

Kamil Pomykała

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

Agnieszka Skibińska

*ATM Oil Sp. z o.o.*

## Hartowanie stali, klasyfikacja, skład i charakterystyka olejów hartowniczych

W artykule zdefiniowano proces hartowania stali. Opisano wszystkie przemiany stali, do jakich dochodzi podczas chłodzenia hartowanego detalu, oraz omówiono rodzaje hartowania stali. Przytoczono podział olejów hartowniczych: według normy ISO 6743-14 oraz temperatury pracy. Omówiono stosowane w olejach hartowniczych, rodzaje dodatków i baz olejowych, a także ich charakterystyczne właściwości.

Słowa kluczowe: hartowanie stali, oleje hartownicze, skład, właściwości.

### Hardening steel, classification, composition and characteristics of quenching oils

This paper describes the process of hardening steel. All the transformations of the steel that occur during cooling tempered detail are described and the ways of hardening steel are discussed. The division of quenching oils: according to ISO 6743-14 and the operating temperature are quoted. Discusses used in oil hardening, types of additives and base oils, as well as their characteristic properties.

Key words: hardening steel, hardening oils, composition, properties.

### Wprowadzenie

Obróbka cieplna jest to zespół odpowiednio dobranych zabiegów cieplnych zwykłych, cieplno-plastycznych, cieplno-magnetycznych, cieplno-chemicznych, których celem jest zmiana właściwości metali i ich stopów w stanie stałym, a tym samym – ich właściwości mechanicznych i fizycznych [1].

Hartowanie jest rodzajem obróbki cieplnej zwykłej. Najczęściej proces hartowania stosuje się w przetwórstwie żelaza, które z licznymi pierwiastkami tworzy roztwory stałe, czyli stopy. Najszerzej rozpowszechnionymi stopami żelaza są stałe roztwory z węglem. W zależności od zawartości węgla w stopie żelaza wyróżnia się: stal – do 2% C, żeliwo – powyżej 2% C. Dodatkowo, w zależności od zawartości węgla, stal można podzielić na podeutektoidalną – zawierającą mniej niż 0,77% C, eutektoidalną – zawierającą

0,77% C, oraz nadutektoidalną – zawierającą powyżej 0,77% C [16].

Proces hartowania polega na nagraniu stali do temperatury wyższej o 30 do 50°C od temperatury przemiany austenicznej, wynoszącej 727°C, wytwarzając austenit trwały, wytrzymaniu (wygrzaniu), a następnie chłodzeniu z odpowiednio dużą szybkością w celu wytworzenia struktury martenzytycznej bądź bainitycznej. Szybkość chłodzenia powinna być na tyle duża, aby uniknąć przemiany perlitycznej.

Austenit jest roztworem stałym węgla i – ewentualnie – pierwiastków stopowych w żelazie o odmianie alotropowej  $\gamma$ . W zależności od szybkości chłodzenia stali może on ulegać przemianie perlitycznej, bainitycznej oraz martenzytycznej.

## Przemiany chłodzonego austenitu

Powolne chłodzenie jednorodnej fazy austenitu powoduje jego przemianę w perlit będący mieszaniną dwufazową stałego roztworu C w żelazie  $\alpha$  (ferrytu) oraz węgliku żelaza  $Fe_3C$  (cementytu). Wymienione produkty przemiany perlitycznej wyraźnie różnią się od siebie pod względem zawartości węgla; w porównaniu z nimi inna jest też zawartość węgla w austenicie. Wynika z tego, że przemiana perlityczna zachodzi na skutek dyfuzyjnego przemieszczania się węgla i przebiega tylko w przypadku, kiedy dyfuzję umożliwia zakres temperatury i szybkość chłodzenia. Tym samym stopień dyspersji składników strukturalnych i właściwości mechaniczne przemiany perlitycznej zależą od szybkości chłodzenia lub temperatury przemiany izotermicznej [3, 11, 17]. Perlit składa się z ułożonych na zmianę płytek ferrytu i cementytu. W zależności od grubości płytek cementytu wyróżnia się perlit gruby, drobny lub bardzo drobny.

Kiedy szybkość chłodzenia austenitu jest tak duża, że zarówno węgiel, jak i metaliczne pierwiastki stopowe nie mogą przemieszczać się dyfuzyjnie, zachodzi przemiana martenzytyczna. Przebiega ona według mechanizmu bezdyfuzyjnego, a jej efektem jest martenzyt. W przemianie martenzytycznej zachodzi tylko przekształcenie odmiany alotropowej węgla  $Fe_\gamma$  w odmianę  $Fe_\alpha$  trwałą w niskich temperaturach. Węgiel rozpuszczony w austenicie w całości przechodzi do martenzytu, tworząc przesycony roztwór stały węgla w  $Fe_\alpha$ . Atomy C zniekształcają tetragonalne sieci przestrzenne  $Fe_\alpha$ , a występujące tu naprężenia międzyatomowe powodują, że struktura martenzytu jest bardzo twarda i wytrzymała [3].

