



POLITECHNIKA POZNAŃSKA
Wydział Inżynierii Mechanicznej

mgr inż. Karolina OSTROWSKA

**ZWIĘKSZANIE TRWAŁOŚCI
EKSPLOATACYJNEJ MATRYC DO WYCISKANIA
PROFILI ALUMINIOWYCH
Z WYKORZYSTANIEM AZOTOWANIA
METODĄ ZEROFLOW**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Promotor:

prof. dr hab. inż. Leszek MAŁDZIŃSKI

Poznań 2023

*Składam serdeczne podziękowania
prof. dr hab. inż. Leszkowi Maldzińskiemu
za poświęcony czas, cenne wskazówki,
życzliwość i wyrozumiałość*

*dr inż. Jackowi Borowskiemu
dr inż. Agnieszce Laurentowskiej - Tycze
dr inż. Justynie Rozwalce
z INOP Poznań*

*p. Henrykowi Jurczakowi
p. Dariuszowi Darulowi
z firmy Albatros Aluminium*

za życzliwość i wsparcie w badaniach

*Piotrowi Okoniewiczowi
za zaufanie i cierpliwość*

*oraz pracownikom Instytutu Maszyn Roboczych
i Pojazdów Samochodowych
Politechniki Poznańskiej
za udzieloną pomoc*

Streszczenie	5
Abstract	6
Wprowadzenie	7
1. Stan zagadnienia	9
1.1 Wybrane zagadnienia związane z azotowaniem	9
1.1.1 Podstawy regulowanego azotowania gazowego	11
1.1.2 Budowa fazowa i właściwości warstwy azotowanej	13
1.1.3 Stale stopowe stosowane do azotowania	15
1.1.4 Wymagania współczesnego przemysłu dotyczące procesu oraz warstwy azotowanej	16
1.2 Stosowane obecnie metody azotowania gazowego	17
1.2.1 Azotowanie gazowe z użyciem samego amoniaku	18
1.2.2 Regulowane azotowanie gazowe	18
1.2.2.1 Azotowanie z użyciem $\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ zdys	19
1.2.2.2 Azotowanie z użyciem $\text{NH}_3 + \text{N}_2$	19
1.3 Azotowanie metodą ZeroFlow	20
1.3.1 Podstawy metody ZeroFlow	20
1.3.2 Przemysłowy piec typu VTR do azotowania	25
1.3.3 Badania azotowania ZeroFlow przy użyciu pieca typu VTR	31
1.4 Symulator kinetyki wzrostu warstwy azotowanej	32
1.4.1 Budowa i zasada działania symulatora azotowania ZeroFlow	34
1.4.2 Wzrost grubości warstwy azotowanej na stali X40CrMoV511	36
1.5 Matryce do wyciskania profili ze stopów aluminium na gorąco	37
1.5.1 Warunki pracy matryc	39
1.5.2 Procesy zużycia matryc podczas procesu wyciskania profili	40
1.5.3 Obecnie stosowane metody zwiększania trwałości matryc	43
2. Cel i zakres pracy	47
3. Metodyka badań	48
3.1 Dobór parametrów procesu azotowania matryc przy użyciu symulatora ZeroFlow	48
3.2 Wytwarzanie warstw azotowanych metodą ZeroFlow na matrycach	49
3.3 Metody badania właściwości warstw azotowanych	51
3.4 Badania eksploatacyjne matryc	52

4.	Badania własne	53
4.1	Analiza wybranych aspektów fizyko-chemicznych azotowania metodą ZeroFlow	53
4.2	Ocena warstw azotowanych wytworzonych na matrycach metodą ZeroFlow	64
4.2.1	Procesy azotowania matryc	64
4.2.2	Metalograficzne badania mikroskopowe	72
4.2.3	Pomiary twardości	79
4.3	Matryce azotowane metodą ZeroFlow po eksploatacji	82
4.3.1	Trwałość eksploatacyjna matryc po azotowaniu	82
4.3.2	Wpływ azotowania metodą ZeroFlow na pasek kalibrujący matrycy	85
5.	Aplikacje przemysłowe azotowania metodą ZeroFlow	96
6.	Podsumowanie i wnioski	100
7.	Literatura	103

Streszczenie

Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest problematyka regulowanego azotowania gazowego metodą ZeroFlow: wybrane aspekty fizyko-chemiczne oraz azotowanie matryc do wyciskania profili aluminiowych. Celem pracy było zbadanie kinetyki wzrostu warstwy azotowanej w różnej konfiguracji parametrów procesu i materiału retorty pieca oraz zdefiniowanie właściwości warstwy azotowanej i dobór parametrów azotowania metodą ZeroFlow matryc tak, aby zapewnić wzrost trwałości eksploatacyjnej tych elementów.

Wykonano dwustopniowe procesy azotowania metodą ZeroFlow w piecu przemysłowym typu VTR z retortą stalową oraz z Inconelu dla różnych wartości parametrów procesu (temperatury i czasu procesu oraz wartości potencjału azotowego). Zaprojektowano i przygotowano próbki, które miały powierzchnie odzwierciedlające kluczowe powierzchnie matryc, mające wpływ na kształt i jakość profilu aluminiowego. Po procesach azotowania próbki poddano badaniom metalograficznym, tj. mikroskopowym obserwacjom mikrostruktur warstw azotowanych oraz pomiarom twardości, natomiast matryce przekazano do produkcji profili aluminiowych w warunkach przemysłowych.

Analiza wyników badań nad kinetyką wzrostu warstwy umożliwiła określenie wpływu szybkości spadku wartości potencjału azotowego i materiału retorty na budowę fazową warstwy azotowanej. Analiza wyników badań metalograficznych oraz eksploatacyjnych wykazała, że odpowiednie zdefiniowanie budowy fazowej warstwy azotowanej oraz dobór parametrów procesu azotowania gazowego metodą ZeroFlow matryc do wyciskania profili aluminiowych zapewnia wzrost ich trwałości eksploatacyjnej.

Abstract

„Increasing the service life of dies for extruding aluminum profiles using the ZeroFlow nitriding method”

The subject of the doctoral thesis is the issue of regulated gas nitriding using the ZeroFlow method: selected physical and chemical aspects and nitriding of dies for extrusion of aluminum profiles. The aim of the work was to examine the kinetics of the nitrided layer growth in various configurations of process parameters and furnace retort material, and to define the properties of the nitrided layer and to select the nitriding parameters using the ZeroFlow method in order to ensure an increase in the service life of these elements.

Two-stage nitriding processes using the ZeroFlow method were carried out in an industrial furnace of the VTR type with a steel and Inconel retort for various values of process parameters (temperature and process time as well as the value of nitrogen potential). Designed and prepared samples had surfaces reflecting the relevant surfaces of the dies that affect the shape and quality of the aluminum profile. After the nitriding processes, the samples were subjected to metallographic tests, i.e. microscopic observations of the microstructures of the nitrided layers and hardness measurements, while the dies were transferred to the production of aluminum profiles in industrial conditions.

The analysis of the results of research on the kinetics of layer growth made it possible to determine the impact of the rate of decrease in the value of the nitrogen potential and the retort material on the phase structure of the nitrided layer. The results of metallographic and industrial tests allowed to prove that the appropriate definition of the phase structure of the nitrided layer and the selection of parameters of the gas nitriding process using the ZeroFlow method of dies for extrusion of aluminum profiles ensures an increase in their service life.

Wprowadzenie

Azotowanie gazowe to proces, w którym azot wprowadza się do stali zazwyczaj już po ulepszeniu cieplnym. Źródłem azotu jest amoniak, a temperatura procesu jest w zakresie 490-560°C. Obróbka ta zapewnia wysoką twardość strefy przypowierzchniowej oraz odporność na korozję, poprawia odporność na zużycie tribologiczne oraz wytrzymałość na zmęczenie. Azotowanie gazowe powoduje mniejsze odkształcenie oraz niewielkie zmiany objętościowe niż chociażby nawęglanie [1, 2, 3].

Technologia azotowania znajduje zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, maszynowym, energetycznym do obróbki takich elementów, jak np. koła zębate, wałki rozrządu i wały korbowe, tłoki, dysze do pompowtryskiwaczy, elementy przekładni i pomp, części elektrowni, narzędzia skrawające, matryce [1]. Azotowaniu można poddać m. in. stale narzędziowe, niskostopowe, średniowęglowe, ferrytyczne, austenityczne i martenzytyczne stale nierdzewne [1], spiekane materiały metalowe [4].

Wspomniane różne gałęzie przemysłu są nieustannie zainteresowane azotowaniem gazowym z uwagi na m. in. względnie niską temperaturę procesu na tle innych metod obróbki (nawęglanie, węgloazotowanie austenityczne), dość prostą kontrolę parametrów procesu, wzrost odporności na korozję stali niskostopowych i niskowęglowych, niewielki wpływ na twardość rdzenia dzięki wcześniejszemu utwardzaniu cieplnemu, brak konieczności odpuszczania po procesie, co redukuje odkształcenia obrabianych elementów [2]. Ponadto, wśród obecnie stosowanych metod azotowania są takie, które umożliwiają zachowanie aspektów ekonomicznych i ekologicznych, uzyskanie powtarzalnych rezultatów oraz precyzyjną kontrolę wzrostu warstwy o wymaganej budowie fazowej.

Nieustanny rozwój dynamizuje opracowywanie nowych technologii oraz materiałów lub udoskonalanie już istniejących. Wytwarzanym częściom maszyn, pojazdów samochodowych czy samolotów stawiane są rygorystyczne wymagania dotyczące trwałości, właściwości mechanicznych i przystępnej ceny. Większy nacisk i uwagę zwraca się na precyzję w kształtowaniu warstw lub powłok, powtarzalność procesów, a ponadto aspekty ekonomiczne oraz ekologiczne stosowanych technologii.

Azotowanie gazowe było stosowane już na początku XX wieku. Od tamtego czasu opracowano i z powodzeniem zastosowano kilka odmian tego procesu w warunkach przemysłowych, przeprowadzono badania mające na celu rozpoznanie mechanizmów i przemian w nich zachodzących oraz opracowano modele kinetyki

wzrostu warstwy azotowanej na stalach. Obecnie azotowanie to obok nawęglania najpopularniejsza i najczęściej stosowana obróbka elementów stalowych w wielu gałęziach przemysłu.

Prace badawcze w ramach tematu niniejszej rozprawy doktorskiej zostały zrealizowane jako odpowiedź na zapotrzebowanie zgłaszane z przemysłu na technologię zwiększającą trwałość narzędzi – matryc do wyciskania profili aluminiowych na gorąco. Na podstawie raportu [5] prognozuje się, że globalny rynek wyciskania aluminium osiągnie wielkość przekraczającą 20 mln ton do 2026 r. Zatem zasadne jest opracowanie metody zwiększającej trwałość narzędzi do ich wyciskania, by zapewnić stabilną i ekonomiczną produkcję.

Wobec niesłabnącego zainteresowania technologią azotowania można przypuszczać, że będzie ona stosowana przez co najmniej kilkadziesiąt kolejnych lat. Znajdzie swoje miejsce na tle nowoczesnych materiałów i technologii z uwagi na możliwość wykonywania obróbki w produkcji wielkoseryjnej, masowej w zależności od wielkości komory roboczej pieca. Przekłada się to na niski koszt jednostkowy obrabianych elementów. Poza tym budowa stanowiska do azotowania gazowego nie jest skomplikowana, a zastosowane wyposażenie zapewnia kontrolę parametrów procesu. Mechanizmy i przemiany zachodzące podczas tej obróbki są już dość dobrze rozpoznane, zatem uzyskuje się powtarzalność wyników, co jest szczególnie cenne w produkcji masowej. Ponadto opracowane modele matematyczne kinetyki wzrostu warstwy azotowanej, zastosowane chociażby w metodzie ZeroFlow, umożliwiają precyzyjne kształtowanie warstw na stalach konstrukcyjnych i narzędziowych.

Azotowanie metodą ZeroFlow zostało wdrożone do wielu zakładów produkcyjnych oraz hartowni usługowych w kraju i na świecie [6]. Pomimo tak wielu aplikacji tej metody nadal konieczne jest poszerzanie wiedzy na temat mechanizmów tego procesu, aspektów fizyko-chemicznych azotowania oraz weryfikacji i modyfikacji modeli matematycznych kinetyki wzrostu warstwy na aktualnie stosowanych lub nowych gatunkach stali. Sam proces ZeroFlow cechuje się mniejszym zużyciem gazów procesowych w odniesieniu do innych obecnie stosowanych metod regulowanego azotowania gazowego, a zastosowane urządzenia do utylizacji gazów poprocesowych czynią z niej metodę ekologiczną i przyjazną środowisku.

1. Stan zagadnienia

Ze względu na wieloaspektowy charakter rozprawy analiza stanu zagadnienia została podzielona na pięć zasadniczych części.

W części pierwszej omówiono wybrane zagadnienia związane z procesem azotowania, tj. podstawy azotowania gazowego, budowę fazową i właściwości warstwy azotowanej oraz stale stopowe przeznaczone do azotowania.

W części drugiej scharakteryzowano metody należące do grupy regulowanego azotowania gazowego w atmosferach dwuskładnikowych oraz tradycyjne azotowanie w atmosferze jednoskładnikowej.

Część trzecia zawiera podstawy metody ZeroFlow, ponieważ z jej wykorzystaniem były obrabiane matryce do wyciskania profili ze stopów aluminium będące przedmiotem badań. Omówiono także wybrane aspekty przemysłowego pieca typu VTR do azotowania metodą ZeroFlow.

Część czwarta to opis symulatora kinetyki wzrostu warstwy azotowanej oraz omówienie kinetyki wzrostu warstwy azotowanej na stali X40CrMoV511, z której były wykonane próbki do badań metalograficznych oraz matryce.

Część piąta dotyczy warunków pracy, mechanizmów zużycia matryc do wyciskania profili ze stopów aluminium na gorąco oraz metod zwiększania trwałości tych narzędzi.

1.1 Wybrane zagadnienia związane z azotowaniem

Azotowanie to obróbka cieplno-chemiczna, która polega na wprowadzaniu do powierzchniowej warstwy elementów stalowych azotu atomowego w temperaturze poniżej A_{c1} (azotowanie ferrytyczne), a rzadziej powyżej 590°C (azotowanie austenityczne). Gazem dostarczającym azot jest amoniak, natomiast temperatura azotowania dla stali wynosi $490\div 570^{\circ}\text{C}$ [1, 2]. Azotowanie jest, obok nawęglania, procesem stosowanym w warunkach przemysłowych do obróbki elementów maszyn i urządzeń oraz narzędzi w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, energetycznym w celu zwiększenia ich trwałości eksploatacyjnej.

Na obrabianych elementach zostaje wytworzona przypowierzchniowa warstwa dyfuzyjna o ulepszonych właściwościach użytkowych takich, jak: wysoka twardość, odporność korozyjna i zmęczeniowa, odporność na zużycie przez tarcie oraz odporność na wpływ ciepła w temperaturze do wartości temperatury azotowania. Brak wymogu szybkiego chłodzenia, a także niewysokie temperatury procesu (w odniesieniu

do np. nawęglania) powodują niewielkie zmiany objętości i mniejsze odkształcenia elementów [1]. Azotowanie może być stosowane do obróbki: kół zębatych, wałów korbowych, wałków rozrządu, części zaworów, ślimaków wytłaczarek, matryc kuźniczych, narzędzi odlewniczych, matryc do wytłaczania, elementów broni palnej, łożysk, wtryskiwaczy i narzędzi do formowania tworzyw sztucznych, narzędzi skrawających [1, 7] czy elementów z materiałów spiekanych [4].

Stosując jako kryterium sposób dostarczenia azotu proces azotowania można podzielić na pięć rodzajów [8]: azotowanie plazmowe (jarzeniowe); azotowanie próżniowe [7] - w tym LPN [9, 10, 11]; azotowanie w proszkach; azotowanie w złożach fluidalnych; azotowanie gazowe.

Temperatura procesu azotowania gazowego stali ma wpływ na rozkłady twardości warstw azotowanych. Gdy azotowanie jest wykonywane w wyższych temperaturach (560°C oraz 600°C) to krzywe profilu twardości są dość płaskie, niewypukłe, ponadto uzyskuje się mniejsze wartości twardości przypowierzchniowej w odniesieniu do niższych badanych temperatur azotowania. Wyższa temperatura azotowania wpływa też na szybszą dyfuzję azotu w kierunku rdzenia, ale jednocześnie obniża się twardość. Po azotowaniu w niższych temperaturach (500°C i 520°C) otrzymać można wypukłe profile rozkładów twardości oraz wyższe wartości twardości przypowierzchniowej dla azotowanej stali [12]. Temperatura procesu wpływa na uzyskane wartości twardości warstwy azotowanej, zatem istotne jest, aby wartość tego parametru procesu dobrać w zależności od wymaganej twardości warstwy azotowanej.

Azotowanie zapewnia bardzo dobrą jakość powierzchni obrabianych elementów przy minimalnym ryzyku odkształcenia, co spowodowało, że proces ten jest jednym z podstawowych do obrabiania części w różnych gałęziach przemysłu:

- jest stosowany przez producentów stali narzędziowych i matryc do kucia, ponieważ nadaje wysokiej twardości powierzchni bez ryzyka odkształcenia, które towarzyszy obróbce w wyższej temperaturze;
- producenci elementów broni palnej, takich jak lufy i suwaki/ zamki, ponieważ proces ten zmniejsza współczynniki tarcia, zwiększa odporność na zużycie i wytrzymałość zmęczeniową oraz zapewnia umiarkowaną kontrolę korozji;
- producenci części samochodowych decydują się na azotowanie: kół zębatych, wałów korbowych i części zaworów, ponieważ proces ten powoduje uzyskanie twardych

warstw dyfuzyjnych na powierzchniach części. Zwiększona wytrzymałość zmęczeniowa zapobiega tworzeniu się pęknięć powierzchniowych i podpowierzchniowych [13].

1.1.1 Podstawy regulowanego azotowania gazowego

Azotowanie gazowe jest prowadzone z użyciem amoniaku (NH_3), który ze względu na małą trwałość cząsteczek w kontakcie z powierzchnią stalową wewnątrz komory pieca w temperaturze procesu ulega rozpadowi (dysocjacji) według reakcji:



w której: $[N]_{Fe}$ – azot atomowy dyfundujący w głąb stali; H_2 - wodór cząsteczkowy desorbujący do atmosfery azotującej.

Oprócz powyższej reakcji (1) na powierzchni azotowanej stali oraz na powierzchniach komory roboczej pieca i kosza wsadowego (umieszcza się na nim azotowany wsad) zachodzi też reakcja:



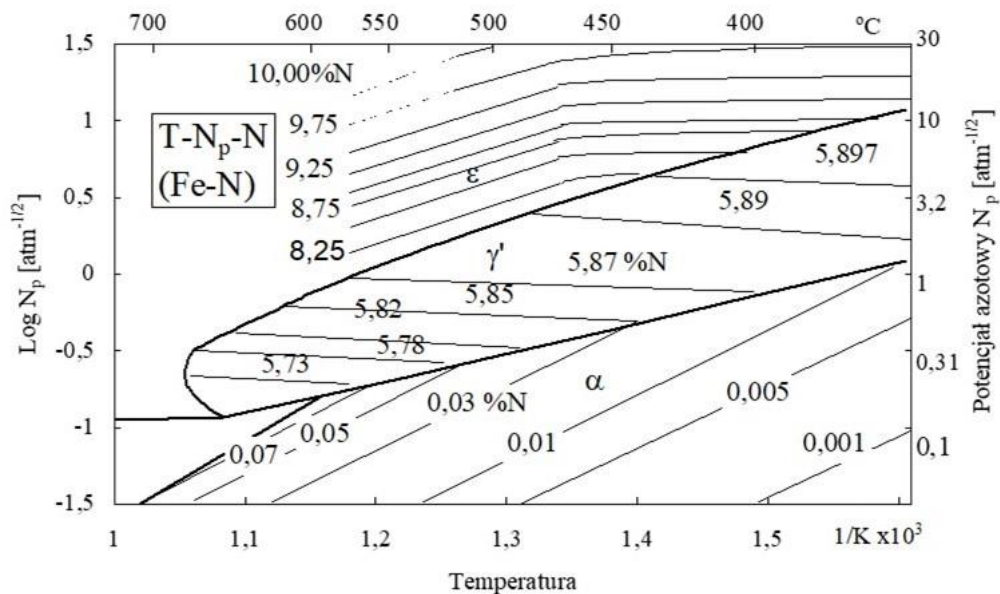
W wyniku reakcji (2) powstaje mieszanina N_2 (azot molekularny) i H_2 . W retorcie pieca jest atmosfera składająca się z amoniaku (NH_3), tj. gazu azotującego, wodoru (H_2), który jest gazem odazotowującym i N_2 , który jest gazem obojętnym rozcieńczającym czynne składniki atmosfery (NH_3 i H_2), zatem też wpływającym na rezultaty azotowania.

Ważnym parametrem, który ma wpływ na kinetykę wzrostu warstwy azotowanej, tj. szybkość wzrostu warstwy i jej budowę fazową, jest potencjał azotowy atmosfery N_p (w literaturze stosowany też jest symbol K_N). Potencjał ten to iloraz ciśnień cząstkowych aktywnych składników atmosfery:

$$N_p = \frac{P_{NH_3}}{(P_{H_2})^{\frac{3}{2}}} \quad (3)$$

W efekcie wprowadzania (dyfuzji) azotu atomowego do stali powstaje warstwa wierzchnia, której budowa fazowa, grubości występujących stref/ faz oraz jej właściwości zależą zarówno od gatunku stali, jak i od parametrów azotowania, tj. temperatury, potencjału azotowego N_p oraz od czasu procesu [14].

Wpływ potencjału azotowego N_p i temperatury procesu T na budowę fazową warstwy jest przedstawiony na wykresie równowagi N_p - T - $[N]_{Fe}$ (rys. 1.1) [14]. Został opracowany przez Lehrer'a w 1930r. i przedstawia zależność między składem gazowym atmosfery azotującej a fazami azotków żelaza tworzącymi się na żelazie, natomiast L. Małdziński wyznaczył eksperymentalnie zawartości azotu w poszczególnych fazach w zależności od wartości potencjału azotowego i temperatury [15, 16], które uzupełniają pierwotny układ fazowy.



Rys. 1.1 Wykres równowagi N_p - T - $[N]_{Fe}$ Lehrera zmodyfikowany przez L. Małdzińskiego [15, 16]

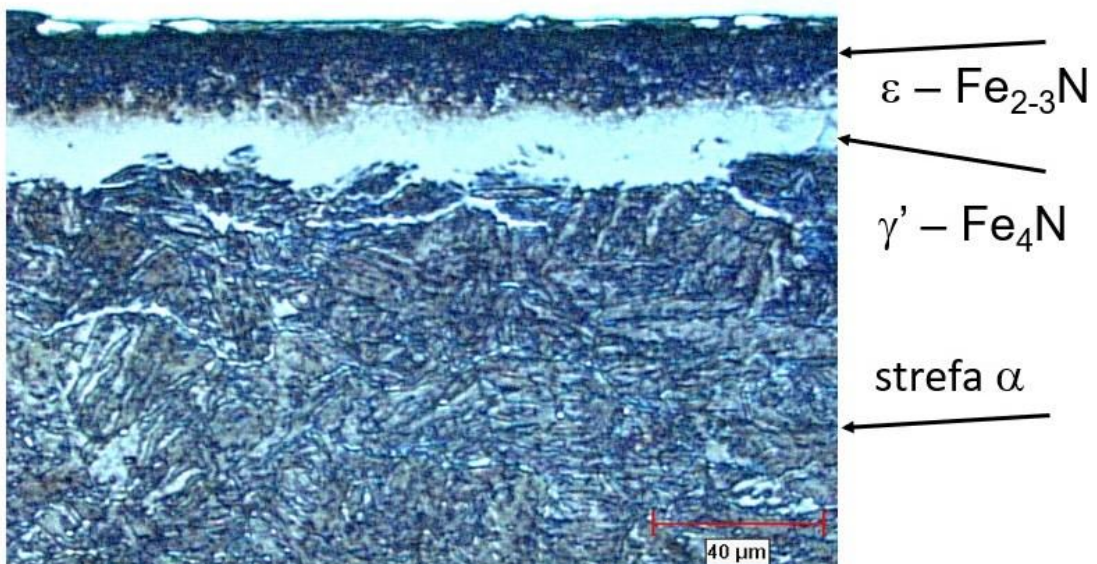
Wykres równowagi wskazuje zależność między wartością potencjału azotowego N_p i temperatury procesu T a strefą/ fazą i stężeniem azotu na powierzchni azotowanego elementu. Zależność ta pozwala na określenie, jaką budowę fazową warstwy azotowanej można uzyskać, tj. trójstrefowa $\epsilon + \gamma' + \alpha$, dwustrefowa $\gamma' + \alpha$ lub jednostrefowa α w zależności od parametrów procesu (N_p i T).

Ponadto, L. Małdziński, autor zmodyfikowanego wykresu równowagi N_p - T - $[N]_{Fe}$, wykazał, że wykres ten można stosować do określania wartości potencjału azotowego i temperatury procesu azotowania dla stali stopowych zawierających chrom, mangan, molibden i wanad, a zawartość tych pierwiastków nie ma wpływu na przebieg granic międzyfazowych α/γ' , γ'/ϵ . Ulega on jednak zmianie, gdy w składzie chemicznym stali znajduje się nikiel, a którego zawartość powyżej 2% powoduje konieczność uwzględnienia przy doborze parametrów N_p i T [15].

1.1.2 Budowa fazowa i właściwości warstwy azotowanej

Układ równowagi fazowej Fe-N jest podstawą do przewidywania struktury warstw azotowanych elementów wykonanych z żelaza i jego stopów. Warstwa azotowana uzyskana na żelazie i stalach węglowych może składać się z trzech zasadniczych stref: $\varepsilon+\gamma'+\alpha$, $\gamma'+\alpha$ lub α (rys. 1.2), mających znaczenie w procesie azotowania stosowanym do aplikacji przemysłowych:

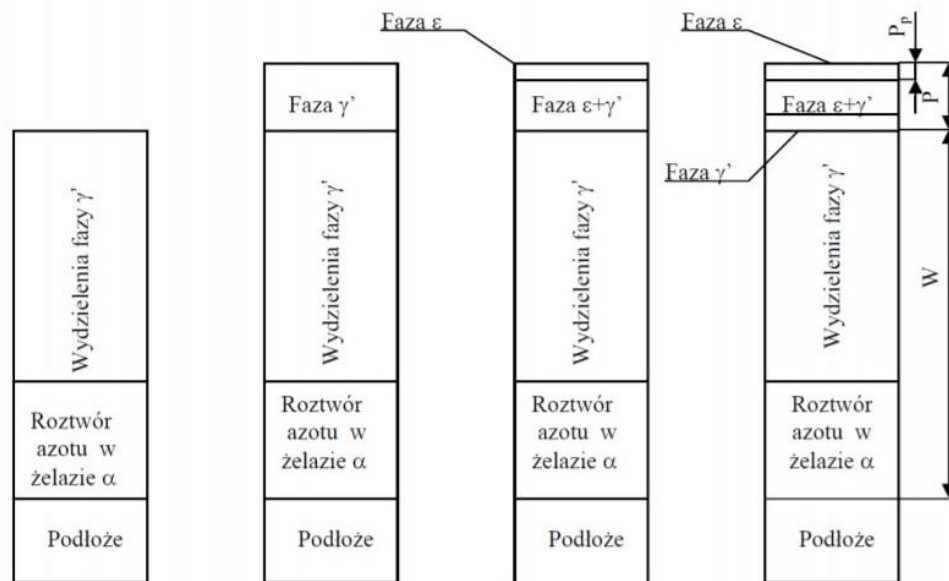
- faza α (feryt azotowy), która jest strefą azotowania wewnętrznego utwardzoną przedwydzieleniami oraz koherentnymi wydzieleniami azotków pierwiastków stopowych;
- faza γ' (azotek żelaza Fe_4N) – w literaturze określany też jako ‘warstwa biała’;
- faza ε (azotek żelaza Fe_2N) [7, 14].



Rys. 1.2 Warstwa azotowana o budowie $\varepsilon+\gamma'+\alpha$ na stali 42CrMo4 [14]

Podczas azotowania na powierzchniach prostopadłych obrabianych elementów pojawić się może tzw. ‘efekt krawędziowy’ – w literaturze określany też ‘efektem naroża’ (ang. ‘corner effect’). Powstaje w wyniku nadmiernego nasycenia azotem naroży obrabianych elementów, który dyfunduje z dwóch prostopadłych kierunków i tworzy strefę azotków na granicach ziarn. Efekt ten jest niepożądany, ponieważ skutkować może kruchością i podatnością na pęknięcia tego obszaru, co jest szczególnie niekorzystne dla elementów narażonych na obciążenia w trakcie eksploatacji.

Podczas azotowania w atmosferze amoniaku budowa fazowa warstwy azotowanej jest uzależniona od temperatury i potencjału azotowego N_p . Odpowiedni dobór tych parametrów umożliwi kształtowanie warstw o wymaganej budowie fazowej (rys. 1.3), a nowoczesne metody azotowania umożliwiają wykonanie procesu według konkretnych parametrów zapewniających uzyskanie warstwy jedno-, dwu- lub trójstrefowej (α lub $\gamma'+\alpha$ lub $\varepsilon+\gamma'+\alpha$). Jest to istotne, ponieważ każda z tych faz posiada inne właściwości, które odpowiadają różnym warunkom pracy z zachowaniem podwyższonej trwałości eksploatacyjnej.



