0,220		měřeno 16.11.1984 poč. cementace 7,40 hod.
2.	10	-11,0	0,160	0 - 15 : 270	
3.	20	-12,5	0,140	15 - 20 : 140	vsázka - svislý čep
4.	35	-13,5	0,140		čas cement. 330 min.
5.	50	-14,5	0,140	20 - 55 : 80	teplota cement.930°C
6.	80	-15,0	0,140		množství endoplynu
7.	110	-15,0	0,150		11,- Nm^3/hod.
8.	140	-15,0	0,150		
9.	170	-15,0	0,150		
10.	200	-15,0	0,150		
11.	230	-14,5	0,160	55 - 220 : 70	
12.	260	-14,0	0,170		
13.	290	-14,0	0,175		
14.	330	-13,0	0,180	220 - 330 : 35	

Tab. č. 15 : průběh cementace č. 6

čís. měř.	čas měř. [min.]	Rosný bod [°C]	Obsah CO_2 [%]	Množ.příd.pl. [l/hod.] (čas. rozmezí : množ.)	Poznámky
1.	0	0,0	0,290		měřeno 23.11.1984, poč. cementace 7,35 hod.
2.	15	- 3,0	0,220	0 - 15 : 250	
3.	30	- 7,0	0,180	15 - 30 : 150	
4.	50	- 9,5	0,165	30 - 50 : 170	vsázka - svislý čep
5.	70	-12,0	0,160		čas cement. 330 min.
6.	90	-13,5	0,155	50 - 90 : 80	teplota cement. 930°C
7.	120	-14,5	0,150	90 - 120 : 90	množství endoplynu
8.	150	-15,0	0,150		11,5 Nm^3/hod.
9.	180	-15,0	0,150		vzorek dán z boku do
10.	225	-15,0	0,150		komory (nekalen)
11.	265	-14,5	0,165		
12.	295	-14,0	0,175		
13.	330	-13,0	0,175	120 - 330 : 70	

Tab. č. 16 : průběh cementace č. 7

čís. měř.	čas měř. [min.]	Rosný bod [°C]	Obsah CO_2 [%]	Množ.příd.pl. [l/hod.] (čas. rozmezí : množ.)	Poznámky
1.	0	- 3,5	0,300		měřeno 27.11.1984, poč.
2.	10	- 6,0	0,210		cementace 7,30 hod.
3.	15	-10,0	0,150	0 - 15 : 300	
4.	25	-11,5	0,145		vsázka - externí díly
5.	35	-13,0	0,145	15 - 35 : 140	čas cement. 270 min.
6.	55	-13,5	0,145		Tepleta cement. 930°C
7.	90	-13,5	0,145	35 - 90 : 100	množství endoplynu
8.	120	-14,0	0,145		12,0 Nm^3/hod.
9.	150	-14,5	0,140		
10.	180	-14,5	0,145	90 - 180 : 80	
11.	210	-14,0	0,155		
12.	240	-13,5	0,175		
13.	270	-12,0	0,185	180 - 270 : 35	

Tab. č. 17 : průběh cementace č. 8

čís. měř.	čas měř. [min.]	Rosný bod [°C]	Obsah CO_2 [%]	Množ.příd.pl. [l/hod.] (čas.rozmezí : množ.)	Poznámky
1.	0	- 3,0	0,260		měřeno 30.11.1984, poč.
2.	10	- 6,5	0,180	0 - 10 : 260	cementace 7,30 hod.
3.	20	- 9,0	0,165	10 - 20 : 240	
4.	30	-11,5	0,155		vsázka - tyčky
5.	50	-13,5	0,150		čas cement. 120 min.
6.	70	-14,5	0,145	20 - 70 : 140	teplota cement. 930°C
7.	90	-14,0	0,155	70 - 80 : 80	množství endoplynu 10 0 Nm³/hod

Tab. č. 17 : průběh cementace č. 8

čís. měř.	čas měř. [min.]	Rosný bod [°C]	Obsah CO_2 [%]	Množ.příd.pl. [l/hod.] (čas.rozmezí : množ.)	Poznámky
1.	0	- 3,0	0,260		měřeno 30.11.1984,poč.
2.	10	- 6,5	0,180	0 - 10 : 260	cementace 7,30 hod.
3.	20	- 9,0	0,165	10 - 20 : 240	
4.	30	-11,5	0,155		vsázka - tyčky
5.	50	-13,5	0,150		čas cement. 120 min.
6.	70	-14,5	0,145	20 - 70 : 140	teplota cement.930°C
7.	90	-14,0	0,155	70 - 80 : 80	množství endoplynu
8.	105	-13,5	0,175		12,0 Nm^3/hod.
9.	120	-13,0	0,180	80 - 120 : 30	

Tab. č. 18 : průběh cementace č. 9

čís. měř.	čas měř. [min.]	Obsah CO_2 [%]	Množ.příd.plynu [l/hod.] (časové rozmezí : množ.)	Poznámky
1.	0	0,300		měřeno 16.1.1985,poč.
2.	10	0,200		cementace 9,40 hod.
3.	20	0,180		
4.	35	0,150		vsázka- sviský čep
5.	80	0,145	0 - 80 : 300	čas cementace 300 min.
6.	110	0,160	80 - 110 : 140	teplota cement.930°C
7.	140	0,170		množství endoplynu
8.	170	0,160		11,0 Nm^3/hod.
9.	200	0,160		
10.	230	0,160	110 - 230 : 160	do vsázky dány 2 vzorky
11.	275	0,170		rosný bod neměřen
12.	300	0,180	230 - 300 : 80	(závada)

Tab. č. 19 : průběh cementace č. 10

čís. měř.	čas měř. [min.]	Obsah CO_2 [%]	Množ.příd.plynu [l/hod.] (časové rozmezí : množ.)	Poznámky
1.	10	0,400		měřeno 16.1.1985, poč. cementace 11,50 hod.
2.	25	0,230		
3.	40	0,200		vsázka – kříže
4.	70	0,150		čas cementace 180 min.
5.	100	0,160	0 – 75 : 300	teplota cement. 930°C
6.	145	0,170		množství endoplynu 11,5 Nm^3/hod.
7.	180	0,170	75 – 180 : 180	do vsázky dány 2 vzorky rosný bod neměřen (závada)

Tab. č. 20 : průběh cementace č. 11

čís. měř.	čas měř. [min.]	Rosný bod [°C]	Obsah CO_2 [%]	Množ.příd.pl. [l/hod.] (čas.rozmezí : množ.)	Poznámky
1.	0	+ 2,0	0,400		měřeno 23.1.1985, poč. cementace 8,15 hod.
2.	10	– 8,0	0,200		
3.	20	–11,0	0,160		
4.	30	–12,0	0,150		vsázka – svislý čep
5.	45	–13,5	0,140		čas cement. 330 min.
6.	60	–14,5	0,135		teplota cement. 930°C
7.	90	–15,5	0,130		množství endoplynu
8.	135	–15,5	0,130	0 – 110 : 300	11,0 Nm^3/hod.
9.	165	–15,5	0,130		
10.	195	–15,5	0,130		
11.	225	–15,0	0,140		
12.	255	–14,0	0,150	110 – 250 : 160	
13.	295	–13,5	0,155	250 – 290 : 60	
14.	330	–13,0	0,175	290 – 330 : 30	

Tab. č. 21 : průběh cementace č. 12

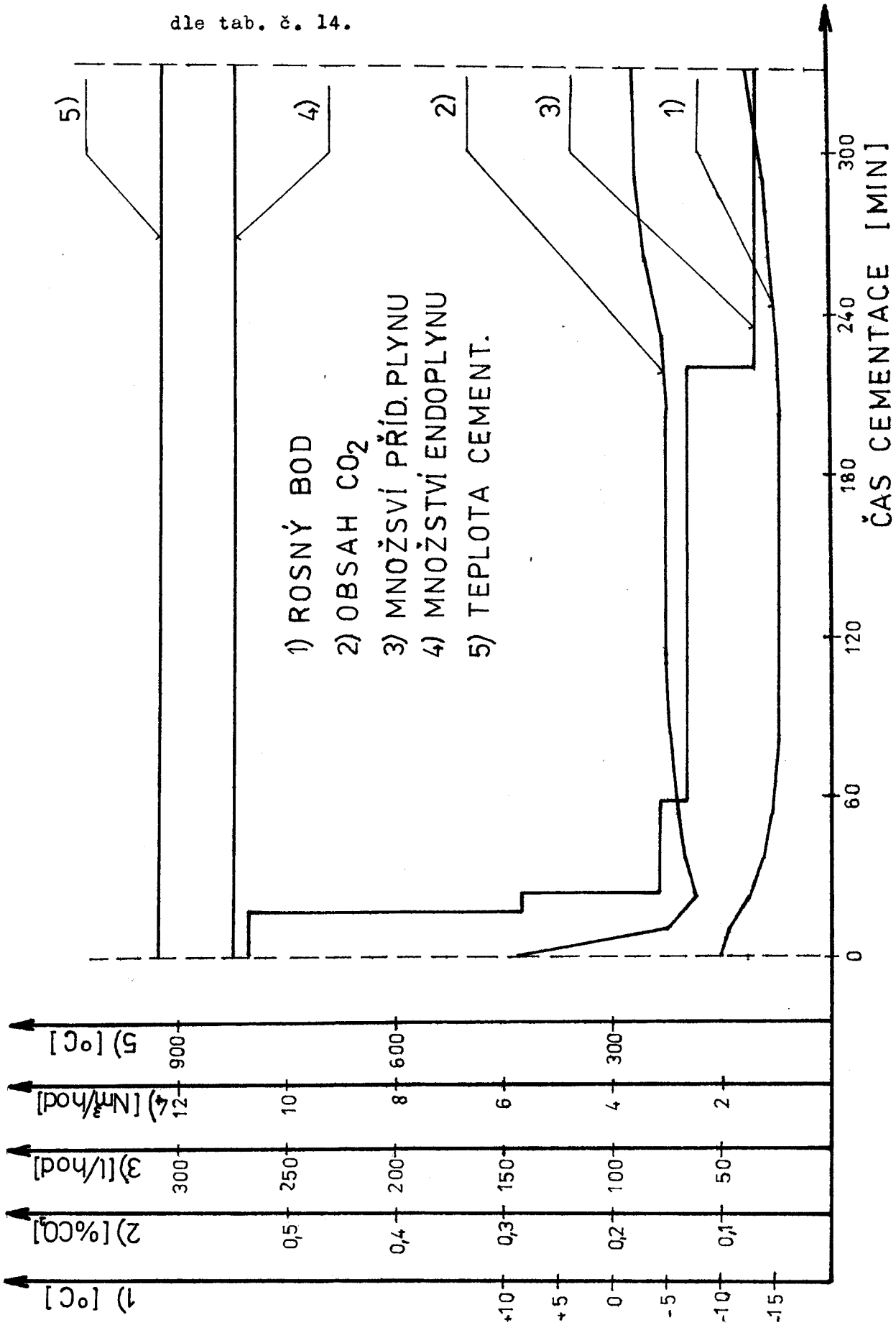
čís. měř.	čas měř. [min.]	Rosný bod [°C]	Obsah CO_2 [%]	Množ.příd.pl. [l/hod.] (čas.rozmezí : množ.)	Poznámky
1.	0	- 5,0	0,300		měřeno 30.1.1985,poč. cementace 8,15 hod.
2.	10	- 9,0	0,200		
3.	20	-13,5	0,150		vsázka - tyčky
4.	30	-15,5	0,130		čas cement. 120 min.
5.	40	-15,5	0,130		teplota cement. 930°C
6.	50	-15,0	0,135		množství endoplynu
7.	60	-15,0	0,135	0 - 60 : 300	11,5 Nm^3/hod.
8.	70	-15,0	0,140		
9.	80	-15,0	0,140	60 - 80 : 250	
10.	90	-14,5	0,145	80 - 90 : 150	
11.	100	-14,5	0,150	90 - 100 : 50	
12.	120	-13,5	0,160	100 - 120 : 0	

Tab. č. 22 : průběh cementace č. 13

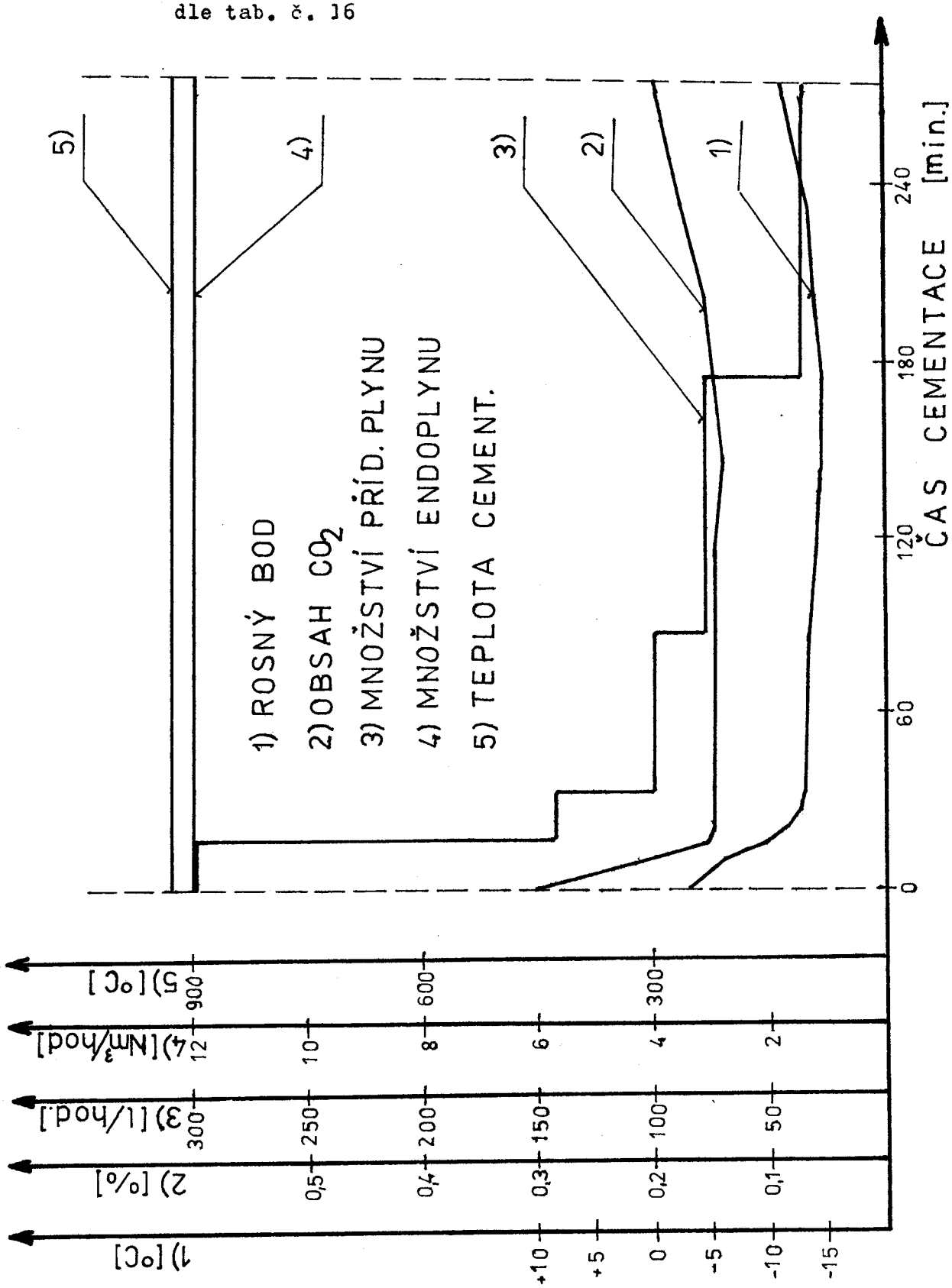
čís. měř.	čas měř. min.	Rosný bod °C	Obsah CO_2 %	Množ.příd.pl. l/hod. čas.rozmezí : množ.	Poznámky
1.	30	-13,5	0,150		měřeno 29.1.1985,poč. cementace 13,15 hod.
2.	45	-14,5	0,145		
3.	60	-15,5	0,135	0 - 65 : 300	vsázka - díly pro Semily
4.	90	-14,0	0,150		
5.	120	-14,0	0,155	65 - 120 : 200	čas cement. 360 min.
6.	150	-15,0	0,145		teplota cement. 930°C
7.	180	-15,0	0,145		množství endoplynu
8.	210	-14,5	0,150		11,5 Nm^3/hod.
9.	240	-14,0	0,150	120 - 240 : 220	velká hmotnost a povrch dílů ⟶ vysoké množ. přídavného plynu
10.	270	-13,5	0,160		
11.	300	-13,0	0,175		
12.	330	-12,5	0,180		
13.	360	-12,5	0,185	240 - 360 : 150	

