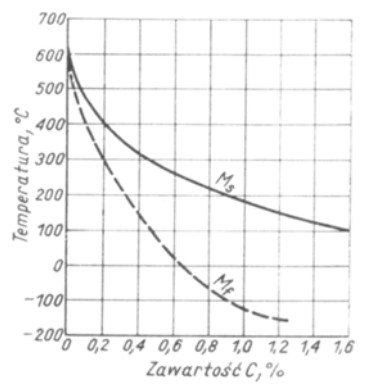


## Technologie kriogeniczne w metalurgii i obróbce metali

### 1. Obróbka podzerowa metali

Podstawową obróbką cieplną stali jest hartowanie. Polega ono na nagrzaniu stali do temperatury austenitowania, wygrzaniu i szybkim chłodzeniu w celu otrzymania metastabilnej struktury martenzytycznej. Przemiana austenitu w martenzyt rozpoczyna się w temperaturze początku przemiany  $M_s$  i zachodzi aż do pewnej określonej temperatury  $M_f$ . Przebieg przemiany martenzytycznej uwarunkowany jest ciągłym obniżaniem temperatury. Nawet po osiągnięciu temperatury  $M_f$  nie następuje całkowita przemiana austenitu w martenzyt i w strukturze materiału pozostaje pewna ilość austenitu szcążkowego. Temperatury początku i końca przemiany martenzytycznej zależą między innymi od zawartości węgla w stali i mogą się istotnie od siebie różnić. Dla pewnych gatunków stali temperatura  $M_f$  może być tak niska jak ok. 120 K (-153 °C) – rysunek 1, chociaż w większości materiałów temperatura  $M_f$  jest wyższa od 200 K. Przemianę martenzytyczną zaobserwowano najwcześniej w stalach węglowych, występuje ona również w innych metalach i stopach, np. Cu-Al., Ti, U. Charakterystyczną cechą przemiany martenzytycznej są skoordynowane przemieszczenia atomów przy zachowaniu sąsiedztwa ukształtowanego w austenicie. W trakcie przemiany zachodzi zmiana struktury sieci krystalicznej materiału, np. dla stali i stopu żelaza z niklem jest to przemiana sieci regularnej płasko centrycznej w sieć przestrzennie centryczną.



Rysunek 1. Położenie  $M_s$  i  $M_f$  w zależności od zawartości węgla [1].

Jeżeli w trakcie realizacji przemiany martenzytycznej nastąpi nawet okresowa, nawet krótkotrwała stabilizacja temperatury, to ilość austenitu szcążkowego zwiększa się, czyli struktura austenityczna ulega utrwaleniu. Chcąc doprowadzić do zmniejszenia ilości austenitu szcążkowego należy bezpośrednio po hartowaniu dalej obniżać temperaturę materiału, aż do osiągnięcia wartości  $M_f$ . Jak wynika z rysunku 1 może to oznaczać konieczność obniżenia temperatury materiału do temperatur bliskich temperaturom kriogenicznym. Obniżenie temperatury materiału poniżej °C w celu osiągnięcia temperatury  $M_f$  w trakcie przemiany martenzytycznej nosi nazwę obróbki podzerowej. Obróbka podzerowa jest jedną z nowszych metod obróbki cieplnej i polega na chłodzeniu hartowanej stali do temperatur poniżej 273 K. Obróbka podzerowa stosowana jest między innymi do tych stali, których temperatury końca przemiany martenzytycznej leżą poniżej 273 K (np. stale wysokowęglowe) i które z tego powodu wykazują w strukturze po hartowaniu większe ilości austenitu szcążkowego. Obecność dużych ilości szcążkowego austenitu powoduje obniżenie

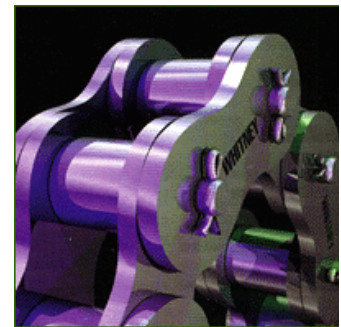
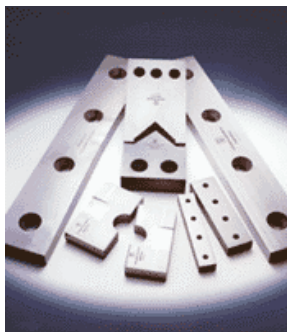
odporności stali na ścieranie, spadek jej twardości jak również może prowadzić do niestałości wymiarów przedmiotów hartowanych (np. sprawdzianów). Utrata wymiarów przedmiotów o dużej zawartości austenitu szczątkowego wynika z tego, że jest on zbudowany z sieci krystalicznej ściennie centrowanej, o mniejszej o około 1,5 % objętości właściwej w stosunku do objętości właściwej martenzytu zbudowanego z sieci krystalicznej centrowanej przestrzennie. Austenit szczątkowy może podlegać izotermicznemu rozpadowi, co powoduje wzrost objętości właściwej przedmiotu, w którym wzrasta udział martenzytu i w rezultacie brak stabilności jego wymiarów. Obróbka podzerowa przedmiotów wykonanych ze stali martenzytycznych poprawia także ich własności magnetyczne.