Przemianą pośrednią, między perlityczną a martenzytyczną, jest przemiana bainityczna. Przebiega ona przy pośred-

nich szybkościach chłodzenia austenitu trwałego, w porównaniu z szybkością wywołującą przemianę perlityczną i martenzytyczną. Zachodzi częściowo według mechanizmu dyfuzyjnego i po trosze – bezdyfuzyjnego. Efektem przemiany jest bainit będący strukturą wysokodispersyjnego cementytu i ferrytu oraz martenzytu i austenitu szczątkowego (austenitu, który nie uległ przemianie w martenzyt w trakcie oziębiania stali nagrzanej uprzednio powyżej temperatury austenizacji). Wyróżnia się bainit górny, występujący w górnym zakresie temperatury przemiany bainitycznej ( $550\div 350^\circ C$ ), oraz bainit dolny, występujący w dolnym zakresie temperatury przemiany (poniżej  $350^\circ C$ ) [11, 17].

Zahartowana stal o strukturze martenzytu lub bainitu w stosunku struktury wyjściowej odznacza się [10]:

- większą twardością,
- zwiększoną wytrzymałością na rozciąganie i większą granicą zmęczenia materiału,
- zmniejszoną udarnośćią (odpornością materiału na pękanie przy obciążeniu dynamicznym),
- mniejszym wydłużeniem pod wpływem sił rozciągających.

Ważnym pojęciem określającym podatność stali na hartowanie jest tzw. hartowność stali, inaczej zdolność do hartowania w głąb na strukturę martenzytyczną. Miarą hartowności jest głębokość zahartowanej warstwy. Głównym czynnikiem wpływającym na hartowność stali jest jej skład chemiczny, czyli zawartość węgla oraz pierwiastków stopowych i technologicznych [12, 17]. Dodatki stopowe (wyjątek stanowią kobalt), zwiększają hartowność stali poprzez zmniejszenie krytycznej szybkości chłodzenia.

## Rodzaje hartowania stali

Hartowanie stali ze względu na sposób nagrzewania metalu można podzielić następująco [2, 8, 9, 11, 12]:

- hartowanie z nagrzewaniem w całej objętości (na wskroś):
  - zwykłe (ciągłe),
  - stopniowe,
  - izotermiczne;
- hartowanie powierzchniowe:
  - kąpielowe,
  - indukcyjne,
  - płomieniowe,
  - laserowe,
  - elektrolityczne,
  - kontaktowe.

W hartowaniu zwykłym poddawany obróbce cieplnej przedmiot nagrzewa się do temperatury, w której stal występuje

w postaci austenitu trwałego, a następnie, wykorzystując kąpiel chłodzącą (olej hartowniczy, wodę), szybko poddaje się go chłodzeniu do temperatury poniżej temperatury przemiany martenzytycznej, zazwyczaj jest ona równa lub zbliżona do temperatury otoczenia, czyli około  $15\div 60^\circ C$ . Produktem końcowym jest stal o strukturze martenzytu.

W hartowaniu stopniowym stal nagrzewa się do temperatury wyższej od temperatury przemiany austenitycznej, wytwarzając austenit trwały. Następnie stal podlega szybkemu chłodzeniu w kąpeli saletrzonej lub ołowiowej nagrzanej do temperatury pośredniej, nieco powyższej temperatury początku przemiany martenzytycznej. Utrzymuje się tę temperaturę, aby doszło do wyrównania temperatur w całym przekroju przedmiotu, a następnie chłodzi się ją w oleju hartowniczym lub powietrzu, w celu uzyskania przemiany

martenzytycznej. Finalnie otrzymuje się detal o strukturze martenzytu z bainitem lub samego martenzytu.

Metoda hartowania, w której nie zachodzi przemiana martenzytyczna, to hartowanie izotermiczne. Rozgrzany przedmiot nagrzewa się powyżej temperatury przemiany austenicyzacji, a następnie – w celu wygrzania – zanurza w kąpielu z roztopionej saletry lub ołowiu o temperaturze powyżej przemiany martenzytycznej, zwykle 250÷350°C. Przedmiot znajduje się w kąpielu aż do zakończenia przemiany austenitu w bainit, a dalsze chłodzenie odbywa się na powietrzu lub w wodzie. Metodą izotermiczną otrzymujemy stal o strukturze bainitu.

W przeciwieństwie do hartowania z nagrzewaniem w całej objętości, w hartowaniu powierzchniowym nagrzewa się tylko powierzchnię przedmiotu. W efekcie hartowaniu podlega jedynie warstwa powierzchniowa stali o grubości zależnej od warstwy nagrzanej do temperatury austenicyzacji. W zależności od sposobu nagrzewania hartowanej powierzchni wyróżnia się [2, 8, 9, 11, 12, 17]:

- hartowanie kąpielowe, gdzie przedmiot jest zanurzany na chwilę w kąpielu saletrowej lub ołowiowej o temperaturze o kilka stopni wyższej niż temperatura przemiany austenicyzacji w taki sposób, aby powierzchnia stali była w stanie przejść w stan austeniczny. Środek przedmiotu nagrzewa się przy tym nieznacznie;
- hartowanie indukcyjne, w którym nagrzewanie przedmiotu zachodzi pod wpływem wzbudnika (przewodnika), przez który przepływa prąd o wysokiej częstotliwości.
- hartowanie płomieniowe, gdzie powierzchnia lub frag-

ment hartowanego detalu jest nagrzewany płomieniem palnika, a następnie schładzany silnym strumieniem wody;

- hartowanie laserowe za pomocą wiązki laserowej nagrzewającej obrabiany przedmiot miejscowo. Przedmiot schładza się samoistnie na zasadzie przewodnictwa cieplnego, dodatkowe media chłodzące nie są wymagane;
- hartowanie elektrolityczne, podczas którego grzanie odbywa się w elektrolicie na skutek przepływu przez elektrolit prądu o dużym natężeniu. Przedmiot nagrzewany jest katodą;
- hartowanie kontaktowe lub oporowe, przy którym powierzchnia przedmiotu nagrzewa się w miejscu styku elektrody (w postaci rolki dociskowej) z powierzchnią przedmiotu na skutek oporu omowego.

