Technologie CLIN™ jako alternativa k tvrdochromování

Ing. Jan Gerstenberger, HEF-DURFERRIT s.r.o.

Stručný souhrn
V posledních letech se mimořádně komplikují podmínky použití látek s obsahem Cr6+ pro povrchové úpravy. Jedním z použití, které je široce rozšířeno v mnoha oblastech průmyslu, je tvrdé chromování. Existuje řada technologií, které mají potenciál být náhradou tvrdochromu, mezi které patří i technologie karbonitridace v solné lázni s následnou oxidací. Tato technologie je patentovaná francouzskou společností HEF Groupe po souhrnným označením CLIN™ (Controled Liquid Ionic Nitriding), jenž zahrnuje na trhu známé technologie ARCOR® nebo TENIFER®. Kromě zlepšení odolnosti proti opotřebení, dlouhodobé pevnosti a kluzných vlastností vede použití technologie CLIN™ k výraznému zvýšení korozní odolnosti. Výsledky výzkumů i praktické využívání prokazují, že kvalita zpracovaných obrobků v mnoha parametrech často převyšuje vlastnosti vrstev nanášených galvanicky nebo i vrstev vytvářených jinými postupy chemicko-tepelného zpracování. Proto má technologie CLIN™ široké spektrum možností využití, při častém dosahování úspory nákladnějších materiálů. Provozní postup je velmi jednoduchý a časově nenáročný a v současné době vykazuje značnou ohleduplnost k životnímu prostředí a splňuje nařízení jako REACH, RoHS nebo PFAS.

1. Úvod

V posledních letech se komplikuje použití látek s obsahem Cr6+ v různých průmyslových odvětvích. Následující přehled představuje velmi stručný legislativní rámec, který je platný ke dni, kdy tento článek dokončuji, tedy k 10. dubnu 2024:

1) 18.12.2020 přijala Evropská komise rozhodnutí – částečné udělení povolení pro určitá použití oxidu chromového, pro konsorcium společností, které se podle jedné ze společností nazývá „Rozhodnutí Chemservice“ pro některá použití oxidu chromového. Povolení bylo platné pouze pro aplikace dále specifikované v rozhodnutí.

2) 20.4.2023 Evropský soudní dvůr na základě poddání Evropského parlamentu toto rozhodnutí částečně zrušil (zrušeno nebylo povolení pro pasivaci pocínované oceli). Účinnost tohoto rozhodnutí nabude platnost 20.4.2024. Soud své rozhodnutí o zrušení zdůvodnil tím, že rozhodnutí Evropské komise o povolení nebylo v souladu s nařízením REACH.

3) Evropský soudní dvůr dále pověřil Evropskou komisi přijmout do 20.4.2024 nové rozhodnutí k žádosti o povolení (Rozhodnutí Chemservice), s přihlédnutím na nedostatky, které soud nalezl

4) Pokud do 20.4.2024 Evropská komise rozhodnutí nepřijme, mohou provozovatelé, kteří získali povolení na základě rozhodnutí Evropská komise z 18.12.2020 nadále látku používat.

5) Platnost rozhodnutí Evropské komise z 18.12.2020 končí k datu 21.9.2024

6) Kromě toho ale konsorcium Chemservice předložilo v únoru 2023 tzv. revizní zprávu (revizní zpráva měla sloužit jako podklad k prodloužení platnosti povolení). Po 20.4.2024, pokud Evropská komise nepřijme nové rozhodnutí, tato revizní zpráva pozbude platnosti, ale na žádost Chemservice se tato revizní zpráva bude považovat za novou žádost o povolení.

Na základě těchto faktů není tedy možné dle mého názoru tvrdit, že použití oxidu chromového končí dnem 21. září tohoto roku. Je ale zřejmé, že použití oxidu chromového se nadále komplikuje. Proto již nastala vhodná doba hledat přijatelné alternativy této široce používané technologie.