Temperatury obróbki podzerowej ustala się w zależności od temperatury końca przemiany martenzytycznej, charakterystycznej dla poszczególnych gatunków stali. Dla większości stali temperatura końca przemiany martenzytycznej jest wyższa od 190 K, chociaż jak wynika z rysunku 1 może być tak niska jak ok. 100 i zbliżona do temperatury wrzenia ciekłego azotu (78 K). Dlatego w trakcie ziębienia przedmiotów poddawanych obróbce podzerowej w przeważającej ilości urządzeń stosuje się ciekły azot.

Obróbkę podzerową stosuje się również w przypadku materiałów, w których nie zachodzi przemiana martenzytyczna, takich czyste miedź i srebro, stale nierdzewne o trwałej strukturze austenitycznej, niektóre plastiki. W przypadku takich materiałów celem obróbki jest redukcja wewnętrznych naprężeń, wytrącenie węglików oraz poprawa struktury krystalicznej materiału.

### 1.1. Obszary zastosowań obróbki podzerowej.

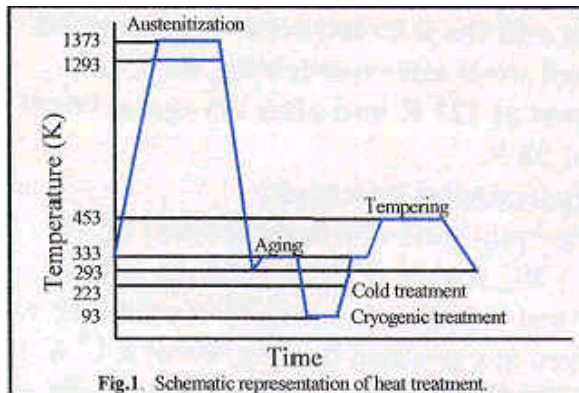
Celem stosowania obróbki podzerowej jest przede wszystkim zwiększenie twardości przedmiotów takich jak wiertła, frezy, elementy łożysk oraz stabilizacja geometrii wyrobów o bardzo dokładnych wymiarach, takich jak sprawdziany. Przykłady przedmiotów poddawanych obróbce podzerowej przedstawia rysunek 2.



Rysunek 2. Przykłady wyrobów poddawanych obróbce podzerowej: sprawdziany, łożyska, łańcuchy, wiertła, koła zębate.

## 1.2. Wpływ obróbki podzerowej na własności materiałów.

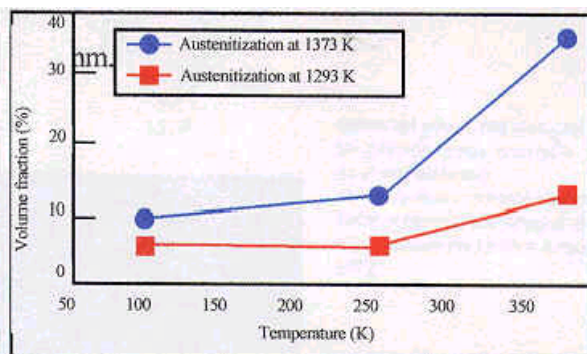
Obróbkę podzerową łączy się w cykl technologiczny z obróbką cieplną – hartowaniem. Przykładowy cykl obróbki cieplnej stali zawierający obróbkę podzerową przedstawia rysunek 3.



