

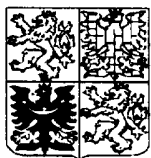
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

284 392

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2905-94**

(22) Přihlášeno: **24. 11. 94**

(30) Právo přednosti:
24. 11. 93 DE 93/4340060

(40) Zveřejněno: **16. 08. 95**
(Věstník č. 8/95)

(47) Uděleno: **17. 09. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **11. 11. 98**
(Věstník č. 11/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 23 C 8/20

(73) Majitel patentu:
LINDE Aktiengesellschaft, Wiesbaden, DE;

(72) Původce vynálezu:
Stringl Reinhard, München, DE;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název vynálezu:
Způsob plynového nauhličování

(57) Anotace:
Způsob nauhličování kovových obrobků v peci za vysoké teploty a v atmosféře, obsahující oxid uhelnatý a vodík, při kterém se atmosféra vytváří na bázi do pece přiváděného a kyslík obsahujícího uhlovodíkového média, obzvláště methylalkoholu, jakož i na bázi dusíku, načež se dodatečně vnáší obohacovací činidlo pro nastavení určitého uhlíkového potenciálu a při kterém se v počáteční fázi procesu nauhličování, ve které dochází k rychlému pohlcování uhlíku obrobkem, vytváří atmosféra s vysokým přechodovým koeficientem uhlíku spočívá v tom, že se alespoň v části uvedené počáteční fáze do pece přivádí oxid uhličitý nebo kyslík nebo směs kyslíku a vzduchu, jakož zvýšené množství obohacovacího činidla a současně se sníží odpovídajícím způsobem přívod dusíku, a že se v pozdější fázi procesu, ve které je rozhodující pro nauhličování difuze uhlíku, opět odstaví přívod oxidu uhličitého nebo kyslíku, jakož i zvýšený přívod obohacovacího činidla, za zařazení přívodu dusíku.

CZ 284 392 B6

Způsob plynového nauhličování

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu nauhličování kovových obrobků v peci za zvýšené teploty a v atmosféře, obsahující oxid uhelnatý a vodík, při kterém se atmosféra vytváří na bázi do pece přiváděného a kyslík obsahujícího uhlovodíkového média, obzvláště methylalkoholu, jakož i na bázi dusíku, načež se dodatečně vnáší obohacovací činidlo pro nastavení určitého uhlíkového potenciálu a při kterém se v počáteční fázi procesu nauhličování, ve které dochází k rychlému pohlcování uhlíku obrobkem, se vytváří atmosféra s vysokým přechodovým koeficientem uhlíku.

10

Dosavadní stav techniky

15

Způsob, který byl výše popsán, je například známý z patentového spisu EP-B1 0 063 655. Zde je navržené nauhličování, mimo jiné na bázi methylalkoholu a dusíku, rozčleněné do dvou fází, při kterém je v počáteční fázi nauhličování používána atmosféra čistého methylalkoholového štěpného plynu a v následujících fázích se přechází na nauhličování atmosférou dusík-methylalkoholovou. Toto má výhodu zvýšeného přechodu uhlíku v počáteční fázi nauhličování s konsekvencí celkem urychleného průběhu nauhličování, přičemž bez snížení této výhody rychlosti se v pozdějších fázích nauhličování použije cenově výhodná dusíko-methanolová atmosféra (viz EP 0 063 065 B1, obzvláště nárok 1 a strana 3, řádky 16 až 23).

20

25

Dále je z patentového spisu DE 4110 361 A1 známý stejným směrem cílený způsob plynového nauhličování, při kterém se při podstatné době fáze nauhličování a obzvláště na počátku nauhličování udržuje atmosféra s poměrem CO ku H_2 větší než 1 : 2. Poměr CO ku H_2 je mírou pro přechod uhlíku, přičemž poměr CO ku H_2 1 : 1 je velmi dobrý. Takového poměru poměru CO ku H_2 se podle patentového spisu dosáhne jednak recirkulací odděleného oxidu uhelnatého, odcházejícího z nauhličování a jednak vhodně dávkovaným přídatkem oxidu uhelnatého ze zdroje této látky (viz například nárok 1).