Właściwości mechaniczne stali po zakończeniu procesu hartowania zależą od parametrów procesu oraz od chemicznego składu stali.

Jednym z najważniejszych parametrów hartowania stali jest szybkość chłodzenia po przemianie austenicyzacji. Zbyt wolne chłodzenie stali (z szybkością mniejszą niż krytyczna szybkość chłodzenia) spowoduje pojawienie się struktur o charakterze cementytu i uniemożliwi przemianę martenzytyczną, natomiast zbyt szybkie chłodzenie stali doprowadzi do powstania większych naprężeń cieplnych i strukturalnych, które mogą powodować powstawanie trwałych odkształceń hartowanego elementu lub jego pęknięć. Z tego powodu niezwykle ważny jest odpowiedni dobór środka chłodzącego, pozwalający uzyskać żądaną mikrostrukturę zapewniającą wymagane właściwości mechaniczne po końcowej obróbce cieplnej, przy możliwie niskich naprężeniach cieplnych.

### Klasyfikacja środków chłodzących

Środki chłodzące (tudzież płyny hartownicze), które stosuje się podczas procesu hartowania to [6, 19]:

- oleje hartownicze na bazie mineralnej,
- oleje hartownicze na bazie syntetycznej,
- woda,
- emulsje lub roztwory wodne,
- stopione sole,
- gazy,
- złoża fluidalne,
- inne.

W tabelicy 1 przedstawiono podział płynów do obróbki cieplnej według normy ISO 6743-14 [19].

Norma ISO 6743-14 [19] zalicza płyny hartownicze do klasy L (*Lubricants* – środki smarowe) i dzieli je na 26 rodzajów. Do każdego rodzaju jest przyporządkowany kod literowy, na który składają się [6, 18, 19]:

- na pierwszej pozycji – litera U (*Heat treatment* – obróbka cieplna), będąca symbolem grupy,

- na drugiej pozycji – jedna z liter: H, A, S, G, F, K, przedstawiająca zakres stosowania (H – oleje hartownicze typu mineralnego, A – ciecze na bazie wodnej, w tym roztwory wodne polimerów, S – roztopione sole, G – gazy, F – złoża fluidalne, K – pozostałe),
- na trzeciej pozycji – kolejna litera alfabetu oznaczająca rodzaj danego środka.

Niekiedy na końcu oznaczenia środka chłodzącego podaje się jego klasę lepkości według ISO [18] lub lepkość kinematyczną w temperaturze 40°C. Przykładowo:

ISO-L-UHD 32

gdzie:

ISO – kod klasyfikacji,

L – środek smarny,

U – płyn hartowniczy,

H – olej hartowniczy,

D – olej do szybkiego hartowania,

32 – klasa lepkości według ISO [18].

Tablica 1. Podział płynów do obróbki cieplnej według normy ISO 6743-14

Kod	Zastosowanie ogólne	Zastosowanie szczególne	Zastosowanie szczególnie wskazane	Rodzaj produktu i/lub wymagania użytkowe	Symbol ISO-L	
U	obróbka cieplna	oleje do obróbki cieplnej	hartowanie zimne $\theta \leq 80^{\circ}\text{C}$	oleje do normalnego hartowania	UHA	
				oleje do szybkiego hartowania	UHB	
			hartowanie średniogorące $80^{\circ}\text{C} < \theta \leq 130^{\circ}\text{C}$	oleje do normalnego hartowania	UHC	
				oleje do szybkiego hartowania	UHD	
			hartowanie gorące $130^{\circ}\text{C} < \theta \leq 200^{\circ}\text{C}$	oleje do normalnego hartowania	UHE	
				oleje do szybkiego hartowania	UHF	
			hartowanie bardzo gorące $200^{\circ}\text{C} < \theta \leq 310^{\circ}\text{C}$	oleje do normalnego hartowania	UHG	
				oleje do szybkiego hartowania	UHH	
			hartowanie próżniowe		UHV	
			inne przypadki		UHK	
			ciecze wodne do obróbki cieplnej	hartowanie powierzchniowe	woda	UAA
					ciecz wodna do wolnego hartowania	UAB
					ciecz wodna do szybkiego hartowania	UAC
				hartowanie głębokie	woda	UAA
		ciecz wodna do wolnego hartowania			UAD	
		ciecz wodna do szybkiego hartowania			UAE	
		inne przypadki			UAK	
		stopione sole do obróbki cieplnej	$150^{\circ}\text{C} < \theta < 500^{\circ}\text{C}$	stopione sole $150^{\circ}\text{C} < \theta < 500^{\circ}\text{C}$	USA	
			$500^{\circ}\text{C} \leq \theta < 700^{\circ}\text{C}$	stopione sole $500^{\circ}\text{C} \leq \theta < 700^{\circ}\text{C}$	USB	
			inne przypadki		USK	
		gazy do obróbki cieplnej		powietrze	UGA	
				obojętny gaz	UGB	
				redukujący gaz	UGC	
				utleniający gaz	UGD	
		fluidalne złoża			UF	
		inne przypadki			UK	

$\theta$  – wskazuje temperaturę cieczy podczas hartowania.