Již v roce 2020 vznikl dokument (Survey on technical and economic feasibility of the available alternatives for chromium trioxide on the market in hard/functional and decorative chrome plating; Baua: Federal Institute for Occupantional Safety and Healt), který představuje možné alternativní technologie povrchových a chemicko-tepelných úprav jako náhradu za tvrdochrom (a dekorativní chrom).

Jednou z technologií, která je v dokumentu představena jako alternativa k tvrdému chromování, je i technologie CLIN™. Smyslem této přednášky je tedy představit tuto technologii široké odborné veřejnosti činné v oblasti povrchových úprav.

2. Úvod do technologie CLIN™

Technologie CLIN™ se na trhu vyskytuje pod různými obchodními názvy, jako například ARCOR® nebo TENIFER®. Pro zjednodušení budu nadále používat obecné označení CLIN™.

Technologie CLIN™ představuje karbonitridaci v solné lázni s následnou oxidací. Karbonitridace je chemicko-tepelné zpracování, při kterém se povrch materiálu obohacuje atomy dusíku a uhlíku pomocí difuze do materiálu. Vrstva se tedy nevytváří na povrchu materiálu, jako tomu je u galvanických úprav, ale v povrchové vrstvě.

Jelikož proces probíhá při teplotě 580°C (teoreticky v rozmezí 430-650°C), dochází k ovlivnění vlastností materiálu nejen v povrchové vrstvě, ale řádově v desetinách milimetru.

Výsledné vlastnosti, jako povrchová tvrdost (HV), tloušťka vrstvy, drsnost, mez únavy, nebo korozní odolnost závisí, kromě doby zpracování, významně také na zpracovávaném materiálu, respektive na obsahu legujících prvků a dále také na předchozím tepelném zpracování, na způsobu výroby daného dílce (obrábění, kování, tažení, prášková metalurgie atd.), na drsnosti materiálu a také na geometrii dílce.

3. Pracovní postup
Solná lázeň vzniká zahřátím směsi anorganických solí nad bod tání. Lázeň, která je tím pádem v kapalném stavu, je umístěná v kelímkové elektricky vyhřívané peci.

Pracovní postup technologie CLIN™ je jednoduchý. Po očištění zpracovávaných dílců (odmaštění a oplach) a po předehřátí ve vzduchové peci s nucenou cirkulací na teplotu 350-450°C se dílce karbonitridují po dobu průměrně 60-120 minut v solné lázni. Teplota zpracování je 580-595°C. Ve zvláštních případech je možné používat i nižší nebo vyšší teploty. Jako ochlazovací médium se používá oxidační ochlazovací solná lázeň. Dále následuje ochlazení ve vodě, několika stupňový oplach a konzervace v kapalině, která výrazně zvyšuje korozní odolnost (volitelný stupeň procesu).

Oxidační ochlazování probíhá v teplotním rozsahu mezi 400-450°C. Tato lázeň vedle šetrného ochlazení, které co nejméně ovlivní rozměry dílce, poskytuje další výhody:
- výrazné zvýšení korozní odolnosti
- zlepšení kluzných vlastností
- černý vzhled.

Po oxidačním ochlazení, ochlazení ve vodě a oplachu může namísto konečné impregnace následovat mechanické opracování (omílání, tryskání, leštění, jemné broušení, lapování, bezhroté leštění atd.). Toto mechanické opracování je aplikuje na dílce, kde jsou vysoké nároky na drsnost povrchu. Pokud je současně požadována vysoká korozní odolnost, následuje po mechanickém opracování druhé oxidační zpracování (tedy oplach, předehřev a ponoření do oxidační lázně). Po oplachu zpracovaných dílců následuje ošetření v impregnační kapalině. Důležité je, že se drsnost již vyleštěného povrchu při druhém oxidačním zpracování nemění.