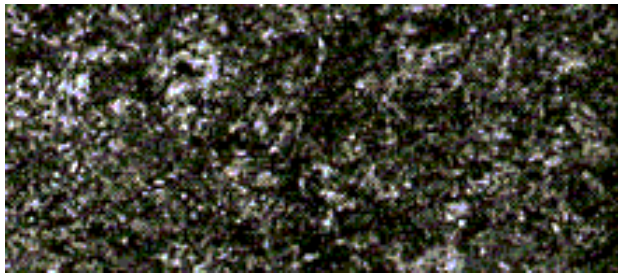
Rysunek 3. Przykład cyklu obróbki cieplnej zawierającego obróbkę podzerową (Time – czas, Cryogenic treatment – obróbka kriogeniczna – podzerowa, tempering – odpuszczanie) [2].

W pokazanym na rysunku 3 cyklu obróbkę podzerową przeprowadzono w temperaturze 93 K. Jak czynnik chłodzący użyto ciekłego azotu o temperaturze wrzenia 78 K. Nie jest jednak wskazana bezpośrednie zanurzenie obrabianych przedmiotów w ciekłym azocie, gdyż zabieg taki prowadzi do powstania dużych gradientów temperatury powodujących lokalne skurcze i naprężenia mogące spowodować mechaniczne uszkodzenia przedmiotów. Ponadto stosując zanurzenie lub natrysk azotem niemożliwa jest dokładna regulacja przebiegu temperatury w trakcie oziębiania przedmiotu. Dlatego najlepszą metodą obniżania temperatury przedmiotów w trakcie obróbki podzerowej jest ich umieszczenie w komorze do której podawane są pary azotu, wymiana zachodzi na drodze konwekcji wymuszonej, a temperaturę w komorze ustala się przez sterowanie strumienia par azotu. Pożądana jest również regulacja różnicy temperatury pomiędzy powierzchnią przedmiotu obrabianego, a jego wnętrzem.

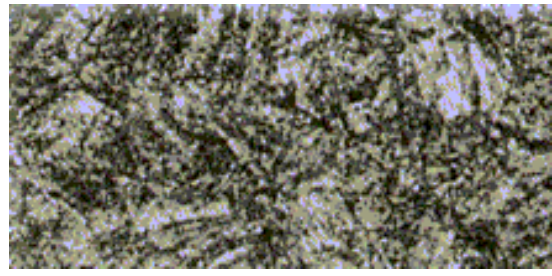
Na rysunku 4 pokazano przykładową zależność zawartości austenitu w materiale w zależności od temperatury końca obróbki podzerowej oraz temperatury hartowania (austenitizacji), natomiast rysunek 5 pokazuje strukturę stali martenzytycznej przed i po obróbce podzerowej.



Rysunek 4. Wpływ obróbki podzerowej na zawartość austenitu szczątkowego.



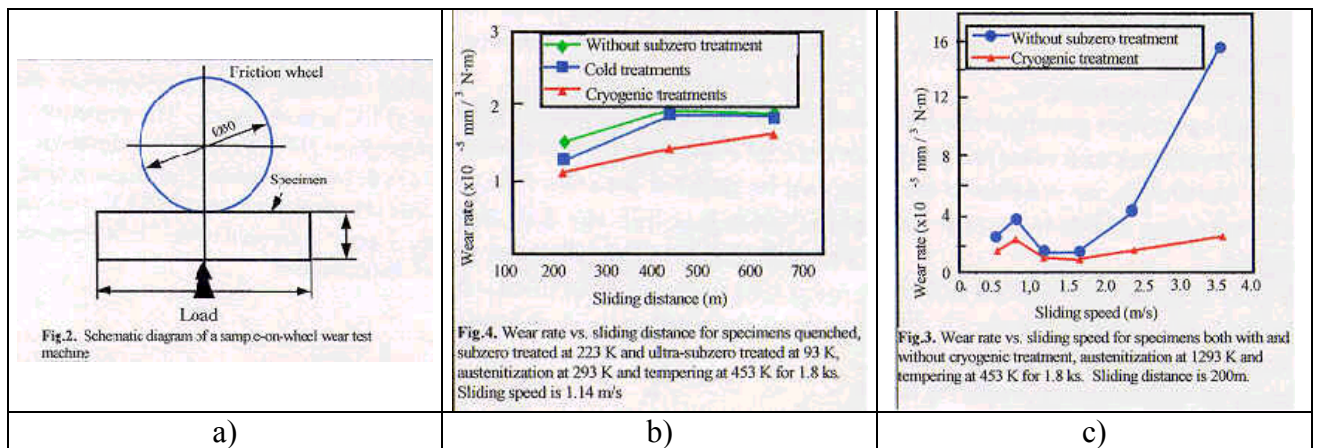
Przed obróbką podzerową



Po obróbce podzerowej

Rysunek 5. Zmiana struktury stali w wyniku obróbki podzerowej, pow. 200 x [3].