Předchozí průběhy v tab. č. 10 - 22 lze také graficky znázornit. Na obr. č. 21, 22 jsou takto vyjádřeny průběhy cementování č. 5 a 7.

Obr. č. 21 : Grafické schéma průběhu cementace č. 5
dle tab. č. 14.



Obr. č. 22 : Grafické schéma průběhu cementace č. 7
dle tab. č. 16



3.4 Měření obsahu uhlíku a tvrdosti cementované vrstvy vzorků.

Rozložení obsahu uhlíku v cementovaných vrstvách bylo zjišťováno na vzorcích Ø 25 x 200 mm (viz kap. č. 3.2), zpracovávaných shodnou technologií se vsázkou podle měření z kap. 3.3. Aby bylo možno tyto vzorky soustružit, bylo nutné je nejprve žíhat (teplota 760°C). Potom byly odebrány z těchto vzorků soustružením třísky o konstantních hloubkách a z nich byl obsah uhlíku stanoven dvojím způsobem:

1. v n.p. LIAZ Jablonec plynoměrnou metodou přístrojem STRÖHLEIN. Při této metodě se spalují ocelové třísky v proudu kyslíku v indukční pícce při teplotách přibližně 1200 - 1350°C a z objemu vzniklého CO_2 se zjistí obsah uhlíku. /13/
2. v n.p. LIAZ Ostašov přístrojem LECO. Třísky s přídavkem Lecocellu (aktivátor reakce) se spalují v proudu kyslíku při teplotách přibližně 1700 - 1800°C. Množství vzniklého CO_2 a SO_2 se měří pomocí dvou infračervených detektorů, které zaznamenávají množství prošlého záření. Signály, které vycházejí z detektoru, jsou zpracovány a na digitálním panelu se přímo objevují procentuelní údaje množství uhlíku a síry. Rozsah měření je u uhlíku 0,005 až 6 % s přesností ± 0,004 %, u síry 0,0005 až 0,2 % s přesností ± 0,001 %./14/

Druhým způsobem byly měřeny vzorky č. 9 a č. 10. (Pouze pro kontrolu správnosti první metody). Porovnáním obou metod bylo zjištěno, že první způsob stanovení obsahu uhlíku je dostatečně přesný (tab. č. 24) a je možno podle něho provádět rozbor i u ostatních vzorků. U druhé metody byly zároveň měřeny i obsahy síry, (tab. č. 23). Obsahy uhlíku v cementované vrstvě jednotlivých vzorků jsou v tab. č. 24 a příslušné grafické závislosti na obr. č. 23.

Tab. č. 23 : rozložení obsahu S v cement. vrstvě u dvou vzorků

Hlouka vrstvy [mm]	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Obsah S vz.č.9 [%]	0,021	0,018	0,016	0,016	0,016	0,015	0,016
Obs. S vz.č.10 [%]	0,022	0,017	0,016	0,015	0,016	0,015	0,015

Tab. č. 24 : Rozložení obsahu uhlíku v cementované vrstvě u jednotlivých vzorků.

Hloubka vrstvy [mm]	Obsah uhlíku [%] jednotlivých vzorků											
	č.1	č.2	č.3	č.4	č.5	č.6	č.7	č.9		č.10		č.11
0,1	0,62	0,63	0,54	0,58	0,76	0,59	0,75	0,88	0,83*	0,69	0,70*	0,98
0,2	0,60	0,62	0,54	0,52	0,74	0,52	0,75	0,87	0,81	0,66	0,68	0,96
0,4	0,56	0,60	0,53	0,37	0,72	0,50	0,72	0,76	0,69	0,64	0,60	0,94
0,6	0,47	0,52	0,50	0,24	0,64	0,42	0,66	0,62	0,59	0,49	0,49	0,78
0,8	0,42	0,40	0,45	0,21	0,54	0,38	0,53	0,52	0,52	0,37	0,37	0,66
1,0	0,34	0,36	0,40	0,20	0,43	0,34	0,43	0,37	0,35	0,29	0,30	0,49
1,2	0,29	0,29	0,36	0,19	0,36	0,28	0,35	0,29	0,28	0,25	0,25	0,37
1,4	0,23	0,24	0,28	0,19	0,29	0,24	0,28	0,26	0,26	0,24	0,24	0,31

Poznámky:
* Druhé sloupce u vzorků č. 9 a 10 měřeny přístrojem LECO .
U vzorků č. 8, 12, 13 obsah uhlíku neměřen

U některých vzorků z předchozí části byly před žíháním odebrány příčným řezem malé vzorky pro zjišťování průběhu tvrdosti a pro metalografický rozbor vrstvy. Tvrdost byla tedy měřena na metalografickém výbrusu tvrdoměrem typu "Dia Testor 2 Rc" metodou Wickersovou se zatížením HV 10. Výsledky měření jsou v tab. č. 25. Převedením tab. č. 25 do grafické podoby dostaneme závislosti na obr. č. 24, kde je také uvedena odpovídající stupnice HRC podle převodních tabulek.

Na závěr této kapitoly jsou uvedeny výňatky z norem ČSN 42 0448 a DIN 50 190, které stanovují hloubku cementované vrstvy po zakalení resp. popouštění (někdy také termín cementační zákalka).

ČSN 42 0448: Tato norma platí pro měření hloubek povrchově tvrzených ocelí pomocí tvrdosti a metalografickým hodnocením struktury. Pro stanovení hloubky cementované vrstvy i pod 0,3 mm se provádí měřením mikrotvrdostí. Vhodné zatížení je HV 1 – HV 10. Hloubka vrstvy je určena vzdáleností

od povrchu vzorku až k ose vtisku, kde se dosáhne hodnoty tvrdosti předem stanovené. (Předem stanovená hodnota tvrdosti u cementovaných dílů v n.p. LIAZ Jablonec je zpravidla 500 HV.)

Stanovení hloubek vrstev metalograficky se provádí na metalografickém výbrusu, kdy hloubka vrstvy u cementovaných vrstev je kolmá vzdálenost od povrchu do poloviny přechodového pásma s pomocí vhodného zvětšení. /8/

DIN 50 190: Podle této normy se hloubka cementační zákalky určuje z t.zv. mezní tvrdosti. Tato mezní tvrdost bývá zpravidla 550 HV, nebo se doporučuje stanovit mezní tvrdost jako 80 % minimální požadované povrchové tvrdosti (při vyšších tvrdostech a při jejich pozvolném poklesu do jádra). Na příčném výbrusu cementačně zakaleného resp. popuštěného vzorku se měří tvrdost v různých vzdálenostech od povrchu do jádra. Získané hodnoty vyneseme do grafických závislostí. Z takto vytvořeného průběhu tvrdosti se odečte hloubka cementační zákalky jako vzdálenost od povrchu, v které je tvrdost rovna mezní tvrdosti. /8/

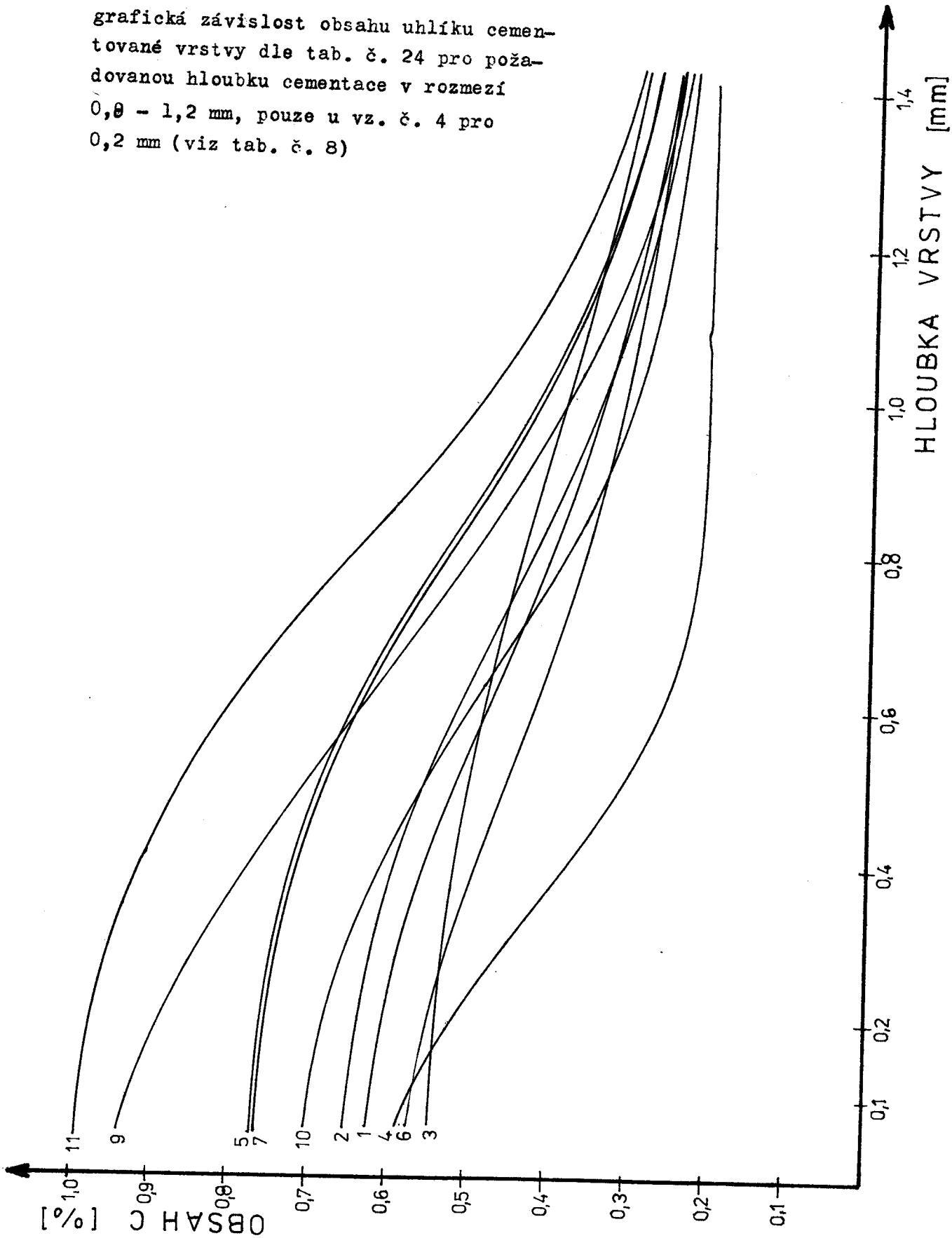
Tab. č. 25 : Závislost tvrdosti HV 10 na hloubce cementované vrstvy

čís. vz.	Hloubka vrstvy [mm] / tvrdost [HV 10]						
1	0,26/665	0,29/649	0,34/642	0,56/606	0,88/579	1,35/442	2,14/370
3	0,28/715	0,57/681	0,83/627	1,16/572	1,54/421	2,04/333	2,52/333
4	0,28/634	0,30/599	0,41/483	0,48/473	0,56/397	0,96/342	1,36/342
5	0,25/852	0,27/843	0,29/835	0,38/804	0,76/741	0,94/682	1,62/432
7	0,25/882	0,35/835	0,59/803	0,91/657	1,21/530	1,60/421	1,97/421
9	0,22/824	0,52/752	0,82/599	1,22/503	1,65/455	2,15/450	----
10	0,24/824	0,30/772	0,63/698	0,97/560	1,25/464	1,84/464	----
12	0,23/743	0,30/803	0,66/627	1,09/450	1,52/413	2,01/413	----