Rys. 1.3 Schemat budowy fazowej warstwy azotowanych wytworzonych poniżej 590°C na stalach węglowych i stopowych: P – strefa przypowierzchniowa, PP – strefa porowata, W – strefa azotowania wewnętrznego [17]

Różnice w budowie fazowej oraz zawartości azotu wpływają na odmienne właściwości poszczególnych faz azotkowych. Faza ε ma niską twardość oraz małą odporność na ścieranie, wykazuje jednak dużą odporność na korozję ze względu na znaczną zawartość azotu. Faza γ' , w przeciwieństwie do fazy ε , charakteryzuje się wysoką twardością i dużą odpornością na ścieranie, ale mniejszą odpornością na korozję [18]. Fazy CrN i AlN oraz międzywęzłowe atomy azotu umacniają dyspersyjnie strefę dyfuzyjną α , zapewniając dużą wytrzymałość zmęczeniową elementowi. Ponadto, w warstwie azotowanej powstają naprężenia ściskające,

na których wielkość wpływa gatunek stali, metoda azotowania oraz wymiary obrabianego elementu [19].

1.1.3 Stale stopowe stosowane do azotowania

Zgodnie z normą do azotowania do tego rodzaju procesu dedykowane są stale stopowe z zawartością dodatków stopowych, które z azotem tworzą azotki dyspersyjnie utwardzające warstwę azotowaną [17, 18], w tym grupa stali Nitralloy opracowana przez A. Fry dla koncernu Krupp [2] oraz stale zalecane przez normę [20].

Do azotowania elementów do zastosowań przemysłowych stosuje się wiele gatunków stali, m. in.

- stale niskostopowe zawierające Al, również stale z grupy Nitralloy z 1% Al;
 - stale średniowęglowe niskostopowe zawierające Cr z serii: 4100, 4300, 5100, 6100, 8600, 8700 i 9800;
 - szybko tnące stale narzędziowe takie, jak: M-2 i M-4;
 - austenityczne stale nierdzewne: seria 200 oraz seria 300;
 - martenzytyczne stale nierdzewne z serii 400 takie, jak: 422 i 440;
- oraz stale matrycowe do pracy na gorąco z 5% Cr takie, jak: H11, H12, H13 [2].

Wybór gatunku stali do azotowania do konkretnego zastosowania musi zostać poprzedzony analizą mającą na celu określenie możliwości uzyskania wymaganych właściwości warstwy po azotowaniu, kosztów obróbki, stopnia skomplikowania geometrii elementu, warunków eksploatacji (działanie naprężeń ściskających, rozciągających, obciążeń cyklicznych lub uderowych a także warunki ściernie albo korozyjne), temperatury pracy elementu (wysokie lub niskie temperatury), smarownie lub jego brak podczas eksploatacji [2]. Stale poddaje się procesowi azotowania w stanie po ulepszeniu cieplnym, dzięki czemu uzyskuje się wysoką trwałość rdzenia.

Ponadto, elementy przeznaczone do azotowania powinny mieć 'czystą' powierzchnię przed procesem, tzn. oczyszczoną i odtłuszczoną (wolną od płynów do cięcia, płynów/ olejów do hartowania, farb, środków do ochrony powierzchni czy odwęglenia) [2].

Stale, które zawierają dodatki stopowe łatwo tworzą stabilne azotki. Stale, które ich nie zawierają, jak np. stale niskowęglowe również można azotować, natomiast uzyska się mniejszą twardość powierzchni, ponieważ tworzenie się warstwy zależy

tylko od azotowania czystego żelaza. Rolę pierwiastków Cr, Mn i Ni w tworzeniu warstwy azotowanej opisano m. in. w pracy [15].

Ze względu na skład chemiczny stale dzieli się na niestopowe (węglowe) oraz stopowe [21]. W zależności od przeznaczenia stali wyszczególnić można stale :

- konstrukcyjne: niestopowe (węglowe), niskostopowe o podwyższonej wytrzymałości, do nawęglania, do azotowania, do ulepszenia cieplnego, sprężynowe, łożyskowe);

- narzędziowe (stale wyżej węglowe): niestopowe (węglowe), do pracy na zimno, do pracy na gorąco, szybko tnące;

- o szczególnych własnościach: stale odporne na korozję i utlenianie (odporne na korozję, żaroodporne, żarowytrzymałe, zaworowe oraz stale na elementy grzewcze) oraz stale o szczególnych własnościach magnetycznych) [22].

Stale narzędziowe do pracy na gorąco znajdują zastosowanie do wytwarzania narzędzi do kształtowania materiałów w wyższych temperaturach (narzędzia mogą się nagrzewać nawet do 700°C), a podczas eksploatacji są narażone także na zmęczenie cieplne spowodowane częstymi zmianami temperatur oraz na ścieranie. Stale z tej grupy zawierają 0,3-0,55% C, 1-5% Cr, 0,1-1,8% V, a większość z nich zawiera też 0,4-3% Mo [22].

Do produkcji matryc będących przedmiotem badań niniejszej pracy zastosowano stal X40CrMoV511. Stal ta należy do grupy stali stopowych narzędziowych i jest stosowana do wytwarzania narzędzi do pracy na gorąco o wysokiej twardości i wytrzymałości na rozciąganie w wysokich temperaturach. Cechuje się również dobrą przewodnością cieplną i odpornością na pęknięcia w wysokich temperaturach. Znajduje zastosowanie m. in. na matryce i stemple do wyciskania, elementy form dla przetwórstwa tworzyw sztucznych, nożyce i gilotyny do cięcia na gorąco [23, 24].

1.1.4 Wymagania współczesnego przemysłu dotyczące procesu oraz warstwy azotowanej

Na początku XXI w. przemysł stawia wysokie wymagania m. in. metodom obróbki elementów maszyn i urządzeń oraz narzędzi (w tym matryc). Już nie oczekuje się, a wręcz wymaga, aby chociażby proces azotowania gazowego posiadał takie cechy, jak m. in:

- mniejsze zużycie gazów procesowych na tle innych obecnie stosowanych procesów;

- ograniczona emisja gazów poprocesowych lub wręcz emisja jedynie gazów neutralnych do atmosfery;
- stanowiska do automatycznej realizacji procesu zapewniających precyzyjną kontrolę kinetyki wzrostu warstwy azotowanej, jej budowy fazowej, twardości i grubości występujących stref/faz,
- powtarzalność rezultatów procesu w produkcji masowej;
- niski jednostkowy koszt obróbki [14, 25].

Warstwy azotowane, wytwarzane na elementach z przemysłu motoryzacyjnego, lotniczego, energetycznego czy narzędziowego powinny cechować się następującymi właściwościami:

- wysoka twardość (w zależności od grupy stali jest to ok. 1200 HV dla stali niskostopowych lub ok. 1500 HV dla wysokostopowych stali narzędziowych);
- żarowytrzymałość do wartości temperatury ok 600-650°C;
- dobra odporność korozyjna (zależna od budowy fazowej warstwy azotowanej);
- odporność na zacieranie, zużycie adhezyjne oraz zużycie o charakterze zmęczenia stykowego;
- wysoka wytrzymałość zmęczeniowa;
- niewielkie odkształcenia elementów.

Metoda azotowania charakteryzująca się zbiorem powyższych cech jest zatem odpowiedzią na zapotrzebowanie zgłaszane przez współczesny przemysł. Azotowanie metodą ZeroFlow posiada wspomniane cechy, a oprócz nich umożliwia też realizację ekologicznego i ekonomicznego procesu według parametrów dobranych z wykorzystaniem symulatora ZeroFlow (omówiony w rozdziale 1.4).

1.2 Stosowane obecnie metody azotowania gazowego

Rozwój azotowania był wywołany zainteresowaniem zakładów przemysłowych technologią konkurencyjną dla nawęglania. Opracowano wiele metod, które różni skład atmosfery azotującej, możliwość regulacji procesu (metody regulowanego i nieregulowanego azotowania) oraz charakter procesu (równowagowy lub nierównowagowy). Poniżej omówiono metody azotowania gazowego, rozpoczynając od tradycyjnego azotowania gazowego oraz regulowanego azotowania gazowego w atmosferze $\text{NH}_3 + \text{NH}_3\text{zdys.}$, ponieważ są to metody, których wybrane cechy stanowią przesłanki do założeń azotowania metodą ZeroFlow.

1.2.1 Azotowanie gazowe z użyciem samego amoniaku

Tradycyjne azotowanie gazowe z bardzo ograniczoną kontrolą kinetyki wzrostu warstwy jest realizowane z użyciem atmosfery jednoskładnikowej – amoniaku (NH_3), a w wyniku procesu azotowania powstaje warstwa składająca się zwykle ze stref $\epsilon+\gamma'+\alpha$.

W zastosowaniach przemysłowych przypowierzchniową strefę azotków żelaza $\epsilon+\gamma'$ (zwykle kruchej i o zbyt dużej grubości) usuwa się najczęściej poprzez szlifowanie, co znacznie zwiększa koszty procesu wytwarzania wyrobu. Wytworzenie warstwy $\epsilon+\gamma'+\alpha$ wymaga znacznie większego zużycia amoniaku niż wytworzenie warstwy składającej się z faz $\gamma'+\alpha$. Do wytworzenia warstwy $\epsilon+\gamma'+\alpha$ wymagany jest bowiem znacznie wyższy potencjał azotowy atmosfery niż do wytworzenia warstwy $\gamma'+\alpha$, a związku z tym stosuje się znacznie większe natężenie dopływu amoniaku do komory roboczej pieca, co w konsekwencji powoduje jego większe zużycie. Wytwarzanie w tradycyjnym procesie azotowania strefy związków $\epsilon+\gamma'+\alpha$ na powierzchni oraz późniejsze jej usuwanie, jest zatem podwójnie niekorzystne w ujęciu ekonomicznym.

Dużą zaletą tego procesu jest natomiast wykorzystanie prostej i taniej instalacji, której obsługa nie wymaga od operatorów większych kwalifikacji [14, 25].

1.2.2 Regulowane azotowanie gazowe

W azotowaniu metodą ZeroFlow stosuje się tylko jeden gaz – amoniak, dlatego poniżej omówiono podstawy regulowanego azotowania gazowego w tej atmosferze.

W procesach regulowanego azotowania gazowego kontrolowane/ regulowane są parametry: potencjał azotowy, temperatura i czas procesu. Omówiony wcześniej potencjał azotowy zależy od składu chemicznego atmosfery azotującej w komorze pieca. Skład ten jest badany przez analizator gazowy i na podstawie jego wskazań, w zależności od zadanej wartości potencjału azotowego, regulowany jest dopływ gazów azotujących do komory pieca. Zapewnia to kontrolowanie i regulowanie wartości potencjału azotowego (poprzez skład chemiczny atmosfery azotującej) w taki sposób, aby po procesie uzyskać warstwę azotowaną o wymaganej budowie fazowej.

W obecnie stosowanych procesach regulowanego azotowania gazowego stosuje się głównie atmosfery dwuskładnikowe w postaci mieszanin $\text{NH}_3+\text{NH}_3\text{zdys.}$ lub NH_3+N_2 . Dodawanie do amoniaku drugiego gazu, np. $\text{NH}_3\text{zdys.}$ lub N_2 powoduje

obniżenie podaży azotu atomowego na powierzchni stali oraz do redukcji powierzchniowego stężenia azotu. Skutkuje to ograniczeniem wzrostu, a nawet redukcją niepożądanych, porowatych i kruchych stref ε lub $\varepsilon+\gamma'$. Azotowanie z użyciem tylko amoniaku cechuje się równowagowym charakterem procesu, co ma wpływ na wysoką dokładność kształtowania warstwy azotowanej.

1.2.2.1 Azotowanie z użyciem $\text{NH}_3+\text{NH}_{3\text{zdys}}$.

Regulowane azotowanie gazowe z użyciem atmosfery dwuskładnikowej amoniaku i amoniaku zdysocjowanego ($\text{NH}_3+\text{NH}_{3\text{zdys}}$) zostało opracowane w połowie lat czterdziestych XX wieku przez Carla Floe i współpracowników w USA. Proces ten określany jest procesem Floe.

Dobór składu chemicznego mieszaniny $\text{NH}_3+\text{NH}_{3\text{zdys}}$ oraz natężenia jej dopływu do komory pieca daje możliwość wytworzenia warstwy o wymaganej budowie fazowej (strefy $\varepsilon+\gamma'+\alpha$, $\gamma'+\alpha$ lub α) oraz grubości poszczególnych stref i o ograniczonym stężeniu azotu w strefie przypowierzchniowej. Ujemną stroną azotowania z użyciem mieszaniny $\text{NH}_3+\text{NH}_{3\text{zdys}}$ jest, podobnie jak w procesie tradycyjnym, duże zużycie amoniaku. Dodatkowo proces ten wymaga stosowania dysocjatora (mniejszego pieca z retortą wypełnioną katalizatorem niklowym) do wytwarzania amoniaku zdysocjowanego oraz dwóch przepływomierzy, co zwiększa koszty instalacji. Ponieważ dysocjator jest urządzeniem produkującym wodór, dlatego niektórzy użytkownicy stosują go niechętnie [14, 25]. Proces azotowania z użyciem $\text{NH}_3+\text{NH}_{3\text{zdys}}$ jest szerzej opisany w pracach [26, 27].

Azotowanie to jest stosowane w przemyśle w wielu zakładach w kraju i zagranicą, a obrabiać można, np. pręty hydrauliczne, gwintowniki [28] czy matryce do kucia [29], stale niestopowe [30] lub stale stopowe [31] lub stosować jako azotowanie antykorozyjne [32].

1.2.2.2 Azotowanie z użyciem NH_3+N_2

W połowie lat sześćdziesiątych XX wieku rosyjscy naukowcy zastąpili kosztowny amoniak zdysocjowany azotem molekularnym, wykorzystując do azotowania mieszaninę NH_3+N_2 .

Rozwiązanie to, tak samo jak przy użyciu atmosfery $\text{NH}_3+\text{NH}_{3\text{zdys}}$, umożliwia wytwarzanie warstw o wymaganej budowie fazowej bez konieczności szlifowania

obrabianych elementów po procesie azotowania [14, 25, 33]. Proces ten cechuje się mniejszym zużyciem amoniaku niż w przypadku procesów z atmosferą $\text{NH}_3 + \text{NH}_3\text{zdys.}$, jednak dużym zużyciem azotu. Pod względem termodynamicznym jest to proces nierównowagowy, co utrudnia regulację i kontrolę kinetyki wzrostu warstwy. Nie można jej opisać z użyciem znanych modeli matematycznych. Dobór parametrów procesu (temperatury, składu chemicznego atmosfery) oparty jest na wynikach badań eksperymentalnych. Proces ten pozwala tylko na kontrolę sumarycznej grubości strefy azotków żelaza ($\epsilon + \gamma'$), a nie poszczególnych stref (ϵ i γ'). W związku z tym opracowanie procesu azotowania konkretnych detali wymaga więcej prób niż przygotowanie procesów równowagowych, tj. z użyciem NH_3 lub $\text{NH}_3 + \text{NH}_3\text{zdys.}$ [14, 25]. Proces azotowania z użyciem $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ jest szerzej opisany w pracach [34, 35].

1.3 Azotowanie metodą ZeroFlow

Na podstawie wielu lat badań nad termodynamiką i kinetyką wzrostu warstwy azotowanej oraz doświadczeń przemysłowych L. Małdziński opracował na Politechnice Poznańskiej koncepcję regulowanego azotowania gazowego z ograniczonym dopływem amoniaku do komory roboczej pieca (w literaturze określanej też retortą pieca), która została pozytywnie zweryfikowana w warunkach laboratoryjnych [15, 25, 36].

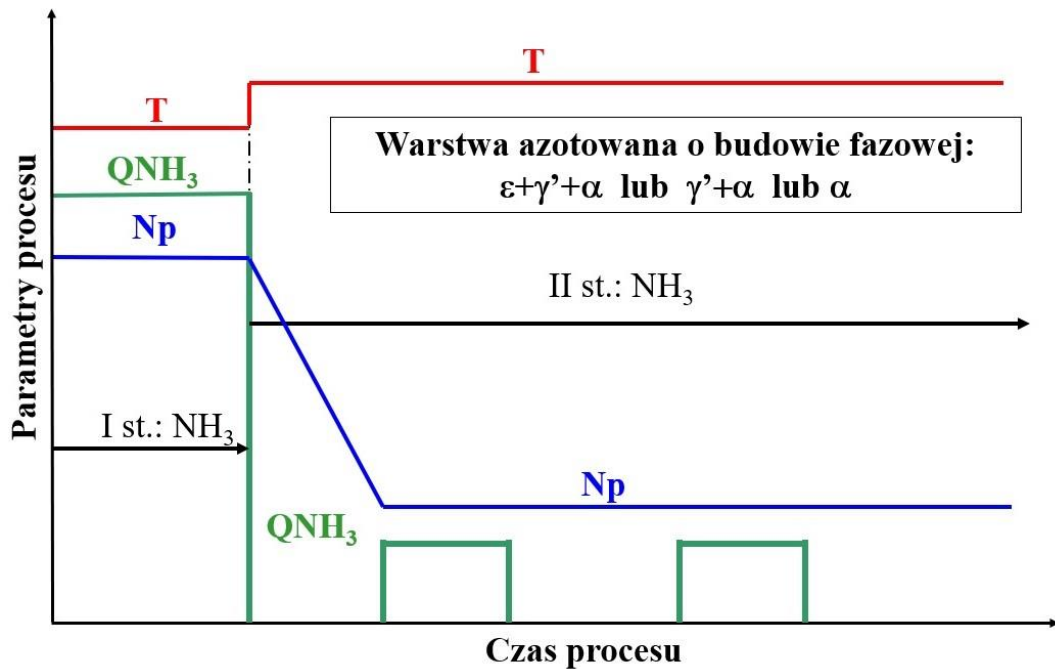
W ramach projektu KBN: „Opracowanie nowej, ekonomicznej i ekologicznej metody azotowania wraz z wykonaniem i wdrożeniem instalacji przemysłowej”, 6 ZR8 2008 C/07141 została opracowana przemysłowa wersja tej metody wraz z zaprojektowaniem i skonstruowaniem prototypowego pieca typu VTR do azotowania metodą ZeroFlow przez firmę Seco/Warwick ze Świebodzina [37].

Azotowanie metodą ZeroFlow zostało wdrożone do zakładów produkcyjnych i hartowni usługowych w Polsce i na świecie [6] do obróbki elementów maszyn i urządzeń [38] oraz narzędzi w przemyśle motoryzacyjnym [39], lotniczym czy energetycznym.

1.3.1 Podstawy metody ZeroFlow

Istota azotowania metodą ZeroFlow to prowadzenie procesu regulowanego azotowania gazowego w atmosferze jednoskładnikowej - amoniaku. Regulacja składu chemicznego atmosfery azotującej w komorze roboczej pieca, i tym samym wartości potencjału azotowego N_p , jest realizowana wyłącznie poprzez regulację natężenia

dopływu amoniaku do komory pieca. Natężenie to jest okresowo ograniczane do zera, co ułatwia kontrolę składu chemicznego atmosfery w retorcie oraz wartości potencjału azotowego. Podczas procesu w trakcie przejścia między pierwszym i drugim stopniem azotowania następuje całkowite zamknięcie dopływu amoniaku do komory roboczej pieca (rys. 1.4) i to jest etap, który odróżnia metodę ZeroFlow od tradycyjnego azotowania regulowanego [14, 36, 40].



Rys. 1.4 Schemat procesu azotowania metodą ZeroFlow [41]

Cykliczne, całkowite zamykanie dopływu NH₃ do retorty wpływa na istotne obniżenie zużycia tego gazu, co znacząco redukuje koszty procesu, a kontrolowany dopływ NH₃ (otwieranie i zamykanie zaworu dopływu NH₃) zapewnia dokładną regulację wartości potencjału azotowego N_p. L. Małdziński wykazał, że natężenie dopływu amoniaku do retorty pieca nie ma bezpośredniego wpływu na kinetykę wzrostu warstwy, a jedynie na wartości potencjału azotowego N_p, który determinuje kinetykę wzrostu warstwy [15].

W piecach przemysłowych podczas azotowania tą metodą analizator gazowy bada skład chemiczny atmosfery i otwiera lub zamyka zawór masowy amoniaku w taki sposób, by utrzymać zadaną wartość potencjału azotowego (rys. 1.5)

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



Rys. 1.5 Przebieg procesu azotowania metodą ZeroFlow w piecu przemysłowym [41]

Azotowanie metodą ZeroFlow umożliwia precyzyjne wytwarzanie warstw azotowanych zgodnie z wymaganiami dotyczącymi ich właściwości, tj. budowy fazowej, grubości poszczególnych stref czy twardości. Warstwy te mogą mieć budowę: trójstrefową $\epsilon+\gamma'+\alpha$, dwustrefową $\gamma'+\alpha$ lub jednostrefową α .

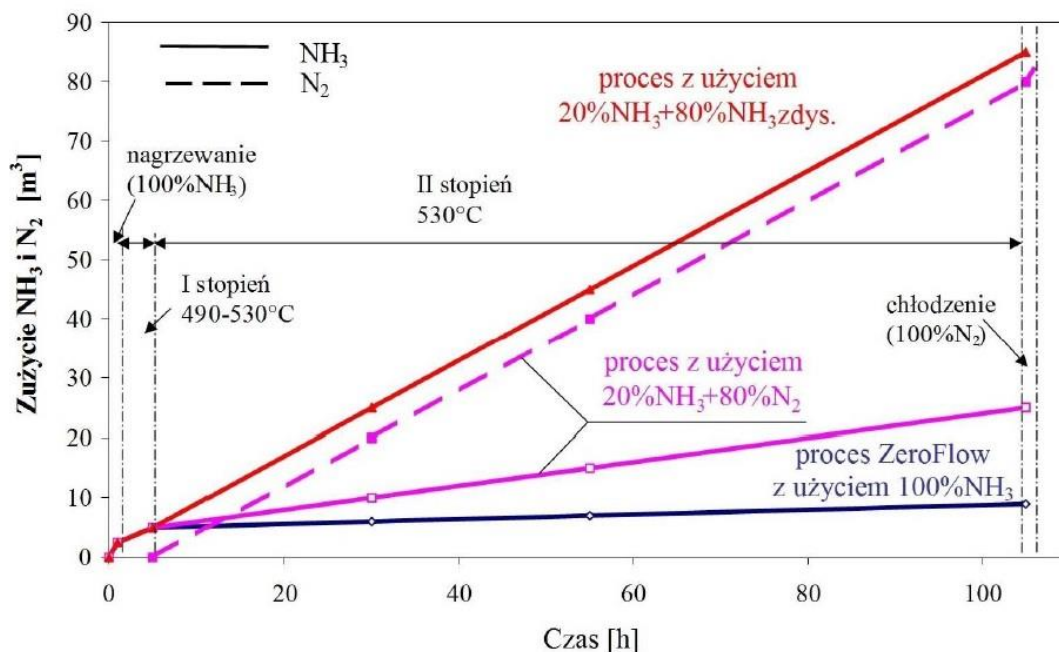
Azotowanie metodą ZeroFlow wyróżnia się następującymi cechami [14, 40, 42]:

- stosowanie tylko jednego gazu roboczego (amoniaku) z cyklicznym zamykaniem jego dopływu do retorty do zera, co znacząco obniża koszty procesu;
- cykliczne ograniczanie do zera natężenia dopływu NH_3 do retorty pieca (powtarzalne całkowite zamykanie zaworu amoniaku dostarczanego do retorty pieca) zapewnia możliwość szybkiej redukcji wartości potencjału azotowego N_p na drugim stopniu nawet do niskich wartości;
- precyzyjna kontrola wartości potencjału azotowego N_p (realizowana poprzez kontrolę natężenia dopływu NH_3 do retorty pieca) oraz równowagowy charakter procesu umożliwiają wysoką dokładność w kształtowaniu wytwarzanych warstw o budowie jedno-, dwu- lub trójstrefowej;
- mniejsze zużycie gazów roboczych i emisja gazów poprocesowych do otoczenia wśród innych metod azotowania gazowego poprzez wyeliminowanie z procesu gazów

N_2 i $NH_{3zdys.}$, co wpływa również na prostą w budowie oraz tańszą instalację gazową w tej metodzie.

W pozostałych, obecnie stosowanych, metodach regulowanego azotowania gazowego wykorzystuje się mieszanek dwuskładnikową, np. NH_3+N_2 lub $NH_3+NH_{3zdys.}$, a gazy są doprowadzane do komory pieca w sposób ciągły z obniżonym (nie ograniczonym do zera) dopływem do komory pieca w zależności od wymaganego składu chemicznego atmosfery azotującej. Instalacja do takich procesów wymaga przepływomierzy do dodatkowych gazów, analizatorów gazowych czy dysocjatora amoniaku, co wpływa na konieczność jej rozbudowy, zwiększając jej koszt.

Stosowanie tylko jednego gazu w procesie azotowania metodą ZeroFlow oraz nieciągły dopływ amoniaku do retorty pieca, tj. podawanie go w ilościach umożliwiających utrzymanie zadanej wartości potencjału azotowego, wpływają na kilkukrotne ograniczenie zużycia amoniaku oraz niższą emisję gazów poprocesowych (rys. 1.6) [14, 43]. Zachowana jest jednak dokładność regulacji i kontroli składu chemicznego atmosfery w retorcie, co następnie wpływa na precyzję kinetyki wzrostu warstwy azotowanej.



Rys. 1.6 Zużycie amoniaku i azotu w procesach azotowania z użyciem atmosfery dwuskładnikowej NH_3+N_2 , NH_3+NH_{3zdys} oraz metodą ZeroFlow [14]

Aspekty: termodynamiczny, kinetyczny, technologiczny oraz ekologiczny metody ZeroFlow zostały dokładniej i szerzej omówione m. in. w pracach [14, 15, 25, 36, 40].

Ponadto, L. Małdziński wraz ze współpracownikami opracował modele fenomenologiczne kinetyki wzrostu warstwy azotowanej na żelazie i stalach stopowych w funkcji potencjału azotowego, czasu i temperatury procesu [14, 15].

Na podstawie zmodyfikowanego wykresu N_p - $T[N]Fe$ nie można określać kinetyki wzrostu warstwy azotowanej ani jej budowy strefowej, ponieważ grubość warstwy i jej budowa zależą również od czasu procesu.

Aktualnie realizowane procesy regulowanego azotowania gazowego mają zazwyczaj dwa stopnie. Pierwszy stopień, którego celem jest wytworzenie cienkiej warstwy azotków, cechuje się niższą temperaturą oraz wysoką wartością potencjału azotowego. Drugi stopień azotowania jest realizowany w wyższej temperaturze oraz wartością potencjału azotowego i czasem procesu tak dobranym, by uzyskać warstwę azotowaną o wymaganych właściwościach.

Stosując wspomniane modele kinetyki wzrostu warstwy azotowanej można wykonywać symulacje procesów azotowania dla wybranych gatunków stali celem sprawdzenia wpływu parametrów procesu na właściwości warstw. Modele te są stosowane do projektowania procesów azotowania metodą ZeroFlow, a w ramach projektu „Opracowanie nowej, ekonomicznej i ekologicznej metody azotowania wraz z wykonaniem i wdrożeniem instalacji przemysłowej”, Projekt celowy KBN, 6 ZR8 2008 C/07141 opracowano te modele dla 12 gatunków stali. Szczegółowe omówienie symulacji kinetyki wzrostu warstwy azotowanej oraz modele dwustopniowych procesów azotowania zostało przedstawione w pracach [15, 44, 45].

Azotowanie metodą ZeroFlow zostało wdrożone do praktyki przemysłowej i mimo, iż z jej wykorzystaniem są obrabiane różne narzędzia, to brakuje w literaturze opisu wpływu tej metody na trwałość, np. matryc do wyciskania profili aluminiowych.

Ponadto, mimo wielu zaawansowanych badań nad kinetycznymi i termodynamicznymi aspektami azotowania omówionymi w pracy [15] zbadania wymagają nadal wybrane aspekty fizyko-chemiczne, np. wpływ szybkości spadku wartości potencjału azotowego na właściwości warstw.

1.3.2 Przemysłowy piec typu VTR do azotowania

Procesy obróbki cieplnej oraz ciepłno-chemicznej w warunkach przemysłowych realizowane są w nowoczesnych piecach, w których z uwagi na ekonomię procesów, dąży się do integracji wielu procesów w jednym urządzeniu. We współczesnych wielofunkcyjnych piecach próżniowych można wykonywać austenitowanie, hartowanie w gazie pod wysokim ciśnieniem, pojedyncze lub wielokrotne odpuszczenie czy azotowanie pod niskim ciśnieniem. Projektowane są piece do realizacji: hartowania, wielokrotnego odpuszczania i azotowania w piecu próżniowym [46, 47], nawęglania niskociśnieniowego (LPN), hartowania i odpuszczania [48, 49] czy nawęglania niskociśnieniowego (LPN), azotowania niskociśnieniowego (LPN) i hartowania [50].

Przemysłowy piec typu VTR został zaprojektowany i wykonany przez firmę Seco/Warwick ze Świebodzina (rys. 1.7) w ramach realizacji projektu celowego: „Opracowanie nowej, ekonomicznej i ekologicznej metody azotowania wraz z wykonaniem i wdrożeniem instalacji przemysłowej”, Projekt celowy KBN, 6 ZR8 2008 C/07141. Wykonać w nim można następujące procesy: regulowane azotowanie gazowe metodą ZeroFlow, oksydację przed- i poprocesową, odpuszczanie, przesycanie oraz wyżarzanie.



Rys. 1.7 Przemysłowy piec typu VTR (Laboratorium Obróbki Ciepłno-Chemicznej, Instytut Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych, Politechnika Poznańska); zdjęcie własne

Do najważniejszych parametrów procesu azotowania zaliczyć należy, oprócz czasu procesu, m. in. temperaturę i potencjał azotowy, zatem poniżej zostaną omówione systemy i rozwiązania konstrukcyjne pieca VTR zapewniające uzyskanie i utrzymanie zadanych wartości tych parametrów.