Spośród wymienionych środków chłodzących największe znaczenie mają oleje hartownicze. Odznaczają się one najbardziej umiarkowanymi zdolnościami przyjmowania ciepła od hartowanego elementu, z szybkością odpowiednią dla

zapewnienia wymaganej mikrostruktury powstającej podczas rozpadu przechłodzonego austenitu. Jednocześnie zapewniają równomierność chłodzenia powierzchni pozwalając zminimalizować odkształcenia i naprężenia cząstkowe.

## Skład olejów hartowniczych

Bazą olejów hartowniczych są oleje mineralne lub kompozycje olejów mineralnych nisko- i wysokolepkich, o lepkości zbliżonej do lepkości gotowych olejów hartowniczych. Kompozycje olejów mineralnych nisko- i wysokolepkich niekiedy wpływają korzystnie na skuteczność chłodzenia olejów hartowniczych oraz zwiększają wrażliwość na działanie dodatków uszlachetniających. Stosuje się przede wszystkim parafinowe oleje mineralne grupy I wg API, z zawartością siarki w granicach 0,1÷1%. Oleje naftenowe, przy tej samej temperaturze co oleje parafinowe, pod względem właściwości termokinetycznych nie różnią się znacznie, jednak wykazują mniejszy wskaźnik lepkości oraz niższą temperaturę zapłonu, co jest istotnym parametrem dla zagrożeń pożarowych występujących w procesie hartowania [3]. Oleje o charakterze aromatycznym lub o podwyższonej zawartości węglowodorów izoparafinowych i cykloparafinowych w porównaniu z olejami parafinowymi wykazują znacznie wyższe skłonności do kokosowania i wydzielania osadów [7]. Oleje mineralne o zawartości węglowodorów aromatycznych od 0 do 5% w porównaniu z olejem mineralnym o zbliżonej lepkości, o zawartości 20% węglowodorów aromatycznych, różnią się nieznacznie pod względem właściwości termokinetycznych [5].

Ze względu na sposób działania można dokonać następującego podziału dodatków do olejów bazowych [4, 5, 7]:

- dodatki powierzchniowo czynne (dyspergatory i detergenty), których działanie polega na zwiększaniu szybkości chłodzenia olejów hartowniczych poprzez przyspieszenie powstawania fazy wrzenia pęcherzykowego (jedną z faz w procesie chłodzenia w oleju hartowniczym). W wyniku ich działania na powierzchni hartowanych detali gromadzi się także mniej osadów, efektem czego jest zwiększona czystość powierzchni;
- dodatki przeciwutleniające, które opóźniają procesy starzenia olejów, będące wynikiem działania wysokiej temperatury i kontaktu z tlenem z powietrza, w obecności katalizujących te procesy metali i tlenków metali.

Niekiedy do olejów hartowniczych dodaje się zmywacze. Takie oleje nazywane są „zmywalnymi”. Dodatki te ułatwiają usuwanie oleju z zahartowanych detali przy użyciu wody, co poprawia ekonomiczność procesu hartowania. Oszczędności wynikają ze zmniejszenia energii niezbędnej do podgrzewania wodnych roztworów detergentów oraz kosztów samych detergentów, jakie muszą być poniesione w przypadku stosowania olejów niezmywalnych. Dodatki do olejów hartowniczych wprowadza się indywidualnie lub w postaci pakietu.

Jako dodatki do olejów hartowniczych stosuje się m.in. sulfoniany metali alkalicznych oraz obojętne i nadzasadowe sulfoniany i fenolany ziem alkalicznych [5, 8, 13].

Działanie soli nadzasadowych jest wielostronne:

- przyspieszają chłodzenie (działają jako zarodki dla fazy wrzenia),
- dyspergują produkty starzenia olejów,
- przeciwdziałają procesom utleniania.

Ostatnie działanie tłumaczone jest tym, że sole metali alkalicznych i ziem alkalicznych – występujące w postaci tlenków, wodorotlenków, węglanów – powodują rozkład wodoradtlenków powstających w wyniku przyłączenia tlenu, przerywając w ten sposób reakcję utleniania.

Przeprowadzone badania wpływu sulfonianów metalicznych na szybkość chłodzenia i czystość powierzchni potwierdzają działanie przyspieszające chłodzenie sulfonianów, jednakże przy niekorzystnym ich wpływie na czystość powierzchni chłodzonego metalu. To niekorzystne działanie można poprawić, stosując – obok dodatku popiołowego – powierzchniowo aktywny dodatek bezpopiołowy [5].

Ocenę skuteczności działania dodatków powierzchniowo aktywnych w kompozycji z olejem bazowym prowadzi się poprzez badanie szybkości chłodzenia [20] oraz badanie odporności na utlenianie [15].

Ilość odmian nowoczesnych olejów hartowniczych produkowanych przez wyspecjalizowane firmy wynosi zwykle od kilku do kilkunastu. Dzieli się je ze względu na zastosowanie praktyczne (temperaturę pracy) lub pod względem zdolności chłodzącej.