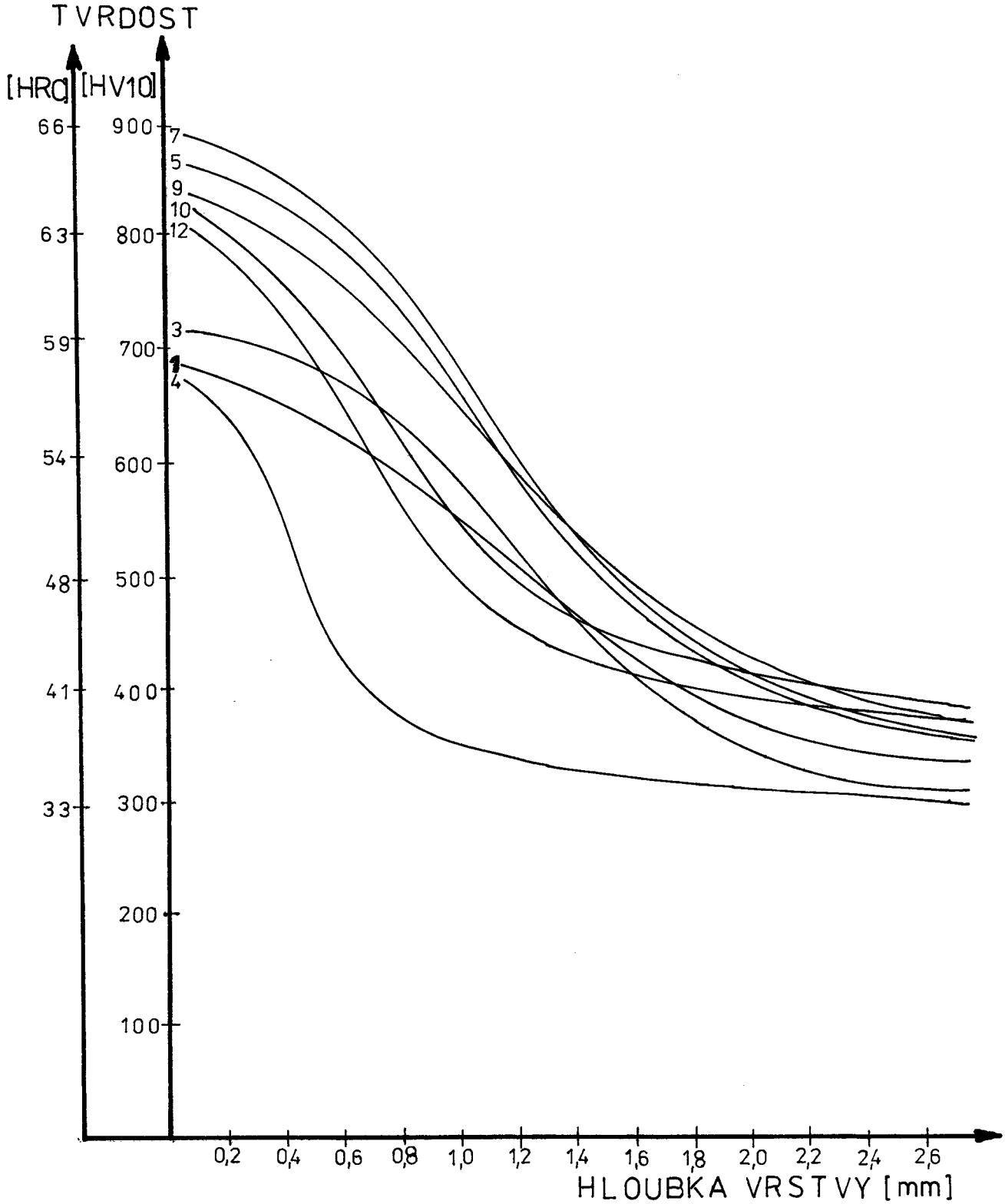
Pozn.: Vzorky č. 2, 6, 8, 11, 13 neměřeny (nebyly kaleny a pod.).

Obr. č. 23 :

grafická závislost obsahu uhlíku cementované vrstvy dle tab. č. 24 pro požadovanou hloubku cementace v rozmezí 0,8 - 1,2 mm, pouze u vz. č. 4 pro 0,2 mm (viz tab. č. 8)



Obr. č. 24 : grafická závislost tvrdosti cementované vrstvy na hloubce vrstvy dle tab. č. 25 pro požadovanou hloubku cementace v rozmezí 0,8 – 1,2 mm, pouze u vzorku č. 4 pro 0,2 mm a vz. č. 12 pro 0,4 mm



3.5 Metalografické rozbory struktur vzorků

Jak už bylo řečeno v kap. 3.4, byly odebrány příčným řezem malé vzorky ze vzorků zpracovaných podle kap. 3.3 pro metalografické šetření. Tyto vzorky byly broušeny na sadě metalografických papírů, leštěny ferogenem a leptány 2,5 % Nitalem. Sledování proběhlo na mikroskopu Neopton 2. Na obr. č. 25 a) - i) jsou fotografie struktur cementované vrstvy jednotlivých vzorků ve 200násobném zvětšení, (pouze vzorek č. 7 i v 50násobném zvětšení), avšak struktura byla pozorována včetně jádra v 500násobném zvětšení. Vzorky byly cementovány, kaleny a popouštěny.

Vzorek č. 1 : povrch - jemný martenzit
jádro - bainit

Vzorek č. 3 : povrch - tenká vrstva martenzitu, která přechází do bainitu, určité množství ferritu
jádro - bainit a velké množství feritu (asi 50 %)

Vzorek č. 4 : povrch - martenzit
jádro - bainit

Vzorek č. 5 : povrch - jemný martenzit --> hrubší martenzit
jádro - bainit

Vzorek č. 7 : povrch - jemný martenzit
jádro - spodní bainit

Vzorek č. 9 : povrch - martenzit
jádro - bainit

Vzorek č.10 : povrch - martenzit
jádro - hrubší bainit

Vzorek č.12 : povrch - jemný martenzit
jádro - jemný bainit

Ve všech sledovaných vzorcích byla zjištěna také přítomnost karbidu titanu v cementované vrstvě.

Dále byla měřena při vhodném zvětšení hloubka cementované vrstvy z poloviny přechodového pásma podle normy ČSN 42 0448 (viz kap. 3.4). Výsledky tohoto měření jsou shrnuty v tab. č. 26, která rovněž obsahuje hodnoty hloubky cementované vrstvy odečtené z obr. č. 24 podle normy ČSN 42 0448 a DIN 50 190, kdy mezní tvrdost byla 500-550 HV (viz kap. 3.4).

Tab. č. 26 : Hloubky cementované vrstvy jednotlivých vzorků stanovené metalografickým způsobem a měřením tvrdosti.

čís.vzorku	Technologická hloubka [mm]	
	metalogr.způsob	podle tvrdosti
1	0,9	1,1
3	1,1	1,1
4	0,4	0,4
5	1,1	1,2
7	1,1	1,3
9	1,1	1,3
10	0,9	1,0
12	0,6	0,9

3.6 Výpočet endotermické cementační atmosféry v pecích DEGUSSA v n.p. LIAZ Jablonec.

Obecný postup výpočtu byl podrobně rozebrán v teoretické části kap. 2.3, v které byl také uveden endotermický rozklad propanu v generátoru. Vháněný plyn do pece má tedy tyto konstantní složky:

23 % CO (periodicky měřen Orsatovým analyzačním přístrojem)

31,5 % H_2

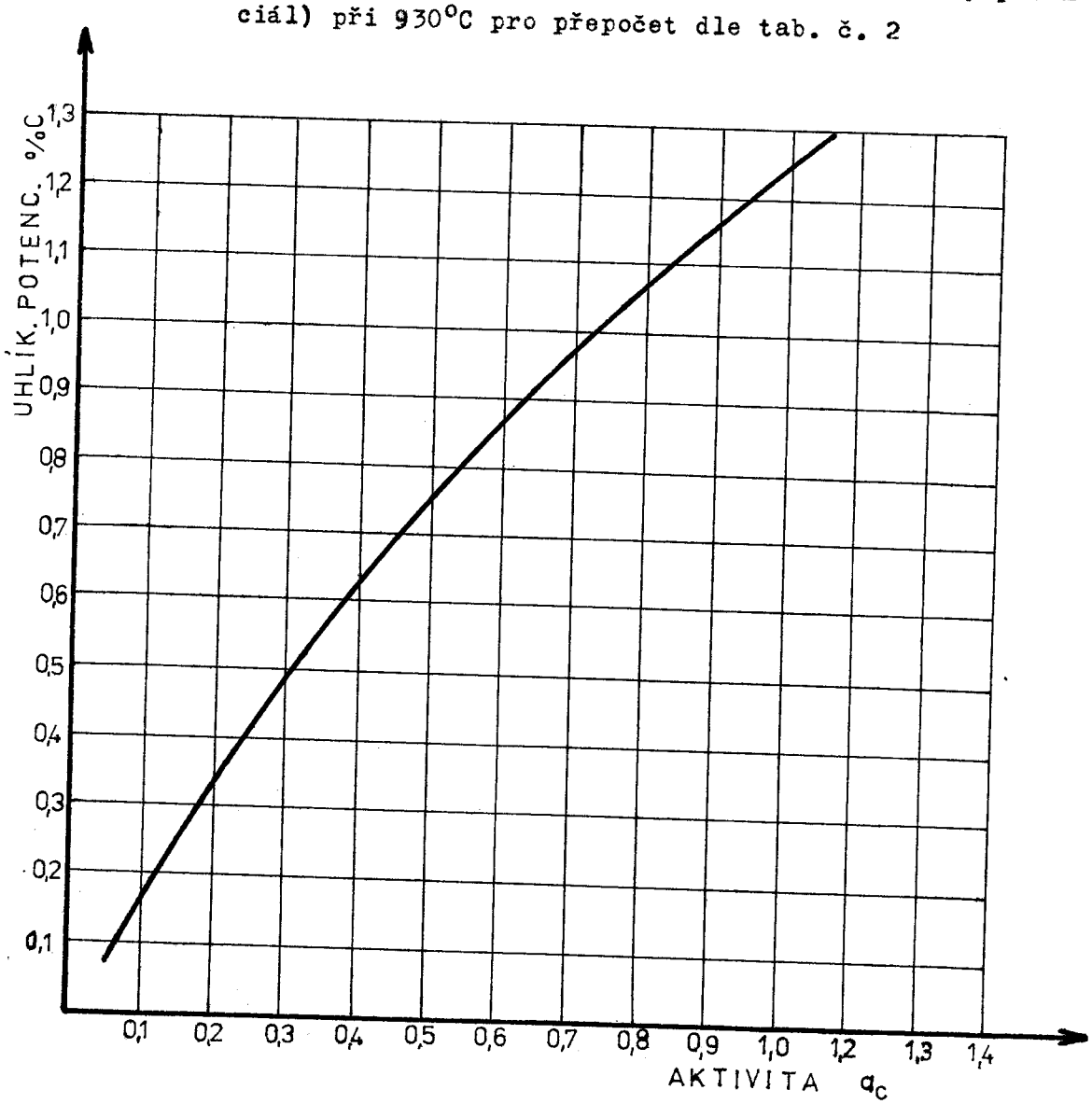
50 % N_2 (netečný)

K tomuto endoplynu je přidáván propan, který způsobí nauhličující schopnost atmosféry tím, že mění obsah CO_2, H_2O a CH_4, ale obsah CO a H_2 zůstává při tom přibližně konstantní.

Jelikož se ve výpočtech používá parciálních tlaků, je potřebná znalost celkového tlaku v peci. Ten je roven součtu tlaku atmosféry a přetlaku pece. S ohledem na výškovou korekci atmosférického tlaku a při přetlaku 5 - 7 mbar (údaj z manometru který měří přetlak v předkomoře) je celkový tlak cca 0,95 atm. (je uveden v atm., protože je nutné ho v těchto jednotkách dosazovat v následujících výpočtech - ohledně vztahů (11),(12), (13), (14)).

Nejdříve se vypočtou parciální tlaky jednotlivých složek plynů podle (9) a (10) (pro různé obsahy CO_2 a H_2O - rosný bod, CO a H_2). Pro rovnovážné konstanty K_3 a K_4 platí vztahy (11), (12),(14), kde T je 930°C + 273 = 1203 K. (Výpočet je proveden pro nejčastější teplotu cementace 930°C - viz tab. č. 8.) Po dosazení ze soustav rovnic (6) a (11), (6) a (14), (7) a (12) dostaneme výsledné aktivity a_c. Pro praktické potřeby je nutné přepočíst a_c na % C (tzv. uhlíkový potenciál atmosféry. Tento přepočet udává obr. č. 26 získaný převedením interpolací tab. č. 2 na teplotu 930°C. Výsledky předchozího postupu jsou shrnuty do tab. č. 27, 28 a z nich sestrojených grafů na obr. č. 27, 28, 29.

Obr. č. 26 : Grafická závislost aktivity a_c na % C (uhlíkový potenciál) při 930°C pro přepočet dle tab. č. 2



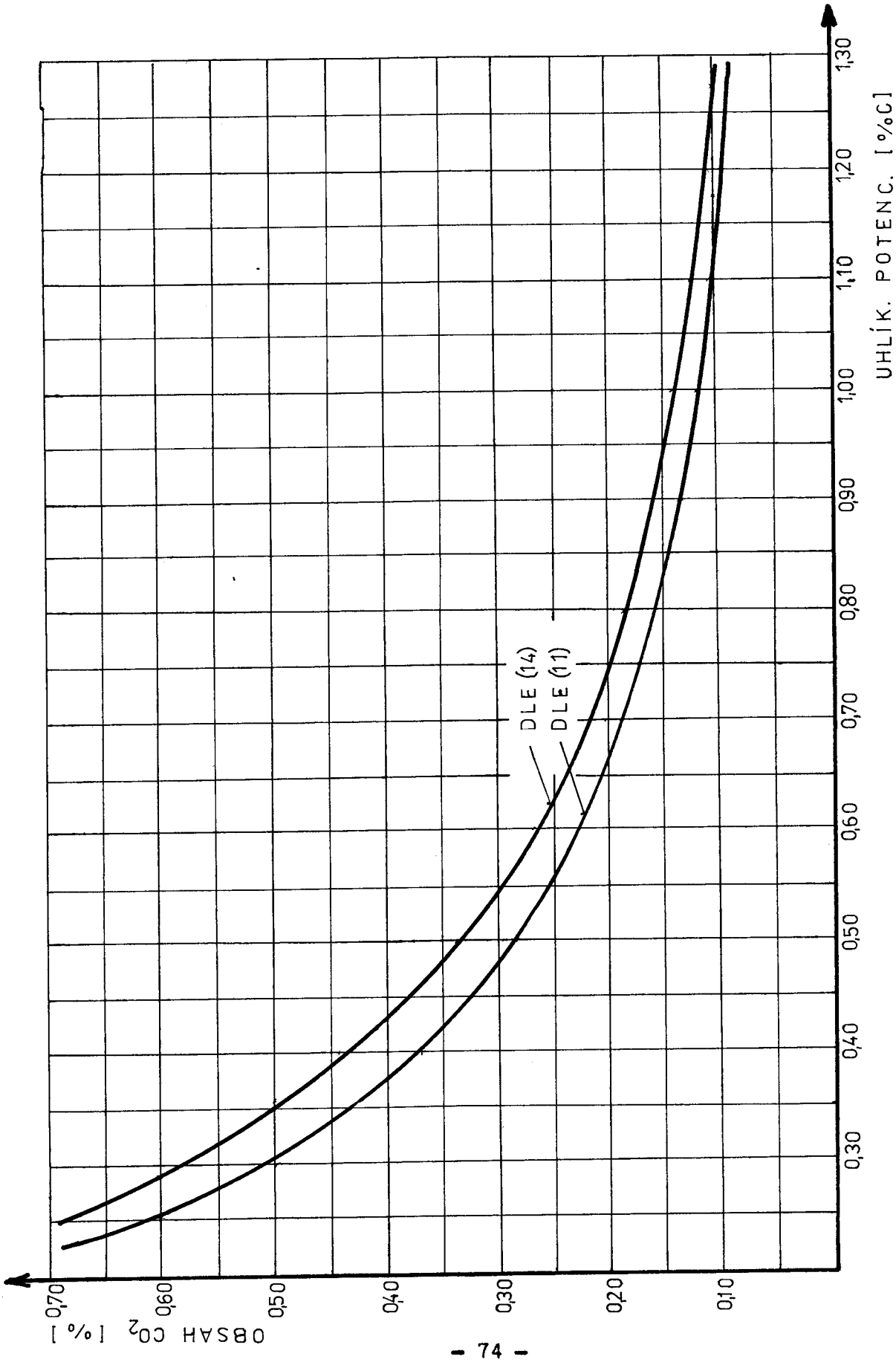
Tab. č. 27 : Výsledky vypočtené závislosti obsahu CO_2 na % C (uhlík. potenc.) rovnováž. konstantu K_3 dle (11) a (14) při 930°C