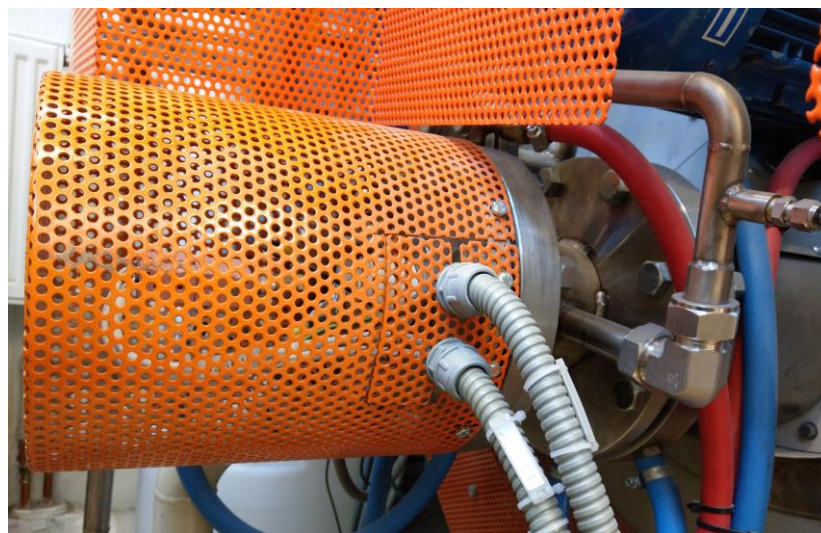
Przemysłowy piec typu VTR (VTR – „vacuum thermoprocessing retort” – próżniowa retorta do obróbki cieplnej) to prototypowy jednokomorowy piec próżniowy z wysokociśnieniowym chłodzeniem gazowym przeznaczony do azotowania metodą ZeroFlow [51]. W piecu zamontowano poziomą retortę o pojemności 600 l wykonaną ze stali żaroodpornej H25N20S2, która po kilku latach użytkowania została wymieniona na retortę z Inconelu w ramach projektu: „Opracowanie nowej generacji pieców do azotowania z technologią ZeroFlow Feedback Control”, POIR.04.01.04-00-0010/16, 2017-2021, NCBiR. Maksymalna temperatura pracy pieca to 650°C. Posiada on precyzyjny system sterowania natężeniem dopływu NH_3 wyposażony w m.in. zawór

masowy i regulator PID (zapewnia dostarczanie precyzyjnej ilości amoniaku do komory roboczej pieca podczas azotowania).

Skład chemiczny atmosfery azotującej w retorcie pieca jest badany za pomocą analizatora wodoru. Umieszczenie i montaż tego analizatora jest wykonane w sposób umożliwiający swobodny wlot atmosfery z komory pieca. Wytworzony sygnał elektryczny jest miarą zawartości wodoru w analizowanej atmosferze. Zasada pomiaru opiera się na przewodności cieplnej mierzonego gazu (wodoru). Analizator tego typu może być stosowany do zarówno w procesach azotowania, jak i węglazotowania, tlenoazotowania oraz nawęglania [52].

Zdefiniowana w recepturze procesu wartość potencjału azotowego jest porównywana z wynikiem pomiaru zawartości wodoru w atmosferze azotującej. Występująca różnica jest korygowana przez sygnał przesyłany ze sterownika do elementu wykonawczego – zaworu masowego amoniaku, który umożliwia precyzyjne dozowanie amoniaku do retorty pieca w taki sposób, aby uzyskać zadaną wartość potencjału azotowego.

Układ utylizacji gazów poprocesowych składa się z zewnętrznego dysocjatora amoniaku (rys. 1.8a) oraz palnika gazowego (rys. 1.8b). Podczas procesu azotowania w retorcie pozostaje niewykorzystany amoniak, która najpierw jest całkowicie rozkładany w dysocjatorze w temp. 850°C na azot i wodór, które następnie są wyprowadzane w kierunku palnika.



a) dysocjator amoniaku



b) palnik utylizacyjny z kulą ceramiczną

Rys.1.8 Elementy układu utylizacyjnego gazów poprocesowych pieca VTR do azotowania ZeroFlow a) dysocjator zewnętrzny, b) palnik z kulą ceramiczną [zdjęcie własne]

Zasada funkcjonowania palnika opiera się na synergicznym działaniu pilota gazowego wraz z dyszami oraz kuli ceramicznej. Pilot i dysze zasilane są propanem, służącym do spalania gazów poprocesowych. W wyniku tego procesu wydzielają się ciepło, które nagrzewa kulę ceramiczną do ok. 1000°C. Kula ta wspomaga neutralizację gazów wylotowych przepływających przez palnik. Zastosowanie takiego układu utylizacyjnego gazów poprocesowych wpływa na to, że metoda ZeroFlow jest przyjazna środowisku, gdyż do otoczenia wyprowadzane są tylko neutralne gazy (para wodna, azot).

Maksymalna masa wsadu to 200 kg, natomiast maksymalne wymiary wsadu są wyznaczone przez wymiary kosza wsadowego i są następujące: 400x400x600 mm (szerokość x wysokość x długość). Celem zapewnienia równomiernego nagrzewania się wsadu oraz minimalizacji rozrzutu wartości temperatury podczas procesu stosuje się zasadę, by obrabiane elementy nie wykraczały poza zarys przestrzeni wyznaczonej przez wymiary kosza wsadowego. Segmenty nagrzewania i wygrzewania są realizowane z intensywnym, wymuszonym przez wentylator promieniowy (mieszarka atmosfery) przepływem atmosfery, którego prędkość obrotów można regulować do wartości 1500 obr/min. Za odpowiednie ukierunkowanie napływu atmosfery odpowiada również deflektor (kierownica retorty), który pełni również rolę

równomiernego przekazywania ciepła od grzałek rozmieszczonych wokół płaszcza retorty (ograniczenie zbyt dużego miejscowego promieniowania ciepła od grzałek).

Istnieje również możliwość podłączenia maksymalnie dziewięć termoelementów wsadowych, które pozwalają na kontrolę równomiernego nagrzewania wsadu o dużej powierzchni lub skomplikowanym kształcie.

Istotny z naukowego i poznawczego punktu widzenia jest specjalistyczny port do poboru próbek (rys. 1.9) w trakcie trwania procesu. Jest to specjalistyczny kołnierz do montażu śluzy, w której umieszczone są cztery stalowe lance osadzone na uszczelkach odpornych na działanie wysokich temperatur. Taki układ umożliwia mocowanie próbek i ich azotowanie dla czasów krótszych niż całkowity czas segmentu azotowania. Pozwala to zwiększyć efektywność wykorzystania pieca do celów naukowych, ponieważ możliwe jest zakończenie azotowania próbki zamocowanej na lancy na dowolnym etapie cyklu procesu. Dzięki temu w jednym cyklu azotowania można uzyskać maksymalnie pięć warstw azotowanych, zróżnicowanych pod względem ich grubości i/lub budowy fazowej. To rozwiązanie umożliwia prowadzenie badań nad kinetyką wzrostu warstwy azotowanej, a w efekcie przekłada się na zmniejszenie nakładu pracy i kosztów procesu, ponieważ możliwe jest określenie charakteru przyrostu warstwy w jednym cyklu procesu.



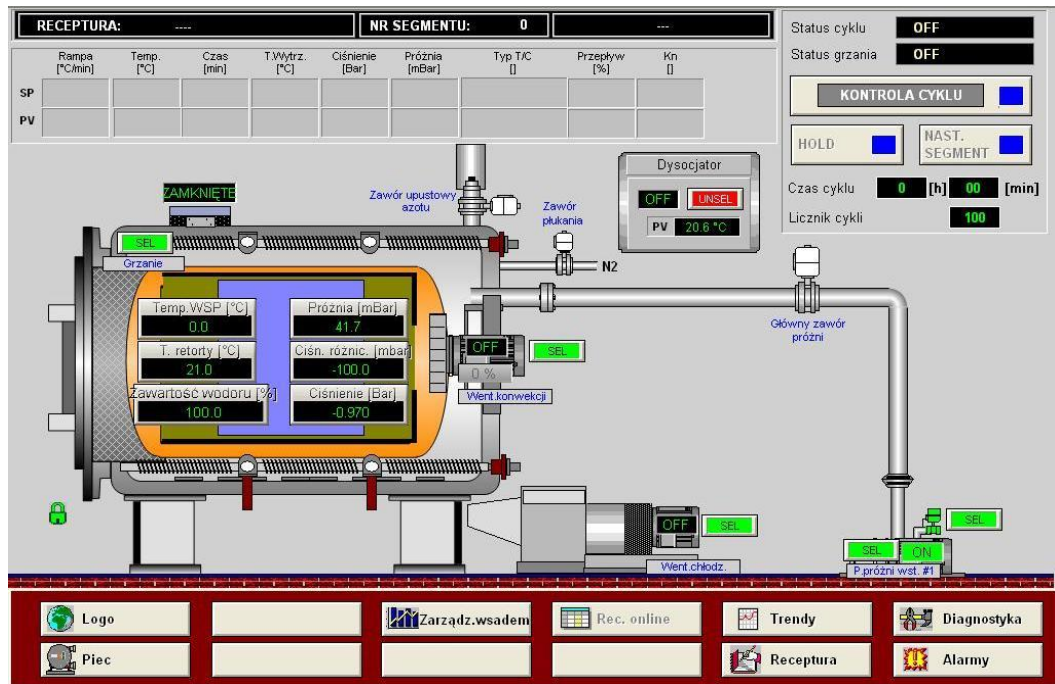
*Rys. 1.9 Port do poboru próbek po azotowaniu metodą ZeroFlow w piecu typu VTR;
zdjęcie własne*

W tym piecu zastosowano grzanie elektryczne, a zamknięty system chłodzenia wodą zabezpiecza przed zbyt dużym nagrzewaniem się kołnierzy retorty oraz silnika mieszarki atmosfery.

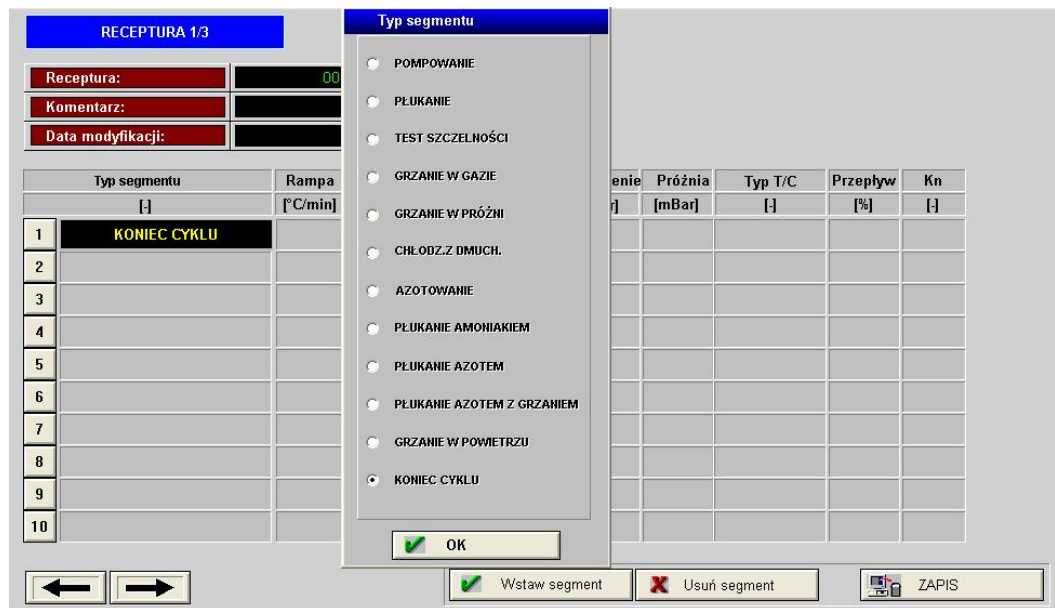
Stanowisko wyposażone jest też w szafę zasilającą – sterującą. Automatyczny system sterowania oparty jest na bazie programowalnego sterownika logicznego (PLC) i komputera przemysłowego (IPC). System sterowania skomunikowany jest z aparaturą kontrolno–pomiarową, tj. różnego rodzaju elementami wykonawczymi (np. elektrozaworami) i czujnikami: temperatury (termopary piecowe, wsadowe, termopary wodnego układu chłodzenia), ciśnienia (panującego w komorze pieca; dostarczanych gazów procesowych, wody chłodzącej, sprężonego powietrza), analizatorem składu chemicznego atmosfery w retorcie (analizator wodoru). Taki sposób automatyzacji urządzenia ogranicza rolę operatora do: uruchamiania i wyłączenia pieca, rozpoczęcia procesu, zaopatrywania pieca w niezbędne media (wymiana butli gazowych, uruchamianie agregatu sprężonego powietrza, itp.), załadunku i wyładunku wsadu oraz do interweniowania w sytuacjach awaryjnych. Zastosowane rozwiązania proceduralne i ograniczenia systemowe w tego rodzaju piecach spełniają wysokie wymagania bezpieczeństwa i higieny pracy. Ponadto układ zasilający piec został dodatkowo wyposażony w urządzenie typu UPS, czyli zasilacz awaryjny, umożliwiający podtrzymanie funkcji pieca w przypadku nagłych wahań napięcia w sieci elektrycznej i tym samym kontynuowanie procesu.

System sterowania składa się z komputera przemysłowego ze specjalnym oprogramowaniem do kontroli, rejestracji online przebiegu procesu i jego archiwizacji. System umożliwia monitorowanie stanu i parametrów pieca, alarmowanie, tworzenie biblioteki receptur, archiwizację danych za pomocą specjalnych aplikacji (rys. 1.10).

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



a) okno główne panelu sterowania podczas procesu azotowania metodą ZeroFlow



b) okno tworzenia receptur azotowania

Rys. 1.10 Wybrane okna panelu sterownia procesem azotowania za pomocą programu WonderWare

1.3.3 Badania azotowania ZeroFlow przy użyciu pieca typu VTR

Opracowana przez L. Małdzińskiego koncepcja regulowanego azotowania gazowego z okresowym dopływem amoniaku do retorty i precyzyjną kontrolą potencjału azotowego [25, 36] została pozytywnie zweryfikowana przez samego autora pod względem termodynamicznym i kinetycznym w warunkach laboratoryjnych [15], jak również pod względem praktycznym poprzez wdrożenia przemysłowe w zakładach produkcyjnych i hartowniach usługowych na świecie [6, 38]. Zainstalowanie pieca typu VTR w laboratorium Instytutu Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych Politechniki Poznańskiej umożliwiło badania nie tylko w zakresie wpływu parametrów procesu na właściwości warstw azotowanych wytwarzanych na różnych gatunkach stali, realizację badawczych procesów przemysłowych na elementach maszyn, np. koła zębate, wały korbowe czy pierścienie tłokowe, ale również badania nad rozwojem wiedzy o azotowaniu metodą ZeroFlow.

Realizacja wielu procesów azotowania tą metodą umożliwiła wykonanie badań i omówienie uzyskanych rezultatów w niniejszej rozprawie doktorskiej. Badania te dotyczyły wybranych istotnych aspektów fizyko-chemicznych tego procesu, jak np. wpływ przebiegów temperatury, składu chemicznego atmosfery w retorcie pieca (zawartości amoniaku i wodoru), potencjału azotowego N_p , ciśnienia atmosfery w retorcie pieca i ich wpływ na kinetykę wzrostu warstwy azotowanej na stalach. Początkowo w piecu zainstalowana była retorta ze stali żarowytrzymałej H25N20S2 [53]. Następnie retortę stalową zastąpiono nową retortą wykonaną z Inconelu 600 [54].

1.4 Symulator kinetyki wzrostu warstwy azotowanej

Do realizacji procesów obróbki cieplnej lub cieplno-chemicznej mogą być stosowane różne narzędzia wspomagające, np. bazy danych czy symulatory. Rola takiego oprogramowania to umożliwienie projektowania własności materiałów inżynierskich przy zachowaniu jakości i precyzji realizowanej obróbki oraz jednoczesnej redukcji kosztów oraz czasu [55-57]. Klasyczna metoda realizacji tzw. procesów testowych, mających na celu określenie wpływu paramentów danej obróbki na właściwości danego materiału nie jest atrakcyjna, zwłaszcza pod względem ekonomicznym i czasowym. W związku z zapotrzebowaniem na takie nowoczesne programy opracowano wiele np. symulatorów czy modyfikacji tradycyjnych procesów obróbki cieplnej.

Symulator procesu nawęglania próżniowego i hartowania warstwy nawęglonej w gazie pod wysokim ciśnieniem, który umożliwia projektowanie tych procesów oraz analizę i optymalizację tych procesów bez konieczności prowadzenia procesów testowych [58-60], program do symulacji i sterowania hartowaniem stali narzędziowych w gazach zarówno w podciśnieniu, jak i nadciśnieniu [61] czy aplikacja do wyznaczania profili twardości warstw nawęglonych po chłodzeniu hartowniczym w gazie [62].

Symulator kinetyki wzrostu warstwy azotowanej ZeroFlow został opracowany w ramach projektu „Opracowanie modeli symulacji kinetyki wzrostu warstw azotowanych na żelazie i jego stopach podczas azotowania regulowanego”, KBN, 1997-2000 i jest narzędziem (programem komputerowym), który umożliwia graficzne i obliczeniowe wyznaczanie wzrostu grubości warstwy azotowanej oraz jej poszczególnych stref w funkcji parametrów procesu, tj. temperatury i czasu procesu oraz potencjału azotowego atmosfery [63].

Do opracowania tego symulatora wykorzystano model matematyczny kinetyki wzrostu warstwy azotowanej opracowany przez L. Małdzińskiego i współpracowników na podstawie ponad 25-ciu lat badań doświadczalnych i teoretycznych m.in. na Politechnice Poznańskiej, Instytucie Fizyki Ciała Stałego w Dreźnie i Uniwersytecie Technicznym Delft w Holandii. Szczegółowy opis modelu znajduje się w monografii [15], natomiast poniżej przedstawiono jego charakterystykę.

Na podstawie powyższego modelu matematycznego opracowano symulator kinetyki wzrostu warstwy azotowanej na stalach stopowych w programie komputerowym Excel. Pozwala on opisać wzrost grubości warstwy (stref ε , γ' i grubości efektywnej strefy α) w funkcji parametrów procesu tj. temperatury i czasu procesu oraz potencjału azotowego atmosfery azotującej. Opracowany symulator pozwala również optymalizować parametry procesu tzn. dobierać ich wartości w taki sposób, by otrzymać wymaganą warstwę (pod względem grubości poszczególnych stref i grubości efektywnej warstwy azotowanej).

Kolejnym etapem było opracowanie symulatora jako dedykowanej aplikacji dla systemu Windows, do której wykorzystano symulator w programie Excel. Aplikacja została zaimplementowana w języku C++ z użyciem biblioteki Qt. Jako środowiska programistycznego użyto Microsoft Visual Studio 2005. Model symulacji z programu Excel został wiernie przeniesiony do języka C++. Symulator ten umożliwia obliczanie i graficzne wyznaczanie wzrostu grubości warstwy azotowanej i występującej w niej

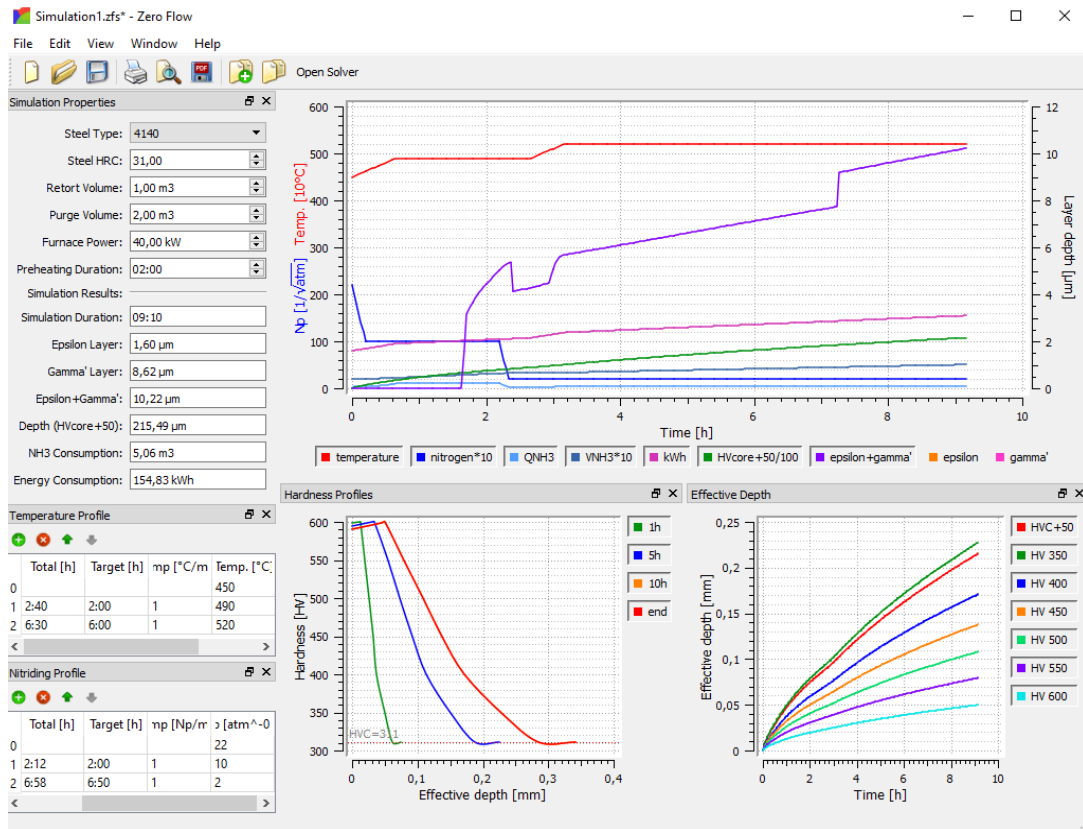
stref/faz ε , γ' , $\varepsilon+\gamma'$, efektywnej grubości warstwy, rozkładów twardości na stalach węglowych i stopowych w zależności od temperatury i czasu procesu oraz potencjału azotowego atmosfery. Jest przeznaczony do symulacji procesów zarówno jednostopniowych, jak i dwu- lub wielostopniowych [63].

Symulator kinetyki wzrostu warstwy azotowanej ZeroFlow umożliwia precyzyjny dobór parametrów procesu, tj. czas i temperatura procesu oraz wartość potencjału azotowego, co zapewnia uzyskanie warstwy azotowanej o wymaganej budowie fazowej dla wybranych gatunków stali. Zastosowanie symulatora ZeroFlow eliminuje długotrwałą i kosztowną iteracyjną procedurę testowych procesów azotowania.

1.4.1 Budowa i zasada działania symulatora azotowania ZeroFlow

Okno główne aplikacji symulatora ZeroFlow jest podzielone na kilka mniejszych. W wybranych komórkach wpisuje się np. liczbę stopni procesu, zadane wartości czasu i temperatury procesu oraz potencjału azotowego celem sprawdzenia budowy fazowej i wybranych właściwości uzyskanej warstwy azotowanej dla danego gatunku stali (rys. 1.11).

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



Rys. 1.11 Okno symulatora kinetyki wzrostu warstwy azotowanej ZeroFlow

Obsługa aplikacji jest intuicyjna. Po zadeklarowaniu gatunku stali oraz twardości rdzenia w wybranych oknach podaje się parametry procesu azotowania (liczba segmentów, czas i temperatura procesu, potencjał azotowy). Jest możliwość zadawania wartości rampy dla parametrów: temperatura oraz potencjał azotowy. Aplikacja w sposób liczbowy oraz graficzny podaje grubość poszczególnych faz azotkowych oraz wartość efektywnej grubości warstwy.

Segmenty można modyfikować, dodawać oraz usuwać. Każdy segment profilu można edytować modyfikując czas trwania segmentu, wartość docelową segmentu oraz rampę. Profile temperatury oraz potencjału azotowego są wyświetlane na wykresie czasowym wraz z grubościami symulowanych warstw. Każda zmiana parametrów wspomnianych profili lub twardości rdzenia stali powoduje automatyczne uruchomienie symulacji z nowymi parametrami wejściowymi. Wyniki zmodyfikowanej symulacji są natychmiast wyświetlane w postaci trzech wykresów:

- × wykres grubości warstw α , ϵ , γ' , $\epsilon+\gamma'$ w funkcji czasu symulacji,
- × wykres twardości (HV) od efektywnej grubości warstwy,

- × wykres efektywnej grubości warstwy od czasu symulacji.

Parametry symulacji można zapisywać oraz wczytywać do/z pliku w formacie XML [63].

1.4.2 Wzrost grubości warstwy azotowanej na stali X40CrMoV511

Symulator kinetyki wzrostu warstwy azotowanej może zostać wykorzystany do predykcji właściwości warstwy azotowanej (jej budowy fazowej i twardości) dla gatunków stali zawartych w bazie danych tego symulatora.

W tabeli 1.1 przedstawiono wyniki takich symulacji wykonane dla stali X40CrMoV511 dla wybranych parametrów procesu azotowania.

Tabela 1.1 Zestawienie wyników symulacji azotowania dla stali X40CrMoV511

Lp.	Parametry procesu azotowania	Strefa ϵ [μm]	Strefa γ' [μm]	Strefa $\epsilon + \gamma'$ [μm]	Efektywna grubość warstwy* [μm]
1	I st. 490°C/1h/ $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C/20h/ $N_p=0,6 \text{ atm}^{-1/2}$	0,0	0,0	0,0	262,0
2	I st. 490°C/1h/ $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C/40h/ $N_p=0,6 \text{ atm}^{-1/2}$	0,0	9,6	9,6	382,0
3	I st. 490°C/1h/ $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C/80h/ $N_p=0,6 \text{ atm}^{-1/2}$	0,0	13,0	13,0	557,0
4	I st. 490°C/1h/ $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C/30h/ $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$	0,0	5,4	5,4	327,0
5	I st. 490°C/1h/ $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C/30h/ $N_p=1,2 \text{ atm}^{-1/2}$	0,0	13,3	13,3	327,0
6	I st. 490°C/1h/ $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C/30h/ $N_p=3,6 \text{ atm}^{-1/2}$	7,7	20,5	28,2	327,0

*- grubość warstwy azotowanej określona na podstawie rozkładu twardości HV według kryterium twardość rdzenia +50HV

Symulacje wykonane dla tych samych wartości temperatury i potencjału azotowego na drugim stopniu azotowania (procesy 1-3):

- dwukrotne zwiększenie czasu azotowania powoduje powstanie strefy γ' i zwiększenie grubości efektywnej grubości warstwy o 120 μm (procesy 1 i 2);
- kolejne dwukrotne zwiększenie czasu azotowania (procesy 2 i 3) powoduje zwiększenie grubości strefy γ' o 3,6 μm oraz zwiększenie grubości efektywnej grubości warstwy o 175 μm ;

Dwukrotne wydłużenie czasu azotowania nie powoduje dwukrotnego wzrostu grubości efektywnej grubości warstwy, ponieważ przyrost ten jest logarytmiczny.

Symulacje wykonane dla tych samych wartości temperatury i czasu azotowania na drugim stopniu azotowania (procesy 4-6):

- zwiększenie wartości potencjału azotowego z $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$ na $N_p=1,2 \text{ atm}^{-1/2}$ powoduje zwiększenie grubości strefy γ' o 7,9 μm przy zachowaniu tej samej grubości efektywnej grubości warstwy (procesy 4 i 5);
- kolejne zwiększenie wartości potencjału azotowego z $N_p=1,2 \text{ atm}^{-1/2}$ na $N_p=3,6 \text{ atm}^{-1/2}$ powoduje zwiększenie grubości strefy γ' o 7,2 μm oraz wytworzenie 7,7 μm strefy ϵ przy zachowaniu tej samej grubości efektywnej grubości warstwy (procesy 5 i 6).

Zwiększanie wartości potencjału azotowego przy zachowaniu tej samej wartości temperatury oraz czasu drugiego stopnia skutkuje zwiększaniem grubości γ' oraz pojawianiem się strefy ϵ przy niezmiennej grubości efektywnej grubości warstwy.

Zastosowanie symulatora ZeroFlow umożliwia przygotowanie serii wyników symulacji procesu azotowania dla danego gatunku stali w różnej konfiguracji parametrów tego procesu celem sprawdzenia ich wpływu na właściwości warstwy. Już na etapie doboru parametrów procesu jest to znaczne ułatwienie. Ponadto wpływa to również na liczbę procesów testowych, która może zostać istotnie ograniczona, co wpływa na finalny niższy koszt opracowania technologii azotowania dla danego elementu.

1.5 Matryce do wyciskania profili ze stopów aluminium na gorąco

Do produkcji matryc do wyciskania profili ze stopów aluminium na gorąco najczęściej stosuje się następujące gatunki stali narzędziowych: H10 (według PN-EN jest to X32CrMoV12-28), H11 (według PN-EN jest to X37CrMoV5-1) oraz H13 (według PN-EN jest to X40CrMoV5-1) [64].

Aluminium i jego stopy cechują się zbiorem właściwości, które umożliwiają projektowanie i wytwarzanie poszczególnych profili lub kompletnych struktur zbudowanych z profili. Do najważniejszych korzystnych cech można zaliczyć: niską gęstość właściwą aluminium, korzystny stosunek wytrzymałości do ciężaru właściwego, wysoką odporność na korozję, dobrą przewodność cieplną i elektryczną, dobrą obrabialność, szeroką gamę możliwości przetwarzania i kształtowania, bardzo dobrą zdolność do recyklingu. Materiał ten posiada też wady, do których zaliczyć można: niską wytrzymałość zmęczeniową, wyższy koszt materiału, wysoki wydatek energetyczny podczas wydobycia, czasami wyższe wydatki w odniesieniu do technologii wytwarzania i łączenia w odniesieniu do stali [65, 66].