3. Zlepšení vlastností zpracovaných dílců technologií CLIN™

3.1. Vytvoření nitridované vrstvy
Při karbonitridaci v solné lázni metodou CLIN™ se difuzí dusíku a uhlíku do materiálu mění struktura povrchové vrstvy. Tuto vrstvu tvoří vnější sloučeninová vrstva a pod ní navazující difúzní vrstva. Struktura a vlastnosti vytvořené povrchové vrstvy nezávisejí jen na parametrech zpracování (teplota a doba zpracování), ale také na použitém základním materiálu a na obsahu legujících prvků. Podle obsahu nitridotvorných legujících prvků v použitém základním materiálu je tvrdost vytvořené vrstvy okolo 700 HV u nelegovaných ocelí a asi do 1600 HV u vysokochromových ocelí.

Výraznou charakteristikou karbonitridované vrstvy, vytvářené v solné lázni, je jednofázová vrstva ε-FexN, s obsahem dusíku 6 až 9 % a s obsahem uhlíku 1 až 2 %. V oxidační lázni se na této

sloučeninové vrstvě vytváří tenká, ale kompaktní vrstva Fe3O4. Při běžných dobách zpracování se získává sloučeninová vrstva o tloušťce 10 do 20 µm. S vyšším podílem legujících prvků je nárůst vrstvy menší.

Difuze dusíku a uhlíku však postupuje do materiálu hlouběji. Pod sloučeninovou vrstvou se tak tvoří tzv. difuzní vrstva. Sloučeninová a difuzní vrstva určují celkovou hloubku nitridace, která se pohybuje, opět podle použitého materiálu, v rozmezí 0,2 – 0,5 mm.

3.2. Zlepšení korozní odolnosti
Technologie CLIN™ nachází uplatnění zejména tam, kde je požadována vysoká korozní odolnost. Korozní odolnost dílců zpracovaných technologií CLIN™ je dána několika faktory. Jednak je to výše popsaná sloučeninová vrstva, bohatá na ε-FexN. K dalšímu zlepšení korozní odolnosti pomáhá oxidační zpracování dílců, respektive povrchová vrstva oxidů železa. Tato vrstva je porézní. Póry tak mohou sloužit jako rezervoáry, například maziva nebo také impregnační kapaliny v závěrečném kroku procesu. V rámci technologie CLIN™ se používá několik typů impregnačních kapalin. S ohledem na zpracovávaný materiál, technologické parametry a použitou impregnační kapalinu můžeme dosáhnout korozní odolnosti od 120 do 1200 hod. při zkoušce v solné mlze dle ISO 9227.

3.3. Další zlepšení vlastností obrobků
Kromě zmíněné korozní odolnosti poskytuje sloučeninová vrstva z ε-nitridu železa, vytvářená postupem CLIN™, otěruvzdornost a snižuje tendenci k navařování s protilehlými kovovými plochami. Výborné kluzné a provozní vlastnosti, spolu s odolností proti opotřebení, jsou známé a oceňované přednosti. Tím se ve srovnání s jinými povrchovými vrstvami značně omezují sklony k zadírání.

Karbonitridovaná vrstva kladně působí i v případě abrazivního namáhání. Výsledky zkoušek abrazivně namáhaných zkušebních těles z materiálu Ck45, upravených různými metodami karbonitridace, ukázaly odolnost vrstvy získané technologií CLIN™ až dvojnásobnou oproti vzorkům karbonitridovaným v plynném prostředí a až čtyřnásobnou oproti vzorkům zpracovaným plazmovou nitridací.

Navíc se zlepšuje tepelná odolnost dílce. Dosahované zvýšení tvrdosti v difúzní vrstvě se v případě tepelného namáhání zachovává i při vyšších teplotách. Nářadí, vyráběné z materiálu pro práci za tepla, docílí při tepelném zatěžování výrazně lepší provozní životnost. Funkční plochy nářadí zůstávají déle lesklé a podstatnou měrou se omezují nánosy kovu. Za splnění určitých podmínek lze dokonce nástroj po opotřebení znovu zpracovat technologií CLIN™.