Obsah CO_2 [%]	aktivita a_c		% C (uhlík.potenc.)		Poznámky
	dle (11)	dle (14)	dle (11)	dle (14)	
0,10	0,90	1,03	1,18	1,27	$K_3 = 1,78.10^{-2}$ (dle (11))
0,15	0,60	0,68	0,86	0,95	$K_3 = 2,05.10^{-2}$ (dle (14))
0,20	0,45	0,52	0,68	0,77	$a_c = \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}} \cdot K_3$ (tlaky v atm.)
0,30	0,30	0,34	0,48	0,55	
0,40	0,22	0,26	0,36	0,42	
0,50	0,18	0,21	0,31	0,35	
0,60	0,15	0,17	0,25	0,29	

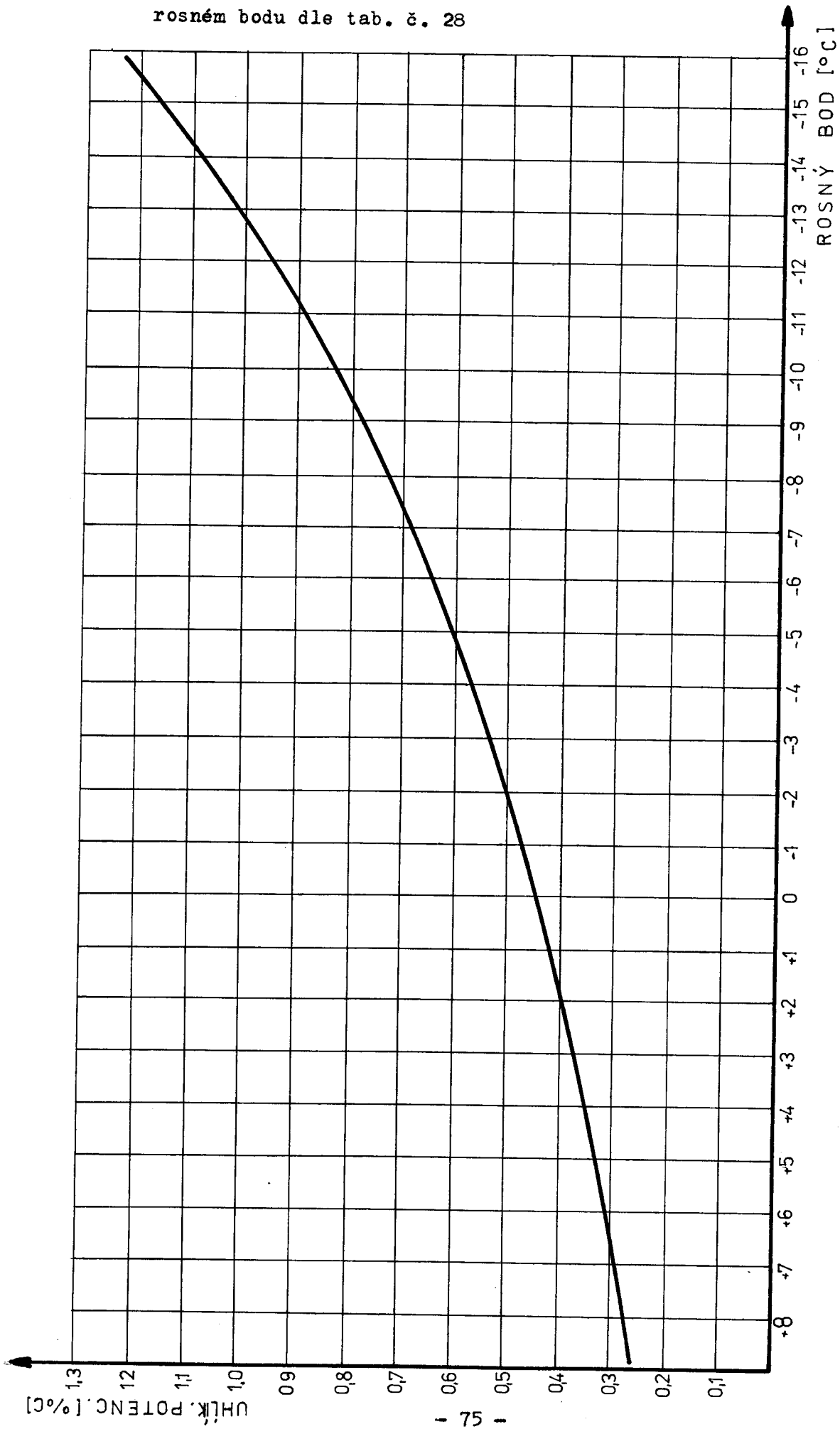
Tab. č. 28 : Výsledky vypočtené závislosti rosného bodu (obsahu H_2O) na % C (uhlíkový potenciál) pro rovnovážnou konstantu K_4 dle (12) při 930°C.

Ros.bod [°C]	obsah H_2O [%]	aktivita a_c	uhlík.potenc. [% C]	Poznámky
+ 8	1,03	0,15	0,26	$K_4 = 2,33 \cdot 10^{-2}$ (dle (12))
+ 5	0,85	0,19	0,34	
+ 2	0,70	0,23	0,39	$a_c = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}} \cdot K_4$ (tlaky v atm.)
- 1	0,56	0,29	0,48	
- 4	0,43	0,37	0,58	
- 7	0,34	0,47	0,71	Přepočet ros.bodu na obsah H_2O dle tab. č. 5 (nebo dle příl.č.2)
- 10	0,27	0,59	0,85	
- 13	0,20	0,80	1,07	
- 16	0,16	1,00	1,26	

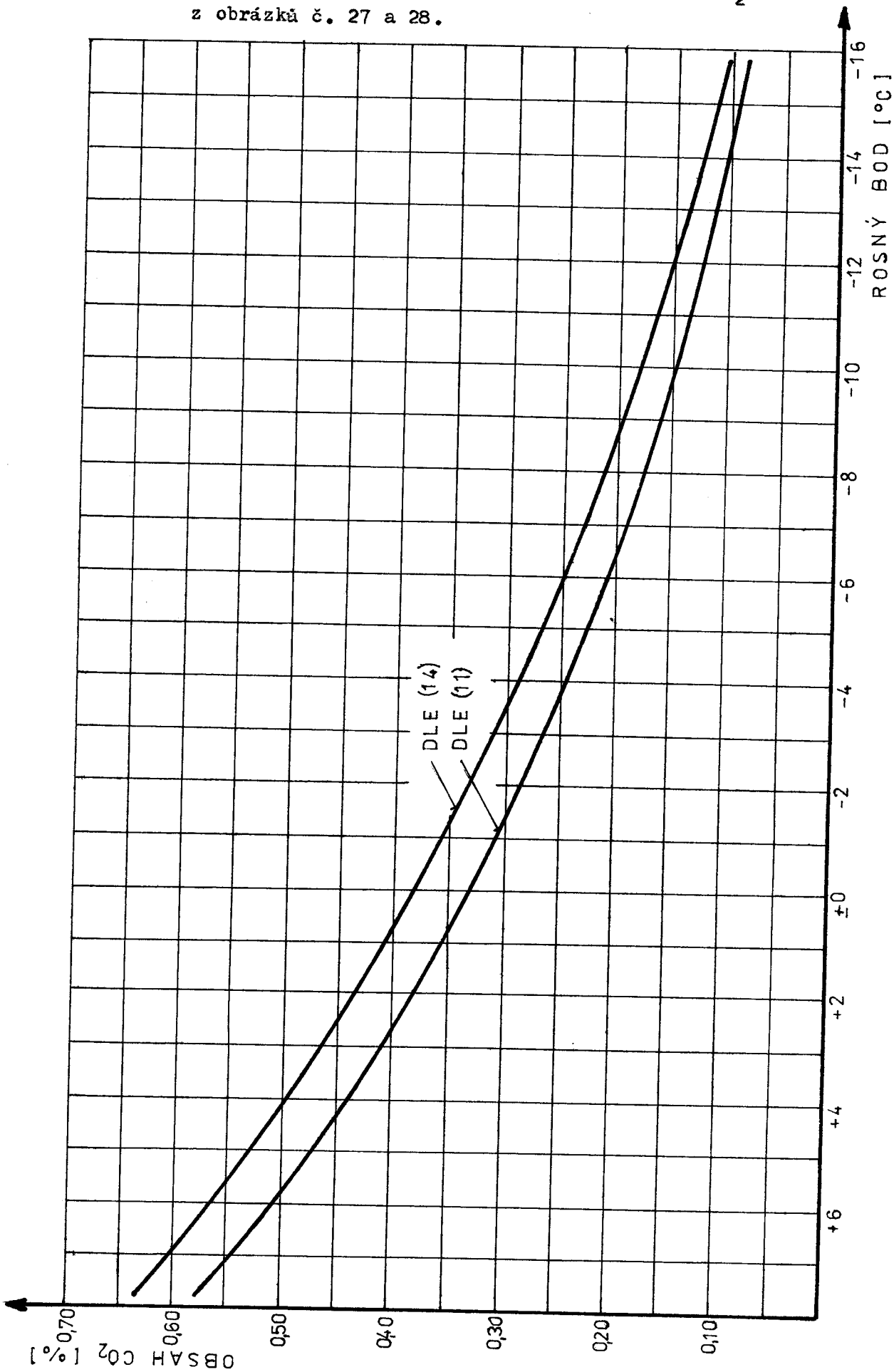
Obr. č. 27 : Grafická závislost % C (uhlíkový potenciál) na obsahu CO_2 podle tab. č. 27.



Obr. č. 28 : Grafická závislost % C (uhlíkový potenciál) na rosném bodu dle tab. č. 28



Obr. č. 29 : Grafická závislost rosného bodu na obsahu CO_2 z obrázků č. 27 a 28.



4. DISKUSE VÝSLEDKŮ A NÁVRH OPTIMÁLNÍHO PRŮBĚHU CEMENTACE V PECÍCH DEGUSSA.

Průběh cementačního procesu ve víceúčelových poloautomatických pecích DEGUSSA v kalírně n.p. LIAZ Jablonec je průběžně kontrolován infraanalyzátorem UNOR 4N (měří obsah CO_2) a na podkladě tohoto také průběžně regulován. Cílem této diplomové práce bylo prověřit současný proces cementace a navrhnout jeho optimální průběh.

Jedním z dílčích úkolů bylo provedení návrhu s použitím měření teploty rosného bodu cementační atmosféry přístrojem DEWSCHECKER. Tento přístroj lze potom použít jako náhradu v případě výpadku infraanalyzátoru nebo jako další metoda kontroly cementační atmosféry.

Po teoretickém studiu problematiky (viz teoretická část) a po vypracování osnovy bylo přímo v provozu provedeno celkem 13 zkušebních procesů, které byly detailně sledovány (kap.3.3.).

Sledováno zde bylo: druh a materiál zpracovávaných dílů, technologické požadavky, teplota cementace, celková doba včetně jednotlivých fází (vyrovnávací čas, perioda intenzivního sycení, perioda difúzní a pod.), průběžný obsah CO_2 sledovaný z infraanalyzátoru UNOR 4N, průběžná teplota rosného bodu přístrojem DEWSCHECKER, množství přiváděného přídavného plynu (propanu) a množství ochranného plynu (endoplynu).

Ke každé zkušební dávce byl přidán vzorek z nejpoužívanější cementační oceli v n.p. LIAZ Jablonec (viz kap. 3.2), který byl po procesu detailně analyzován. Jednalo se zde o zjišťování rozložení obsahu uhlíku v cementované vrstvě, tvrdost vrstvy u kalených resp. popouštěných vzorků, metalografický rozbor struktury příčného řezu a technologické hloubky cementované vrstvy vzorků. Výsledky byly shrnuty do tabulek a grafů, které jsou v příslušných kapitolách. V následujících odstavcích je provedeno zhodnocení této detailní analýzy a návrh optimálního průběhu cementace.

Jedním z hlavních požadavků cementované vrstvy je, aby obsah uhlíku byl na povrchu zpracovávaného dílu přibližně eutektoidní (viz kap. 2.1). Z rozboru rozložení obsahu uhlíku v cementované vrstvě u jednotlivých vzorků na obr. č. 23 v kap.3.4 je zřejmé, že tomuto hlavnímu požadavku nejlépe vyhovují vzorky č. 5 a 7 z průběhu cementace č. 5 a 7, kdy u nich navíc klesá obsah uhlíku pozvolněji do jádra.

Cementovaná vrstva musí také dosahovat předepsané tvrdosti dané jednotlivými technologickými návodkami (viz ta. č. 8). Měřením tvrdosti v kap.3.4 a z grafického vyjádření na obr.č.4 se ukázalo, že vzorky č. 5 a 7 dosahují tvrdosti nad požadovanou hodnotu.

Metalografickým vyšetřením jednotlivých vzorků v kap.č.3.5 se zjistilo, že vzorky č. 5 a 7 mají kvalitní cementační strukturu t.j. na povrchu jemný martenzit s karbidy titanu a bainitické jádro.

Technologická hloubka cementované vrstvy byla určována dvojím způsobem: metalografickou cestou a na základě měření tvrdosti vrstvy. Výsledky jsou shrnuty v tab.č.26 v kap.č.3.5. U vzorku č. 5 a 7 byla naměřena hodnota, která v celku souhlasí s požadovanou hloubkou v příslušných technologických návodkách zpracovávaných dílů (naměřená je o trochu vyšší).