Aluminium i jego stopy znajdują zastosowanie:

- w motoryzacji (elementy karoserii samochodów);
- w budowie samolotów (kadłub, skrzydła i konstrukcji wsporczych samolotów pasażerskich, wojskowych samolotów towarowych i transportowych);
- w budowie raket kosmicznych (podstawowe konstrukcje statku kosmicznego NASA/ Orion są wykonane ze stopu aluminiowo-litowego i zostaną pokryte zaawansowaną wersją płytek ochrony termicznej zastosowanych w promie kosmicznym);
- jako puszki/ opakowanie napojów (mają wyższy wskaźnik recyklingu i więcej materiałów z recyklingu niż konkurencyjne typy opakowań; są lekkie i mocne),
- w budownictwie i zastosowaniach architektonicznych (pokrycia dachowe, obróbki blacharskie, panele ściienne, elementy dekoracyjne);
- w elektryce (aluminium jest obecnie preferowanym w odniesieniu do miedzi materiałem do przesyłu i dystrybucji energii elektrycznej, a same przewody aluminiowe są odporne na korozję nie iskrzą, co jest szczególnie ważne dla zastosowań elektrycznych w kopalniach węgla, elewatorach zbożowych i rafineriach, gdzie iskrzenie może prowadzić do katastrofalnych skutków);
- jako folia aluminiowa, która stanowi całkowitą barierę dla światła, tlenu, wilgoci i bakterii. Z tego powodu folia jest szeroko stosowana w opakowaniach spożywczych i farmaceutycznych. Folia aluminiowa służy również do aseptycznego pakowania (umożliwia przechowywanie łatwo psujących się towarów bez chłodzenia) [67].

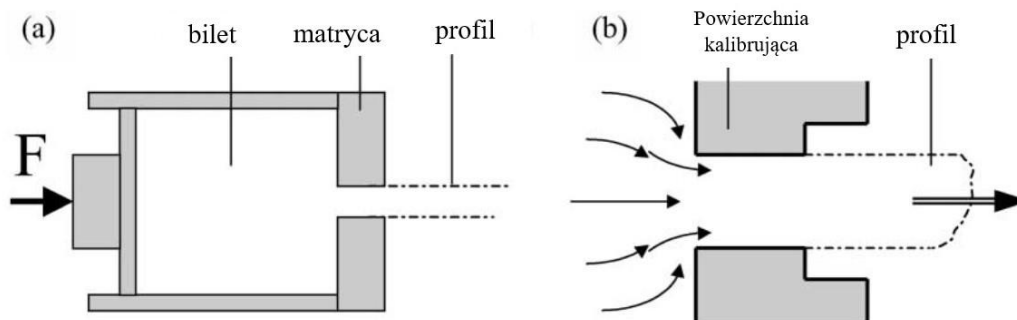
Z uwagi na tak szerokie zastosowanie elementów ze stopów aluminium procesy wytwarzania tych elementów, w tym wyciskanie profili aluminiowych, są powszechnie stosowane. Producenci tych elementów zwracają uwagę na oferowanie odbiorcom

profili o wymaganych właściwościach mechanicznych i tolerancjach wymiarowych, a sam proces produkcyjny powinien cechować się: powtarzalnością wyników, niskimi kosztami, możliwie krótkimi terminami realizacji zamówień, wysoką trwałością matryc, na którą wpływ ma m. in. proces zwiększania ich trwałości, np. azotowanie.

1.5.1 Warunki pracy matryc

W procesach wyciskania profili zwykle bilet aluminium są najpierw nagrzewane do temperatury $450\div 500^{\circ}\text{C}$, następnie podgrzewane do właściwej temperatury wyciskania $550\div 620^{\circ}\text{C}$, która uplastycznia i deformuje bilet, powodując skrajne zmniejszenie powierzchni podczas formowania się profilu z masywnego biletu. Aluminium jest tłoczone przez matrycę w postaci profili z prędkością od 5 do 100 m/min. Wskutek tarcia powierzchnie robocze profili nagrzewają się nawet do 600°C , a powstające naprężenia osiągają wartość $30\div 50\text{ MPa}$ [68, 69].

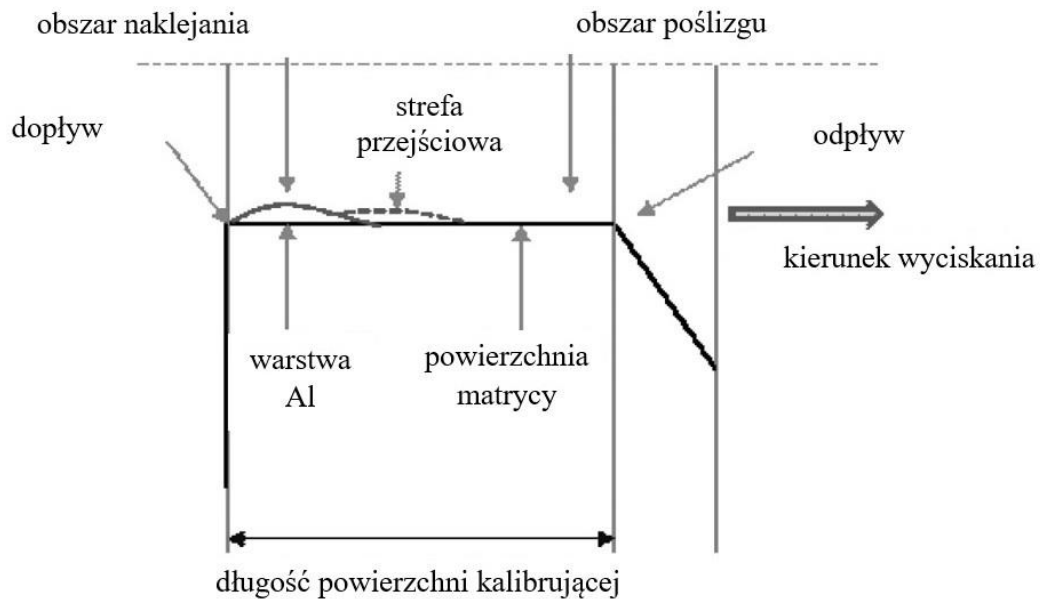
Podczas wyciskania aluminium podgrzany bilet stopu aluminium jest wyciskany przy wysokich wartościach ciśnienia i temperatury przez otwory matrycy kształtujące profil (rys. 1.12). W ten sposób można wytwarzać profile o różnej długości i kształtach, jak np. pręty, rurki, belki, przewody.



Rys. 1.12 Schemat procesu wyciskania: a) wyciskanie przez prasę bloku aluminium przez otwory matrycy, b) kształtowanie profilu aluminiowego [na podstawie [70]]

Istotną częścią matrycy jest powierzchnia kalibrująca (ang. 'bearing', w literaturze określana też jako pasek kalibrujący, bieżnia lub strefa kalibrująca), która wpływa na kształt i jakość wykończenia powierzchni profili (rys. 1.13). Powierzchnia ta powstaje w niesmarowanym styku ślizgowym między powierzchnią kalibrującą a materiałem profilu w kanale wylotowym. Zużycie części kalibrującej matryc jest

istotne z technologicznego i ekonomicznego aspektu, ponieważ zmienia zarówno wymiary oraz kształt, jak i powierzchnię profilu.



Rys. 1.13 Schemat poszczególnych stref na powierzchni kalibrującej matrycy podczas wyciskania profili, na podstawie [71]

By ograniczyć proces zużycia matrycy stosuje się stale narzędziowe do pracy na gorąco, a powierzchnię matryc umacnia się najczęściej poprzez azotowanie [69].

1.5.2 Procesy zużycia matryc podczas procesu wyciskania profili

Matryce podczas wyciskania profili ze stopów aluminium na gorąco są narażone na różnorodne jednocześnie występujące mechanizmy zużycia, np. zużycie przez tarcie, adhezyjne, chemiczne oraz uszkodzenia bądź zniszczenia w postaci ugięcia matrycy, które powodują powstawanie pęknięć. Istotny jest również fakt, że warunki pracy matrycy nie są ściśle powtarzalne. Zmieniać mogą się m. in. następujące czynniki: skład chemiczny stopów aluminium, temperatura wstępnego nagrzewania biletu aluminium, prędkość wyciskania.

Rozwój technik badania tarcia występującego podczas procesu wyciskania profili aluminiowych podzielić można na kategorie: testy terenowe (ang. 'field or process tests') prowadzone w rzeczywistych warunkach odzwierciedlających rzeczywiste zastosowanie badanych elementów, fizyczne testy symulacyjne (ang. 'physical simulation tests'), np. testy 'block-on-disc' i testy tribologiczne,

np. testy 'ball-on-disc'. Celem scharakteryzowania zjawiska tarcia występującego podczas procesu wyciskania zaleca się jednak stosować kombinację różnych testów, ponieważ dana metoda odzwierciedla wybrane warunki tarcia [77]. Opracowano też modele tarcia w procesie wytłaczania profili aluminiowych (klasyczne modele tarcia, empiryczne modele tarcia i fizyczne modele tarcia), a przeprowadzone badania wykazały, że tarcie adhezyjne wydaje się najlepiej reprezentować kontakt między profilem aluminiowym a powierzchnią matrycy [78].

Badania mechanizmów zużycia występujących na matrycach po azotowaniu w warunkach laboratoryjnych wykazały, że warstwa azotowana ze strefą azotków żelaza ($\epsilon+\gamma'$) zachowuje większą odporność chemiczną względem materiału profilu ze stopów aluminium niż materiał matrycy bez tej strefy azotków. Korzystne jest zatem wytworzenie tej strefy na matrycach, jednak w przypadku jej usunięcia z powierzchni matrycy (najpierw pojawiają się pęknięcia tej strefy, a następnie jej odpryskiwanie od azotowanej powierzchni) zaobserwowano przyspieszony mechanizm chemicznego zużycia materiału matrycy [76].

Badania nad zużyciem matryc dotyczą również opracowania metodyki symulacji oddziaływań tribologicznych na powierzchni bieżni matrycy. Badania z użyciem testera typu 'block-on-disc' wraz z symulacją zjawisk na bieżni matrycy wykazały dużą zgodność i umożliwiły identyfikację rodzajów zużycia, które rozpoczyna się od zużycia chemicznego, a następnie przez rozwarstwienie lub wżery na utwardzonej powierzchni matrycy. Powierzchnia matrycy po azotowaniu ulega wtedy zużyciu chemicznemu przez powstające kraterki 0,5-2 mm od wejścia profilu [72].

W trakcie badań azotowanych matryc zaobserwowano też, że podczas procesu wytłaczania wlot powierzchni kalibrującej pokryty jest względnie stabilną warstwą aluminium (filmem), a jej pozycja zmienia się w funkcji m. in. prędkości poślizgu, temperatury czy geometrii powierzchni kalibrującej. Przypuszcza się, że powolna i subtelna odnowa materiału w tej warstwie aluminium umożliwia reakcję chemiczną aluminium z materiałem matrycy [69]. To chemiczne połączenie wraz z dużymi siłami ścinania oraz naprężeń rozciągających wywołuje sporadyczne odrywanie/ oddzielanie się fragmentów materiału od powierzchni kalibrującej, które następnie są transportowane wraz z wyciskany profilem (ekstrudatem) [72, 73]. Znaczne zużycie matryc zwykle ma postać wyrw o głębokości 20-100 μm oraz bruzd

na powierzchni kalibrującej. Najgłębsze ślady zużycia mogą znajdować się na krawędzi natarcia [74], pośrodku [75] lub na krawędzi wyjściowej powierzchni kalibrującej. Rozbieżne wyniki są zapewne funkcją zmian np. w warunkach wytłaczania, parametrów powierzchni kalibrującej, geometrii wytłaczanych profili [69].

Analizowano również zużycie matryc z relatywnie krótką i długą powierzchnią kalibrującą (bieżnią), a uzyskane wyniki wskazały pękanie i zużycie adhezyjne materiału matrycy jako główne mechanizmy zużycia prowadzące do powstawania kraterów, zarówno głębokich, jak i płytkich bruzd oraz usuwania krawędzi wyjściowej powierzchni kalibrującej matrycy. Obecność azotków na granicach ziarn (siatka azotków) w warstwie azotowanej na powierzchni kalibrującej osłabia te granice i ułatwia proces pęknięcia [79].

Badania matrycy w procesie wyciskania profili aluminiowych i po kilkukrotnym azotowaniu regeneracyjnym wykazały, że strefa azotków została całkowicie usunięta podczas procesu wyciskania. Wlotowa powierzchnia kalibrująca jest najbardziej podatna na zużycie, którego ślady zaczynają się około 1 mm od wlotu, rozciągają się mniej więcej do połowy drogi do wyjścia profilu i są na całej szerokości powierzchni kalibrującej, a umiarkowane zużycie wystąpiło na pozostałym jej obszarze. Siły ścinające działające na powierzchnię kalibrującą podczas procesu wyciskania prowadzą do inicjacji pęknięć powierzchniowych i podpowierzchniowych. Wydzielenia azotków występujące na granicach ziarn (siatka azotków) przyczyniają się zarówno inicjacji, jak i propagacji tych pęknięć, co finalnie skutkuje w odrywaniu się fragmentów materiału matrycy. W powstających bruzdach i wnękach wtłaczany jest materiał profilu, co sprzyja odpryskiwaniu warstw powierzchniowych. Powstające w ten sposób twarde cząstki materiału matrycy z warstwą azotowaną powodują ścieranie powierzchni kalibrującej matrycy [75].

Na matrycach z powłoką duplex CrN zaobserwowano z kolei, że powłoka ta jest ostatecznie usuwana z powierzchni matrycy przez rozwarstwienie po dłuższym czasie eksploatacji [74]. W konsekwencji, materiał powierzchni kalibrującej, który jest pod tą powłoką, zużywa się stosunkowo szybko, zaczynając od wejścia na powierzchnię kalibrującą i dalej zgodnie z kierunkiem wytłaczania. Powłoka duplex może zapewnić efekt synergii w redukcji zużycia dzięki połączeniu zwiększonej twardości podłoża powłoki, czyli powierzchni matrycy po azotowaniu i powłoki PVD, która skutecznie chroni przed zużyciem [74, 80].

Warunki pracy matryc mają wpływ na pojawiające się na istotnych powierzchniach matryc różne rodzaje zużycia. Powstające w wyniku naprężeń lub oddziaływania wysokiej temperatury pęknięcia, bruzdy, czy wykruszenia fragmentów materiału matrycy są niepożądane i niekorzystne, ponieważ wpływają na kształt i jakość produkowanych profili aluminiowych. Stal do produkcji matryc oraz sam proces ich wykonania jest kosztowny, zatem istotne jest, by te narzędzia cechowały się wysoką trwałością eksploatacyjną. Zatem by trwałość tych narzędzi zwiększyć stosuje się różne metody, np. powłoki PVC, metody duplex czy azotowanie.

1.5.3 Obecnie stosowane metody zwiększania trwałości matryc

Azotowanie gazowe matryc do wyciskania profili jest obecnie najbardziej powszechną obróbką tych elementów zwiększając ich trwałości eksploatacyjnej poprzez zabezpieczenie powierzchni przed zużyciem. Oprócz azotowania stosowane są także m. in. metody PVC, system duplex czy metody CVD.

Podczas azotowania wytwarzana jest warstwa dyfuzyjna o grubości 50–300 μm oraz strefa azotków γ' grubości 2–10 μm (często określana jako tzw. 'biała warstwa') o twardości 1000–1200 HV. Strefa ta jednak może być stosunkowo krucha i opinie dotyczące jej korzystnego wpływu na odporność na zużycie są podzielone [69].

W latach 90-tych XX w. początkowo w niewielkim, a następnie w coraz większym stopniu stosowane były cienkie twarde powłoki na powierzchni matryc do wytłaczania [72, 74, 81, 82].

Powłoki te, w porównaniu do tradycyjnego azotowania, są uważane za ekonomicznie opłacalne, gdyż wydłużają czas pracy narzędzi dla długich serii produkcyjnych. Stosowanych jest wiele metod osadzania powłok, choć PVD jest najbardziej uniwersalną. Zaletą PVD jest przede wszystkim stosunkowo niska temperatura procesu 200–500°C, co pozwala na pokrycie podłoża większości materiałów stosowanych w przemyśle, w tym również stali narzędziowych do pracy na gorąco. Jednym z ograniczeń jest to, że metodą PVD trudno jest nakładać powłoki na powierzchnie o złożonej geometrii, np. szczeliny i kształty powstałe w wyniku drążenia w narzędziach formujących. To ograniczenie zostało sformułowane jako opinia, że tą metodą niemożliwe jest pokrycie powłoką szczelin głębszych niż ich szerokość. Utrudnia to zastosowanie metod PVD na matrycach do wyciskania,

ponieważ większość projektów tych narzędzi posiada właśnie szczeliny o niewielkich wymiarach.

Na początku XXI w. opracowano powłoki duplex celem poprawy warunków powlekania PVD stosunkowo miękkich materiałów (w porównaniu do twardości powłoki), np. ulepszanych stali narzędziowych do pracy na gorąco stosowanych na matryce do wytłaczania. Z powodu dużej różnicy w twardości między powłokami a podłożem ich potencjał nie jest w pełni wykorzystany, a ponadto powłoki są bardzo kruche i wrażliwe na odkształcenia w podłożu. Celem zniwelowania tej dużej różnicy twardości stosowane jest azotowanie plazmowe stalowego podłoża przed nakładaniem powłoki w ramach systemu duplex, co ma zapewnić większą twardość podłoża i tym samym zwiększyć trwałość powłoki [69].

Zastosowanie powłok ceramicznych umożliwia znaczne zwiększenie trwałości matryc w porównaniu do tradycyjnego azotowania, ale jednocześnie generuje wyższy koszt obróbki powierzchni. W przybliżeniu, matryce z powłoką PVD mają trwałość od pięciu do ośmiu razy dłuższą niż matryce azotowane, a ponieważ matryce są ponownie azotowane od pięć do ośmiu razy to rzeczywista trwałość azotowanej matrycy jest porównywalna do matrycy z powłoką [74].

Badano również wpływ azotowania stali X40CrMoV5-1 realizowanego przed nakładaniem powłok PVD na ich przyczepność do podłoża. Przyczepność twardej powłoki AlCrN naniesionej na powierzchnię azotowaną ze strefą azotków jest korzystna, choć jest nieco mniejsza niż na powierzchni po usunięciu strefy azotków [86].

Powłoki na powierzchni matryc opóźniają czas przejścia do niestabilnego kontaktu między ich powierzchnią a profilem skuteczniej niż azotowanie: w porównaniu z powierzchnią stalową czas przejścia wzrósł o 83% dla próbki azotowanej ze strefą azotków i o 187% dla próbki CVD pokrytej TiC + TiN [85].

Zwiększenie trwałości eksploatacyjnej matryc, np. poprzez zmniejszenie zużycia adhezyjnego, uzyskane przez zmniejszenie przyczepności materiału profilu i powierzchni matrycy można uzyskać wytwarzając warstwę azotowaną ze strefą ϵ o większej twardości oraz bez wydzielenia azotków na granicach ziarn (tzw. siatka azotków) oraz efektu krawędziowego poprzez zwiększenie promienia konturu na krawędzi wyjściowej profilu [83]. Trwałość matryc można również zwiększyć

poprzez ulepszanie konstrukcji matryc w celu zmniejszenia prędkości odkształcania i nacisków kontaktowych na długości powierzchni kalibrującej matrycy [84].

Azotowanie matrycy zapewnia lepszą odporność na zużycie poprzez wzrost zarówno twardości, jak i chemicznej stabilności podłoża. Dlatego powierzchnie powlekane metodą duplex mają znacznie niższy wskaźnik zużycia niż powierzchnie powlekane tradycyjnymi powłokami PVD. Wyniki badań wskazują, że trzy najbardziej istotne właściwości powłoki PVD na matrycach do wytłaczania profili aluminiowych to: wysoka stabilność chemiczna w stosunku do materiału profili, wysoka przyczepność do materiału podłoża oraz wysoka twardość powłoki, która prawdopodobnie jednak jest mniej istotna niż wcześniejsze właściwości [74].

Badania na testerze 'block-on-cylinder' w podgrzewanej komorze na azotowanych próbkach wykazały, że strefa azotków jest całkowicie usunięta podczas kontaktu ślizgowego z powierzchnią próbki z aluminium, co umożliwia bezpośredni kontakt strefy dyfuzyjnej warstwy azotowanej i powierzchni aluminiowej próbki. Aluminium ma silną tendencję do przywierania do powierzchni stalowej i tworzy warstwę adhezyjną prowadzącą do bardzo wysokiego współczynnika tarcia. Powoduje to wysokie naprężenia ścinające, które są odpowiedzialne za pękanie warstwy dyfuzyjnej, co skutkuje jej wykruszeniami i znaczną utratę materiału. Powłoka AlTiN (wytworzona metodą CAPVD, tj. fizyczne osadzanie powłoki z fazy gazowej z zastosowaniem łuku elektrycznego) nałożona na warstwę azotowaną jest odporna na rozwarstwienia i chroni podłoże stalowe przed oddziaływaniem chemicznym z aluminiową próbką [87].

Z przeprowadzonej analizy literatury wynika, że badane były zagadnienia zwiększania trwałości matryc z zastosowaniem azotowania, metod PVC, CVD czy metod duplex. Analizowano wpływ parametrów procesu azotowania na właściwości warstwy azotowanej, rolę strefy azotków, siatki azotków oraz efektu krawędziowego na trwałość matryc. Wskazywano na konieczność doboru budowy fazowej warstwy azotowanej wytwarzanej na matrycach z uwagi na jej wpływ na trwałość powierzchni bieżni podczas procesu wyciskania profili aluminiowych. Wskazano na większą trwałość matryc z powłokami PVC czy CVD w porównaniu do matryc po azotowaniu, choć koszt takiej obróbki jest wyższy niż azotowania (również azotowania regeneracyjnego). Ponadto trudno jest nakładać powłoki metodą PVD na powierzchnie matryc o złożonej geometrii.

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

Azotowanie zatem nadal odgrywa istotną rolę jako metoda zwiększania trwałości eksploatacyjnej matryc. Zasadne jest zatem stosowanie metod, które nie tylko umożliwią wytwarzanie warstw azotowanych o wymaganej budowie fazowej i twardości, ale również będą należały do grupy metod ekonomicznych i ekologicznych z uwagi na wysokie wymaganie związane z ochroną środowiska oraz obniżaniem kosztów produkcji.

2. Cel i zakres pracy

Na podstawie przeprowadzonej analizy stanu zagadnienia sformułowano następujące cel główny pracy:

Opracowanie procesu regulowanego azotowania gazowego metodą ZeroFlow matryc do wyciskania profili aluminiowych zwiększającego ich trwałość eksploatacyjną w porównaniu z procesami regeneracyjnego azotowania w warunkach komercyjnych.

Przyjęto następujący zakres pracy:

- badania wybranych aspektów fizyko-chemicznych azotowania metodą ZeroFlow;
- analiza zużycia matryc po procesie wyciskania profili aluminiowych oraz wpływu na ich trwałość warstwy azotowanej wytwarzanej dotychczas stosowaną metodą azotowania;
- zaprojektowanie i wytworzenie próbek odzwierciedlających istotne powierzchnie na matrycach mające wpływ na kształt i jakość profilu aluminiowego;
- dobór parametrów procesu azotowania z użyciem symulatora ZeroFlow;
- wykonanie w przemysłowym piecu typu VTR procesów azotowania próbek oraz matryc;
- badania metalograficzne próbek (obserwacje mikrostruktur oraz pomiary twardości);
- analiza wpływu właściwości warstwy azotowanej wytworzonej na matrycach do wyciskania profili aluminiowych na trwałość eksploatacyjną tych narzędzi.

3. Metodyka badań

Wybrane aspekty fizyko-chemiczne azotowania metodą ZeroFlow zbadano na podstawie realizacji procesów w piecu przemysłowym wyposażonym w retortę stalową oraz z Inconelu.

Procesy azotowania wykonano w różnej konfiguracji parametrów procesu, tj. temperatury w zakresie 490-550°C, czasu (1-100 h) oraz wartości potencjału azotowego $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$ do $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$.

Przygotowano próbki do badań, które miały powierzchnie o kształcie i wymiarach zbliżonych do kształtu paska kalibrującego matrycy do wyciskania profili aluminiowych. Próbki te zaprojektowano w taki sposób, by po procesach azotowania była możliwość sprawdzenia w badaniach metalograficznych, jaka warstwa została wytworzona na matrycach bez konieczności ich niszczenia.

Procesy azotowania próbek i matryc były realizowane w przemysłowym piecu typu VTR do azotowania metodą ZeroFlow, a dobór parametrów procesów azotowania wykonano z wykorzystaniem symulatora kinetyki wzrostu warstwy azotowanej.

Po procesach azotowania wykonano badania metalograficzne próbek, tj. obserwacje mikrostruktur wraz z pomiarem grubości warstwy dyfuzyjnej oraz stref azotowych oraz pomiary twardości.

Matryce po azotowaniu metodą ZeroFlow były przekazywane do firmy Albatros Aluminium w Wałczu do badań przemysłowych, tj. procesu wyciskania profili aluminiowych.

3.1 Dobór parametrów procesu azotowania matryc przy użyciu symulatora ZeroFlow

Zdefiniowanie budowy fazowej oraz twardości warstwy azotowanej na matrycach zapewniającej wzrost ich trwałości zostało wykonane na podstawie analizy literatury oraz wyników badań matryc do wyciskania aluminium zrealizowanych w Instytucie Obróbki Plastycznej na matrycach dotychczas stosowanych przez firmę Albatros Aluminium. Wyniki tych badań były podstawą do określenia wstępnej charakterystyki warstwy azotowanej, tj. strefa azotków o grubości ok 7 μm , efektywna grubość warstwy ok 400 μm przy twardości powierzchni ok. 900-950 HV 0,1. Jako efekt niepożądany wskazano także efekt krawędziowy w narożach matryc oraz wydzielenia azotków na granicach ziarn, tzw. siatka azotków.

Podczas doboru parametrów procesu azotowania, zapewniającego uzyskanie warstwy azotowanej na stali X40CrMoV5-1 o wymaganych właściwościach, stosowano symulator kinetyki wzrostu warstwy azotowanej ZeroFlow.

3.2 Wytwarzanie warstw azotowanych metodą ZeroFlow

Wszystkie procesy azotowania (próbek i matryc) były wykonane w piecu przemysłowym typu VTR do azotowania metodą ZeroFlow w Laboratorium Obróbki Ciepłno-Chemicznej w Instytucie Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych na Politechnice Poznańskiej.

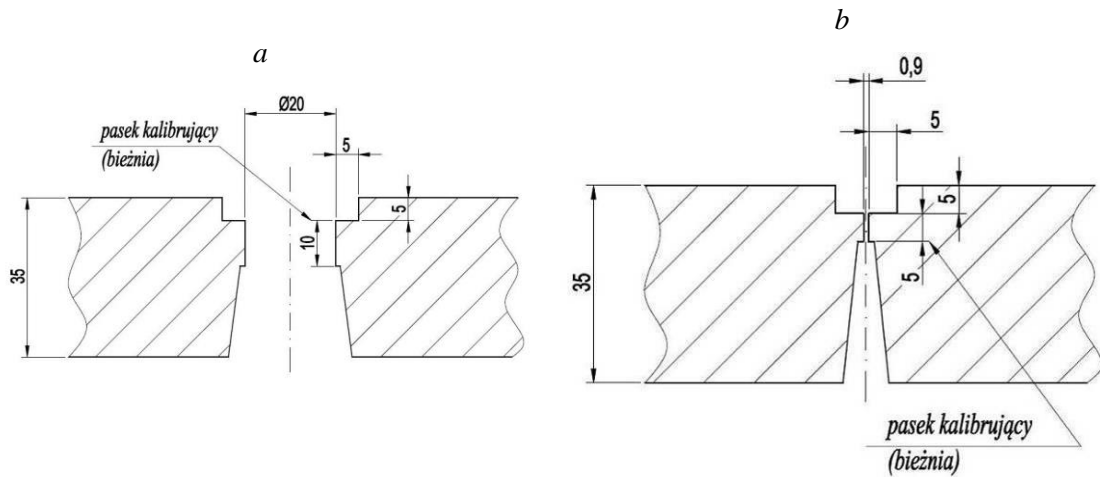
Próbki (rys. 3.1) zostały wykonane ze stali narzędziowej PN-EN X40CrMoV5-1 (AISI H13) przez dotychczasowego producenta matryc dla firmy Albatros Aluminium.



Rys. 3.1 Próbki w kształcie wycinków matrycy [88]

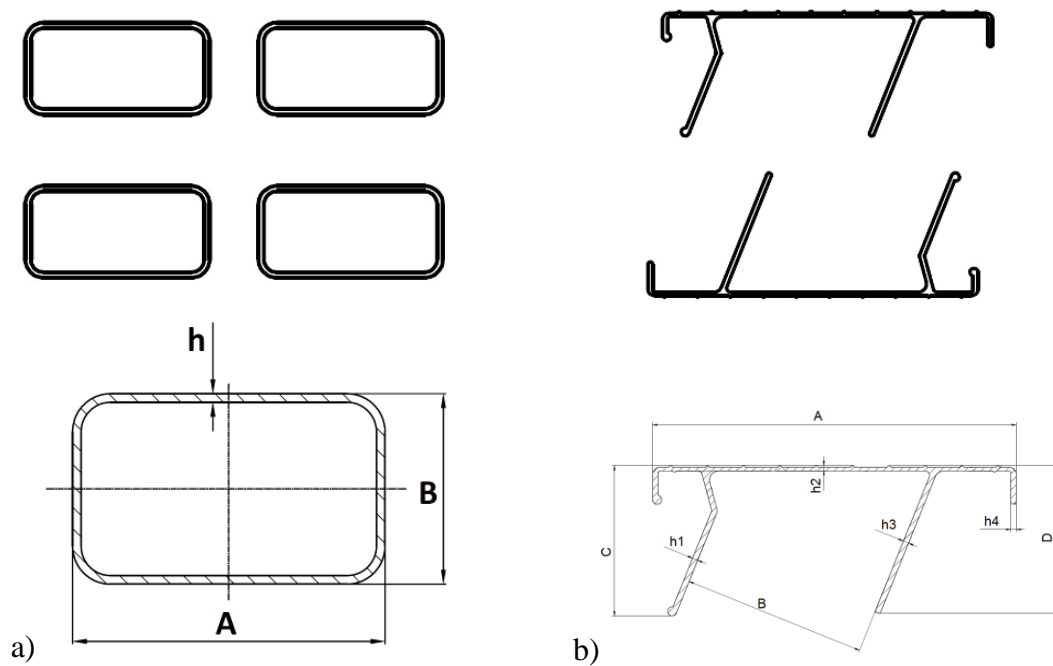
Próbki w kształcie wycinków matryc zostały zaprojektowane i wykonane w taki sposób, aby odzwierciedlały kształt dwóch wybranych do badań typów matryc, tj. posiadały otwór odwzorowujący kształt matrycy do wyciskania profili zamkniętych oraz szczelinę odwzorowującą kształt i grubość profilu otwartego o grubości ścianki 0,9 mm (rys. 3.2) [88].