Ze względu na zastosowanie praktyczne wyróżnia się następujące oleje hartownicze [10]:

- niskotemperaturowe – „zimne” o temperaturze pracy poniżej 80°C. Oleje niskotemperaturowe stosuje się do hartowania stali o dobrej hartowności, detali wykonanych z konstrukcyjnych stali (stali używanych do budowy konstrukcji stalowych, części urządzeń i maszyn) węglowych i niskostopowych oraz stali łożyskowych;
- średniotemperaturowe – „ciepłe” o temperaturze pracy w zakresie 80÷120°C. Używane do hartowania stali konstrukcyjnych o dużej i średniej zawartości węgla oraz stali stopowych, części samochodowych, w przypadku niestandardowej obróbki cieplnej;
- wysokotemperaturowe – „gorące” o temperaturze pracy w zakresie 120÷180°C. Stosowane do hartowania stali stopowych w procesach hartowania ciągłego lub martenzytycznego hartowania stopniowego, detali podatnych na odkształcenia hartownicze, przekładni zębatych;
- „bardzo gorące” o temperaturze pracy powyżej 180°C. Wykorzystywane do martenzytycznego hartowania stopniowego i izotermicznego. Stosowane do hartowania części o średnich przekrojach i skomplikowanych kształtach.

Natomiast ze względu na zdolności chłodzące oleje hartownicze dzieli się na [3]:

- niskotemperaturowe wolne (o temperaturze pracy do 90°C), w których jako bazę olejową stosuje się przede wszystkim oleje parafinowo-naftenowe z dodatkami uszlachetniającymi, podwyższającymi ich odporność na starzenie;
- niskotemperaturowe szybkie (o temperaturze pracy do 90°C), w których jako bazę olejową stosuje się oleje o niewielkiej lepkości z dodatkami uszlachetniającymi, zwiększającymi ich zwilżalność lub odkładającymi się adhezyjnie na powierzchni i w ten sposób zwiększającymi ich zdolność chłodzącą. Oleje szybkie o najmniejszych lepkościach posiadają zdolności zbliżone do chłodzącej wody;

- wysokotemperaturowe (o temperaturze pracy powyżej 90°C) – wykorzystywane przede wszystkim w hartowaniu stopniowym i izotermicznym. Jako bazę olejową w olejach hartowniczych stosuje się przede wszystkim mieszaniny nisko- i wysokolepkich olejów bazowych, natomiast w przypadku dodatków uszlachetniających wykorzystuje się przede wszystkim substancje przeciwutleniające. Nowoczesne oleje wysokotemperaturowe są zalecane do pracy w temperaturach do 250°C, przy zachowaniu ich użyteczności do paru lat. Zdolności chłodzące tych olejów są znacznie większe niż kąpieli solnych. Po dodaniu odpowiednich emulgatorów, podobnie jak oleje niskotemperaturowe wolne i szybkie, mogą być zmywalne w wodzie, przy praktycznie niezmięnionej zdolności chłodzącej.

### Charakterystyka olejów hartowniczych

W celu scharakteryzowania olejów hartowniczych określa się ich zdolności chłodzące i własności fizykochemiczne.

Istnieje kilka metod pozwalających na badanie zdolności chłodzących. Do najpopularniejszych należą metody pomiaru krzywych chłodzenia. Jedną z nich, obecnie powszechnie stosowaną, jest metoda przeprowadzana według międzynarodowej normy ISO 9950-14 [4, 5, 7, 20].

Zasada pomiaru polega na tym, że wykonaną ze stopu niklowo-chromowo-żelazowego (inconel klasy 600) cylindryczną sondę wyposażoną w termoparę usytuowaną w jej środku geometrycznym, nagrzewa się w piecu do określonej temperatury, a następnie przenosi się i umieszcza w oleju hartowniczym.

Temperatura w środku geometrycznym sondy rejestrowana jest w funkcji zależności od czasu. Układ pomiarowy pozwala w sposób ciągły rejestrować szybkość chłodzenia tworząc zapisy (wykresy):

- szybkości chłodzenia w odniesieniu do temperatury,
- zmiany temperatury badanej sondy w odniesieniu do czasu.

Zapisy tworzone są z zastosowaniem oprogramowania komputerowego.

Sygnal wyjściowy z sondy wyposażonej w termoparę, przekształcany jest na postać numeryczną i zapamiętywany w pamięci rejestratora, którym jest mikroprocesorowe przenośne urządzenie rejestrujące napięcie pomiarowe otrzymane z sondy pomiarowej.

Dane z rejestratora następnie są przenoszone do komputera.

Szybkość chłodzenia oblicza się drogą numerycznego różniczkowania sygnału wyjściowego z termopary sondy pomiarowej poprzez rejestrator, dokonywanego w zależności od czasu. Szybkość ta wykreślana jest w funkcji temperatury sondy.

Z wykresu obrazującego przebieg temperatury w funkcji szybkości chłodzenia określa się:

- maksymalną szybkość chłodzenia z dokładnością do  $\pm 0,5^\circ\text{C/s}$ ,
- temperaturę przy której występuje maksymalna szybkość chłodzenia z dokładnością do  $0,5^\circ\text{C/s}$ ,
- szybkość chłodzenia w temperaturze 300°C z dokładnością do  $\pm 0,5^\circ\text{C/s}$ .