Z předchozího zhodnocení vyplývá, že nejlépe vyhovovaly průběhy cementace č. 5 a 7, jejichž grafická schemata jsou na obr.č.21 a 22 v kap.3.3. Návrh optimálního průběhu procesu cementace na základě výše uvedeného zní:

1. co nejrychleji dosáhnout obsahu CO_2 0,145 % ± 0,005 % a teploty rosného bodu −14°C ± 0,5°C. Znamená to tedy, aby z počátku cementačního procesu byl přiváděn přídavný plyn do pece v maximálním množství t.j. přibližně 270 - 300 l/hod.
2. po dosažení výše jmenovaného obsahu CO_2 a teploty rosného bodu přivádět do pece takové množství přídavného plynu, které odpovídá těmto hodnotám. Přesné množství nelze předem určit vzhledem k rozdílnosti vsázek (různá velikost povrchu - viz kap.2.4).

3. v t.zv. difúzní periodě, která bývá zpravidla jedna třetina z celkové doby cementování, postupně dosáhnout obsahu CO_2 0,175 % ± 0,005 % a teploty rosného bodu 12°C ± 0,5°C. Přídavného plynu je potřebné zase dodávat takové množství, které odpovídá těmto hodnotám.

Takto navržený průběh cementačního procesu je proveden pro teplotu cementace 930°C, která je nejčastěji používanou v pecích DEGUSSA n.p. Liaz Jablonec - viz tab.č.8. Množství ochranného endoplynu se pohybovalo v rozmezí 11-12 Nm^3/hod.

Jedním z dalších dílčích výsledků bylo grafické zpracování závislosti teploty rosného bodu na obsahu CO_2 z jednotlivých měření průběhu cementace v kap.č.3.3. Tato závislost je v této části na obr. č.30. Zpracování proběhlo na počítači TI-59 regresní analýzou polynomem $y = a + bx\left(\frac{1}{x}\right) + cx^2\left(\frac{1}{x^2}\right)$ s přiblížením 0,95. Na obr.č.30 je také pro porovnání závislost dle příl.č.7 a z příl.č.8 a 9 (firemní diagramy). V kap. 3.6 byl proveden výpočet konkretní cementační atmosféry v peci DEGUSSA n.p. LIAZ Jablonec podle teorie výpočtů z kap.č. 2.3. Takto vypočítaná závislost je po grafickém vyjádření na obr.č. 29. Při porovnávání všech těchto grafů jsou patrné určité rozdíly, které jsou způsobeny pravděpodobně jak metodami výpočtů tak i nepřesnostmi měřících přístrojů a subjektem měření. Jelikož se pro kontrolu procesu cementace využívá, a s největší pravděpodobností se bude i nadále v budoucnosti využívat v n.p. LIAZ Jablonec přístrojů UNOR 4N a DEWSCHECKER,(jimiž se toto měření provádělo), je potom směrodatná závislost rosného bodu na obsahu CO_2 v obr.č.30 dle vlastního měření.

Zajímavý výsledek, avšak v negativním směru, udává tab.č. 23 v kap.č. 3.4, v které jsou hodnoty měření obsahu síry v cementované vrstvě přístrojem LECO u vz. č. 9 a 10. Toto měření ukázalo, že ve slabé povrchové vrstvičce (do 0,2 mm) se zvýšil obsah síry přibližně o 0,005 %. Toto by mohlo být způsobeno nedostatečným opráním řezných olejů před cementací připravované vsázky. Jelikož se však jedná o velmi malé množství a celkový obsah síry nepřesahuje povolenou hranici dané materiálovou normou, není nutné se s tím podrobněji v této dipl. práci zabývat.

U většiny cementovaných vzorků byla naměřena vyšší technologická hloubka cementované vrstvy, než byla požadována podle příslušných návodek (tab.č.26 v kap.č.3.5 porovnána s tab.č.8 kap.č. 3.3). Znamená to tedy, že by se mohla eventuelně zkrátit celková doba cementace, což by samozřejmě přineslo úsporu energie a zefektivnil se tím celý cementační proces. Nelze to však s jistotou použít, jelikož tato hloubka byla naměřena na jednotlivých vzorcích a ne na zpracovávaných dílech, které jsou někdy z odlišného materiálu než zkušební vzorky (viz kap.č. 2.1, 2.2, 3.3).

Celkově je možno říci, že dodržuje-li se předepsaný technologický postup procesu cementace podle příslušných návodek na základě měření obsahu CO_2 infraanalyzátorem, dosahuje se požadované kvality cementované vrstvy. Toto bylo potvrzeno zkušebními cementačními procesy č. 5, 7, 10, 12. Na zkušebních procesech č. 3, 6, 11, kde byl záměrně obsah CO_2 vyšší nebo nižší než předepsaný, nebylo dosaženo požadované kvality cementované vrstvy.

5. Z Á V Ě R

Hlavním cílem této diplomové práce bylo stanovit optimální technologii cementačního procesu ve víceúčelových poloautomatických pecích fy. DEGUSSA v kalírně n.p. LIAZ Jablonec n/Nisou.

Po teoretickém studiu problematiky a po seznámení se současným stavem technologie cementace v těchto pecích bylo přímo v provozu provedeno několik zkušebních procesů, které byly detailně analyzovány. Na základě zhodnocení výsledků této detailní analýzy byl vypracován optimální průběh cementace, který je podrobně uveden v části č. 4. Za předpokladu dodržování tohoto navrženého optimálního průběhu je zaručena požadovaná kvalita cementované vrstvy.

Dále byla zpracována závislost teploty rosného bodu na obsahu oxidu uhličitého z měření jednotlivých zkušebních procesů přístroji DEWSCHECKER a UNOR 4N. Tato závislost je graficky vyjádřena na obr. č. 30 v části č. 4 a lze ji využívat v případě výpadku jednoho z výše jmenovaných přístrojů.

Ostatní výsledky jsou podrobně zhodnoceny na podkladě rozborů jednotlivých kapitol v části č. 4.

Na závěr děkuji svému vedoucímu diplomové práce s. Doc. ing. Miroslavu Kořínkovi, CSc, konzultantovi s. Václavu Špringlovi a pracovníkům podnikové metalurgie n.p. LIAZ Jablonec n/Nisou, kteří mi s velkou ochotou vycházeli vstříc při vypracování této diplomové práce.

L. Sapr

6. SEZNAM LITERATURY

/1/ PLUHAŘ, J. - KORITTA, J.: Strojírenské materiály SNTL/ALFA Praha 1982

/2/ JECH, J.: Tepelné zpracování oceli SNTL Praha 1969

/3/ TEINDL, J.: Ochranné atmosféry v hutnictví a strojírenství SNTL Praha 1967

/4/ PŘENOSIL, B.: Nitrocementace SNTL Praha 1964

/5/ KALOUSEK, J. - HOLUBEC, Z. - KALOUSKOVÁ G.: Fyzikální chemie metalurgických procesů VŠST Liberec 1982

/6/ MORAVEC, M. - STOLAŘ, P. - PŘENOSIL, B.: Možnosti intenzifikace zvýšením teploty nauhličování = Strojírenství 11. Praha 1984

HACÁSEK, J. - STOLAŘ, P.: Měření uhlíku řízených atmosfér pomocí kyslíkové sondy = Strojírenství 11. Praha 1984

/7/ EBNER, P.: [Diplomarbeit] Loeben (Steiermark-Österreich) 1961

/8/ ČSN 41 4223, ČSN 42 0448, DIN 50 190

/9/ DEGUSSA - firemní literatura 1980 - 1984

/10/ DEWSCHECKER - firemní literatura fy. BRUNO SCHÄFER 1981

/11/ MAIHAK - firemní literatura 1980

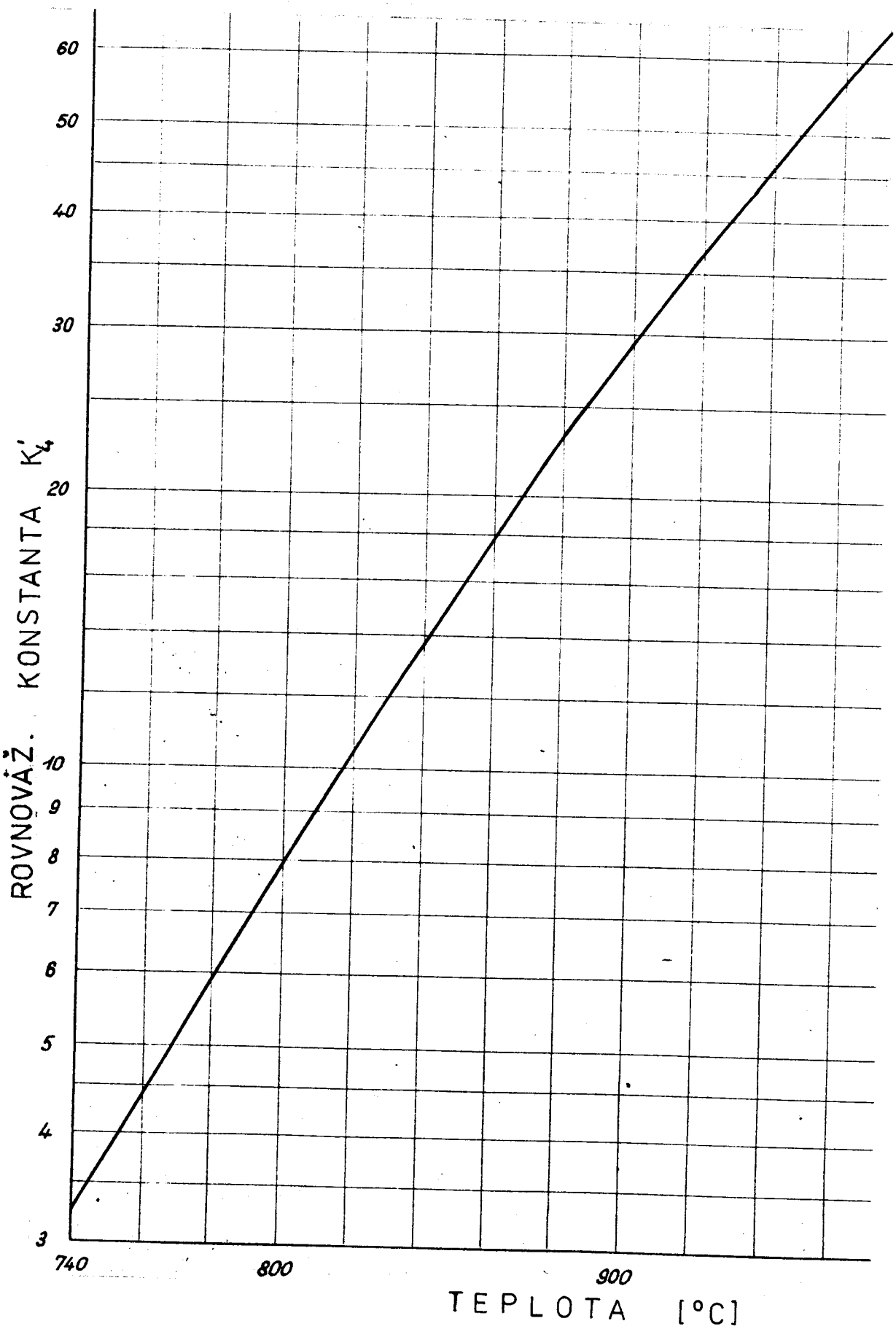
/12/ IBSEN - firemní literatura 1978

/13/ LIAZ - firemní literatura 1975 - 1985

/14/ LECO - firemní literatura 1983

P Ř Í L O H Y

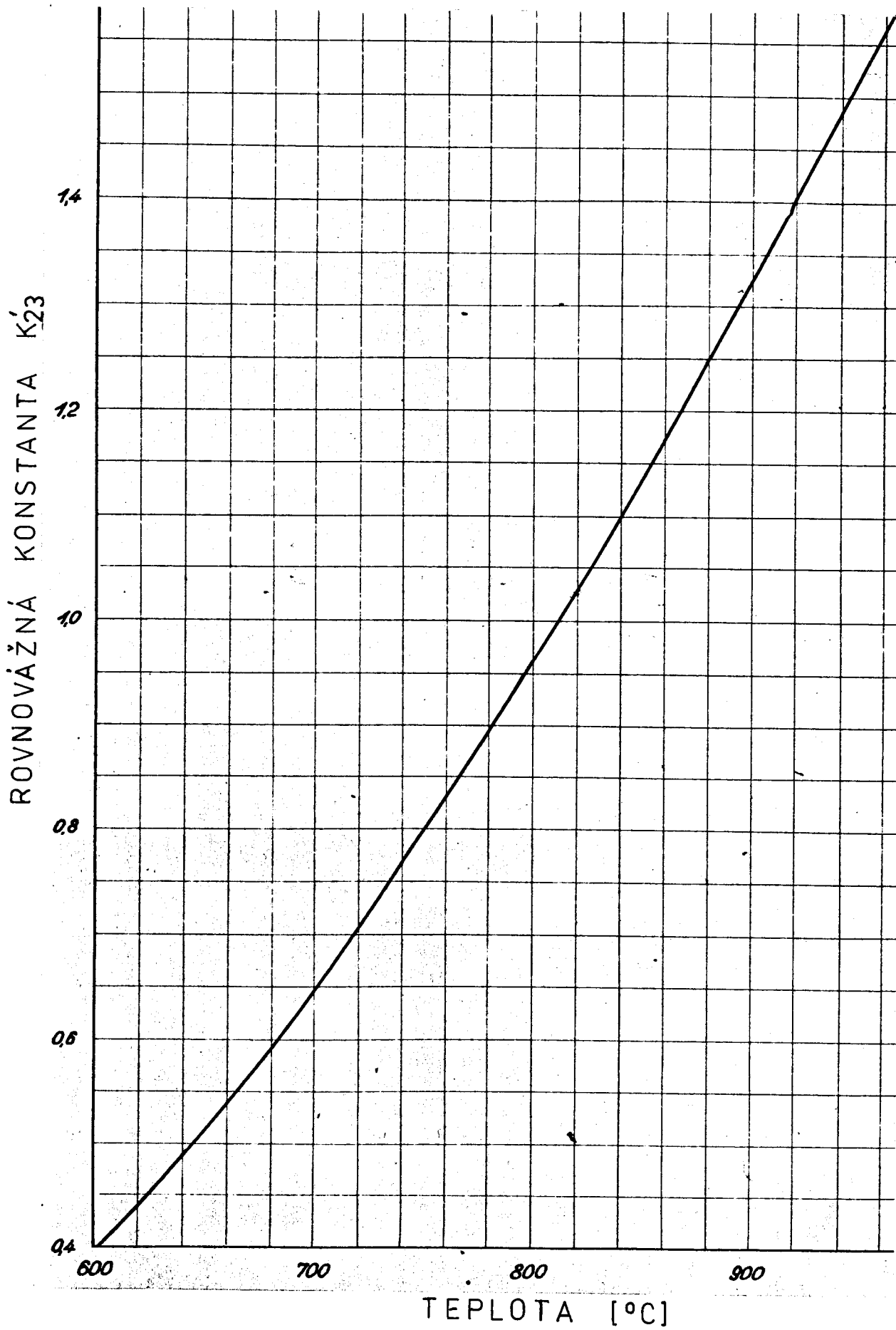
Příl.č. 1 : Grafická závislost rovnovážné konst. $K_4' = \frac{1}{K_4} = \frac{[CO] \cdot [H_2]}{[H_2O]}$ na teplotě podle /7/