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



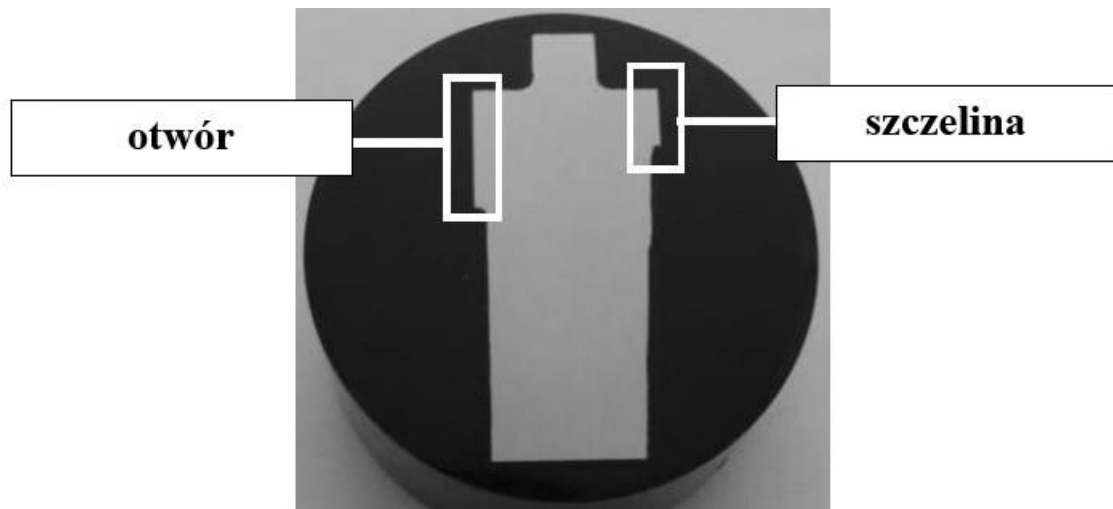
Rys. 3.2 Wymiary części odwzorowującej matrycę do wyciskania a) profili zamkniętych, b) profili otwartych [88]

Do badań zostały wytypowane matryce do wyciskania profili otwartych oraz zamkniętych, które uważa się za trudne do wyciskania z uwagi na grubość ścianki profilu <1 mm (rys. 3.3).



Rys. 3.3 Schemat matryc oraz kształt wyciskanych profili a) matryce otworowe, profil zamknięty i b) matryce płaskie, profil otwarty [88]

Po procesach azotowania z próbek w kształcie wycinków matryc wycinano fragment zawierający powierzchnię reprezentującą otwór oraz szczelinę i przygotowywano zgłady metalograficzne (rys. 3.4).



Rys. 3.4 Zgląd metalograficzny z próbką z wycinka matrycy [88]

Badania metalograficzne, tj. obserwacje mikrostruktur warstw azotowanych oraz pomiary twardości były wykonywane na powierzchniach oznaczonych:

- ‘otwór’: odwzorowuje obszar paska kalibrującego matrycy do wyciskania profili zamkniętych;
- ‘szczelina’: odwzorowuje obszar paska kalibrującego matrycy do wyciskania profili zamkniętych.

3.3 Metody badania właściwości warstw azotowanych

Po procesie azotowania przeprowadzono obserwacje mikrostruktur oraz pomiary twardości próbek. Obserwacje wykonano za pomocą mikroskopu świetlnego Eclipse L150 firmy Nikon, który jest wyposażony w kamerę cyfrową i program do analizy obrazu NIS Elements. Pomiary twardości wykonano za pomocą twardościomierza Micromet 2104 firmy Wirtz-Buehler zgodnie z normą [89].

Warstwy azotowane w ramach prac nad metodą ZeroFlow były badane na: mikroskopie metalograficznym Nikon MA 200, skaningowym mikroskopie elektronowym TESCAN MIRA3, a pomiary twardości wykonano na automatycznym twardościomierzu Presi HZ50-4.

3.4 Badania eksploatacyjne matryc

Celem badań przemysłowych było sprawdzenie wpływu wytworzonej warstwy azotowanej na trwałość eksploatacyjną matryc podczas procesu wyciskania profili aluminiowych.

Badania przemysłowe matryc po azotowaniu metodą ZeroFlow były realizowane w ramach projektu: „Opracowanie procesów regeneracji matryc do wyciskania profili aluminiowych za pomocą azotowania gazowego”, PBS1/B5/10/2012, 2012-2014.

Ocena trwałości matryc została wykonana na podstawie wyrażonej w kg masy wyprodukowanych profili ze stopów aluminium przez otwór w matrycy (niezależnie od liczby profili w danej matrycy). Jeśli podczas kontroli na pasku kalibrującym pojawiły się wyszczerbienia, wykruszenia lub pęknięcia, mające negatywny wpływ na wytwarzane profile aluminiowe, matryca była wycofywana z produkcji i przekazywana do badań nad ich zużyciem w Instytucie Obróbki Plastycznej w Poznaniu.

Matryce po azotowaniu metodą ZeroFlow zostały poddane takiemu samemu procesowi eksploatacji, jak matryce dotychczas stosowane przez firmę, tj. poddawane wielokrotnej regeneracji poprzez azotowanie w hartowi usługowej. Matryce przed dostarczeniem na prasę do wyciskania profili były wygrzewane w temperaturze 470°C przez ok 4-5 h. Po wyciśnięciu ok 2-2,5 tony profilu przez każdy otwór matryce były demontowane i ponownie wygrzewane. Pracownicy serwisu matryc kontrolowali stan tych narzędzi poprzez ocenę wizualną oraz na podstawie pomiarów wymiarów profili i kontroli stanu ich powierzchni. W przypadku negatywnych wyników tej kontroli matryce były przekazywane do oczyszczenia przez wytrawianie w ok. 30% roztworze sody kaustycznej o temperaturze ok. 80°C oraz do ewentualnej korekty lub polerowania bieżni [88].

4. Badania własne

Celem badań wybranych aspektów fizyko-chemicznych azotowania metodą ZeroFlow było określenie wpływu szybkości spadku wartości potencjału azotowego na właściwości warstw azotowanych w piecu z retortą stalową oraz z Inconelu.

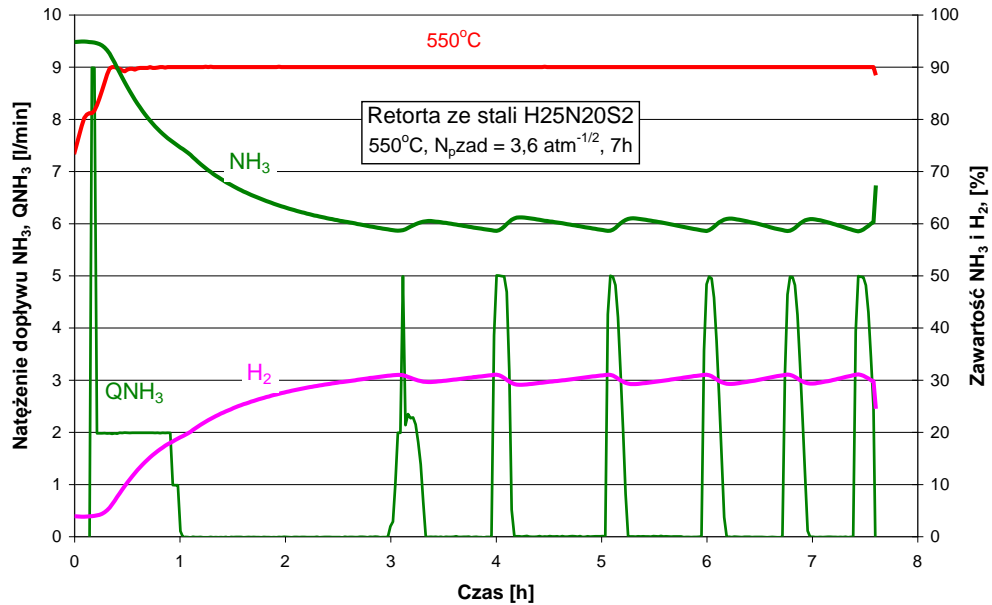
Ponadto zbadanie wpływu parametrów procesu azotowania metodą ZeroFlow na właściwości warstw uzyskanych na próbkach z powierzchniami odzwierciedlającymi kluczową powierzchnię matryc do wyciskania profili aluminiowych (pasek kalibrujący matrycy) oraz na analizie wpływu właściwości uzyskanych warstw azotowanych na matrycach na trwałość eksploatacyjną tych narzędzi.

4.1 Analiza wybranych aspektów fizyko-chemicznych azotowania metodą ZeroFlow

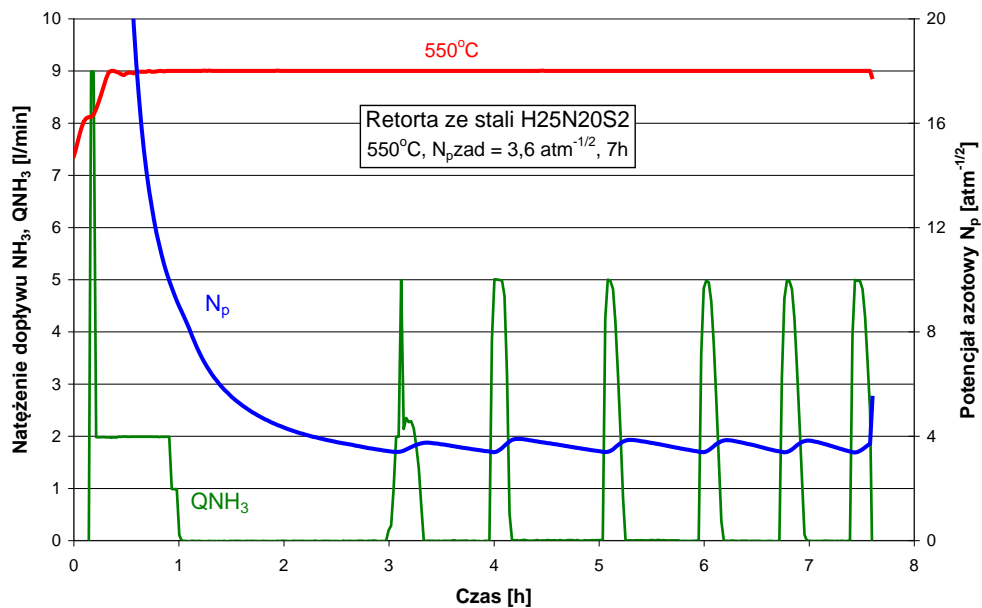
Przedmiotem niniejszego rozdziału są istotne dla azotowania gazowego metodą ZeroFlow aspekty fizyko-chemiczne (regulacja i kontrola kinetyki wzrostu warstwy azotowanej) oraz badania wpływu parametrów procesów azotowania tą metodą na budowę fazową warstwy na matrycach do wyciskania profili aluminiowych i ich trwałość eksploatacyjną (omówione w rozdz. 4.2.1).

Na rys. 4.1a-d pokazano zmiany natężenia dopływu NH_3 do retorty pieca, a w rezultacie zawartości NH_3 i H_2 w retorcie stalowej pieca w procesie jednostopniowym w temperaturze 550°C . Parametrami zadanymi był potencjał azotowy $N_p=3,6 \text{ atm}^{-1/2}$, a bezpośrednio skład atmosfery tj. zawartość NH_3 i H_2 . Widoczną, charakterystyczną cechą jest regulowane automatycznie natężenie dopływu NH_3 do retorty pieca. Jest ono okresowo zamykane do zera w taki sposób, aby uzyskać i utrzymać zadany skład chemiczny atmosfery, a w rezultacie potencjał N_p . Charakterystyczny dla metody ZeroFlow jest okres spadku potencjału N_p (w analizowanym procesie 2,5 h) z wysokiej wartości $N_p=10-15 \text{ atm}^{-1/2}$ do zadanej, czyli $N_p=3,6 \text{ atm}^{-1/2}$ (4.1a-c). W dalszej części procesu widoczne jest okresowe zamykanie i otwieranie natężenia dopływu NH_3 do retorty pieca skutkujące małymi oscylacjami, nieistotnymi pod względem kinetyki wzrostu warstwy strefy związków $\varepsilon+\gamma'$ (4.1d).

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



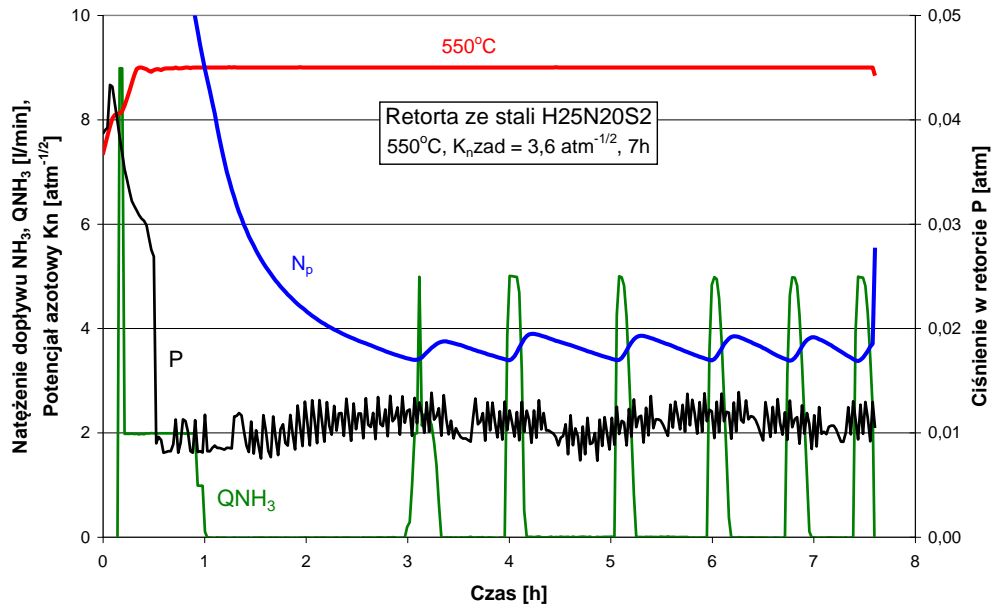
Rys. 4.1a. Przebieg procesu azotowania metodą ZeroFlow z uwzględnieniem: natężenia dopływu amoniaku Q_{NH_3} do retorty pieca oraz zawartości NH_3 i H_2 w retorcie



Rys. 4.1b. Przebieg procesu azotowania metodą ZeroFlow z uwzględnieniem: natężenia dopływu amoniaku Q_{NH_3} do retorty pieca oraz potencjału azotowego N_p w retorcie

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

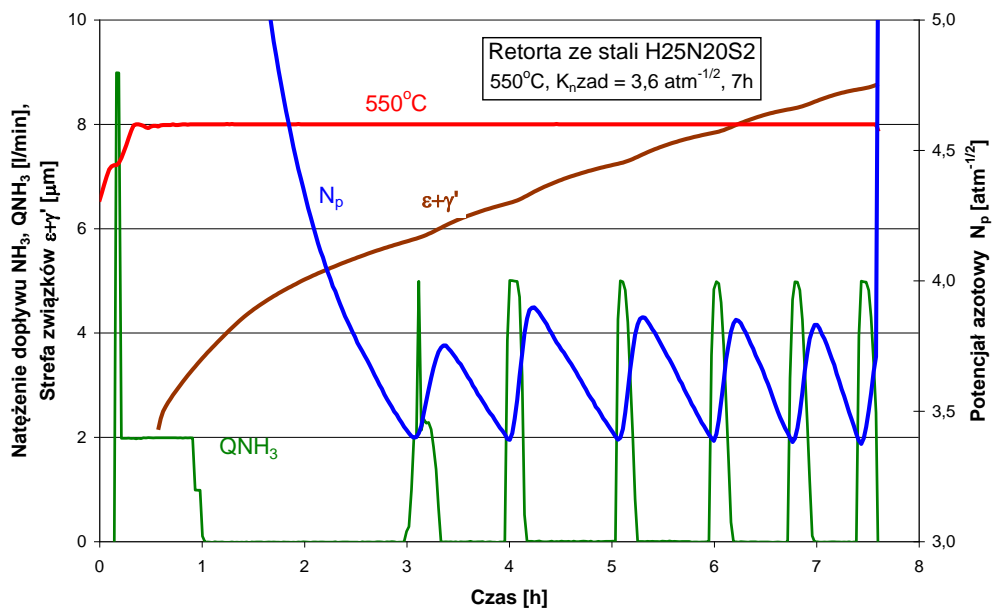
Całkowite zamykanie dopływu amoniaku do retorty pieca nie stwarza zagrożenia powstawania podciśnienia atmosfery azotującej, gdyż podtrzymywane jest ono poprzez zwiększającą się objętość atmosfery z amoniaku dysocjowanego, tj. z jednej jednostki objętości NH_3 powstają dwie jednostki $\text{NH}_{3\text{dys}}$. (rys. 4.1c).



*Rys. 4.1c. Przebieg procesu azotowania metodą ZeroFlow z uwzględnieniem:
natężenia dopływu amoniaku $Q\text{NH}_3$ do retorty pieca, potencjału azotowego N_p
i nadciśnienia atmosfery w retorcie*

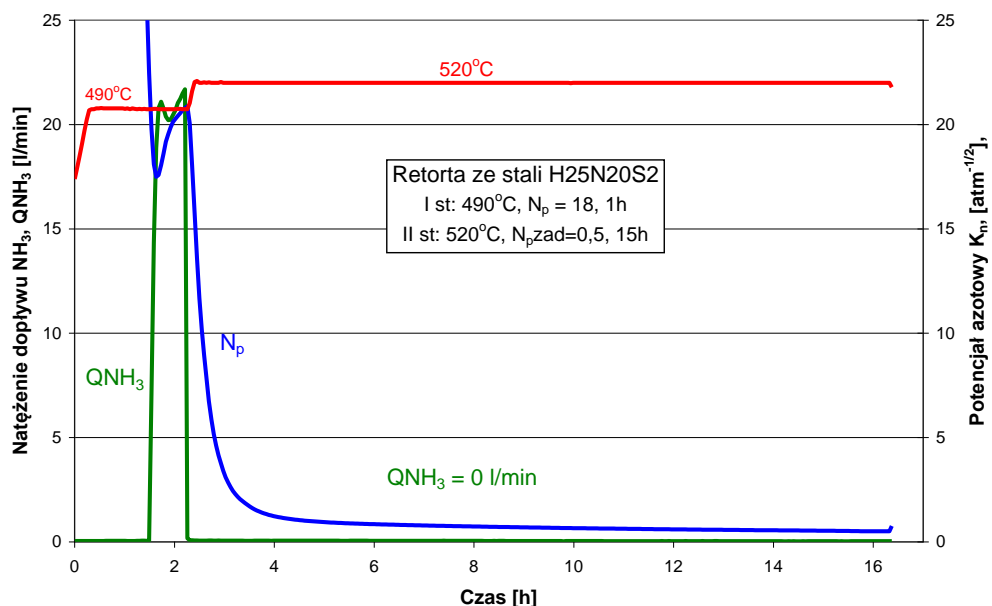
Na rys. 4.1 d pokazano przebieg procesu azotowania metodą ZeroFlow stali 41CrAlMo7 (wg PN 38HMJ), w którym wytwarzana jest strefa $\varepsilon+\gamma'$ przy $N_p=3,6 \text{ atm}^{-1/2}$ i regulacji dopływu NH_3 do retorty w sposób umożliwiający uzyskanie zadanej wartości tego potencjału.

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



Rys. 4.1d. Przebieg procesu azotowania metodą ZeroFlow z uwzględnieniem: natężenia dopływu amoniaku Q_{NH_3} do retorty pieca, potencjału atmosfery N_p , wzrostu strefy związków $\epsilon+\gamma'$ na stali 41CrAlMo7

W procesie 2-stopniowym (rys. 4.2a) przeprowadzonym również w piecu z retortą stalową H25N20S2, po zamknięciu dopływu NH_3 spadek potencjału N_p do zadanej wartości $N_p=0,5 \text{ atm}^{-1/2}$, trwał ok. 12-13 h.

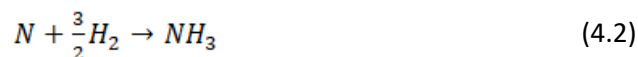


Rys. 4.2a. Przebieg procesu azotowania metodą ZeroFlow w piecu z retortą ze stali żaroodpornej H25N20S2 z uwzględnieniem: natężenia dopływu amoniaku Q_{NH_3} do retorty pieca i potencjału azotowego N_p

Tak długi okres spowodowany jest kilkoma czynnikami, a są to: bardzo niska, zadana wartość potencjału N_p , oraz retorta nasycona azotem atomowym w poprzednich procesach azotowania z wysokim N_p . W okresie tym na powierzchni retorty zachodzi reakcja dysocjacji NH_3 (reakcja 4.1) powodująca spadek potencjału N_p



oraz reakcja odazotowania retorty hamująca spadek potencjału N_p

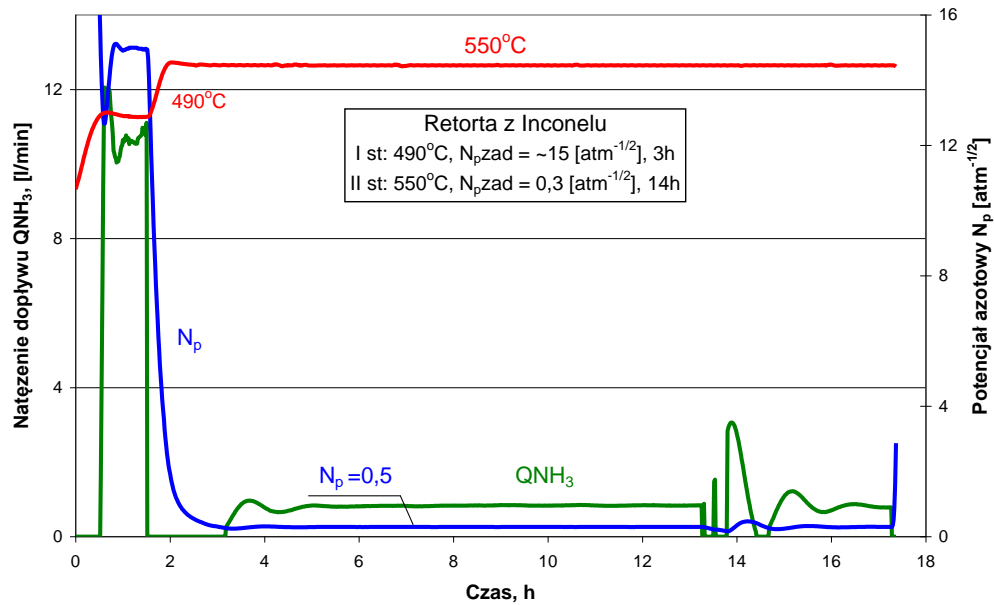


Na powierzchni retorty azot atomowy tworzy z wodorem cząsteczkowym amoniak (reakcja 4.2) odpowiedzialny za hamowanie spadku N_p .

W praktyce mimo zadanego niskiego potencjału N_p może to skutkować tworzeniem się strefy $\varepsilon+\gamma'$ na powierzchni azotowanej stali, a pod nią wydzieleniami na granicach ziaren siatki strefy γ' . Strefa $\varepsilon+\gamma'$ przy niskiej wartości potencjału azotowego ulega likwidacji, natomiast siatki strefy γ' usunąć nie można, co obniża własności zmęczeniowe stali.

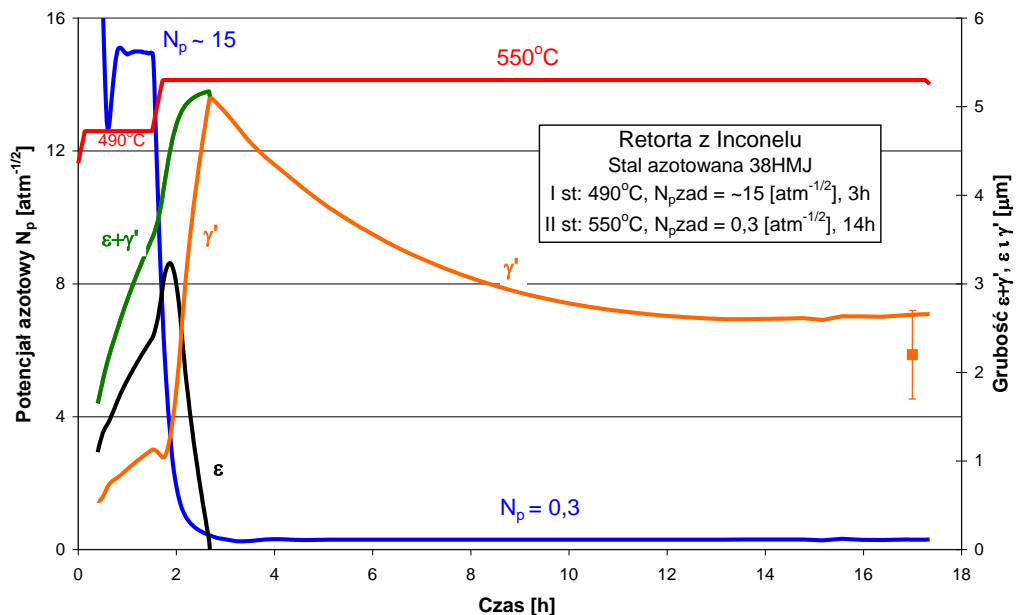
Na rys. 4.3a pokazano przebiegi QN_{H_3} i N_p w procesie azotowania w piecu z retortą z Inconelu (T , N_p , QN_{H_3}), a na rys. 4.3b wzrost strefy $\varepsilon+\gamma'$ na stali 41CrAlMo7 (wg PN 38HMJ). W procesie tym spadek potencjału N_p do bardzo niskiej wartości $N_p=0,3 \text{ atm}^{-1/2}$ w okresie przejściowym trwał ok. 1 h. Tak szybki spadek N_p jest typowy dla retorty z Inconelu, która praktycznie nie azotuje się, a więc nie zachodzi w niej reakcja rekombinacji amoniaku (reakcja 4.2).

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



Rys. 4.3a. Przebieg procesu azotowania metodą ZeroFlow w piecu z retortą z Inconelu z uwzględnieniem: natężenia dopływu amoniaku QNH_3 do retorty pieca i potencjału azotowego N_p

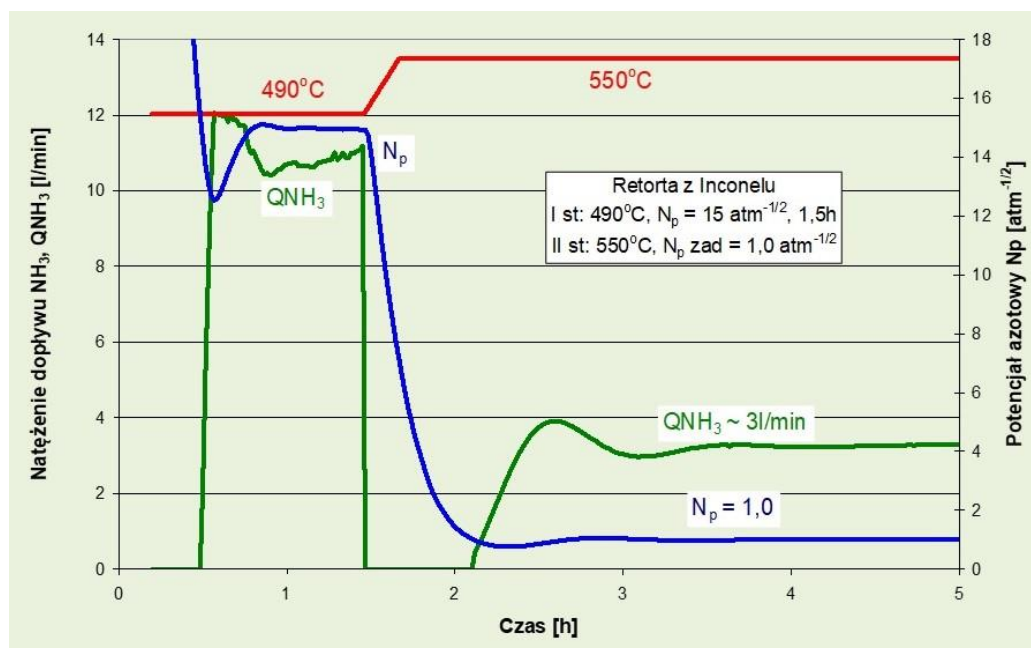
Podczas obniżania potencjału N_p strefa ϵ ulega likwidacji w ciągu jednej godziny, natomiast strefa γ' gwałtownie rośnie, po czym po osiągnięciu przez potencjał wartości zadanej $N_p=0,3$ atm^{-1/2} stosunkowo wolno ulega redukcji (rys. 4.3b).