30

Bližší objasnění se zřetelem na rychlost procesu nauhličování při plynovém nauhličování a všeobecně k mechanismům průběhu při plynovém nauhličování jsou dále zřejmá například z článku "Grundsätzliche Voraussetzungen für die Verringerung des Gasverbrauchs bei der geregelten Gasaufkohlung (Základní předpoklady pro snížení spotřeby plynu při regulovaném nauhličování)" z HTM 35 (1980) 5, str. 230 – 237, obzvláště str. 231. Zde je jasné, proč se dá dosáhnout pomocí způsobů podle EP 0 063 655 a DE 4110 361 relativně rychlého nauhličování, zatímco když se pracuje s dusík obsahujícími atmosférami, tak se dosáhne pouze pomalejšího nauhličování.

35

40

Takzvané "rychlé" způsoby nauhličování však mají také nevýhody. Nevýhoda způsobu, známého z EP 0 063 655, spočívá v tom, že při tom ve vstupní fázi nauhličování, ve které se při tomto způsobu nepřidává žádný dusík pro tvorbu atmosféry, není k dispozici žádné zředovací médium pro methylalkohol. Kromě toho se z původní atmosféry, vzniklé štěpením methylalkoholu, dosáhne pouze poměru CO ku H_2 1 : 2 a tím se nedosáhne optima. Na druhé straně je pro postup podle DE 4110 361 potřebné buď nezanedbatelně nákladné technické vybavení, nebo alespoň nutnost připravit drahý oxid uhelnatý.

45

50

Dále jsou vhodné všeobecně běžné a známé způsoby s dusík obsahujícími ochrannými plyny, jako jsou tradiční endo-plynové způsoby s tvorbou ochranného plynu ze zemního plynu a vzduchu nebo syntetické endo-plynové způsoby na bázi dusíku a methylalkoholu, a sice vzhledem k jednoduché proveditelnosti a z cenových důvodů, nepředstavují však na základě

přímých teoretických poznatků jednoznačné optimum. Z toho tedy vyplývá, že přímo při nauhličování jsou ještě možná a potřebná zlepšení.

5 Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu tedy je vypracování způsobu nauhličování, při kterém by se pokud možno jednoduchými prostředky a za pokud možno nízkých nákladů dosáhlo rychlého a také jinak výhodného nauhličení.

10

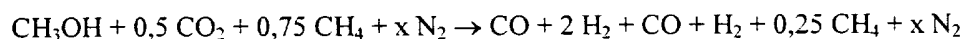
Výše uvedený úkol byl vyřešen vypracováním způsobu podle předloženého vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se v iniciační fázi nauhličování odpovídajících obrobků vytvoří atmosféra s vysokým přechodovým koeficientem uhlíku tak, že se alespoň v části této fáze do pece přivádí oxid uhličitý nebo kyslík nebo směs kyslíku a vzduchu, jakož i zvýšené množství obohacovacího činidla, zatímco se současně sníží odpovídajícím způsobem přísada dusíku, a že se v pozdější fázi procesu, ve které je rozhodující pro nauhličení difuze uhlíku, opět odstaví přívod oxidu uhličitého nebo kyslíku, jakož i zvýšený přívod obohacovacího činidla za zvýšení přívodu dusíku.

15

20

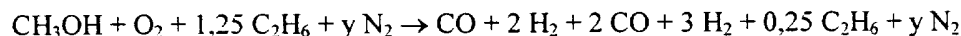
Přívod oxidu uhličitého nebo kyslíku podle předloženého vynálezu v počáteční fázi nauhličování ve spojení se zvýšeným přívodem obohacovacího činidla, například zemního plynu (= methan) nebo ethanu, vede například v případě tvorby atmosféry pomocí methylalkoholu k následujícímu výsledku:

25



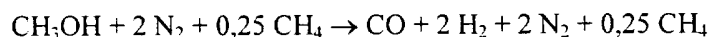
nebo

30



Naproti tomu se při výše uvedeném známém způsobu tvoří odpovídající atmosféra například následujícím způsobem:

35



40

Přívod oxidu uhličitého nebo kyslíku namísto dusíku podle předloženého vynálezu, jakož i zvýšený přívod obohacovacího plynu, vede tedy k tomu, vzhledem k tomu, že se oxid uhličitý nebo kyslík na rozdíl od dusíku aktivně účastní na tvorbě atmosféry, že se dodatečně tvoří oxid uhelnatý a vodík. Při tom dále dochází k tomu, že se dosahuje pro kinetiku nauhličování výhodného poměru oxidu uhelnatého ku vodíku vyššího než 1 : 2. Toto se projevuje zlepšením přechodového koeficientu uhlíku β takovéto nauhličovací atmosféry (přechodový koeficient β závisí na poměru oxidu uhelnatého k vodíku a je maximální při poměru 1 : 1).