Z wykresu zmiany temperatury badanej sondy w odniesieniu do czasu odczytuje się czas potrzebny do obniżenia temperatury sondy od temperatury zanurzenia do temperatury:

- 600°C z dokładnością do  $\pm 0,5$  s,
- 400°C z dokładnością do  $\pm 0,5$  s,
- 200°C z dokładnością do  $\pm 1$  s.

Na rysunku 1 przedstawiono aparat do oznaczania zdolności chłodzących olejów hartowniczych metodą pomiaru krzywych chłodzenia według międzynarodowej normy ISO 9950-14 [4, 5, 7, 20]. Widać na nim cylindryczną sondę wyposażoną w termoparę podłączoną do rejestratora, piec, w którym jest nagrzewana do określonej temperatury oraz naczynie pomiarowe, w którym umieszcza się badany olej hartowniczy i zanurza nagrzaną sondę w celu pomiaru krzywych chłodzenia.

Własności fizykochemiczne olejów hartowniczych można podzielić na dwie grupy: własności podstawowe i uzupełniające. Do pierwszej grupy należą: lepkość, temperatura palenia i zapłonu oraz gęstość. Do drugiej, znacznie liczniejszej należą: wskaźnik lepkości, barwa, liczba kwasowa, pozostałość po koksowaniu, odporność na utlenianie, zawartość wody oraz odparowalność [3, 4, 6, 10].

Lepkość jako własność olejów hartowniczych charakteryzuje ich tarcie wewnętrzne występujące przy przemieszczaniu się względem siebie sąsiadujących warstw. Dla olejów



Rys. 1. Aparat do oznaczania zdolności chłodzących olejów hartowniczych metodą pomiaru krzywych chłodzenia

hartowniczych określa się zazwyczaj lepkość kinematyczną, która jako stosunek lepkości dynamicznej do gęstości przyjmuje jednostkę  $\text{mm}^2/\text{s}$ . Lepkość świeżego oleju jest przede wszystkim ważnym kryterium ekonomicznym. Stosowanie olejów o mniejszej lepkości zapewnia bowiem zmniejszenie strat przez wynoszenie ze wsadem, mniejsze zużycie energii na mieszanie, przepływ przez wymienniki ciepła i filtry oraz ułatwia zabiegi mycia. Kontrola lepkości oraz punktu zapłonu olejów po określonym czasie eksploatacji umożliwia ocenę stopnia zaawansowania procesów starzenia. Wiadomo, że wzrost lepkości i punktu zapłonu jest objawem rozpadu chemicznego (krakingu), natomiast wzrost lepkości przy równoczesnym spadku temperatury punktu zapłonu oznacza zarówno utlenianie, jak i rozpad chemiczny.

Wyznaczenie temperatury palenia oraz zapłonu w tyglu otwartym lub zamkniętym ma na celu przede wszystkim wyznaczenie dopuszczalnej ze względów bezpieczeństwa temperatury pracy olejowej kąpieli hartowniczej. Temperaturę palenia rozumie się jako najniższą temperaturę, przy której w ściśle określonych warunkach, z oleju wydziela się taka ilość gazów, że ulega krótkotrwałemu zapaleniu po przesunięciu nad olejem palnika płomienia. W tym przypadku temperatura pracy oleju powinna być co najmniej 30 do 50°C niższa od temperatury palenia. Znacznie częściej określa się temperaturę zapłonu; różni się ona od temperatury palenia tym, że zapalone nad olejem gazy nie gasną natychmiast lecz płoną co najmniej 5 s. Temperatura zapłonu może być określana albo w tyglu otwartym (np. metodą Clevelanda) albo zamkniętym (metodą Martensa-Pensky'ego). W tym drugim przypadku temperatura jest zazwyczaj o co najmniej 20°C niższa i dlatego bezpieczniej jest ustalać dopuszczalną

temperaturę pracy oleju na podstawie punktu zapłonu w tyglu zamkniętym. Jako dopuszczalną temperaturę pracy przyjmuje się zwykle temperaturę o ok. 60–80°C niższą od temperatury zapłonu. Wzrost temperatury zapłonu eksploатовanego oleju względem oleju świeżego oznacza wzrost utlenienia.

Gęstość w pewnym przybliżeniu określa strukturę chemiczną oleju. Z reguły dla olejów typu parafinowego jest ona mniejsza niż 0,9 kg/l, natomiast przewyższa tę wartość dla olejów naftenowych. Z ekonomicznego punktu widzenia oleje parafinowe są korzystniejsze ponieważ zajmują większą objętość przy tej samej masie, od której zależy koszt oleju.

Wpływ temperatury na lepkość olejów jest różny. Dla liczbowego scharakteryzowania tej zależności wprowadzono pojęcie wskaźnika lepkości, który jest miarą względnej zmiany lepkości oleju w pewnym zakresie temperatur. Wskaźnik lepkości jest wielkością bezwymiarową, wylicza się go przez porównanie dwóch umownie dobranych olejów wzorcowych skrajnie różniących się lepkością. Im wyższy wskaźnik lepkości, tym mniejsza zmiana lepkości oleju w pewnym zakresie temperatur. Olej hartowniczy powinien posiadać wysoki wskaźnik lepkości.