Rys. 4.3b. Przebieg procesu azotowania metodą ZeroFlow w piecu z retortą z Inconelu z uwzględnieniem: natężenia dopływu amoniaku QNH_3 do retorty pieca, potencjału azotowego N_p oraz wzrostu stref: ϵ , γ' i $\epsilon+\gamma'$ na stali 38HMJ

W omawianym przypadku strefa γ' osiąga wartość ok. 2,6 μm . Aby usunąć ją całkowicie, co jest częstym warunkiem w praktyce należałoby obniżyć wartość potencjału do $N_p=0,25 \text{ atm}^{-1/2}$.

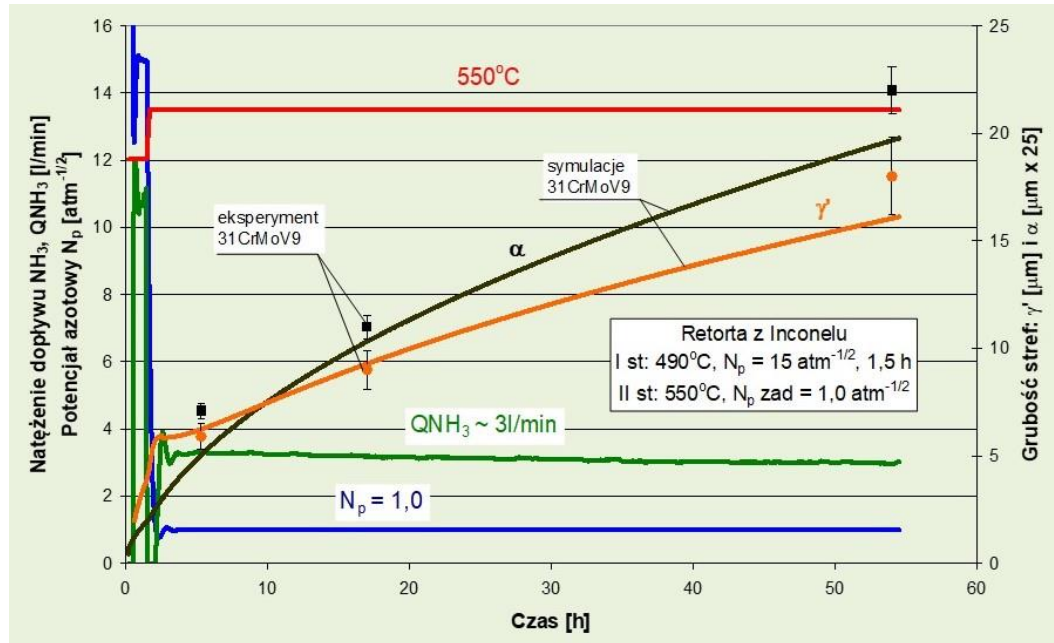
Na rys. 4.4a pokazano spadek potencjału N_p w temperaturze 550°C w drugim stopniu procesu. Spadek do wartości $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$ wynosi poniżej 1 h. W procesie tym okres z zerowym dopływem amoniaku do retorty trwał ok. 45 min. Następnie system sterowania składem atmosfery w retorcie ustalił stałe i niskie natężenie Q_{NH_3} , aby zapewnić wymagany potencjał $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$. Jest to rezultatem charakteru pracy elektronicznego przepływomierza gazowego. Zauważono, że w niektórych procesach Q_{NH_3} jest ono zamykane okresowo do zera (rys. 4.1a), a niektórych (rys. 4.4a) jest ustalane do stałej wartości. W obu przypadkach uzyskana warstwa azotowana jest jednakowa.



Rys. 4.4a. Przebieg procesu azotowania metodą ZeroFlow w piecu z retortką z Inconelu z uwzględnieniem: natężenia dopływu amoniaku Q_{NH_3} do retorty pieca, potencjału azotowego N_p

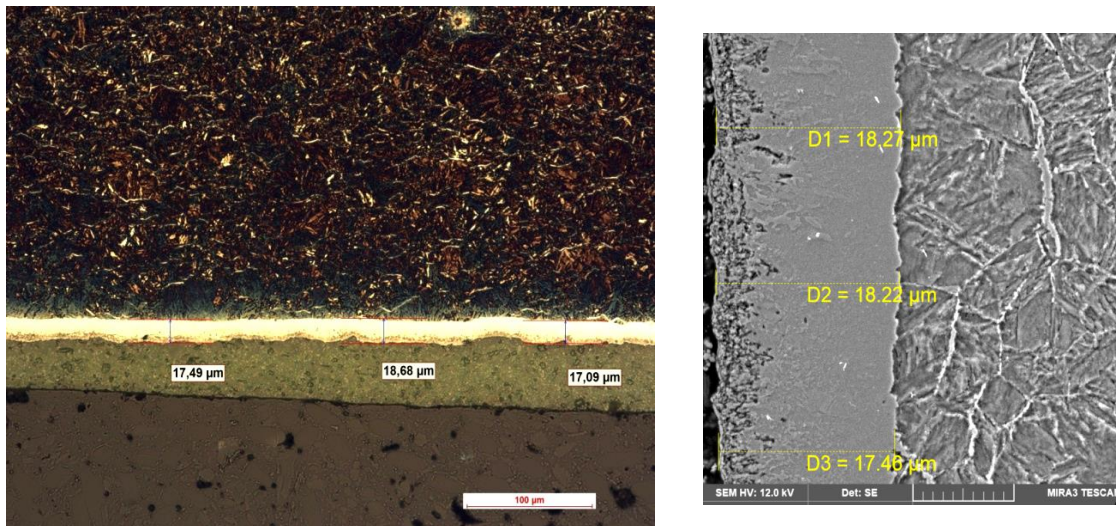
Na rys. 4.4b pokazano dla tego procesu kinetykę wzrostu strefy $\varepsilon+\gamma'$ oraz strefy dyfuzyjnej α .

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



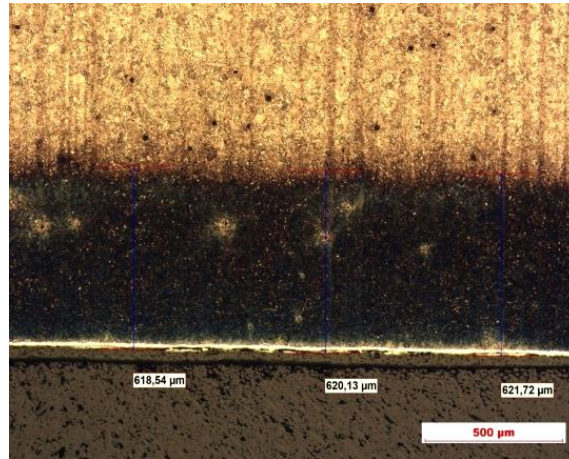
Rys. 4.4b. Przebieg procesu azotowania metodą ZeroFlow w piecu z retortą z Inconelu z uwzględnieniem: natężenia dopływu amoniaku QNH_3 do retorty pieca, potencjału azotowego N_p oraz kinetyki wzrostu stref γ' i α na stali 31CrMoV9

Na rys. 4.5-4.6 pokazano przykładowe zdjęcie warstw azotowanych na stali 31CrMoV9 uzyskanych przy użyciu mikroskopu optycznego i skaningowego oraz rozkład twardości (rys. 4.6 b).

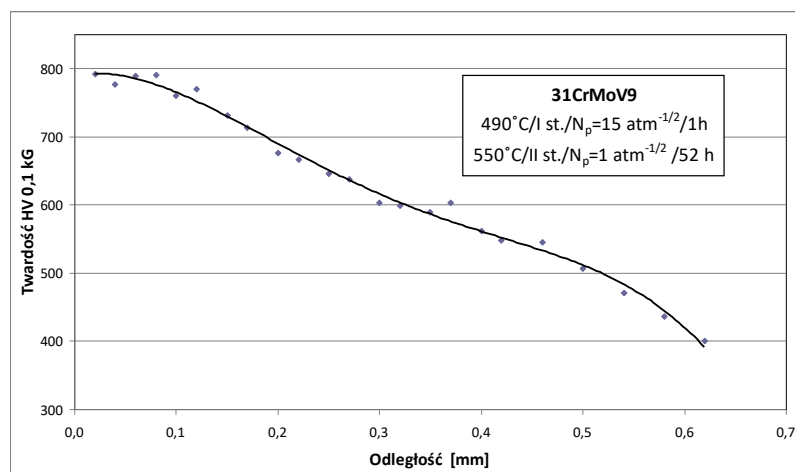


Rys. 4.5 Strefa związków na stali 31CrMoV9 a) zdjęcie z mikroskopu optycznego, b) zdjęcie z mikroskopu skaningowego

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



c



d

Rys. 4.6 Strefa dyfuzyjna α na stali 31CrMoV9: a) zdjęcie z mikroskopu optycznego, b) rozkład twardości warstwy azotowanej

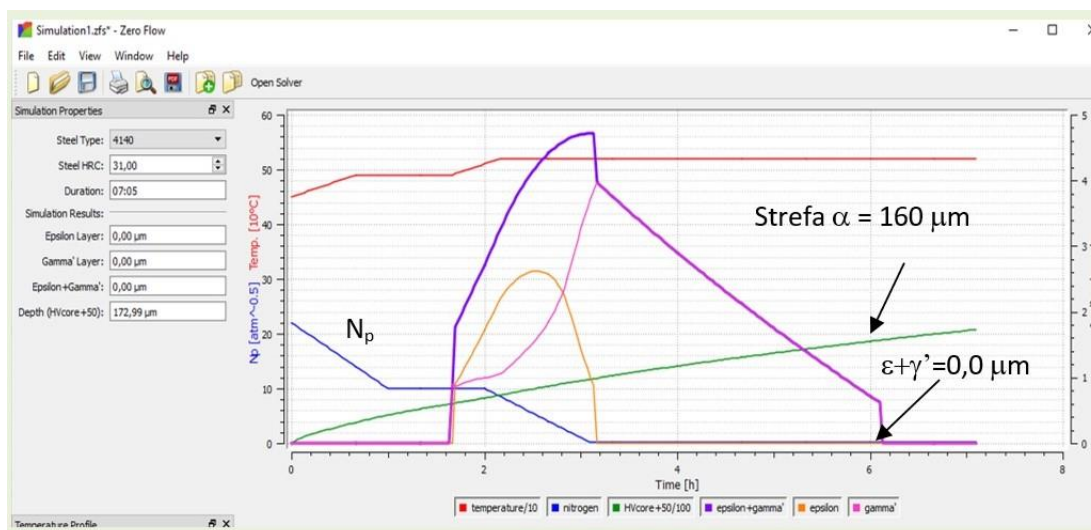
Pokazane na rys. 4.5 grubość stref $\epsilon+\gamma'$ oraz rozkład twardości warstwy azotowanej na stali 31CrMoV9 (rys. 4.6 b) są zgodne z grubością wyznaczoną przy użyciu modelu matematycznego kinetyki wzrostu warstwy azotowanej.

Należy zauważyć, że procesach azotowania z użyciem retorty stalowej oraz z Inconelu w okresie spadku potencjału N_p natężenie dopływu NH_3 do retorty jest równe zero. Oznacza to zerowe zużycie amoniaku, w odróżnieniu do procesów z użyciem atmosfer 2-składnikowych ($NH_3 + NH_3$ zdys lub $NH_3 + N_2$), w których dopływ gazów do retorty pieca jest regulowany, ale nie ograniczany do zera. Spadek potencjału N_p do niskiej wartości w tych procesach jest powodowany dopływem do retorty oprócz NH_3 również NH_3 zdys lub N_2 . Jak wykazały badania oraz wdrożenia

przemysłowe zużycie NH_3 w procesach z atmosferą 2-składnikową jest nawet 5-8 razy większe niż w procesie azotowania metodą ZeroFlow.

W przypadkach, w których wymagana jest warstwa azotowana bez warstwy białej, a czas procesu ze względu na ograniczoną grubość strefy wydzieleniowej α (co wymaga krótkiego czasu azotowania) należy użyć pieca z retortą z Inconelu. Na rys. 4.7 i 4.8 pokazano przykładowe symulacje przemysłowego procesu azotowania, którego celem jest wytworzenie na stali 4140 wyłącznie strefy dyfuzyjnej o grubości $160 \mu\text{m}$ bez białej warstwy przy powierzchni.

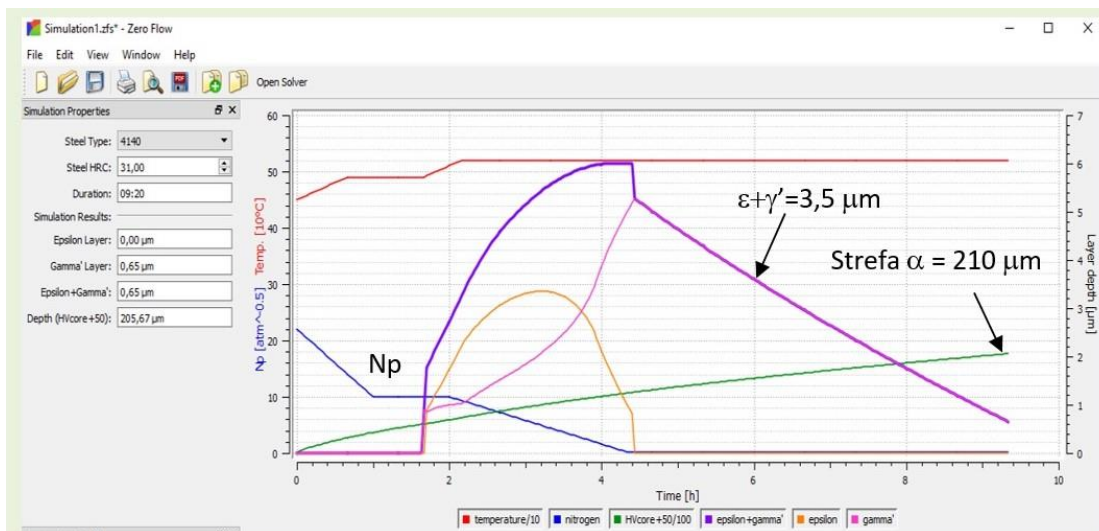
Na rys. 4.7 pokazano symulację procesu wygenerowaną w symulatorze ZeroFlow dla retorty z Inconelu: przy spadku potencjału $N_p=10 \text{ atm}^{-1/2}$ do $N_p=0,25 \text{ atm}^{-1/2}$ w czasie 1 h redukcja białej warstwy do zera następuje po 6 h, natomiast strefa dyfuzyjna osiąga grubość $160 \mu\text{m}$.



Rys. 4.7 Symulacja procesu azotowania metodą ZeroFlow; retorta z Inconelu

Na rys. 4.8 pokazano symulację procesu wygenerowaną w symulatorze ZeroFlow dla retorty stalowej: przy spadku potencjału $N_p=10 \text{ atm}^{-1/2}$ do $N_p=0,25 \text{ atm}^{-1/2}$ w czasie 2,5 h redukcja białej warstwy do zera wymaga 10 h (po 6 godzinach grubość białej warstwy wynosi $3,5 \mu\text{m}$), a strefa dyfuzyjna po 10 h osiąga grubość $210 \mu\text{m}$.

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



Rys. 3.8 Symulacja procesu azotowania metodą ZeroFlow; retorta z Inconelu

Przy szybkiej 1 h redukcji potencjału z $N_p=10 \text{ atm}^{-1/2}$ do $N_p=0,2 \text{ atm}^{-1/2}$, jaka ma miejsce w retorcie z Inconelu, przy całkowitym zatrzymaniu dopływu NH_3 do retorty, strefa $\epsilon+\gamma'$ zanika po 6 h, natomiast strefa dyfuzyjna osiąga wymaganą grubość $160 \mu\text{m}$ (rys. 4.7).

Przy znacznie wolniejszym spadku potencjału N_p , jaki ma miejsce podczas azotowania w retorcie stalowej, strefa $\epsilon+\gamma'$ zanika dopiero po 10 h procesu (rys. 4.8). W tym czasie strefa dyfuzyjna osiąga grubość $210 \mu\text{m}$. Nie można zatem w procesie z retortą stalową spełnić wspomnianego warunku, tj. wytworzyć wyłącznie strefę dyfuzyjną o grubości $160 \mu\text{m}$ bez białej warstwy.

Warto też dodać, że często w procesach przemysłowych jednym z zadanych parametrów procesu jest czas produkcyjny. Nie może być za długi, ponieważ obniża wydajność produkcyjną instalacji i musi też być skorelowany z czasem innych procesów produkcyjnych, które składają się na wytworzenie produktu finalnego.

Przeprowadzone analizy wykazały, że piece z retortą stalową oraz z Inconelu są w znacznym stopniu tożsame. Pozwalają w szerokim zakresie i z dużą precyzją wytwarzać warstwy składające się z stref $\epsilon+\gamma'+\alpha$, $\gamma'+\alpha$ lub tylko monofazową warstwę α , aczkolwiek większą precyzją charakteryzują się warstwy wytwarzane w retorcie z Inconelu. Dotyczy to procesów krótkotrwałych i przy bardzo niskim potencjale N_p w 2-stopniu, a więc wytwarzanie warstwy monofazowej α .

Należy też zauważyć, że retorty z Inconelu zachowują stabilność własności katalitycznych przez bardzo długi okres eksploatacji gdyż, jak wspomniano, nie azotują

się. Retorty ze stali żaroodpornej (np. H25N20S2) azotują się, i w następstwie reakcji rekombinacji azotu molekularnego, prowadzi to do ich porowatości (reakcja 4.3)



Zwiększa to powierzchnię katalityczną retorty pieca, a w rezultacie zużycie amoniaku w trakcie danego procesu azotowania.

Przeprowadzone badania wykazały wysoką precyzję w regulacji i kontroli parametrów procesu azotowania metodą ZeroFlow tj. temperatury i N_p oraz wytwarzanych na stalach warstw o budowie: $\varepsilon+\gamma'+\alpha$, $\gamma'+\alpha$ lub tylko monofazowej warstwy α . Zwrócono też uwagę na podobieństwa i różnice w przebiegu tych parametrów w trakcie procesu oraz na budowę wytwarzanej warstwy.

4.2 Ocena warstw azotowanych wytworzonych na matrycach

Wpływ parametrów procesu azotowania metodą ZeroFlow na właściwości warstwy, tj. budowa fazowa oraz twardość był badany na próbkach w postaci wycinków matryc.

Próbki te poddano analizie składu chemicznego (tabela 4.1) za pomocą optycznego spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem jarzeniowym GDS 500A (Leco).

Tabela 4.1 Skład chemiczny próbek ze stali X40CrMoV511

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Co
0,408	0,380	1,23	5,53	0,167	1,25	0,0171	0,0050	0,0335
V	W	Cu	Al	Ti	B	Nb	Pb	
1,00	0,0782	0,0778	0,0341	0,0043	0,0011	0,0462	0,0006	

Po procesach azotowania z próbek z wycinków matryc wycinano fragmenty obejmujące powierzchnię reprezentującą otwór oraz szczelinę i przygotowano zgłady metalograficzne. Wykonano obserwacje mikrostruktur warstw azotowanych oraz rozkłady twardości.

4.2.1 Procesy azotowania matryc

Procesy azotowania próbek w postaci wycinków matryc oraz matryc wykonano według parametrów z tabeli 4.2. Kombinacja parametrów azotowania, tj. różne wartości potencjału N_p i czasu azotowania na drugim stopniu została zastosowana celem

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

uzyskania warstw azotowanych o różnych właściwościach (budowie fazowej i twardości), co da możliwość sprawdzenia ich wpływu na trwałość eksploatacyjną matryc.

Tabela 4.2 Parametry azotowania próbek i matryc

Nr procesu	Parametry procesu azotowania			
	Nr stopnia	Temperatura T [°C]	Potencjał azotowy N_p [atm ^{-1/2}]	Czas t [h]
1	I	490	15	1
	II	550	0,4	55
2	I	490	15	1
	II	550	1,0	4,5
3	I	490	15	1
	II	550	1,0	55
4	I	490	15	1
	II	550	1,0	100
5	I	490	15	1
	II	550	0,4	24

Do każdego procesu przygotowywano tzw. recepturę procesu (rys. 4.9). Jest to spis poszczególnych segmentów procesu azotowania składający się z etapów takich, jak np. ‘aktywacja powierzchni’, której celem jest aktywacja powierzchni próbek i matryc przed właściwym segmentem azotowania, ‘płukanie azotem’, podczas którego z retorty pieca usuwane jest powietrze, a po którym następuje ‘płukanie amoniakiem’ w celu usunięcia pozostałości azotu i wypełnienia retorty tym gazem.

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

10/25/2013 11:55:34 Alm#1150.01.008 Temperatura wody chłodz. za wysoka

AUTO
 nh3
 Poziom 4

21:35:09
 10/26/2013

RECEPTURA 1/3

Receptura:	0072 - Azotowanie ZeroFlow-pro
Komentarz:	-
Data modyfikacji:	10/25/2013 11:19:23

Typ segmentu	Rampa	Temp.	Czas	T.Wytrz.	Ciśnienie	Próżnia	Typ T/C	Przepływ	Kn
[]	[°C/min]	[°C]	[min]	[°C]	[Bar]	[mBar]	[]	[%]	[]
1	GRZANIE W POWIETRZU	4.0	360.0	00:30:00	5.0		TC kontrolna		
2	PŁUKANIE AZOTEM Z GRZANIEM	4.0	370.0	00:01:00			TC kontrolna		
3	PŁUKANIE AMONIAKIEM	5.0	380.0	00:05:00	5.0		TC kontrolna		
4	AZOTOWANIE	4.0	490.0	01:00:00	5.0		TC kontrolna	80.0	15.0
5	AZOTOWANIE	4.0	550.0	24:00:00	5.0		TC kontrolna	80.0	0.4
6	PŁUKANIE AZOTEM			00:01:00					
7	CHŁODZ. Z DMUCH.		70.0	00:01:00		0.040	TC kontrolna		
8	POMPOWANIE			00:01:00		5.0 x10e-1			
9	KONIEC CYKLU								
10									

←
→
✓ Wstaw segment
✗ Usuń segment
ZAPIS

Logo
Zarządź.wsadem
Rec. online
Trendy
Diagnostyka

Piec

Receptura
Alarmy

Rys. 4.9 Receptura przykładowego procesu azotowania metodą ZeroFlow matryc w przemysłowym piecu typu VTR

W trakcie procesu azotowania metodą ZeroFlow w piecu typu VTR matryce oraz próbki z wycinka matrycy były układane na dwóch poziomach kosza wsadowego. Na rys. 4.10 pokazano ułożenie matryc oraz próbki z wycinka matrycy z przykładowego procesu.

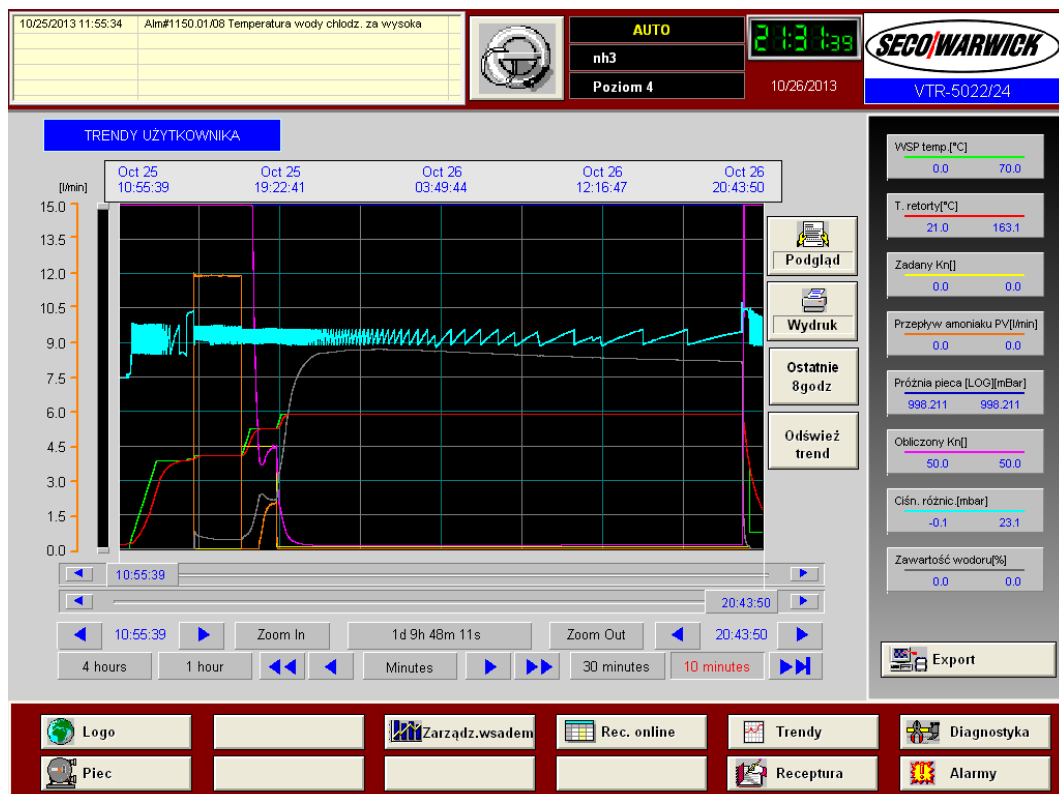


Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



Rys. 4.10 Matryce na dwóch poziomach kosza wsadowego przed procesem azotowania metodą ZeroFlow w piecu typu VTR, laboratorium Instytutu Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych, Politechnika Poznańska [zdjęcia własne]

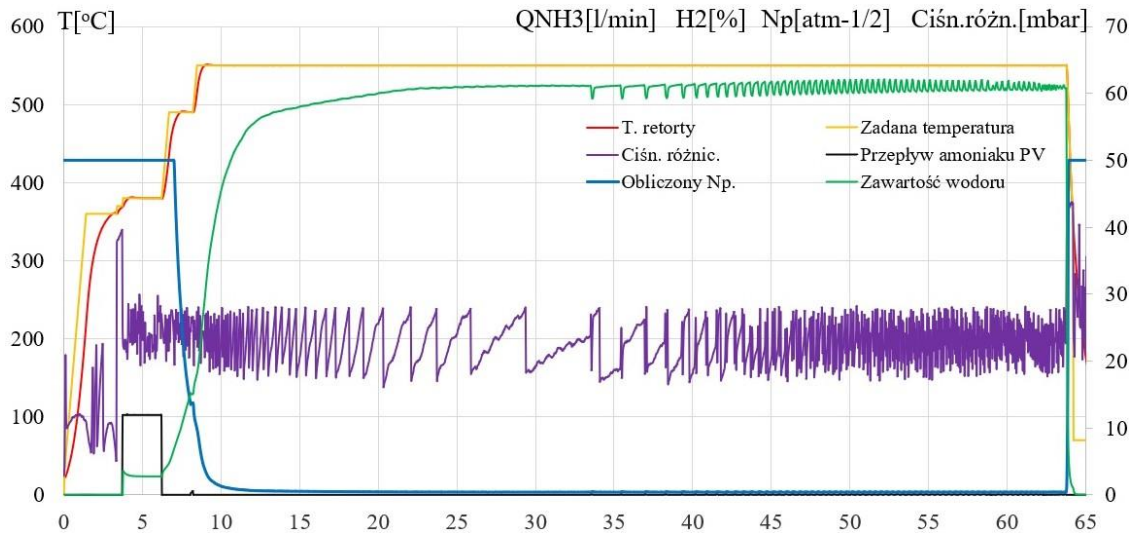
W trakcie procesu azotowania program WonderWare, zainstalowany na komputerze przemysłowym pieca typu VTR do azotowania, umożliwia podgląd w czasie rzeczywistym na wybrane parametry procesu (rys. 4.11), np. dopływ amoniaku do retorty pieca [l/min], temperaturę w retorcie [°C], zawartość wodoru [%] czy obliczony potencjał N_p .



Rys. 4.11 Okno aplikacji WonderWare z widokiem na wybrane parametry procesu azotowania w czasie rzeczywistym

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

Po zakończonym procesie azotowania z programu WonderWare można zgrać dane z danego procesu azotowania i przygotować wykresy w programie Microsoft Office Excel. Na rys. 4.12a-c przedstawiono wykresy przykładowego procesu azotowania matryc według parametrów: I st. 490°C, 1 h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C, 55 h, $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$. Obróbka danych w programie Excel umożliwia przygotowanie wykresów w dowolnej kombinacji parametrów procesu azotowania.

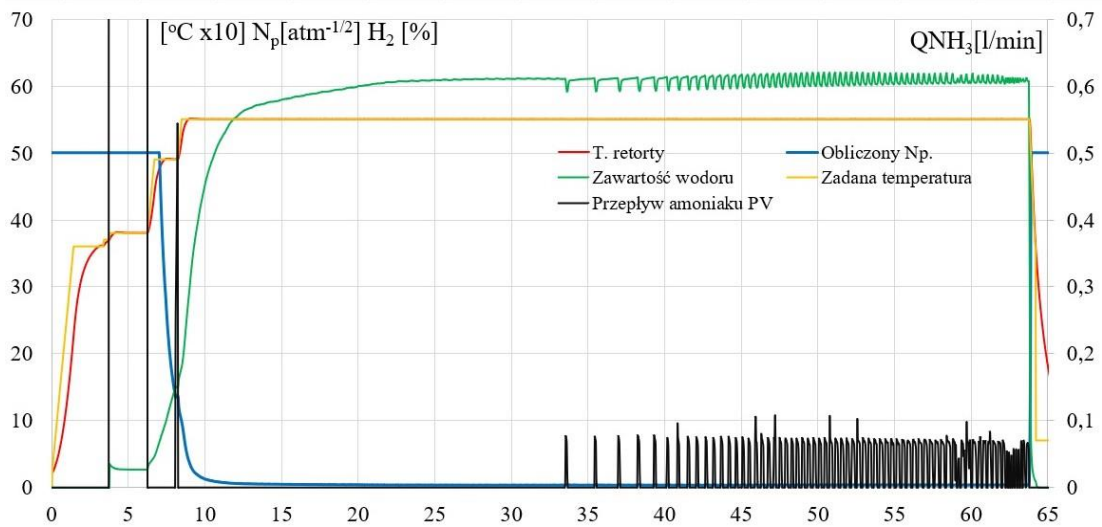


Rys. 4.12a Wykres procesu azotowania matryc.