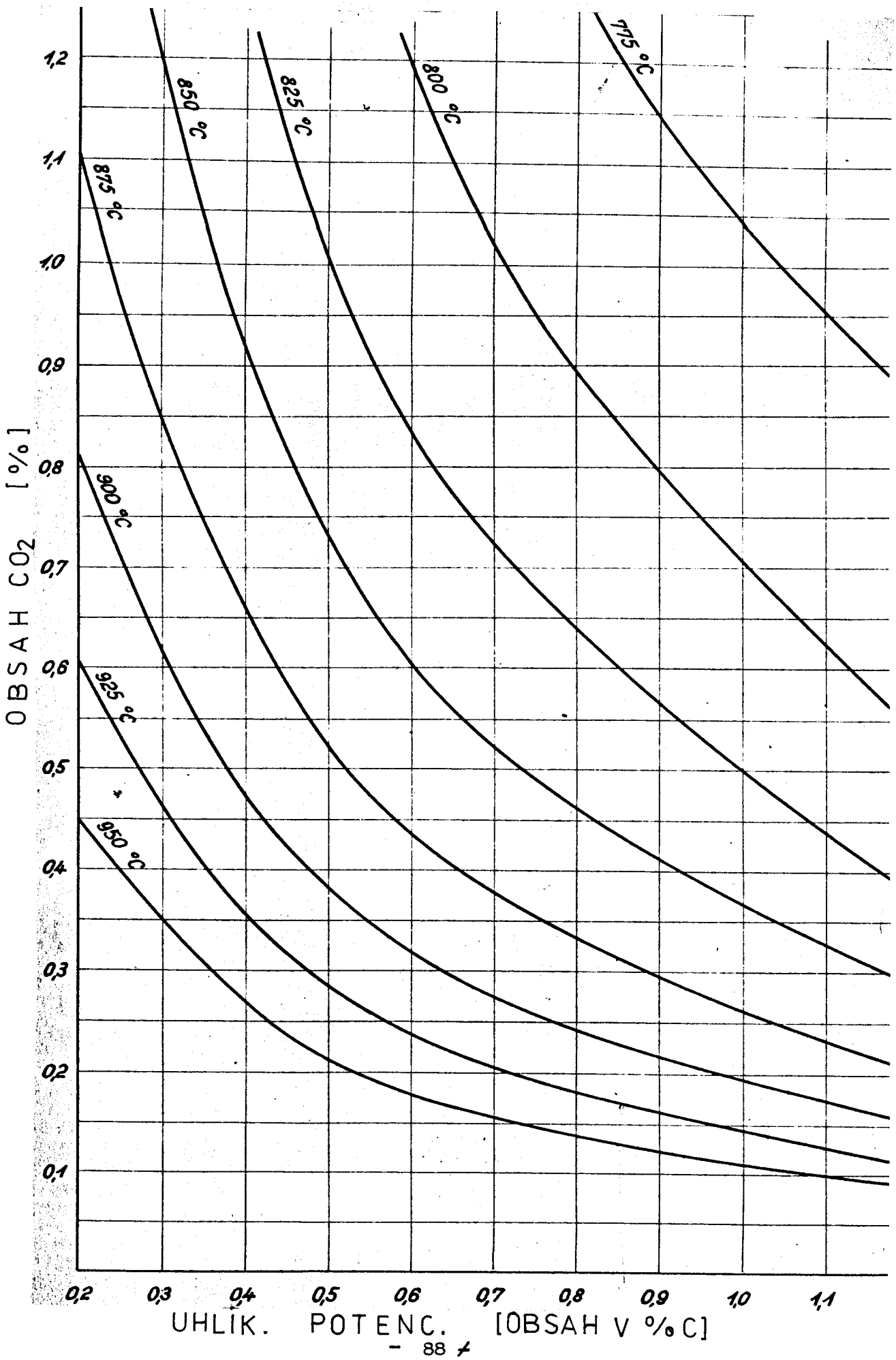
Příl. č. 2 : Přepočet teploty rosného bodu na obsah H_2O podle /7/.
(Pozn.: Vol % v tab. značí objemová % H_2O)

°C	Vol %	°C	Vol %	°C	Vol %
- 60	0,00092	- 23	0,0764	14	1,58
- 59	0,00105	- 22	0,084	15	1,68
- 58	0,00118	- 21	0,092	16	1,79
- 57	0,00145	- 20	0,101	17	1,91
- 56	0,00171	- 19	0,112	18	2,04
- 55	0,00197	- 18	0,123	19	2,17
- 54	0,00225	- 17	0,135	20	2,31
- 53	0,0025	- 16	0,148	21	2,46
- 52	0,0029	- 15	0,163	22	2,61
- 51	0,0033	- 14	0,178	23	2,77
- 50	0,0038	- 13	0,193	24	2,94
- 49	0,0043	- 12	0,22	25	3,12
- 48	0,0049	- 11	0,234	26	3,32
- 47	0,0055	- 10	0,256	27	3,52
- 46	0,0062	- 9	0,280	28	3,73
- 45	0,0069	- 8	0,306	29	3,95
- 44	0,0076	- 7	0,333	30	4,2
- 43	0,0087	- 6	0,364	31	4,33
- 42	0,0098	- 5	0,396	32	4,7
- 41	0,0109	- 4	0,43	33	4,96
- 40	0,0122	- 3	0,47	34	5,25
- 39	0,0138	- 2	0,51	35	5,55
- 38	0,0156	- 1	0,56	36	5,86
- 37	0,0176	0	0,603	37	6,20
- 36	0,0197	1	0,649	38	6,55
- 35	0,022	2	0,696	39	6,90
- 34	0,024	3	0,75	40	7,27
- 33	0,027	4	0,80	41	7,66
- 32	0,030	5	0,86	42	8,1
- 31	0,033	6	0,92	43	8,54
- 30	0,037	7	0,99	44	8,98
- 29	0,041	8	1,06	45	9,45
- 28	0,045	9	1,13	46	9,95
- 27	0,050	10	1,21	47	10,5
- 26	0,055	11	1,29	48	11,0
- 25	0,062	12	1,39	49	11,6
- 24	0,0685	13	1,48	50	12,2

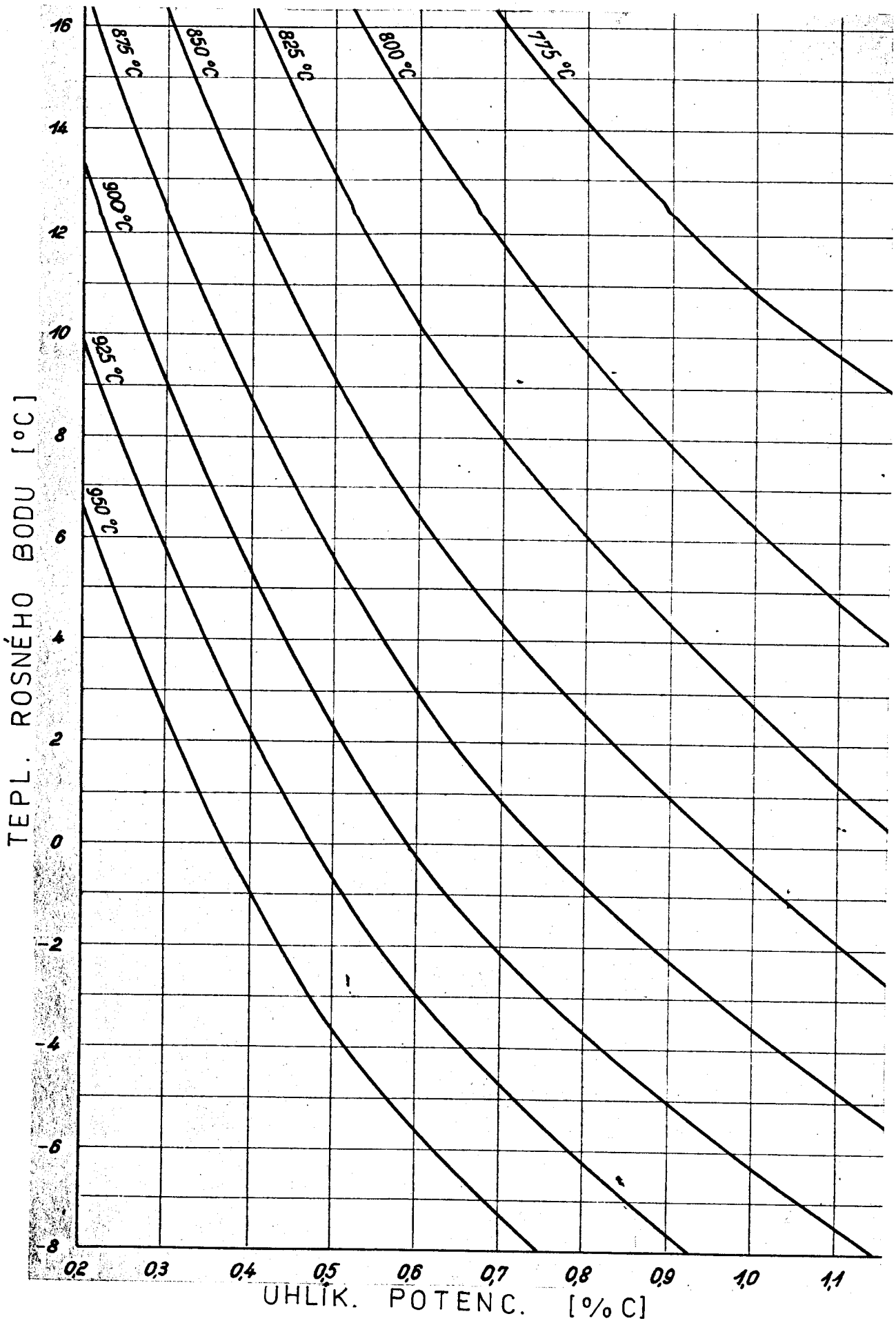
Příl.č. 3 : Grafická závislost rovnov.konst. $K'_{23} = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]}$ na teplotě podle /7/.



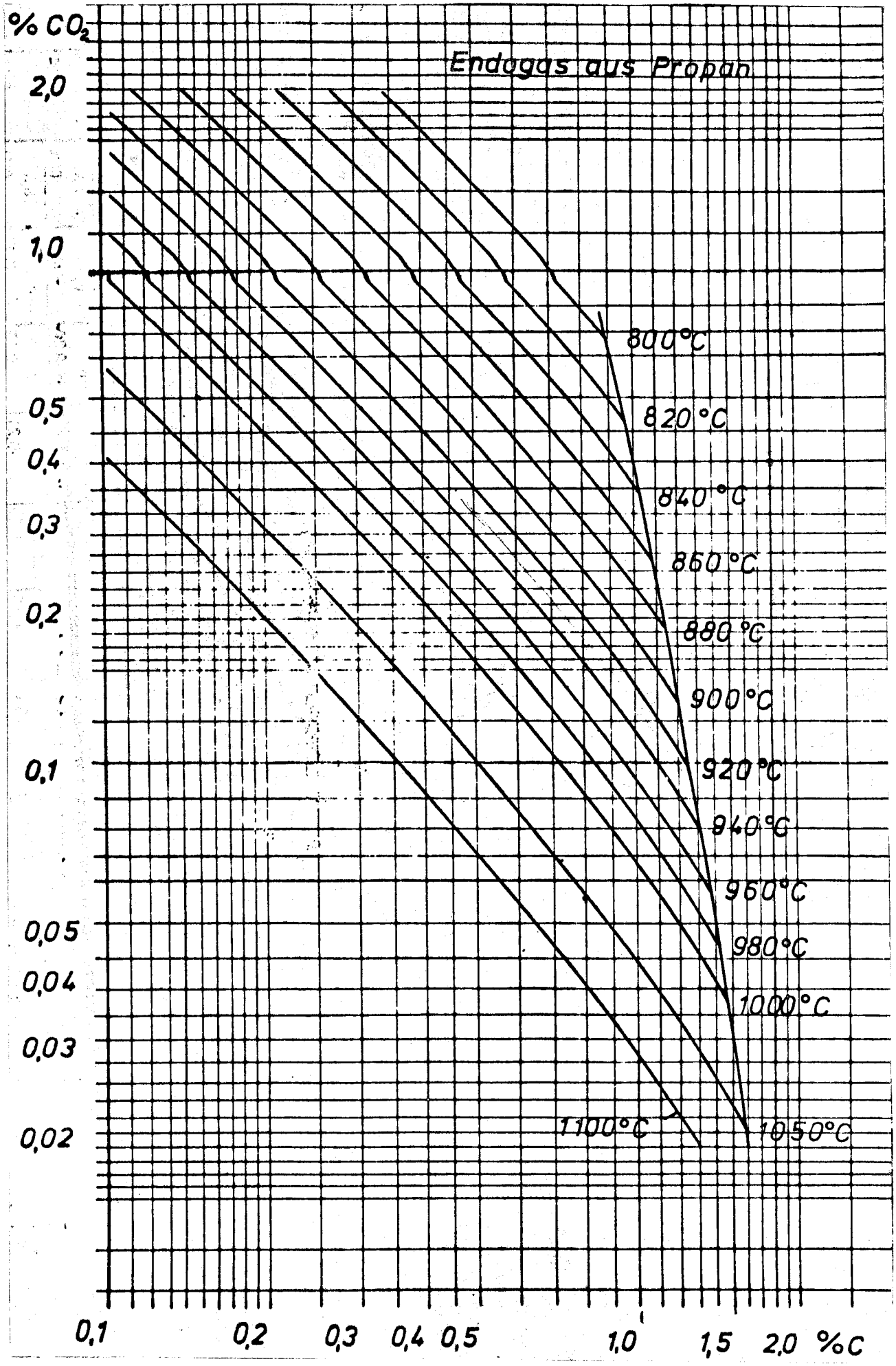
Příl.č. 4 : Grafická závislost uhlíkového potenciálu na obsahu CO_2 při různých teplotách a při obsahu 23 % CO (endoplyn z propanu) podle /7/