Liczba kwasowa oznacza ilość mg KOH niezbędną do zobojętnienia wolnych kwasów organicznych zawartych w 1 g badanego oleju. Z wielkości tej liczby dla świeżego oleju można wnioskować o obecności niektórych dodatków. Liczba kwasowa świadczy o prawidłowym zastosowaniu technologii produkcji oleju; w przypadku zbyt wysokiej liczby kwasowej olej może wykazywać skłonność do wywoływania korozji hartowanych detali oraz niekorzystnie wpływać na matowienie ich powierzchni. Wzrost liczby kwasowej w wyniku użytkowania oleju świadczy o przebiegu procesów starzenia [3, 4, 6, 10].

Olej hartowniczy nie może posiadać skłonności do koksowania. Wydzielane koksy zanieczyszczają olej hartowniczy, osadzają się na hartowanych detalach oraz powodują ciemnienie oleju. Oznaczenie skłonności do koksowania polega na odparowaniu oleju bez dostępu powietrza i określeniu pozostałości w procentach wagowych.

Odporność na utlenianie może stanowić umowne kryterium trwałości oleju i jest szczególnie ważne dla olejów wysokotemperaturowych. Warunki próby, podobnie jak i badania innych własności fizykochemicznych są znormalizowane. Dla olejów hartowniczych próba polega na ogrzaniu ich do określonej temperatury (np. 130, 150 lub 180°C), przepuszczeniu przez olej powietrza lub tlenu przy określonym natężeniu przepływu (np. 3 l/h) w ciągu określonego czasu (np. 24 h) i w obecności płytki miedzianej jako katalizatora oraz porównaniu niektórych własności. Przeważnie są to wygląd, lepkość, zawartość koksu i liczba kwasowa przed i po utlenianiu [3, 10, 15].

W przypadku olejów hartowniczych ważną własnością jest również zawartość wody. Nawet znikoma zawartość wody w oleju, poniżej 0,1%, może wywołać niepożądane skutki. Woda znajduje się w oleju zazwyczaj w postaci drobno dyspersyjnych kropli powodując zmiany charakterystyki chłodzenia. Na powierzchni oziębianych elementów powstaje niekontrolowana i często lokalna powłoka parowa, która już przy zawartości wody na poziomie ok. 0,2% utrzymuje się do wyraźnie niższych temperatur [3]. Zwykle nie pokrywa ona całej powierzchni, przez co chłodzenie jest nierównomierne i sprzyjające tworzeniu się miękkich plam, odkształceń i pęknięć, zwłaszcza przy złożonych kształtach i niedostatecznie dużej hartowności. Obecność w oleju wody zwiększa również znacznie ryzyko powstania pożaru, a nawet eksplozji. Spowodowane jest to głównie zjawiskiem tworzenia się piany stanowiącej mieszaninę oleju z powietrzem. W momencie zanurzenia hartowanych przedmiotów olej nawet nie zawierający wody zapala się prawie zawsze, ale w chwili całkowitego zanurzenia gaśnie, ponieważ wydzielające się gazy pod lustrem oleju nie mają dostępu do tlenu z powietrza a z chwilą wydostania się z oleju ich temperatura jest już niższa od temperatury zapłonu. W obecności wody w oleju powstaje wielka ilość pary wodnej (z 1 litra wody wytwarza się 600 litrów pary) sprzyjająca powstawaniu łatwopalnej piany. W przypadku większych ilości wody ilość piany może być tak duża, że nastąpi przelewanie się jej poza krawędzie zbiornika, co stwarza dodatkowe zagrożenie pożarowe. Jeżeli woda znajduje się w oleju nie w stanie rozpylonym

lecz na dnie zbiornika lub w martwych przestrzeniach nie podlegających cyrkulacji oleju, to ciśnienie gwałtownie powstającej pary może spowodować eksplozyjne wyrzucenie oleju i jego pożar [3, 10].

Lotność olejów hartowniczych można zdefiniować jako stosunek ciśnienia cząstkowego danego składnika w parze nad cieczą do jego ułamka molowego w cieczy. Od olejów hartowniczych wymaga się niewielkiej zawartości lotnych frakcji. W procesie hartowania ulatniają się one do atmosfery lub są spalane w specjalnych palnikach w piecach hartowniczych. Duża zawartość lotnych frakcji może być przyczyną zapalenia się oleju, zwłaszcza w przypadku obecności w nim zemulgowanej wody, która po podgrzaniu wrze unosząc lotne składniki oleju. Straty parowania ocenia się wieloma metodami. Jedną ze standardowych metod polega na umieszczeniu próbki oleju w celi testowej i poddawaniu ogrzewaniu w grzejnym bloku aluminiowym. Nad powierzchnią próbki przepływa powietrze unosząc lekkie składniki oleju. Zawartość lotnych składników oleju jest obliczana na podstawie różnicy masy początkowej oleju względem masy jego po badaniu.

Oprócz omówionych powyżej, najważniejszych własności pomocniczych określa się również inne, np. zawartość zanieczyszczeń.

Nie ma obecnie norm międzynarodowych, regionalnych czy krajowych, które klasyfikowałyby oleje hartownicze, jak i inne środki chłodzące, pod względem zdolności chłodzących oraz własności fizykochemicznych.