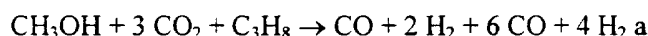
45

Tento přechodový koeficient uhlíku β nauhličovací atmosféry má pro nauhličování a především pro jeho iniciační fázi veliký význam, neboť v této počáteční fázi má každý obrobek ještě relativně nízké podíly uhlíku v povrchové vrstvě a proto přijímání uhlíku obrobkem v této fázi velmi podstatně závisí na dodávce uhlíku, pro kterou je mírou přechodový koeficient uhlíku. V časově později ležících úsecích nauhličování ustupuje význam přechodového koeficientu uhlíku stále více do pozadí, neboť potom povrchová vrstva nauhličovaného obrobku dosahuje nasycení uhlíkem a rychlost nauhličování v této fázi je závislá na difundování uhlíku z povrchu do vnitřního objemu obrobku. Proto není v pozdějších fázích nauhličování přechodový koeficient uhlíku β pro rychlost nauhličování již tak velmi významná a je možno přestoupit na atmosféru s nižším přechodovým koeficientem uhlíku β , jak je uvažováno podle předloženého vynálezu.

50

Podle předloženého vynálezu se k tomu odstává přívod oxidu uhličitého nebo kyslíku, jakož i zvýšený přívod obohacovacího prostředku a současně se začne se zásobováním dusíkem asi podle výše uvedené rovnice. Tím se dosáhne dusík obsahující endo-plynové atmosféry, která je stejně jako jiné dusíkem ředěné atmosféry bez problémů nastavitelná a regulovatelná pomocí obvyklých zařízení. Při tom zůstávají ovšem zachovány výhody rychlosti, získané v iniciační fázi.

Stejně výhodných podmínek jako s výše uvedenými výchozími médii se dosáhne podle předloženého vynálezu v případě použití propanu jako obohacovacího plynu, přičemž jinak se jako výchozí médium pro nauhličovací atmosféru může použít opět methylalkohol nebo například také ethylalkohol. Při tom se vytváří atmosféra podle následujících rovnic:



V těchto případech se dosáhne poměru oxidu uhelnatého ku vodíku 7 : 6, popřípadě 9 : 7, který se velmi blíží optimálnímu poměru 1 : 1. Podobné výsledky se mohou dosáhnout také s jinými atmosféry vytvářejícími kyslík obsahujícími uhlovodíky, jakož i s odpovídajícími jinými obohacovacími prostředky.

Pro přenos uhlíku z plyné atmosféry je vedle poměru množství oxidu uhelnatého k vodíku podstatný také obsah dusíku v atmosféře. Největších výhod se zřetelem na přechod uhlíku, zahajující celkové nauhličení, se dosáhne s atmosférou, která neobsahuje žádný dusík. Proto se podle předloženého vynálezu v odpovídající iniciační fázi používá výhodně úplně bezdusíková atmosféra. Toto se zajistí tím, že se přívod dusíku v této fázi úplně odstává a namísto toho se přivádí odpovídající množství oxidu uhličitého a s ním korelující zvýšené množství obohacovacího činidla. Tímto způsobem se dosáhne úplně bezdusíkaté nauhličovací atmosféry se správným poměrem oxidu uhelnatého ku vodíku, který se zřetelem na známá kritéria pro zvýšení rychlosti nauhličování prakticky představuje optimum.

Příklad provedení vynálezu

Vynález je v následujícím blíže objasněn pomocí příkladu provedení.

Ocelové obrobky, například ozubená kola, se mají v při dvouhodinovém nauhličovacím zpracování nauhličit na vytvrzovací hloubku asi 0,8 mm.