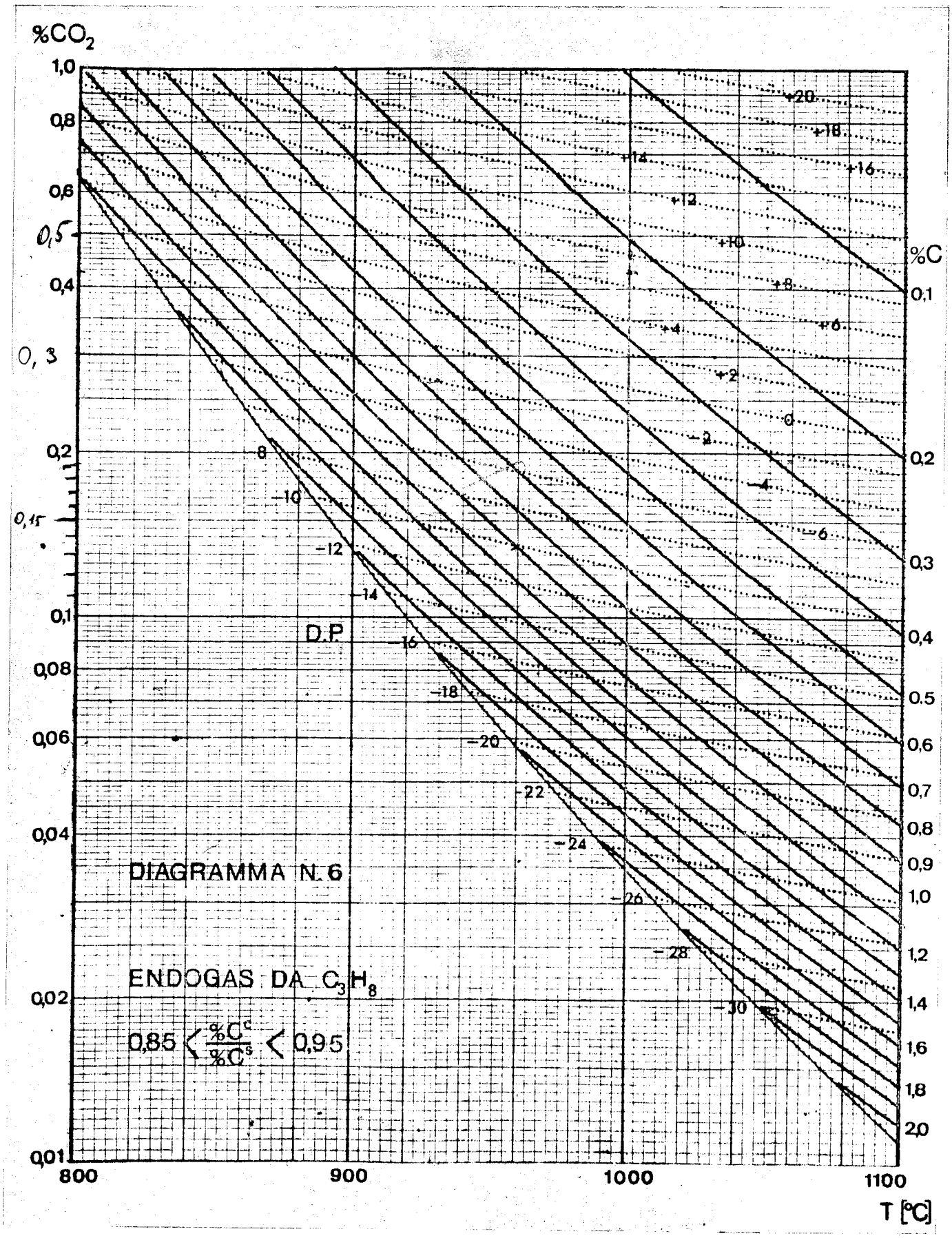
Příl.č. 5 : Grafická závislost uhlíkového potenciálu na teplotě rosného bodu při různých teplotách a při obsahu 23 % CO, 32 % H_2 (endoplyn z propanu) podle /7/



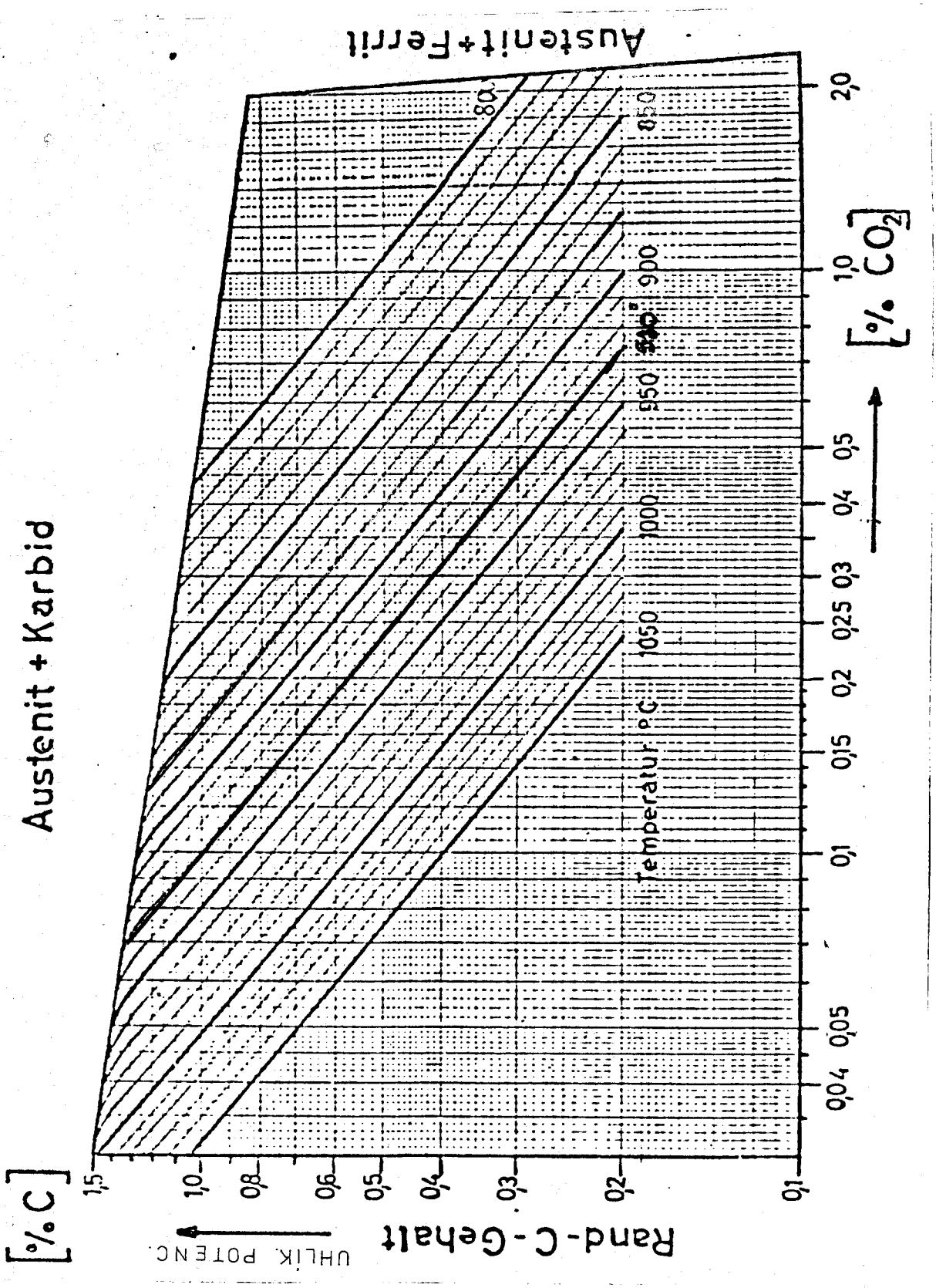
Příl.č. 6: Grafická závislost uhlíkového potenciálu na obsahu CO_2 při různých teplotách (endoplyn z propanu) podle /9/ .



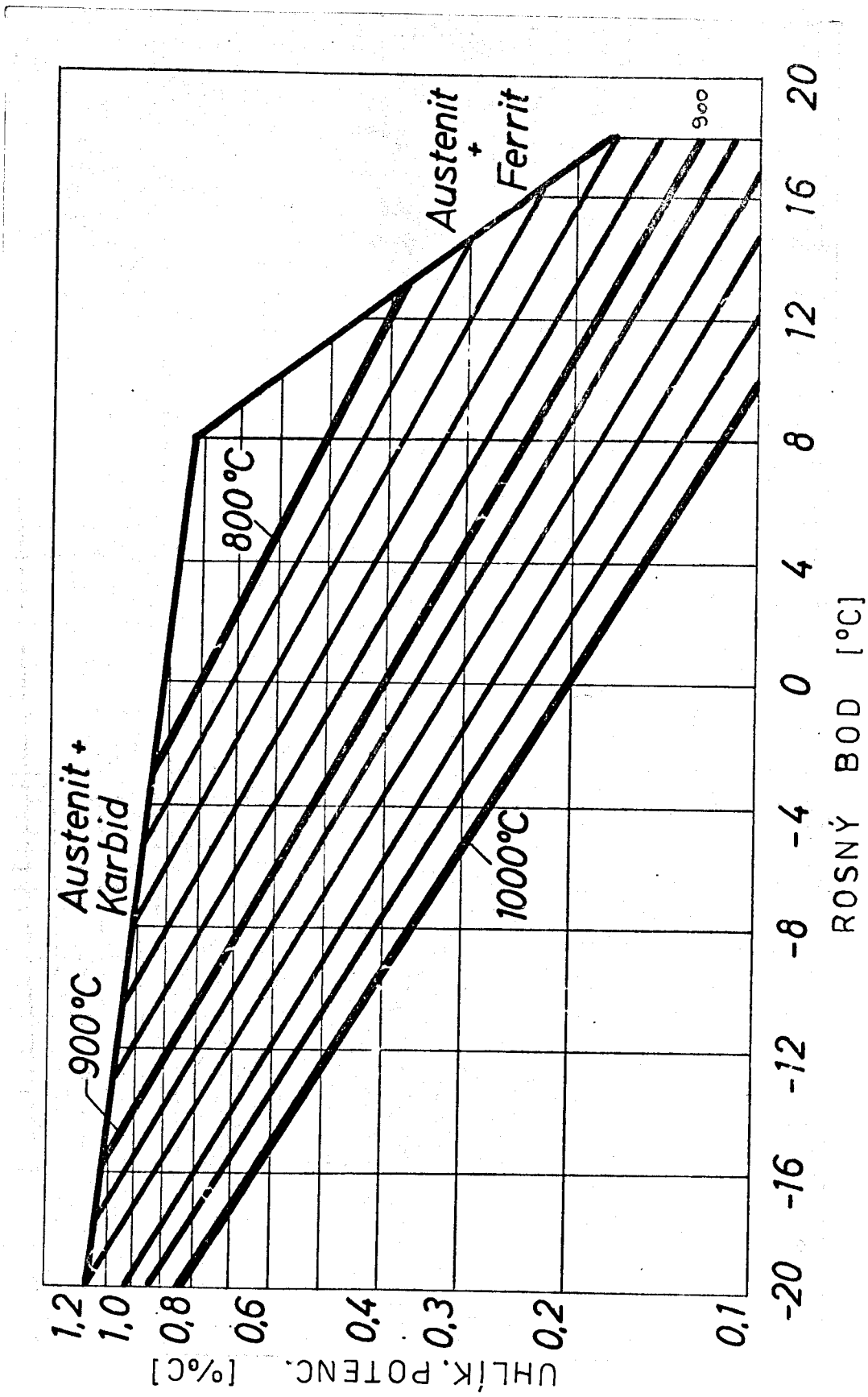
Příl.č. 7: Vzájemná grafická závislost uhlíkového potenciálu, obsahu CO_2, teploty rosného bodu, teploty cementace podle /9/.



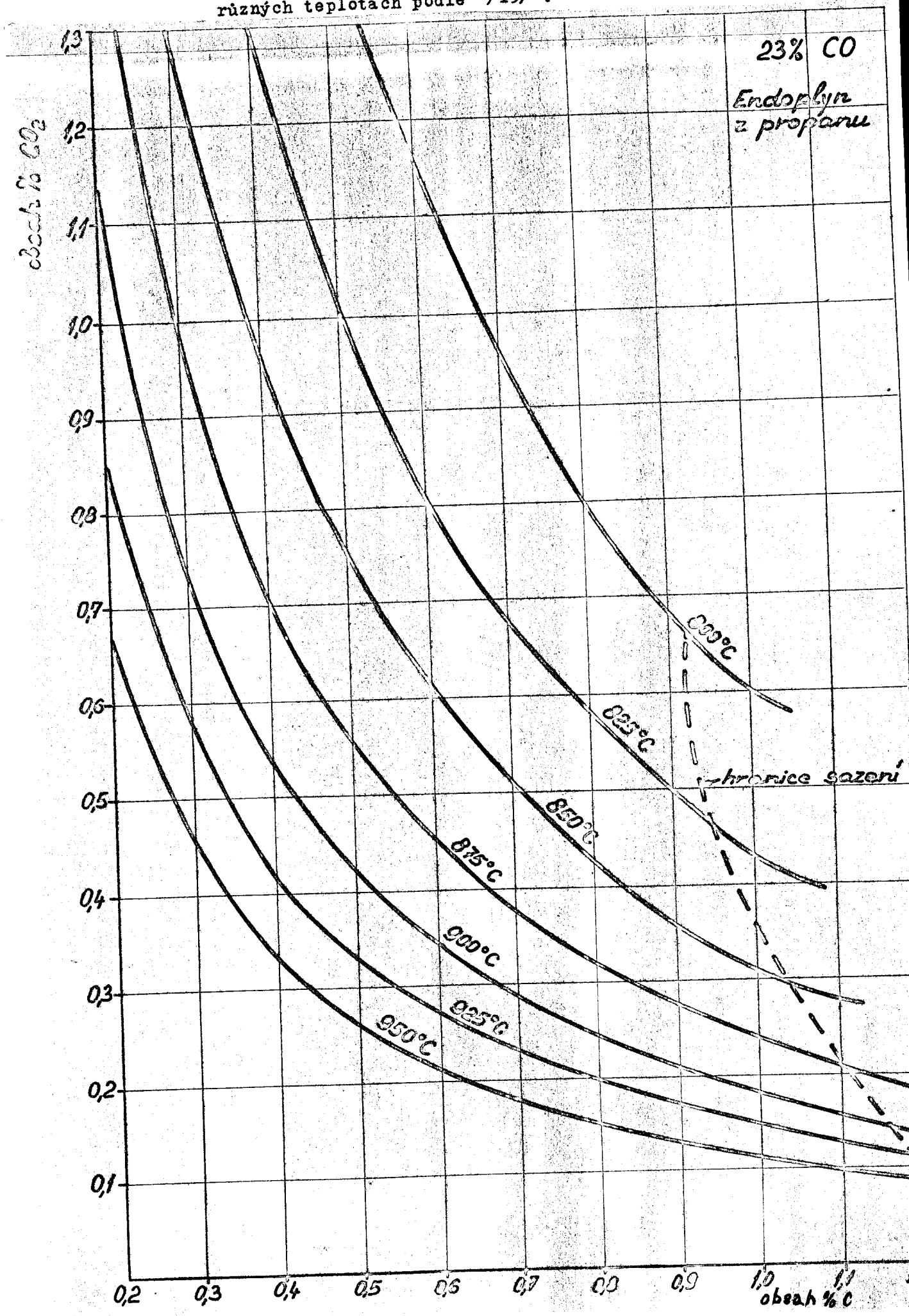
Příl.č. 8 : Grafická závislost uhlíkového potenciálu na obsahu CO_2 při různých teplotách (s vyznačením jednotl.fází) podle /9/.