Obróbka podzerowa wpływa na zwiększenie odporności materiału na ścieranie. Na rysunku 6 pokazano zasadę pomiaru ścieralności materiału (a) oraz wyniki pomiarów ścieralności w funkcji drogi rolki po bróbce (b) oraz szybkości obwiedniowej rolki (c). Obróbka podzerowa (cryogenic treatment) spowodowała istotny wzrost trwałości próbek.



Rysunek 6. Przykładowy wpływ obróbki podzerowej na własności mechaniczne materiału (odporność na ścieranie) [2].

### 1.3. Komory kriogeniczne stosowane w obróbce podzerowej.

Komory kriogeniczne stosowane w obróbce podzerowej powinny charakteryzować się następującymi cechami:

- Możliwością regulacji temperatury, w szczególności ustalenia niewielkiej szybkości schładzania w zakresie temperatur 300 – 90 K.
- Brakiem kontaktu próbki z ciekłym azotem.
- Możliwością precyzyjnej regulacji temperatury w trakcie odgrzewania próbki.

Przykładowe rozwiązania konstrukcyjne komór zasilanych ciekłym azotem i stosowanych do obróbki podzerowej pokazano na rysunku 7. Komory mogą być zasilane azotem ze zbiorników o podwyższonym ciśnieniu (np. 2 MPa). W trakcie rozprężania azotu w dyszy zasilającej komorę następuje jego częściowe odparowanie i obniżenie temperatury do 78 K. Przedmioty w komorze są schładzane parami azotu. Ruch par w komorze wymuszony jest mieszadłem.





Widoczny zbiornik LN2 o ciśnieniu 16 bar



Rysunek 7. Rozwiązanie konstrukcyjne komór kriogenicznych stosowanych w obróbce podzerowej [3].

## 2. Technologie kriogeniczne w metalurgii.

Przemysł metalurgiczny żelaza, stali i metali kolorowych jest największym odbiorcą gazów technicznych, szczególnie tlenu, azotu i argonu. Tlen zużywany jest przede wszystkim w procesach spalania jak również do oczyszczania ciekłych metali, a jego orientacyjne zużycie przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Zużycie tlenu w metalurgii

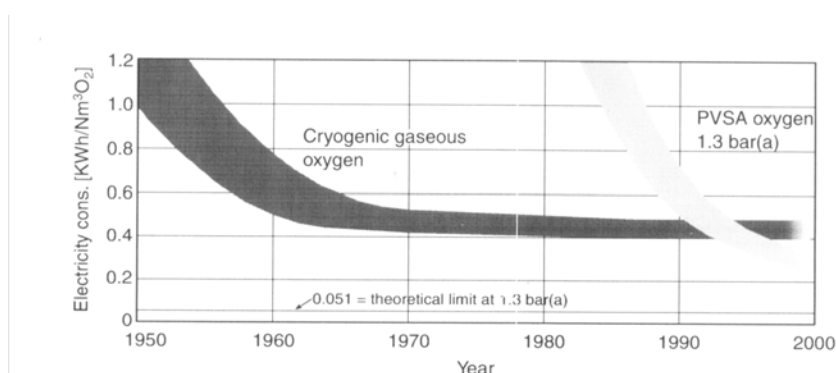
Obszar zastosowania	Jednostkowe zużycie tlenu, m <sup>3</sup> /t
Wytop wielopieczowy	100 – 150 m <sup>3</sup> /t
Konwertorowy wytop stali	55 – 60 m <sup>3</sup> /t
Wytop elektryczny	15 – 20 m <sup>3</sup> /t
Martenowski wytop stali	10 – 15 m <sup>3</sup> /t

Azot i argon stosowane są do mieszania i oczyszczania metali, natomiast wodór w procesach redukcji metali. Zużycie gazów technicznych w przemyśle stalowym Stanów Zjednoczonych w roku 1995 podaje tabela 2.