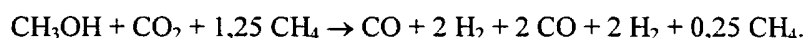
Toto se může v zásadě provádět v komorové peci, která se obvykle provozuje s atmosférou na bázi dusíku a methylalkoholu. Takováto atmosféra se může například vyrobit rozprašovacím vstříkáváním kapalného methylalkoholu do vyhřátého prostoru pece, přičemž dusík slouží jako rozprašovací prostředek. Při tom se získá atmosféra nosného plynu, obsahující dusík, jakož i oxid uhelnatý a vodík, ve které je poměr oxidu uhelnatého k vodíku 1 : 2 a která může mít v širokých mezích volitelný obsah dusíku. Velmi často se však v tomto případě používá takzvaná syntetická endo-plynová atmosféra o objemovém složení 20 % oxidu uhelnatého, 40 % vodíku a 40 % dusíku. Při středních velikostech pece se pro efektivní průběh nauhličování s touto atmosférou tvoří například asi 10 m³ plynu za hodinu. V případě endo-plynové atmosféry je k tomu zapotřebí přivést do pece asi 3,5 l methylalkoholu a 4 m³ plynného dusíku za hodinu. Po tomto základním vytvoření atmosféry je třeba nastavení této atmosféry se zřetelem na uhlíkový potenciál. K tomu je nutný přírůstek obohacovacího činidla, například zemního plynu. Tento přírůstek činí u popsané endo-plynové atmosféry s 10 m³ asi 0,25 m³ za hodinu a provádí se obvykle regulovaně. Při celém procesu nauhličování je dále vhodné například nastavit teplotu

pece v rozmezí 800 až 1050 °C, výhodně v rozmezí 850 až 950 °C. Výše uvedeným způsobem provozované nauhličování se potom například provádí tak, že se popsaná dusík–methanolová endo–plynová atmosféra s vhodným nastavením uhlíkového potenciálu zachovává během celého procesu nauhličování neměnná.

5

Podle předloženého vynálezu se však proces nauhličování provádí následujícím způsobem:

V zásadě se podle předloženého vynálezu opět vytvoří dusík–methanolová atmosféra, například endo–plynová atmosféra, a tato atmosféra se například zavádí při a po naplnění pece obrobky. Krátce po naplnění obrobků do pece a při přiblížení se k teplotě zpracování se však úplně zastaví 10 přívod dusíku, zatímco se začne přivádět 2 m³/h oxidu uhličitého a 2,25 m³/h zemního plynu. Přívod oxidu uhličitého probíhá při tom jednoduše a bez problémů přes přiváděcí vedení dusíku tak, že plynný oxid uhličitý zajišťuje rozprašování methylalkoholu, přičemž přiváděné množství methylalkoholu v se může na základě požadavku měnit, výhodně redukovat. Tímto způsobem se 15 v podstatě dosáhne nauhličovací atmosféry podle následující rovnice:



Tím se získá bezdusíková atmosféra s objemovým složením alespoň 43 % oxidu uhelnatého a 57 % vodíku, přičemž tato atmosféra má na základě svého složení poměr oxidu uhelnatého ku 20 vodíku prakticky 1 : 1 a prakticky maximální přechodový koeficient uhlíku β . Nauhličování obrobků probíhá dále na této bázi až do okamžiku, při kterém se vysokým vnášením uhlíku, kterým se tato atmosféra vyznačuje (β asi 3,0.10⁻⁵ m/s), již nedosahuje žádného ovlivnění rychlosti nauhličování. Toto je jak známo v tom případě, kdy jsou povrchové vrstvy 25 nauhličovaných obrobků ve svém obsahu uhlíku nasycené a rychlost nauhličování závisí pouze na difuzi uhlíku z povrchu do vnitřního objemu obrobků. Obzvláště při velkých hloubkách vytvrzování je tato difuze konečně určující pro celkovou dobu nauhličování, zatímco při nepatrných hloubkách vytvrzování hraje jednoznačně dominantní roli rychlé nauhličení povrchových vrstev, tedy efektivní přenos uhlíku.

30

Po dosažení předpokládaného obsahu uhlíku v povrchových vrstvách nauhličovaného materiálu tedy nastává do hloubky jdoucí nauhličování obrobků difuzními procesy. Této difuzní fáze se může dosáhnout již po uplynutí 5 %, nebo teprve po uplynutí 50 % celkové doby, nauhličování, přičemž toto je v podstatě závislé na velikosti obrobků, míře nauhličení a na hloubce nauhličení. 35 Podle předloženého vynálezu je tedy navrženo přejít na dusík obsahující atmosféru po uplynutí 5 až 50 %, výhodně 10 až 40 % celkové doby nauhličování; v případě asi dvouhodinového nauhličování tedy asi po uplynutí 15 až 50 minut. K tomuto bodu se provede přepnutí na například opět standardní cenově vhodnou endo–plynovou atmosféru a sice v nejjednodušším případě tak, že se současně s ukončením přívodu oxidu uhličitého opět zařadí do nauhličovací 40 pece přívod dusíku za rozprašování methanolu, přičemž současně se provede vhodné snížení přívodu zemního plynu. Tento přívod zemního plynu se při tom konečně potom nastaví tak, aby mohl být pomocí potom vytvářené atmosféry zachován požadovaný obsah uhlíku v povrchových vrstvách obrobků, obvykle v rozmezí 0,8 až 1,0 % C. Tohoto se bez problémů dosáhne pomocí odpovídající a o sobě známé regulace uhlíkového potenciálu této nyní opět dusík obsahující 45 atmosféry měřením charakteristických veličin této atmosféry a odpovídajícího přídavku zemního plynu. Ve střední části nauhličování a obzvláště v konečné fázi se podle předloženého vynálezu tedy opět udržují obvyklé podmínky nauhličování, přičemž se zde pracuje opět například se standardní nosnou atmosférou o objemovém složení 20 % oxidu uhelnatého, 40 % vodíku a 40 % dusíku.