## Podsumowanie

Znajomość przemian austenitu zachodzących podczas chłodzenia stali jest niezbędną wiedzą wykorzystywaną w procesie hartowania stali. Przemiany austenitu są przedstawiane graficznie na wykresach CTP (czas–temperatura–przemiana), których używa się do określania parametrów w kolejnych etapach procesu hartowania stali (np. szybkość chłodzenia, temperatura i czas wygrzewania), aby uzyskać pożądaną strukturę (właściwości) obrabianej stali. W procesie hartowania najczęściej stosowanym medium chłodzącym są oleje hartownicze. Dobiera się je m.in. w zależności od pożądanej szybkości chłodzenia, temperatury, w jakiej będą pracować, czy parametrów fizykochemicznych zalecanych przez producentów pieców hartowniczych. Skład oleju hartowniczego uzupełnia się o różne typy dodatków, których celem jest poprawa właściwości użytkowych oleju.

Charakteryzując środki chłodzące pod względem zdolności chłodzących i własności fizykochemicznych, użytkownicy posługują się wymaganiami wytwórców pieców hartowniczych, wewnętrznymi wytycznymi producentów środków chłodzących lub danymi katalogowymi środków chłodzących oferowanych przez poszczególne firmy. Uważa się za korzystne stworzenie, w oparciu o podział środków chłodzących według normy ISO 6743-14 [19], w porozumieniu z producentami pieców hartowniczych oraz firmami dostarczającymi środki chłodzące, krajowej normy, która regulowałaby (uwzględniając zdolności chłodzące i własności fizykochemiczne) wymagania dla środków chłodzących. Jako punkt wyjścia można zastosować (np. dla olejów hartowniczych) wycofaną normę branżową: BN-75 0535-40 *Oleje OH do hartowania* [14].

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2016, nr 4, s. 284–292, DOI: 10.18668/NG.2016.04.08

Artykuł nadesłano do Redakcji 10.11.2015 r. Zatwierdzono do druku 27.01.2016 r.



Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badania wpływu charakteru chemicznego komponentów na właściwości termokinetyczne olejów hartowniczych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-23/15, nr zlecenia: 0023/TO/15.

## Literatura

- [1] Dobrzański L. A.: *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*. Wydawnictwo Naukowo Techniczne. Warszawa 2000, s. 252–365.
- [2] Jankowski T., Głowacka M.: *Hartowanie i odpuszczanie stali węglowych*. Praca zbiorowa pod redakcją J. Hucińskiej: *Metaloznawstwo. Materiały do ćwiczeń laboratoryjnych*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej. Gdańsk 1995, s. 107–129.
- [3] Luty W.: *Chłodziwa hartownicze*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 1986, s. 11–41.
- [4] Łapa M.: *Oleje do hartowania*. Nafta-Gaz 2004, nr 1, s. 26–35.
- [5] Łapa M., Bednarska A.: *Ocena wpływu olejów bazowych oraz charakteru chemicznego dodatków na szybkość chłodzenia olejów hartowniczych*. Instytut Technologii Nafty. Kraków 2000.
- [6] Łapa M., Gaździk B.: *Klasyfikacje i specyfikacje jakościowe olejów technologicznych*. Nafta-Gaz 2005, nr 10, s. 431–439.
- [7] Łapa M., Steinmec F., Bednarska A.: *Opracowanie technologii olejów do hartowania z zastosowaniem niekonwencjonalnych baz olejowych*. Instytut Technologii Nafty. Kraków 2000.
- [8] MacKenzie S.: *The chemistry of oil quenchants*. Heat Treating Progress 2009, nr 10, s. 28–32.
- [9] Pawłowski B.: *Obróbka cieplna i cieplno-chemiczna stali*. Praca zbiorowa pod redakcją J. Pacyny: *Metaloznawstwo. Wybrane zagadnienia*. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH. Kraków 2005, s. 175–202.
- [10] *Przemysłowe środki smarne*. Poradnik. Total Sp. z o.o. 2003, rozdział XVIII.
- [11] Strona internetowa: <http://www.stalnierzewna.com/baza-wiedzy/rodzaje-hartowania/> (dostęp: 26.08.2015).
- [12] Strona internetowa: <https://pl.wikipedia.org/wiki/Hartowanie> (dostęp: 28.08.2015).
- [13] Sweet W., Kalhan S.: *Quenching oil compositions*. 15.04.2008, US7358217 B2.

## Akty prawne i normatywne

- [14] BN-75 0535-40 *Oleje OH do hartowania*.
- [15] PN-67/C-04080 *Odporność na utlenianie*.
- [16] PN-EN 10020:2003 *Definicja i klasyfikacja gatunków stali*.
- [17] PN-EN 10052:1999 *Słownik terminów obróbki cieplnej stopów żelaza*.
- [18] PN-ISO 3448:2009 *Przemysłowe ciekłe środki smarowe. Klasyfikacja lepkościowa ISO*.
- [19] PN-ISO 6743-14:2012 *Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L) – Klasyfikacja – Część 14: Grupa U (Obróbka cieplna)*.
- [20] PN-ISO 9950-14:2012 *Przemysłowe oleje hartownicze – Oznaczanie właściwości chłodzących – Metoda badań z użyciem sondy ze stopu niklu*.



Mgr inż. Kamil POMYKAŁA  
Specjalista inżyniersko-techniczny w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [kamil.pomykala@inig.pl](mailto:kamil.pomykala@inig.pl)



Mgr inż. Agnieszka SKIBIŃSKA  
ATM Oil Sp. z o.o.  
ul. Żłota 61/100  
00-819 Warszawa  
E-mail: [a.skibinska@atmoil.pl](mailto:a.skibinska@atmoil.pl)