Tabela 2. Roczne zużycie gazów technicznych w przemyśle stalowym USA

Gaz	Roczne zużycie , mln Nm <sup>3</sup>
Tlen	8200
Azot	3900
Argon	70
Wodór	30

Podstawowymi technologiami wytwarzania gazów technicznych na skalę przemysłową są procesy kriogeniczne skraplania i rektyfikacji powietrza oraz procesy adsorpcyjne. Procesy kriogeniczne stają się ekonomicznie opłacalne jeżeli wydajność instalacji przekracza 200 ton/dobę ciekłego tlenu. (Zwróćmy uwagę, że roczne zużycie tlenu w hutnictwie USA odpowiada dziennej produkcji około 20000 ton/dobę, czyli wymaga 100 instalacji produkujących po 200 ton/dobę). Dla mniejszych wydajności bardziej ekonomiczne stają się procesy adsorpcyjne wykorzystujące jako adsorbenty zeolity. Czystość tlenu produkowanego metodami kriogenicznymi przekracza 99%, natomiast instalacje adsorpcyjne pozwalają na osiągnięcie czystości 93 – 95 %, przy czym głównym zanieczyszczeniem jest argon, a zawartość azotu wynosi 0,5 – 2 %. Na rysunku 8 pokazano kształtowanie się w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat jednostkowego zużycia energii przy produkcji tlenu. Począwszy od połowy lat 90-tych ubiegłego stulecia metody adsorpcyjne są tańsze od metod kriogenicznych, jednak nie pozwalają na produkcję tlenu o czystości porównywalnej z osiąganą przy zastosowaniu technologii niskotemperaturowych.



Rysunek 8. Jednostkowe zużycie elektryczności przy produkcji tlenu, PVSA – instalacje adsorpcyjne (*ang. Pressure Vacuum Swing Adsorption*).

Wykorzystanie tlenu w hutnictwie dotyczy:

Zastąpienia dmuchu powietrzem dmuchem czystym tlenem lub powietrzem wzbogaconym w tlen (spalanie w tlenie).

Podawania tlenu do lub nad płynną surówkę w celu usunięcia węgla oraz dopalenia CO.

Przedmuchiwanie ciekłych metali tlenem w celu ich oczyszczenia oraz wymieszania prowadzącego do homogenizacji składu i temperatury.

Argon oraz azot stosuje się do przedmuchiwania ciekłych metali w celu ich wymieszania oraz usunięcia zanieczyszczeń.

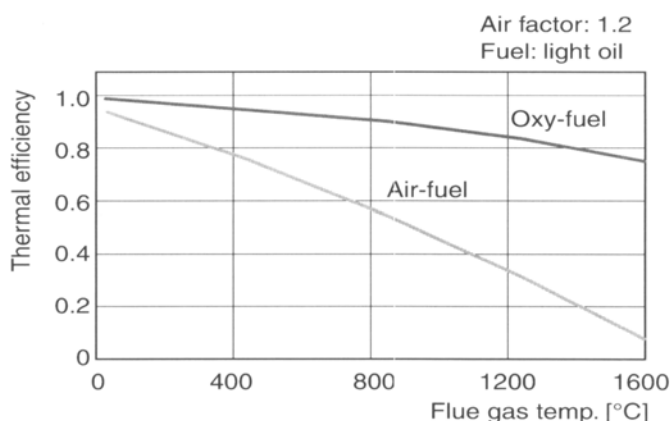
Wodór stosuje się w celu redukcji tlenu w ciekłych metalach.

Dwutlenek węgla nieraz stosuje się do napełniania konwerterów przed nalaniem do nich surówki w celu usunięcia tlenu.

### Spalanie w tlenie (*Oxy-fuel combustion*)

Stosowanie tlenu zamiast powietrza w procesach spalania pozwala na zwiększenie wydajności paleniska, zmniejszenie straty kominowej poprzez ograniczenie ilości spalin o około 80 %, poprawę warunków wymiany ciepła, ograniczenie emisji tlenków azotu (NOx). Wszystkie wymienione korzyści wynikają przede wszystkim z faktu, że przez palenisko nie przepływa strumień azotu, który przy zasilaniu palników powietrzem przekracza prawie czterokrotnie strumień tlenu.

W efekcie spalanie w tlenie istotnie poprawia sprawność procesu, szczególnie przy wysokich temperaturach spalin – rysunek 9. Zachowanie wysokiej sprawności nawet przy dużej temperaturze spalin odprowadzanych do komina wynika z braku azotowego balastu pochłaniającego ciepło. Jeżeli spalanie zachodzi w czystym tlenie, to brak azotu zapobiega tworzeniu jego tlenków. Jeżeli jednak w tlenie znajduje się pewna ilość azotu np. wynikająca z technologii adsorpcyjnej rozdzielania powietrza, to tlenki azotu tworzą się, jednak ich emisją przypadająca na jednostkową ilość wytworzonej stali zostaje silnie ograniczona.