Příl.č. 9 : Grafická závislost uhlíkového potenciálu na teplotě rosného bodu (s vyznačením jednotlivých fází) podle /9/.



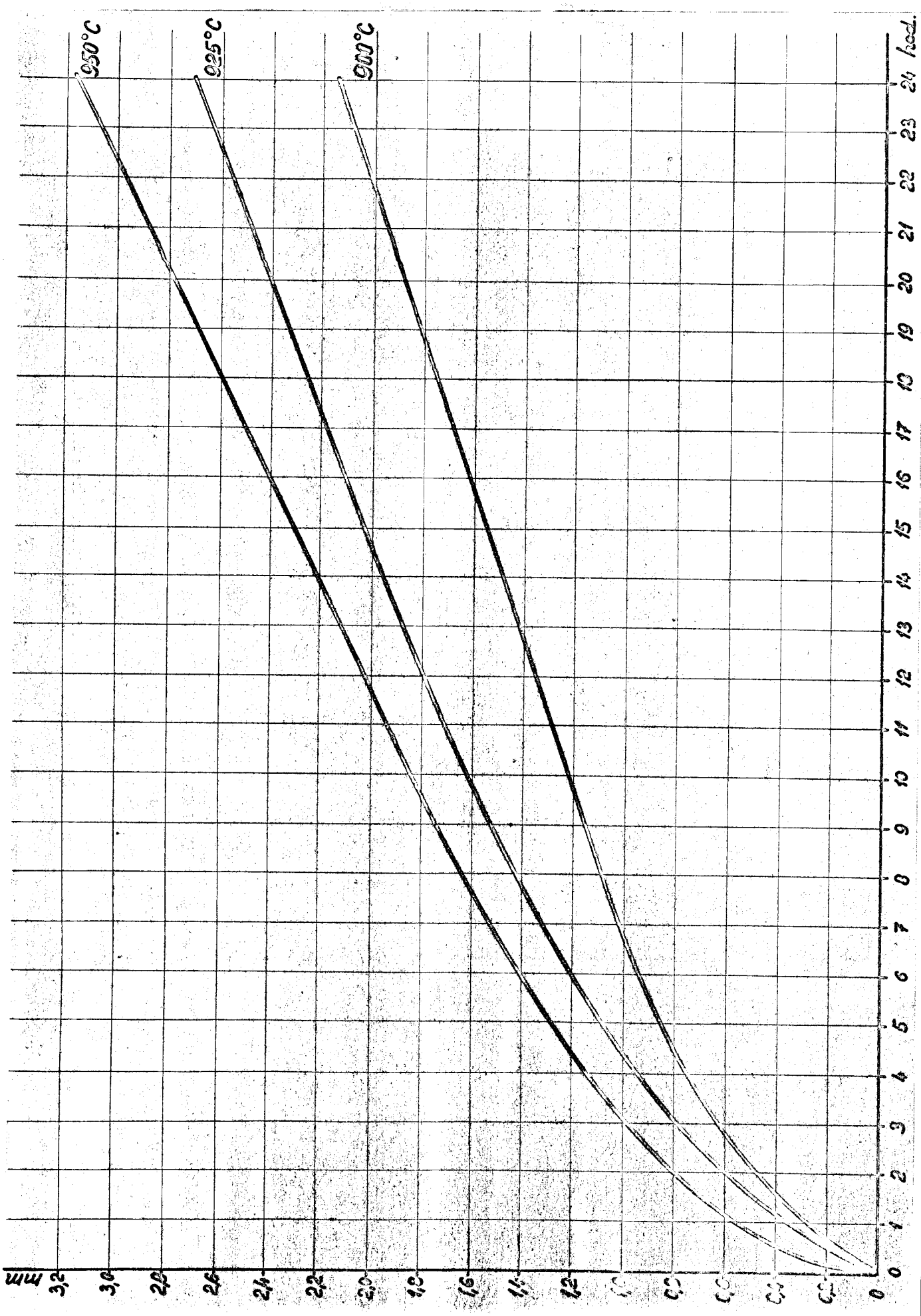
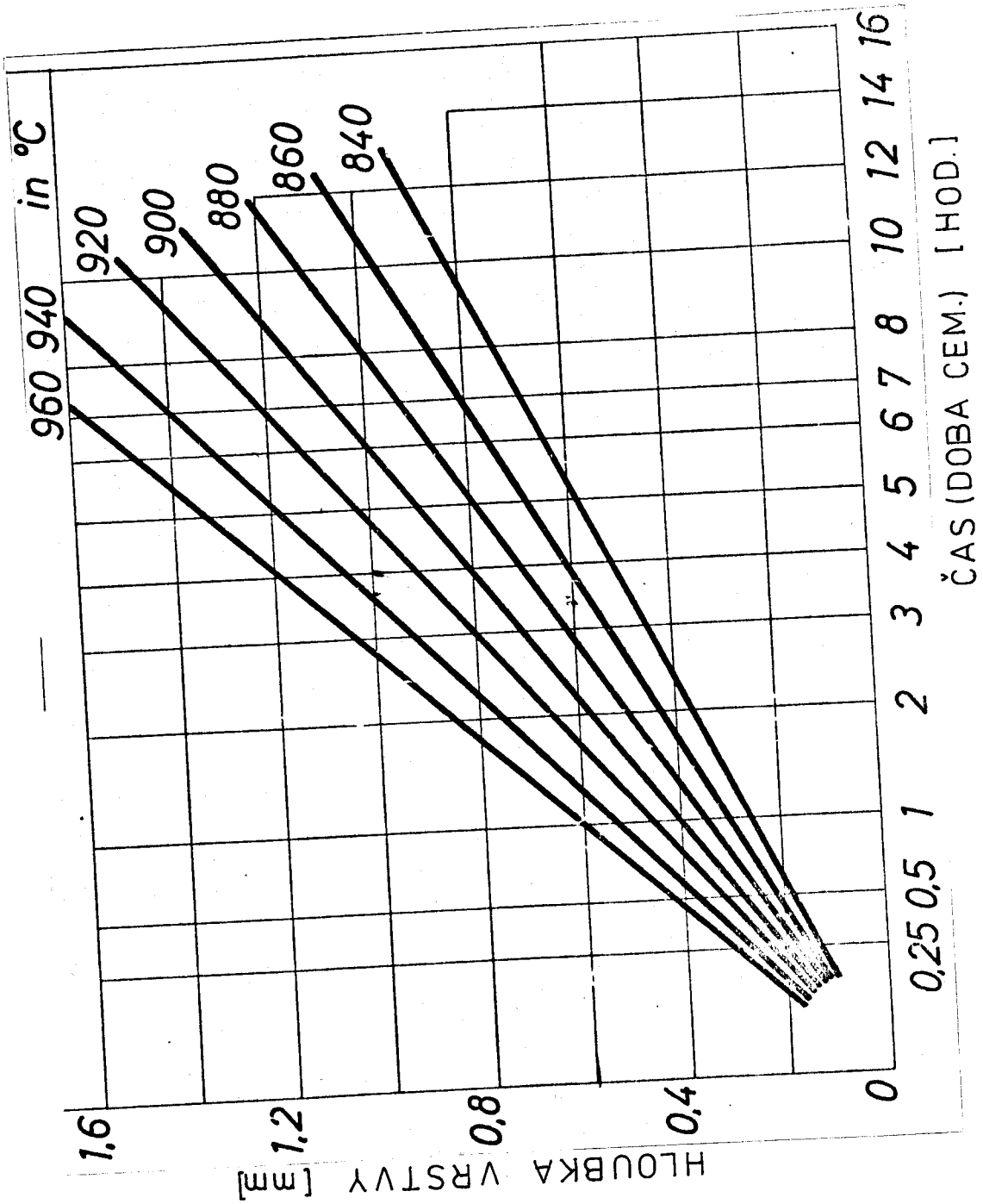
Příl.č. 10 : Grafická závislost uhlíkového potenciálu na obsahu CO_2 při různých teplotách podle /13/ .



Příl.č. 11 : Tabulka vyjadřující závislost uhlíkového potenciálu, obsahu CO_2, teploty rosného bodu a teploty cementace (23 % CO, endoplyn z propanu) podle /12/.

UHLÍK. POT. [%C]	820 °C	830 °C	840 °C	850 °C	860 °C	870 °C	880 °C	890 °C	900 °C	910 °C	920 °C	930 °C	940 °C	950 °C
0,30%	+20,7 1,76	+19,6 1,59	+18,4 1,42	+17,2 1,28	+16,1 1,15	+14,8 1,03	+14 0,95	+12,8 0,85	+11,7 0,77	+10,7 0,70	+9,5 0,63	+8,5 0,57	+7,4 0,52	+6,5 0,47
0,35%	+18,4 1,52	+17,3 1,36	+16 1,22	+14,8 1,1	+13,7 0,99	+12,6 0,89	+11,6 0,81	+10,5 0,73	+9,3 0,66	+8,2 0,59	+7,1 0,53	+6,2 0,49	+5 0,44	+4,2 0,40
0,40%	+16,3 1,33	+15 1,19	+13,8 1,06	+12,8 0,97	+11,7 0,87	+10,5 0,78	+9,5 0,70	+8,4 0,63	+7,2 0,57	+6,2 0,52	+5 0,46	+4,1 0,42	+3,8 0,38	+2,1 0,35
0,45%	+14,4 1,18	+13,1 1,05	+12,1 0,95	+10,8 0,85	+9,9 0,77	+8,5 0,68	+7,7 0,62	+6,4 0,55	+5,4 0,50	+4,2 0,45	+3,1 0,41	+2,2 0,37	+1,3 0,33	+0,3 0,30
0,50%	+12,7 1,06	+11,7 0,96	+10,5 0,85	+9,2 0,76	+8,1 0,68	+6,9 0,61	+5,9 0,55	+4,7 0,49	+3,7 0,45	+2,7 0,41	+1,6 0,36	+0,6 0,33	−0,4 0,30	−1,3 0,27
0,55%	+11,4 0,97	+10,1 0,86	+9 0,77	+7,5 0,68	+6,5 0,61	+5,3 0,55	+4,4 0,50	+3,2 0,44	+2,2 0,40	+1,2 0,36	+0,1 0,33	−0,8 0,30	−1,7 0,27	−2,5 0,24
0,60%	+9,9 0,88	+8,7 0,78	+7,4 0,69	+6,2 0,62	+5,3 0,56	+4 0,50	+3 0,45	+1,9 0,40	+0,8 0,36	−0,1 0,33	−1,1 0,30	−2,1 0,27	−2,9 0,24	−3,8 0,21
0,65%	+8,6 0,80	+7,3 0,71	+6,1 0,63	+4,9 0,57	+3,8 0,51	+2,6 0,45	+1,8 0,41	+0,6 0,37	−0,4 0,33	−1,3 0,30	−2,3 0,27	−3,2 0,24	−4 0,22	−4,9 0,20
0,70%	+7,2 0,73	+6 0,65	+4,9 0,58	+3,7 0,52	+2,6 0,47	+1,4 0,41	+0,5 0,38	−0,5 0,34	−1,5 0,30	−2,4 0,27	−3,4 0,25	−4,2 0,22	−5 0,20	−5,8 0,18
0,75%	+6,1 0,68	+4,8 0,60	+3,6 0,53	+2,4 0,48	+1,4 0,43	+0,3 0,38	−0,5 0,35	−1,6 0,31	−2,5 0,28	−3,5 0,25	−4,3 0,23	−5,2 0,20	−6 0,18	−6,8 0,17
0,80%	+5 0,63	+3,8 0,56	+2,7 0,50	+1,3 0,44	+0,4 0,40	−0,7 0,35	−1,6 0,32	−2,6 0,28	−3,5 0,26	−4,3 0,23	−5,3 0,21	−6,1 0,19	−6,9 0,17	−7,7 0,15
0,85%	+3,9 0,58	+2,7 0,52	+1,5 0,46	+0,4 0,41	−0,6 0,37	−1,7 0,33	−2,5 0,30	−3,4 0,27	−4,3 0,24	−5,3 0,21	−6,1 0,19	−6,9 0,17	−7,8 0,16	−8,6 0,14
0,90%	+2,9 0,54	+1,7 0,48	+0,5 0,43	−0,6 0,38	−1,6 0,34	−2,5 0,30	−3,4 0,27	−4,3 0,25	−5,2 0,22	−6 0,20	−6,9 0,18	−7,8 0,16	−8,7 0,15	−9,5 0,13
0,95%	+1,8 0,50	+0,7 0,45	−0,4 0,40	−1,5 0,36	−2,3 0,32	−3,4 0,28	−4,2 0,26	−5,1 0,23	−6 0,21	−7 0,19	−7,8 0,17	−8,6 0,15	−9,5 0,14	−10,4 0,12
1,00%			−1,3 0,37	−2,3 0,33	−3,2 0,30	−4,5 0,27	−5 0,24	−5,9 0,21	−6,7 0,19	−7,6 0,17	−8,5 0,16	−9,4 0,14	−10,4 0,13	−11,2 0,12

Příl.č. 12 : Grafická závislost hloubky cementované vrstvy na době cementace a na teplotě podle /13/



Příl. č. 13 : Grafická závislost hloubky cementované vrstvy na době cementace a na teplotě podle /9/ .