Parametry procesu: I st. 490°C, 1 h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C, 55 h, $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$

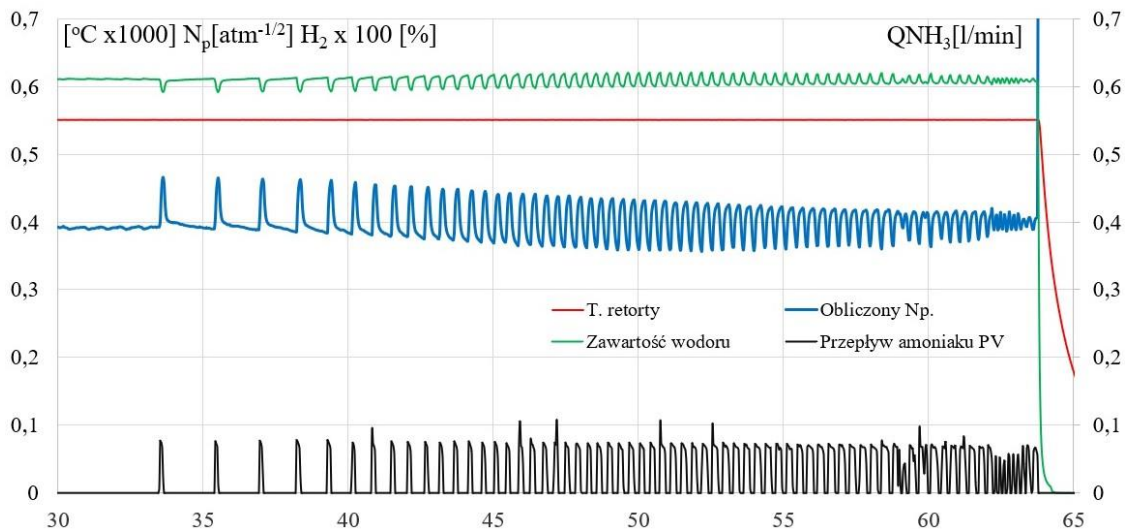
Zastosowanie programu Excel znacznie zwiększa możliwości analizy danych z danego procesu nie tylko poprzez dowolność w doborze parametrów procesu na wykresie, ale też zmianę parametrów prezentowanych na osiach wykresu (rys. 4.12b).

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



Rys. 4.12b Wykres procesu azotowania matryc z rys. 4.41 zmienionym układzie osi.
Parametry procesu: I st. 490°C, 1 h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C, 55 h, $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$

Możliwe jest ponadto stosowanie np. zmiennych wartości maksymalnych na osiach celem obserwacji i analizy parametrów o niewielkich wartościach chociażby dopływu amoniaku podczas procesu przy niskich wartościach N_p (rys. 4.12c).



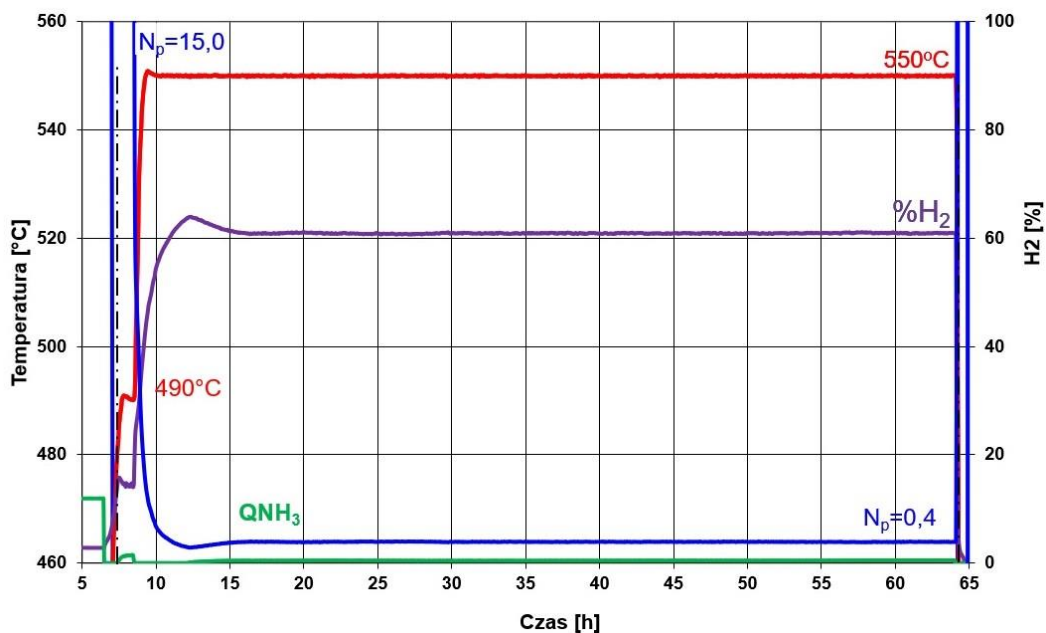
Rys. 4.12c Powiększenie wykresu z rys. 4.4a na drugim stopniu procesu azotowania.
Parametry procesu: I st. 490°C, 1 h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C, 55 h, $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$

Procesy azotowania matryc metodą ZeroFlow

Procesy azotowania matryc były wykonywane w piecu przemysłowym typu VTR z retortą stalową ze stali żaroodpornej H25N20S2. Procesy różniły się czasem

procesu oraz wartością potencjału azotowego na drugim stopniu azotowania (tabela 4.2). W zależności od liczby obrabianych matryc zmieniała się również masa azotowanego wsadu. Poniżej omówiono czasy spadku wartości potencjału azotowego z pierwszego na drugi stopień azotowania, podano masę azotowanego wsadu oraz omówiono sposób regulacji wartości potencjału azotowego przez dopływ amoniaku do retorty dla wybranych procesów.

W procesie nr 1 czas spadku wartości potencjału z $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$ na pierwszym stopniu do $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$ na drugim stopniu to 2 h 25 min. (rys. 4.13). Masa wsadu to 74 kg. Na drugim stopniu procesu wartość potencjału azotowego była regulowana poprzez ciągły dopływ amoniaku do retorty pieca na poziomie $Q_{NH_3}=0,45 \text{ l/min}$.

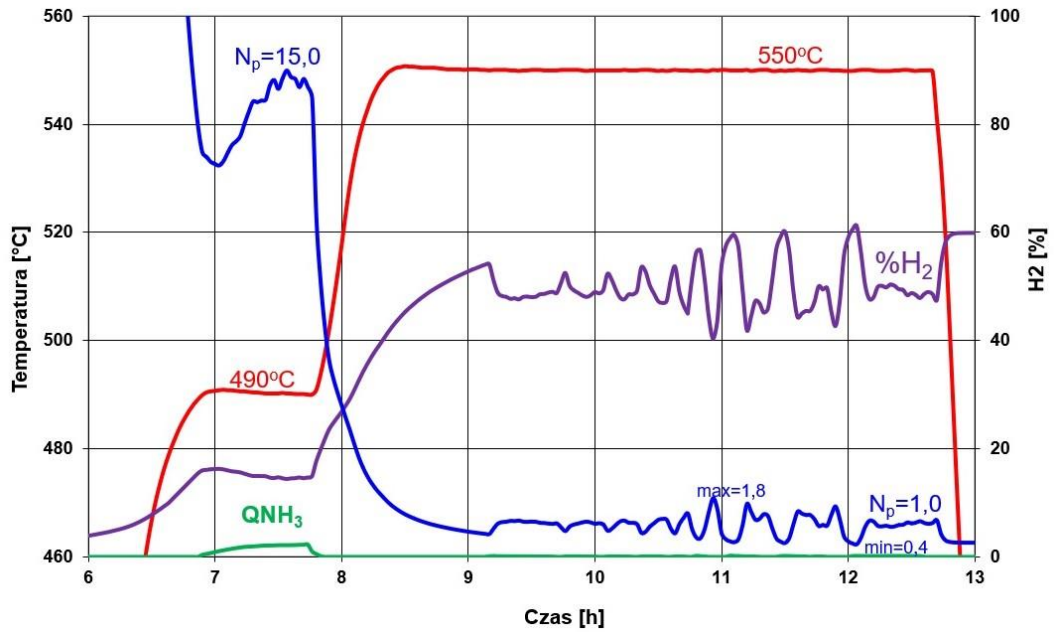


Rys. 4.13 Przebieg procesu azotowania matryc metodą ZeroFlow.

Parametry procesu nr 1: I st. $490^\circ\text{C}/1 \text{ h}/N_p=15\text{atm}^{-1/2}$; II st. $550^\circ\text{C}/5 \text{ h}/N_p=0,4\text{atm}^{-1/2}$

W procesie nr 2 czas spadku wartości potencjału z $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$ na pierwszym stopniu do $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$ na drugim stopniu to 56 min. (rys. 4.14). Masa wsadu to 31 kg. Na drugim stopniu procesu wartość potencjału azotowego była regulowana poprzez ciągły dopływ amoniaku do retorty pieca w zakresie $Q_{NH_3}=0,1 \text{ l/min}$ do $Q_{NH_3}=0,2 \text{ l/min}$.

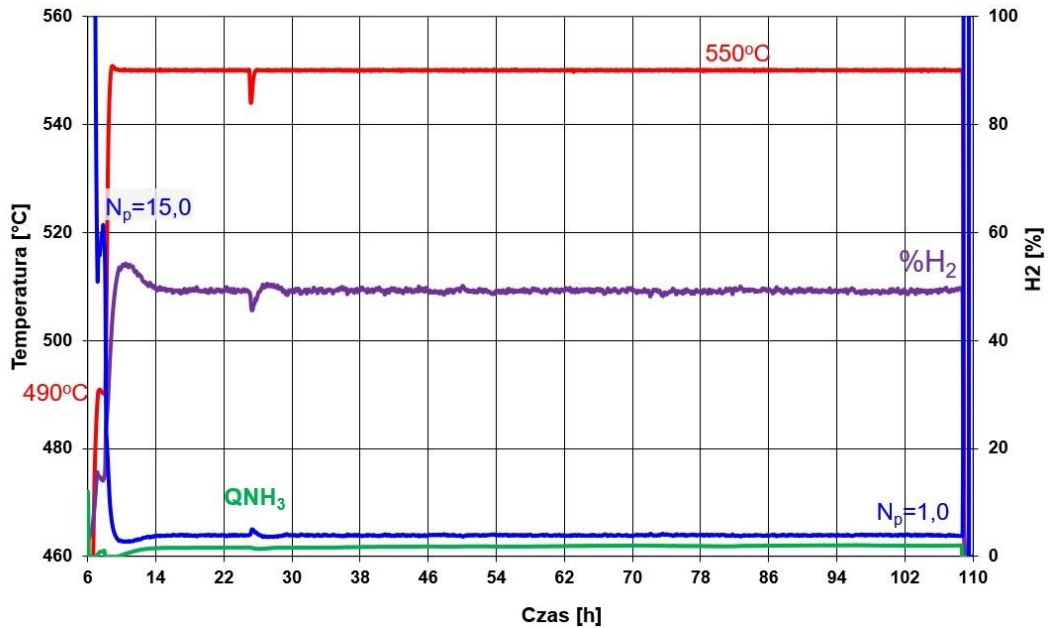
Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



Rys. 4.14 Przebieg procesu azotowania matryc metodą ZeroFlow.

Parametry procesu nr 2: I st. 490°C/1 h/ $N_p=15\text{atm}^{-1/2}$; II st. 550°C/4,5 h/ $N_p=1,0\text{atm}^{-1/2}$

W procesie nr 4 czas spadku wartości potencjału z $N_p=15\text{atm}^{-1/2}$ na pierwszym stopniu do $N_p=1,0\text{atm}^{-1/2}$ na drugim stopniu to 1 h 11 min. (rys. 4.15). Masa wsadu to 56 kg. Na drugim stopniu procesu wartość potencjału azotowego była regulowana poprzez ciągły dopływ amoniaku do retorty pieca w zakresie od $Q_{NH_3}=1,6\text{ l/min}$ do $Q_{NH_3}=2,1\text{ l/min}$.



Rys. 4.15 Przebieg procesu azotowania matryc metodą ZeroFlow.

Parametry procesu nr 4: I st. 490°C/1 h/ $N_p=15\text{atm}^{-1/2}$; II st. 550°C/100 h/ $N_p=1,0\text{atm}^{-1/2}$

Na podstawie analizy szybkości spadku wartości potencjału azotowego z pierwszego na drugi stopień procesu w powyższych wybranych procesach azotowania matryc w retorcie stalowej zauważyć można, że:

- dla procesu nr 1 (rys. 4.13): szybko uzyskano zadaną wartość potencjału na drugim stopniu, a wytworzona warstwa nie miała siatki azotków ani strefy γ' ;
- dla procesu nr 2 (rys. 4.14): mimo krótkiego czasu azotowania i wyższej wartości potencjału warstwa azotowana nie miała siatki azotków;
- dla procesu nr 4 (rys. 4.15): wytworzona warstwa miała strefę γ' oraz wystąpił efekt krawędziowy.

Czas spadku wartości potencjału był korzystny w procesach azotowania z wsadem masowym w postaci matryc, których powierzchnia i masa przyspieszała obniżanie wartości tego parametru.

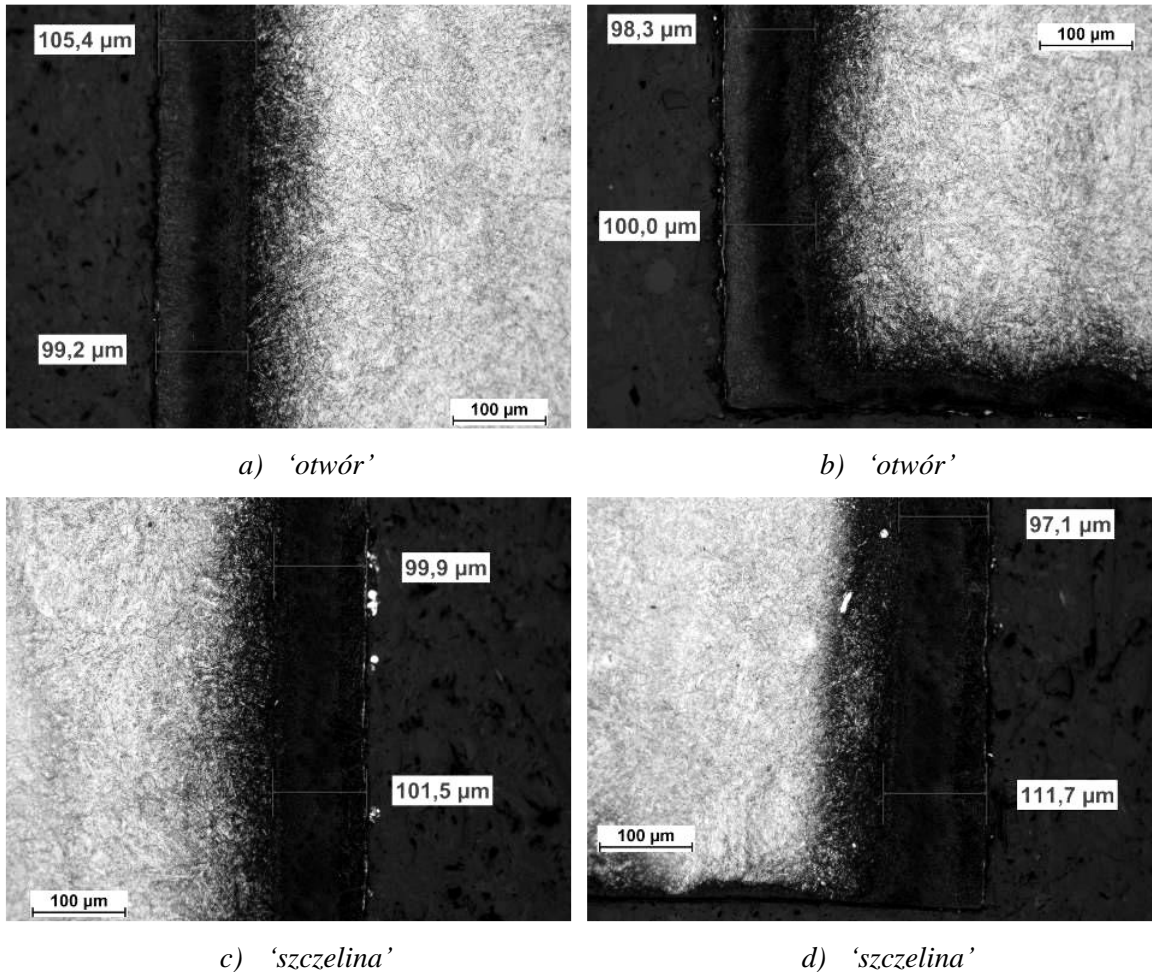
4.2.2 Metalograficzne badania mikroskopowe

Wyniki badań metalograficznych próbek z wycinków matryc azotowanych w procesach według parametrów z tabeli 4.2 zostały przedstawione na rys. 4.16-4.20.

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

Po procesie azotowania z $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$ nie zaobserwowano tzw. efektu naroża (rys. 4.16-4.17), który wystąpił na próbkach azotowanych w procesie z $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$ w czasie 55 h (rys. 4.19) oraz 100 h (rys. 4.20).

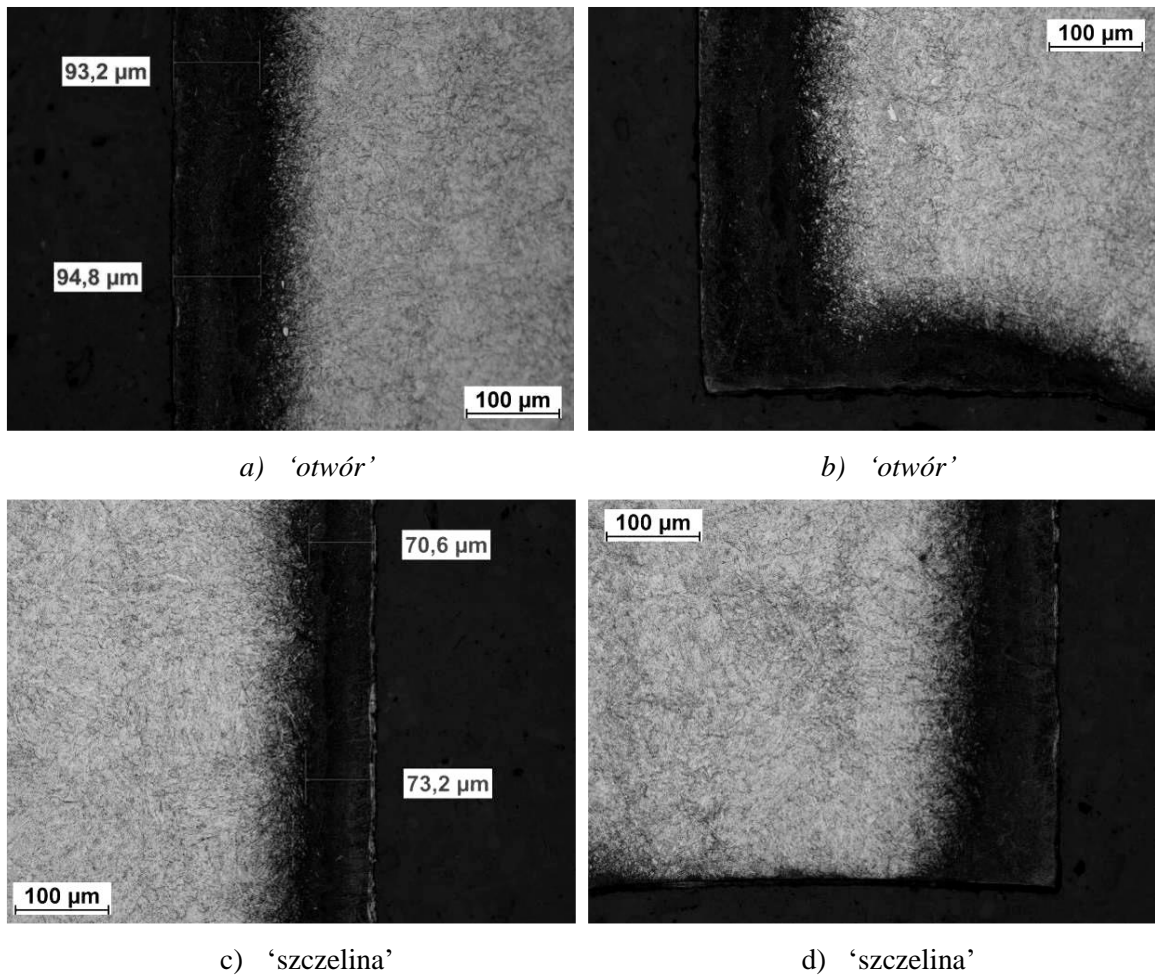
Zarówno na powierzchni otworu, jak i szczeliny nie wytworzyła się warstwa biała ani siatka azotków, a wytworzona warstwa azotowana miała grubość ok. 100 μm (rys. 4.16)



Rys. 4.16 Mikrostruktura warstwy azotowanej a-b) na powierzchni otworu, c-d) na powierzchni szczeliny próbki z wycinka matrycy. Parametry procesu azotowania: I st. 490°C, 1 h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C, 24 h, $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$ [88]

Przy $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$ po 24 h (rys. 4.16) oraz 55 h (rys. 4.17) nie wytworzyła się na żadnej z badanych powierzchni warstwa biała. Po 55 h wytworzona warstwa azotowana miała grubość ok 215-230 μm i nie miała siatki azotków (rys. 4.17).

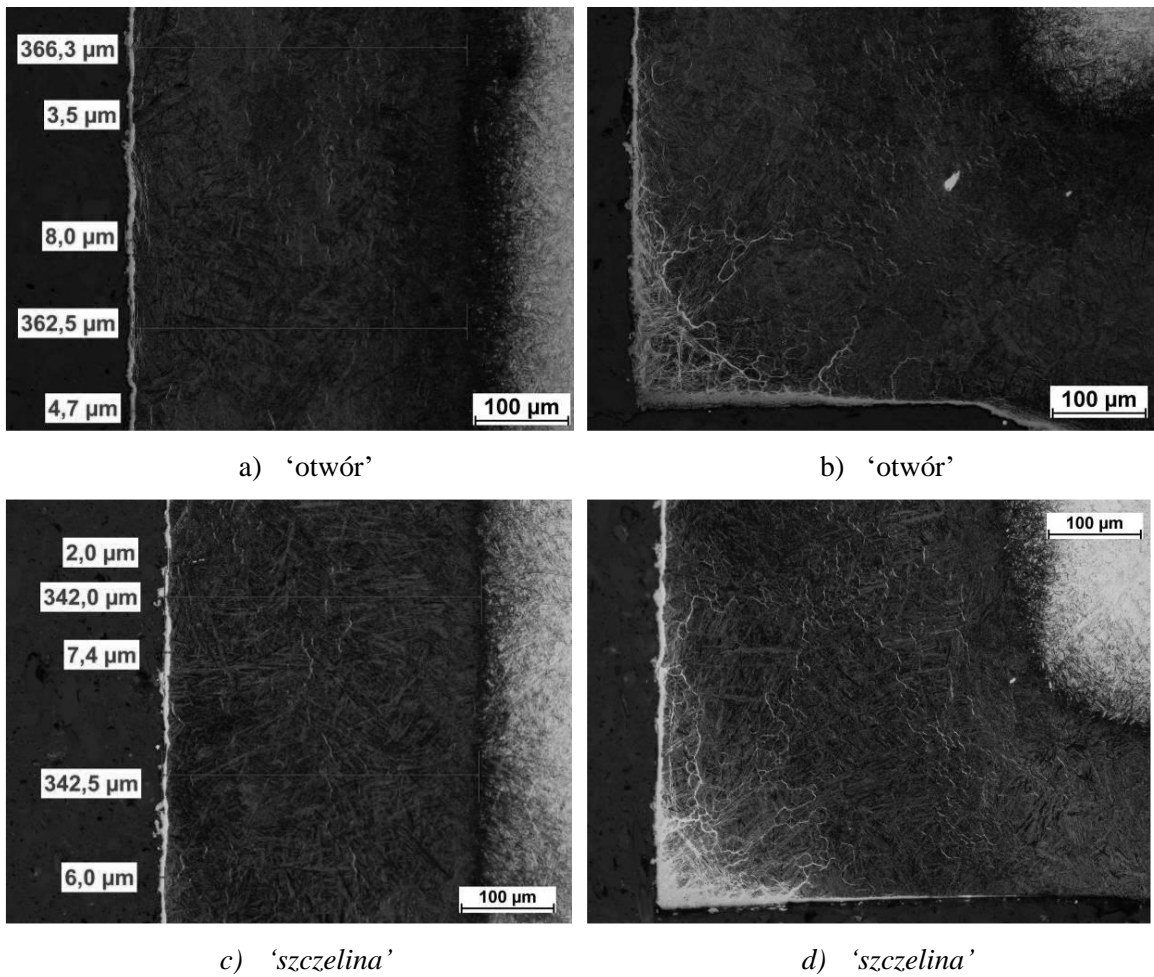
Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



Rys. 4.18 Mikrostruktura warstwy azotowanej a-b) na powierzchni otworu, c-d) na powierzchni szczeliny próbki z wycinka matrycy. Parametry procesu azotowania: I st. 490°C, 1 h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C, 4,5 h, $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$ [88]

Na próbce po procesie z $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$ po 55 h zaobserwowano 3,5–8 μm warstwy białej na powierzchni otworu oraz 2–7 μm na powierzchni szczeliny. Na analizowanych powierzchniach warstwa azotowana miała grubość odpowiednio: 363–366 μm na powierzchni otworu oraz 342 μm na powierzchni szczeliny. Ponadto, zarówno na powierzchni otworu, jak i szczeliny zaobserwowano efekt krawędziowy (rys. 4.19).

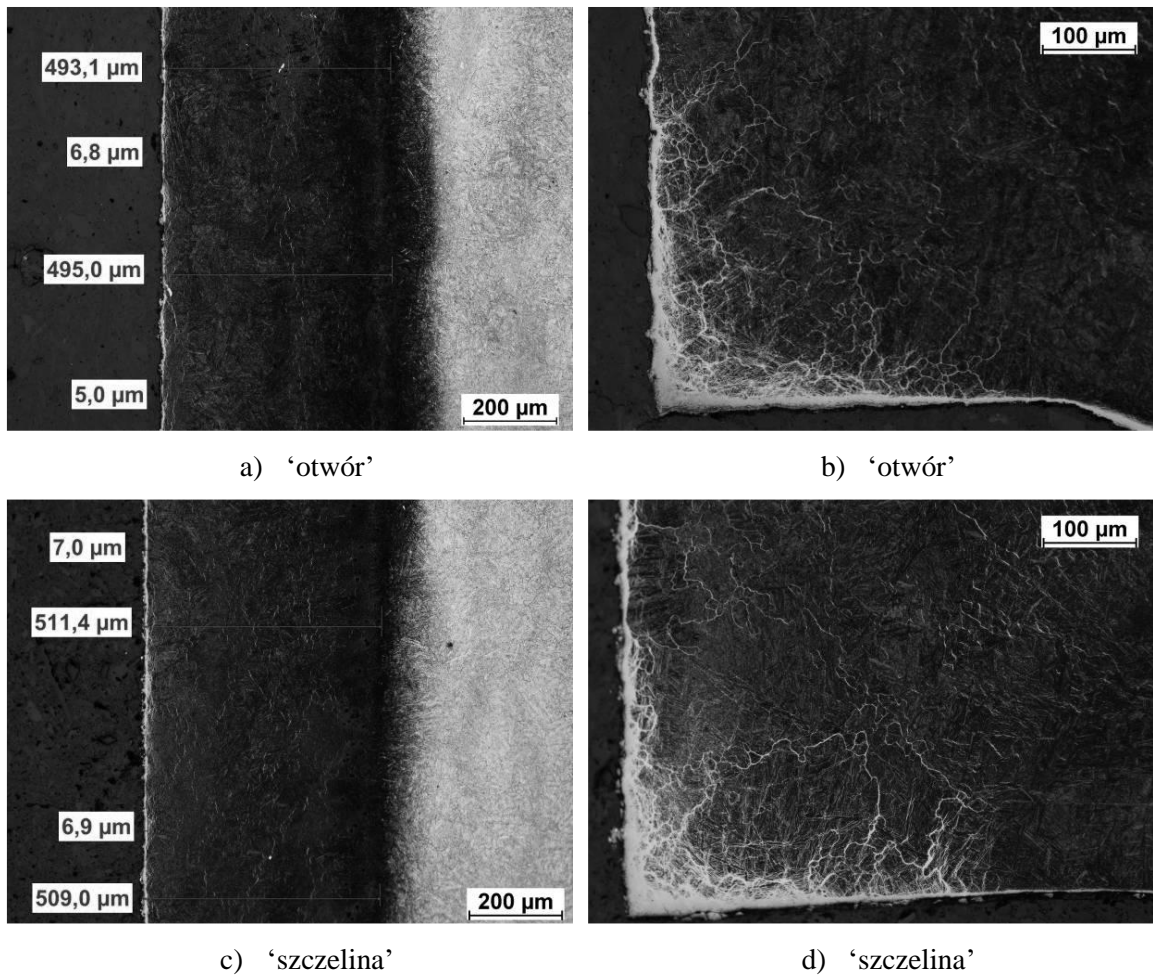
Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



Rys. 4.19 Mikrostruktura warstwy azotowanej a-b) na powierzchni otworu, c-d) na powierzchni szczeliny próbki z wycinka matrycy. Parametry procesu azotowania: I st. 490°C, 1 h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C, 55 h, $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$ [88]

Po 100 h azotowania z $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$ na powierzchni otworu powstała warstwa biała o grubości ok. 5 µm oraz 5–8 µm na powierzchni szczeliny. Największą grubość warstwy uzyskano właśnie po tym procesie, tj. 489 µm na powierzchni otworu oraz 509–511 µm na powierzchni szczeliny. Na powierzchni otworu, jak i szczeliny zaobserwowano efekt krawędziowy (rys. 4.20).