Rysunek 9. Porównanie sprawności spalania w tlenie (*Oxy-fuel*), ze sprawnością spalania w powietrzu (*Air-fuel*) w zależności od temperatury spalin *Flue gas temp.* (paliwo – olej napędowy, wsp. nadmiaru powietrza – 1,2)

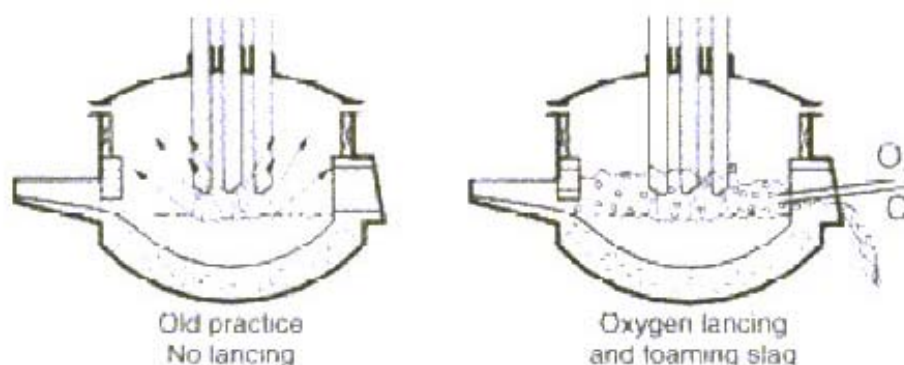
### Dopalenie tlenku węgla (*Post-combustion*)

Równowagę termodynamiczną pomiędzy ciekłą stalą a tlenkami węgla charakteryzuje wysoki stosunek CO/CO<sub>2</sub>, nawet w przypadku stali o niskiej zawartości węgla. W efekcie gazy opuszczające kadzie wytopu charakteryzują się dużą zawartością CO. Dopalenie poprzez doprowadzenie tlenu CO do postaci CO<sub>2</sub> pozwala na istotną oszczędność energii, która może być doprowadzona do ciekłego metalu ograniczając całkowite zużycie paliwa. W reakcji dopalania CO wytwarza się ponad dwukrotnie większa ilość ciepła w porównaniu z reakcją prowadząca do powstania CO:



Również w przypadku wytopu stali w elektrycznych piecach łukowych, w którym źródłem energii jest łuk elektryczny powstały pomiędzy elektrodami a surówką, nadmuchiwanie tlenu powoduje powstanie

„piany” wokół elektrod i w efekcie ogranicza energię wypromieniowywaną poza ciekły metal – rysunek 10. Dopalaniu ulega również tlenek węgla CO do postaci  $\text{CO}_2$ .



Rysunek 10. Porównanie procesu wytopu stali w elektrycznym piecu łukowym bez i z nadmuchem tlenu.

#### Wdmuchiwanie tlenu lub gazów obojętnych do ciekłych metali

Przedmuchiwanie ciekłego metalu gazami obojętnymi tj. azotem, argonem prowadzi do jego wymieszania. Stosowanie azotu w niektórych przypadkach prowadzi do powstawania związków – np. azotków tytanu. Proces mieszania metalu poprzez nadmuch gazu pokazuje schematycznie rysunek 11.



Przedmuchiwanie metal gazami obojętnymi (inertnymi) powoduje wyrównanie składu i temperatury. Wdmuchiwanie tlenu pozwala na usunięcie np. węgla ze stali nierdzewnej lub siarki z miedzi.

Rysunek 11. Przedmuchiwanie ciekłych metali gazami.

Podsumowując należy stwierdzić, że przemysł metalurgiczny jest głównym odbiorcą gazów technicznych produkowanych w procesie kriogenicznej rektyfikacji powietrza. Instalacja taka znajduje się praktycznie przy każdej hucie. Podstawowym procesem wykorzystującym tlen jest spalanie, przy czym w obecnie budowanych i modernizowanych instalacja zastępuje się nadmuch powietrza nadmuchiwanym tlenem.

#### **Literatura.**

- [1] F. Staub et. al. , Metaloznawstwo, wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1979
- [2] <http://www.sub-zero-cryogenics.com/etacarbarticle.html>
- [3] [http://www.cryogenic.co.nz/index.cfm?fuseaction=dsp\\_content&page\\_id=22](http://www.cryogenic.co.nz/index.cfm?fuseaction=dsp_content&page_id=22)