50

Pomocí předloženého vynálezu se dosáhne zásadního zkrácení procesu nauhličování, především v počáteční fázi použitou, přenos uhlíku extrémně podporující atmosférou. Toto může činit až 20 % obvyklé doby trvání nauhličovacího procesu pomocí endo–plynové atmosféry, přičemž

větší výhody se dosáhne obzvláště při menších hloubkách vytvrzování. Dále nejsou opatření a prostředky, nutné pro provádění způsobu podle předloženého vynálezu příliš nákladné, neboť v podstatě se přívod dusíku v zařízení musí paralelně přepnout pouze na přívod oxidu uhličitého a toto je bez problémů možno doplnit do stávajících zařízení.

5

Při způsobu podle předloženého vynálezu je sice nutná příprava dodatečného výchozího média, totiž oxidu uhličitého, jsou však tím podmíněny popsané výhody jakož i možnosti postupu, které otevírají nové možnosti velkému počtu případů využití.

10

Předložený vynález tedy není omezen na výše zmiňované varianty, jsou zde možné například také "plynule" pracující varianty způsobu, při nichž se může prakticky kontinuálně přepínat provoz s oxidem uhličitým na provoz s dusíkem a naopak, vždy podle určeného časového průběhu. Vynález rovněž není omezen na jednodomrové pece, může se také použít pro průběžná zařízení, přičemž potom se například v zahřívací a nauhličovací zóně tohoto zařízení pracuje s atmosférou s oxidem uhličitým, zatímco v difusní zóně a ochlazovací zóně se pracuje s konvenčními atmosférami. V každém případě je však vhodná tvorba atmosféry přidávkou oxidu uhličitého nebo kyslíku ve spojení se zvýšeným přidávkem obohacovacího činidla podstatné a výhody přinášející opatření.

20

PATENTOVÉ NÁROKY

25

1. Způsob nauhličování kovových obrobků v peci za vysoké teploty a v atmosféře, obsahující oxid uhelnatý a vodík, při kterém se atmosféra vytváří na bázi do pece přiváděného a kyslík obsahujícího uhlovodíkového média, obzvláště methylalkoholu, jakož i na bázi dusíku, načež se dodatečně vnáší obohacovací činidlo pro nastavení určitého uhlíkového potenciálu a při kterém se v počáteční fázi procesu nauhličování, ve které dochází k rychlému pohlcování uhlíku obrobkem, vytváří atmosféra s vysokým přechodovým koeficientem uhlíku, **vyznačující se tím**, že se alespoň v části uvedené počáteční fáze do pece přivádí oxid uhličitý nebo kyslík, nebo směs kyslíku a vzduchu, jakož i zvýšené množství obohacovacího činidla a současně se sníží odpovídajícím způsobem přívod dusíku, a že se v pozdější fázi procesu, ve které je rozhodující pro nauhličování difuze uhlíku, opět odstaví přívod oxidu uhličitého nebo kyslíku, jakož i zvýšený přívod obohacovacího činidla, za zařazení přívodu dusíku.

30

35

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se přidavek oxidu uhličitého přivádí ve spojení s přidávkou zemního plynu nebo propanu jako obohacovacích činidel.

40

3. Způsob podle některého z nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že je přívod dusíku v počáteční fázi nauhličování úplně odstaven.

45

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že se oxid uhličitý nebo kyslík přivádí v počáteční fázi, zaujímající 5 až 50 %, výhodně 10 až 40 %, doby nauhličování.

50

Konec dokumentu