Nelze nezmínit i skutečnost, že díky tomu, že sloučeninová vrstva vzniká difuzním procesem, nedochází k jejímu odlupování nebo praskání. Sloučeninová vrstva je také díky své povaze odolná vůči vodíkové křehkosti.

4. Příklady použití
Díky pozitivním změnám vlastností lze využitím technologie CLIN™ získat široké spektrum možných aplikací. Kombinace zatěžování korozí a otěrem se v praxi vyskytuje velmi často. Především tam, kde pracovní krok probíhá z velké části bez ochrany, je pole pro využití karbonitridace v solné lázni s následným oxidačním ochlazováním. Proto technologie CLIN™ nachází stále větší použití pro zpracování například pístních tyček u pneumatických pružicích prvků, pro ošetření hydraulických válců a dalších hydraulických komponent, motorových ventilů, částí armatur (šoupátek, kulových ventilů a kohoutů, klapkových ventilů atd.), pro zpracování brzdových pístů a destiček nebo u vodicích pouzder, kde se doposud většinou používalo chromování.

5. Udržitelnost technologie CLIN™ z hlediska životního prostředí
Ačkoliv je technologie chemicko-tepelného zpracování v solných lázních na trhu poměrně dlouhou dobu, rozhodně ji nelze považovat za zastaralou. Společnost HEF Groupe pravidelně investuje do vývoje zejména zařízení na provoz technologie CLIN™.

V současné době veškeré chemické směsi, které se při provozu používají, splňují nařízení REACH a rovněž veškeré suroviny, které se na výrobu těchto směsí používají, splňují nařízení REACH a

nejsou na seznamu SHVC látek. Povrch dílců, zpracovaných technologií CLIN™ vyhovuje i dalším nařízením EU, jako například RoHS nebo PFAS. Technologie CLIN™ je také schválená pro zpracování dílců používaných v potravinářském průmyslu.

Moderní linky pro provoz technologie CLIN™ jsou vybaveny účinným odsáváním emisí vznikajících při procesu, které jsou dále čištěny. Dále jsou technologické linky vybaveny zařízením na optimalizaci spotřeby elektrické energie. Postupně jsou všechny pobočky HEF Groupe vybavovány fotovoltaickými články, aby buď zcela zajistily energetickou soběstačnost nebo pokryly značnou část příkonu elektrických zařízení. Další komponentou, která je nyní součástí každé linky na provoz technologie CLIN™, je hardware a software na optimalizaci spotřeby vody (která se používá jednak na čištění dílců před karbonitridací a jednak na oplach dílců po zpracování).

Společnost HEF Groupe je v současné době také světově jediným provozovatelem technologie karbonitridace v solné lázni, který shromažďuje odpady (kaly ze solné lázně a oplachovou vodu) a ve vlastním zařízení je recykluje. Tím se získávají chemické komponenty, které lze opětovně použít pro provoz technologie CLIN™.

6. Shrnutí

Technologie CLIN™ může být pro určité aplikace plnohodnotnou náhradou tvrdého chromování. Povrchová vrstva, získaná jednoduchým a časově nenáročným difuzním postupem, poskytuje materiálu některé charakteristické vlastnosti. Patří mezi ně zejména korozní odolnost a otěruvzdornost, odolnost proti abrazi, dobré kluzné vlastnosti, zvýšená mez únavy a tepelná odolnost. Vrstva je odolná proti odlupování či praskání a také proti vodíkoví křehkosti. Technologie splňuje veškeré současné legislativní předpisy z oblasti životního prostředí. Moderní linky na provoz technologie CLIN™ jsou vybaveny prvky na optimalizaci spotřeby elektrické energie a vody. Odpady, které při procesu vznikají, se shromažďují a recyklují. Proto můžeme považovat technologii CLIN™ za udržitelný proces z hlediska ochrany životního prostředí.