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



a) 'otwór'

b) 'otwór'

c) 'szczelina'

d) 'szczelina'

Rys. 4.20 Mikrostruktura warstwy azotowanej a-b) na powierzchni otworu, c-d) na powierzchni szczeliny próbki z wycinka matrycy. Parametry procesu azotowania: I st. 490°C, 1 h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C, 100 h, $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$ [88]

Po badaniach metalograficznych wykonano zestawienie uzyskanych wyników pomiarów twardości oraz grubości warstwy białej, efektywnej grubości warstwy azotowanej oraz efektu naroża (tabela 4.3).

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

Tabela 4.3 Zestawienie parametrów azotowania metodą ZeroFlow próbek z wycinków matryc oraz wybrane właściwości warstw azotowanych

Numer i parametry procesu azotowania	Efektywna grubość warstwy azotowan.* [μm]	Twardość przypowierzchn. HV 0,1**		Warstwa biała [μm]	Efekt naroża
		otwór	szczelina		
Proces nr 1 I st. 490°C, 1 h, Np=15 II st. 550°C, 24h, Np=0,4	160	960	988	brak	brak
Proces nr 2 I st. 490°C, 1 h, Np=15 II st. 550°C, 55h, Np=0,4	325	888	924	brak	brak
Proces nr 3 I st. 490°C, 1 h, Np=15 II st. 550°C, 4,5 h, Np=1,0	145	1002	1072	brak	brak
Proces nr 4 I st. 490°C, 1 h, Np=15 II st. 550°C, 55h, Np=1,0	406 (otwór)	913	988	3,5-8,0 (otwór)	jest
	465 (szczelina)			2,0-7,4 (szczelina)	
Proces nr 5 I st. 490°C, 1 h, Np=15 II st. 550°C, 100h, Np=1,0	545	830	876	5,0-6,8 (otwór)	jest
				7,0 (szczelina)	

*- efektywna grubość warstwy azotowanej jest określona na podstawie rozkładu twardości HV 0,1 według kryterium: twardość rdzenia + 50 HV

** - twardość zmierzona w odległości 20 μm od powierzchni próbki

Po procesie nr 1 uzyskano warstwę o efektywnej grubości 160 μm, bez białej warstwy i efektu naroża i o porównywalnej wartości twardości przypowierzchniowej na powierzchni otworu i szczeliny, tj. odpowiednio 960 i 988 HV 0,1. Po procesie nr 2, który miał prawie dwukrotnie dłuższy czas azotowania na drugim stopniu niż proces nr 1 uzyskano prawie dwukrotnie większą efektywną grubość warstwy – 325 μm,

również bez białej warstwy i efektu naroża. Twardość przypowierzchniowa zarówno na powierzchni otworu (888 HV 0,1), jak i szczeliny (924 HV 0,1) była niższa niż po pierwszym procesie.

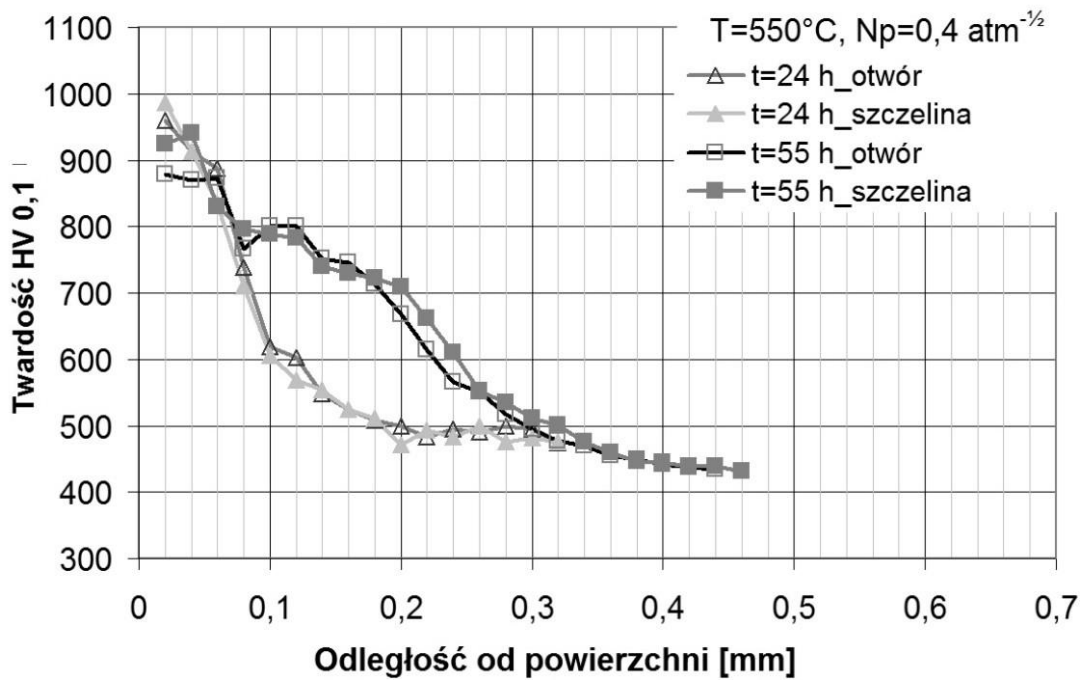
Procesy nr 3, 4 i 5 były realizowane przy tej samej wartości potencjału azotowego na drugim stopniu $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$, ale różniły się czasem azotowania na tym stopniu. Po procesie nr 3 i 4,5 h azotowania na drugim stopniu uzyskano efektywną grubość warstwy o najniższej wartości (145 μm) spośród tych procesów, ale najwyższą wartością twardości przypowierzchniowej – ponad 1000 HV na obu badanych powierzchniach. Po procesie nr 4 uzyskano efektywną grubość warstwy o wartości ponad 400 μm i twardości 913 HV 0,1 na powierzchni otworu i 988 HV 0,1 na powierzchni szczeliny. Wytworzyła się również warstwa biała o grubości kilku μm oraz wystąpił efekt krawędziowy. Proces nr 5 miał prawie dwukrotnie dłuższy czas azotowania na drugim stopniu i uzyskano efektywną grubość warstwy o wartości 545 μm oraz najniższą twardość przypowierzchniową w procesach z $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$. Po tym procesie również zaobserwowano warstwę białą o grubości kilku μm oraz efekt krawędziowy.

Zwiększenie wartości potencjału azotowego spowodowało wytworzenie warstwy białej o grubości kilku μm oraz pojawienie się efektu krawędziowego przy dłuższych czasach azotowania. Niższa wartość potencjału N_p wpływa na uzyskanie cieńszych warstw azotowanych, ale nie pojawia się efekt krawędziowy w warstwie. Na powierzchni otworu zaobserwowano większe wartości grubości warstwy azotowanej niż na powierzchni szczeliny dla wszystkich wariantów procesu azotowania.

4.2.3 Pomiary twardości

Wyniki pomiarów twardości metodą Vickersa wykonane na próbkach z wycinków matryc po azotowaniu metodą ZeroFlow przy różnych wartościach parametrów procesu przedstawiono na rys. 4.21 i 4.22.

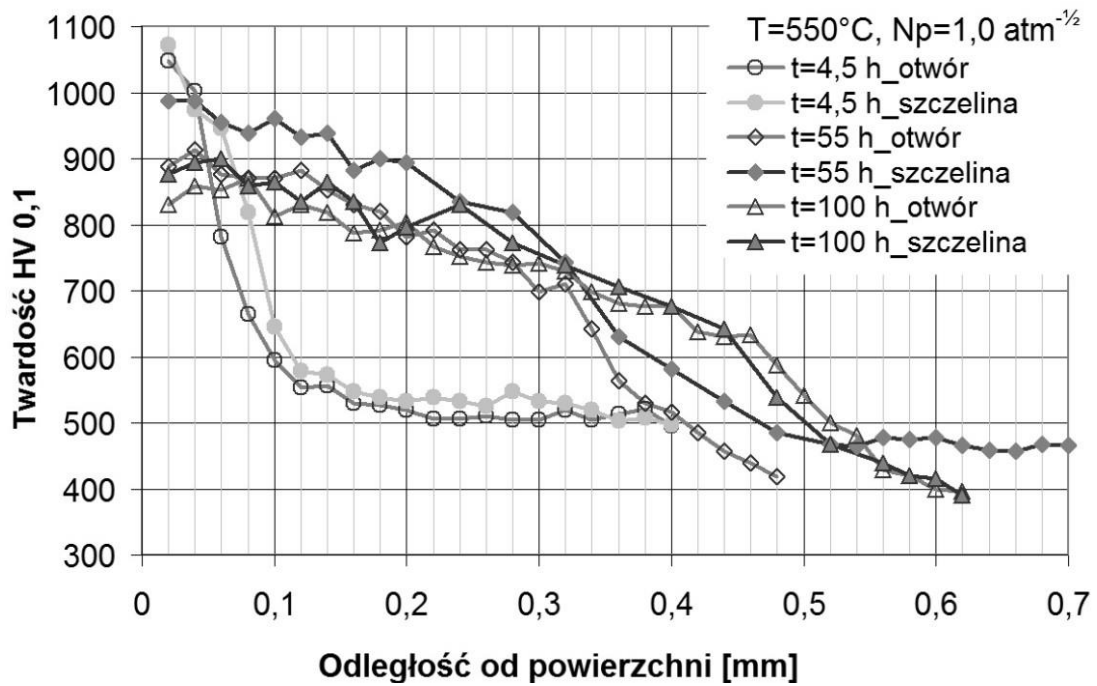
Po azotowaniu 24 h z $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$ wartość twardości przypowierzchniowej na powierzchni otworu była równa 960 HV 0,1, a szczeliny 988 HV 0,1, natomiast przy tym samym potencjale azotowym, ale 55 h azotowania uzyskano mniejsze wartości tej twardości, tj. odpowiednio 888 HV 0,1 dla otworu i 924 HV 0,1 dla szczeliny (rys. 4.21)



Rys. 4.21 Rozkład twardości na próbkach z wycinków matryc azotowanych metodą ZeroFlow przy różnych wartościach czasu II stopnia procesu. Parametry procesu azotowania: I st. 490°C, 1h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C, 24 h oraz 55h, $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$) [88]

Po azotowaniu 4,5 h z $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$ wartość twardości przypowierzchniowej na powierzchni otworu była równa 1002 HV 0,1, a szczeliny 1072 HV 0,1, natomiast przy tym samym potencjale azotowym, ale dłuższym czasie azotowania, tj. 55 h uzyskano mniejsze wartości tej twardości, tj. odpowiednio 913 HV 0,1 dla otworu i 988 HV 0,1 dla szczeliny. Najmniejsze wartości twardości przypowierzchniowej uzyskano po procesie 100 h przy tej samej wartości potencjału azotowego, tj. $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$ i były to odpowiednio 830 HV 0,1 dla otworu i 876 HV 0,1 dla szczeliny (rys. 4.22).

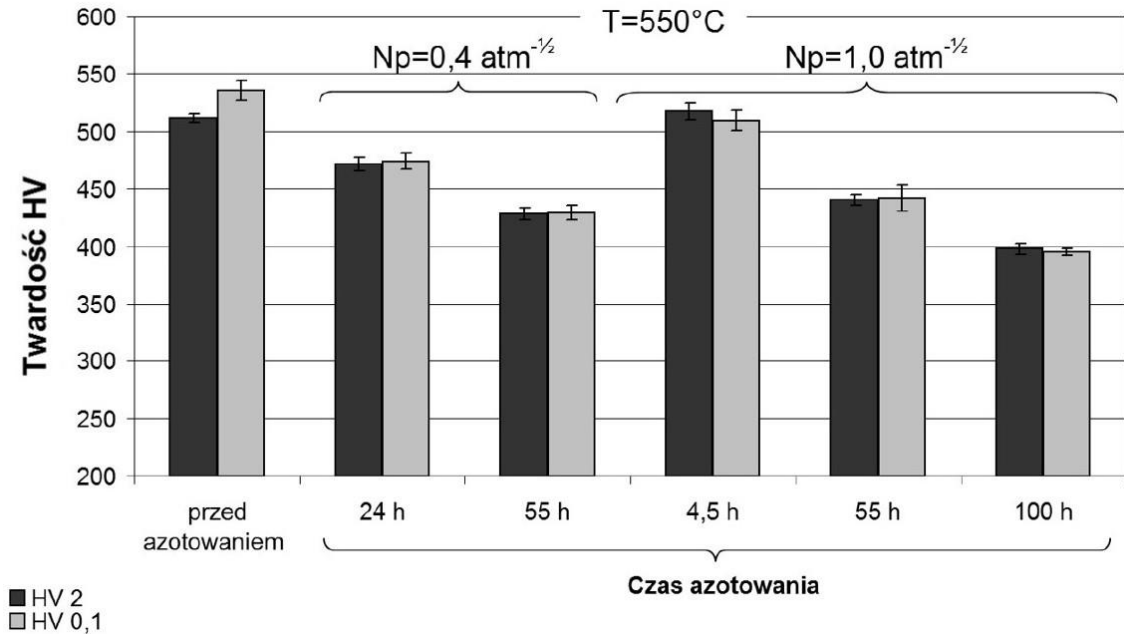
Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



Rys. 4.22 Rozkład twardości na próbkach z wycinków matryc azotowanych metodą ZeroFlow przy różnych wartościach czasu II stopnia procesu. Parametry procesu azotowania: I st. 490°C, 1h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C, 4,5 h, 55h oraz 100 h, $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$) [88]

Na rys. 4.23 zestawiono wyniki pomiarów twardości rdzenia poszczególnych próbek z wycinków matryc. Zaobserwowano spadek twardości rdzenia próbek po azotowaniu, niezależnie od parametrów drugiego stopnia, w odniesieniu do próbki przed azotowaniem. Spadek twardości rdzenia wystąpił również na próbkach wraz ze wzrostem długości czasu procesu zarówno dla procesów z $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$, jak i $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$. Dla obu wartości potencjału N_p najmniejsza wartość twardości rdzenia była dla najdłuższego czasu azotowania w danym wariantcie, co jest związane ze zjawiskiem odpuszczania podczas trwającego procesu azotowania.

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



Rys. 4.23 Twardość rdzenia próbek z wycinków matryc po azotowaniu metodą ZeroFlow przy różnych parametrach II stopnia procesu oraz przed azotowaniem.

Parametry I stopnia azotowania: 490°C, 1 h, $N_p = 15 \text{ atm}^{-1/2}$ [88]

4.3 Matryce azotowane metodą ZeroFlow po eksploatacji

Na podstawie liczby kg profili aluminiowych wyciśniętych przez jeden otwór w matrycy wykonano ich sumaryczne zestawienie dla matryc azotowanych konwencjonalnie oraz azotowanych metodą ZeroFlow (rys. 11).

4.3.1 Trwałość eksploatacyjna matryc po azotowaniu

Po wykonaniu procesów azotowania matryc w laboratorium Politechniki Poznańskiej oraz zakończeniu badań eksploatacyjnych w firmie Albatros Aluminium przygotowano zestawienie masy wyprodukowanego profilu aluminiowego przez jeden otwór w matrycy dla badanych matryc z profilem otwartym i zamkniętym (tabela 4.24).

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

Tabela 4.4 Zestawienie masy wyprodukowanego profilu aluminiowego dla matryc azotowanych metodą ZeroFlow do wyciskania profili otwartych i zamkniętych

Nr procesu	Parametry azotowania metodą ZeroFlow	Oznaczenie matrycy	Masa profilu/otwór [kg]
1	I st. 490°C/1h/N _p =15 atm ^{-1/2} II st. 550°C/55h/N _p =0,4 atm ^{-1/2}	H39128-14	4532
		H39128-15	6918
		F52066-15	24418
2	I st. 490°C/1h/N _p =15 atm ^{-1/2} II st. 550°C/4,5h/N _p =1,0 atm ^{-1/2}	H39641/15	2649
3	I st. 490°C/1h/N _p =15 atm ^{-1/2} II st. 550°C/55h/N _p =1,0 atm ^{-1/2}	H39640-15	1338
		F52157/13	8674
		F52066-17	1661
4	I st. 490°C/1h/N _p =15 atm ^{-1/2} II st. 550°C/100h/N _p =1,0 atm ^{-1/2}	F52066-18	3239
		H39280-11	987
5	I st. 490°C/1h/N _p =15 atm ^{-1/2} II st. 550°C/24h/N _p =0,4 atm ^{-1/2}	F52540-11	581

Matryca H39128-14 o profilu zamkniętym azotowana jeden raz w procesie nr 1 metodą ZeroFlow umożliwiła uzyskanie ok 4500 kg profili i po procesie została przekazana do badań metalograficznych w INOP). Kolejna matryca tego typu, tj. H39128-15 umożliwiła uzyskanie 6918 kg profili, czyli ok 2400 kg profili więcej niż poprzednia matryca tego typu, natomiast matryca F52066-15 aż 24418 kg profili i była to największa ilość wytworzonego profilu nie tylko po procesie nr 1, ale też ze wszystkich badanych matryc po azotowaniu metodą ZeroFlow.

Matryca H39641/15 azotowana w procesie nr 2 przez 4,5 h (był to najkrótszy czas azotowania matrycy w ramach badań) pozwoliła na wyprodukowanie 2649 kg profili.

Po azotowaniu w procesie nr 3 matryc H39640-15 oraz F52066-17 uzyskano odpowiednio 1338 kg oraz 1661 kg profili, a same narzędzia przekazano do dalszej produkcji profili. Matryca F52157/13 umożliwiła uzyskanie 8674 kg profili i była to największa ilość wyprodukowanej masy profilu po azotowaniu nr 3.

Matryce F52066-18 oraz H39280-11 po azotowaniu w procesie nr 4 umożliwiły uzyskanie odpowiednio 3239 kg oraz 987 kg profili i w tym przypadku te narzędzia również przekazano do dalszej produkcji profili.

Po procesie nr 5 matryca F52540-11 pozwoliła na uzyskanie 581 kg profili, i podobnie jak wcześniejsze matryce, też została przekazana do dalszej produkcji profili.

Ponadto, matryce H39128-14, F52066-15, H39641/15 oraz F52157/13 zostały poddane badaniom metalograficznym celem określenia wpływu azotowania metodą ZeroFlow na pasek kalibrujący matrycy po procesie wyciskania profili aluminiowych (wyniki omówiono w rozdziale 4.2.2)

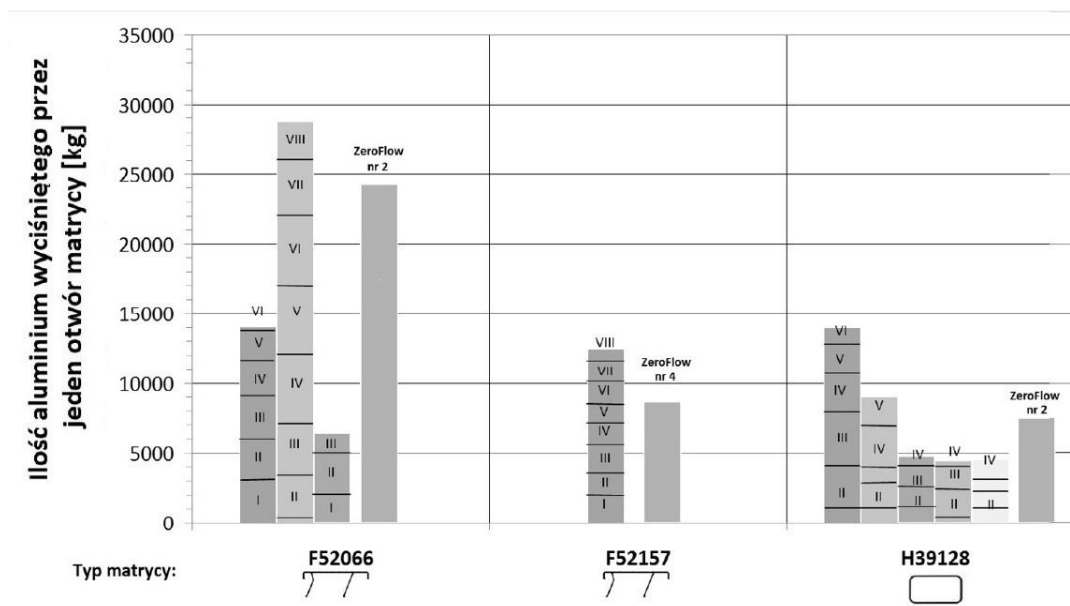
Dla rodzajów matryc azotowanych jeden raz metodą ZeroFlow, które cechowały się największą trwałością eksploatacyjną przygotowano zestawienie porównawcze z matrycami azotowanymi komercyjnie. Na rys. 11 zaprezentowano sumaryczną liczbę kg profili aluminiowych wyciśniętych przez jeden otwór dla matryc azotowanych komercyjnie oraz metodą ZeroFlow (omawiane wartości ilości wyprodukowanych kg profili dotyczą jednego otworu matrycy niezależnie czy jest to matryca o profilu otwartym czy zamkniętym).

Matryca F52066 do wyciskania profili otwartych azotowana komercyjnie 8 razy cechowała się najwyższą trwałością, wyrażoną w ilości aluminium wyciśniętego przez jeden otwór matrycy, tj. 28 745 kg. Ten sam typ matrycy azotowanej jeden raz metodą ZeroFlow umożliwił wytworzenie 24 200 kg profili, czyli jak ok. 6,5-krotne azotowanie komercyjne. Na pozostałych matrycach tego typu azotowanych 3 oraz 6 razy wytworzono odpowiednio 6 406 i 14 020 kg. Parametry azotowania metodą ZeroFlow matryc F52066 to: I st. 490°C, 1 h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$, II st. 550°C, 55 h, $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$.

Matryca F52157 do wyciskania profili otwartych azotowana komercyjnie 8 razy pozwoliła na wyciśnięcie 12 422 kg aluminium, a po jednokrotnym azotowaniu metodą ZeroFlow - 8 674 kg (parametry procesu: I st. 490°C, 1 h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$, II st. 550°C, 55 h, $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$) [88]. Zatem jeden proces azotowania metodą ZeroFlow umożliwił wytworzenie takiej liczby kg profili, jak ok 5-krotne azotowanie komercyjne.

Matryce H39128 do wyciskania profili zamkniętych o grubości ścianki 0,9 mm były azotowane komercyjnie 4 razy, co pozwalało na wyciśnięcie ok. 4 500 kg aluminium, a po jednokrotnym azotowaniu metodą ZeroFlow wyciśnięto 7 521 kg profili (parametry procesu: I st. 490°C, 1 h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$, II st. 550°C, 55 h, $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$).

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



Rys. 4.24 Zestawienie ilości kg wytworzonych profili aluminiowych dla matryc do wyciskania profili otwartych i zamkniętych po azotowaniu komercyjnym oraz metodą ZeroFlow [88]

Matryca po procesie azotowania nr 1 (parametry: I st. $490^{\circ}\text{C}/1\text{h}/N_p=15\text{ atm}^{-1/2}$; II st. $550^{\circ}\text{C}/55\text{ h}/N_p=0,4\text{ atm}^{-1/2}$), na której wytworzono warstwę azotowaną bez warstwy białej, bez siatki azotków i efektu krawędziowego cechowała się najwyższą trwałością eksploatacyjną z badanych matryc.

Matryca azotowana w procesie nr 3 (parametry: I st. $490^{\circ}\text{C}/1\text{h}/N_p=15\text{ atm}^{-1/2}$; II st. $550^{\circ}\text{C}/55\text{h}/N_p=1,0\text{ atm}^{-1/2}$) miała trwałość niższą niż ta po procesie nr 1, choć wytworzona warstwa azotowana cechowała się wyższą twardością przypowierzchniową i większą efektywną grubością warstwy. Mimo jednak wyższych wartości twardości oraz grubości warstwy azotowanej w procesie wyciskania z tą matrycą nie wyprodukowano największej masy profili aluminiowych.



4.3.2 Wpływ azotowania metodą ZeroFlow na pasek kalibrujący matrycy

Po wycofaniu matryc z produkcji wybrane egzemplarze (tabela 4.13) poddano obserwacjom oraz wykonano zdjęcia w skali makro celem obserwacji wad powierzchni matrycy po azotowaniu i eksploatacji. Następnie wycięto próbki, które poddano obserwacjom mikroskopowym, aby określić wpływ procesu wytwarzania profili w warunkach przemysłowych na powierzchnię paska kalibrującego.



Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

Wybrano 2 matryce o profilu otwartym i 2 matryce o profilu zamkniętym (z tych matryc badano tzw. rdzenie matryc) ze stali H13 do wyciskania profili aluminiowych po różnych etapach eksploatacji (tabela 4.5). Metodykę badań tych matryc omówiono dokładniej w pracy [90].

Tabela 4.5 Oznaczenia i widok matryc oraz parametry azotowania metodą ZeroFlow [90]

Oznaczenie oraz widok matrycy	Parametry procesu azotowania	Całkowita ilość wyciśniętego profilu aluminiowego [kg]
<p style="text-align: center;">F52066/15</p> 	<p>I st. 490°C, 1 h, $N_p = 15$ II st. 550°C, 55 h, $N_p = 0,4$</p>	48392
<p style="text-align: center;">F52157/13</p> 	<p>I st. 490°C, 1 h, $N_p = 15$ II st. 550°C, 55 h, $N_p = 1,0$</p>	17348

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

<p style="text-align: center;">H39128/14</p> 	<p>I st. 490°C, 1 h, $N_p=15$ II st. 550°C, 55 h, $N_p=0,4$</p>	<p style="text-align: center;">18128</p>
<p style="text-align: center;">H39641/15</p> 	<p>I st. 490°C, 1 h, $N_p=15$ II st. 550°C, 4,5 h, $N_p=1,0$</p>	<p style="text-align: center;">10596</p>

Matryca F52066/15

Na powiększeniach obszaru profilu zauważyć można pęknięcia krawędzi i wykruszenia materiału matrycy (rys. 4.25 a, b, d).



a) Powiększenie obszaru górnej lewej części profilu 1



b) Powiększenie obszaru górnej prawej części profilu 1

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matrycy do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



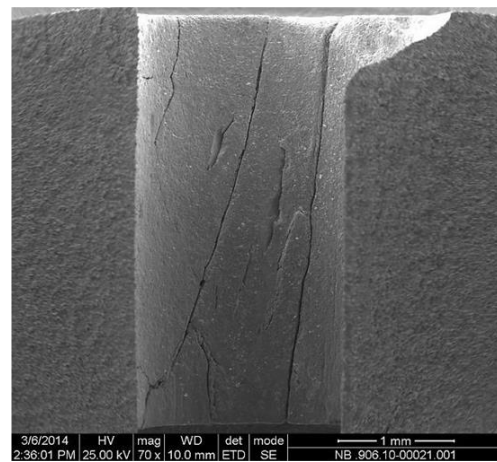
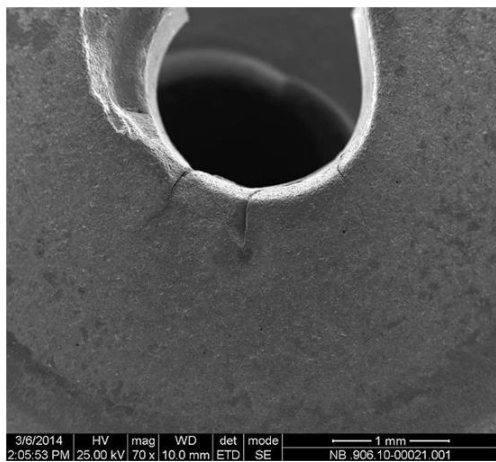
c) Profil 1



d) Powiększenie obszaru dolnej prawej części profilu 1

Rys. 4.25 Profil matrycy F52066/15 po azotowaniu metodą ZeroFlow (parametry procesu: I st. 490°C, 1h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C, 55 h, $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$) i po eksploatacji

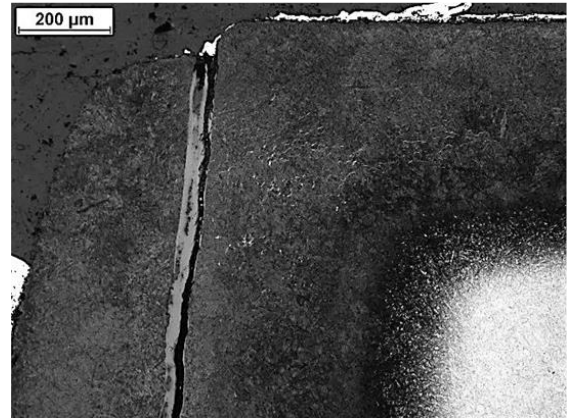
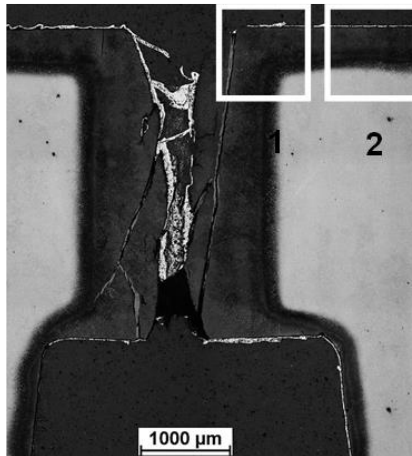
Przy krawędzi otworu na części kalibrującej zaobserwowano wykruszenie materiału matrycy Matryca F52066/15 i pęknięcia, z których najdłuższe rozprzestrzeniły się na całej długości bieżni podczas eksploatacji (rys. 4.26).



Rys. 4.26 Część kalibrująca matrycy F52066/15 w obszarze otworu, SEM [90]

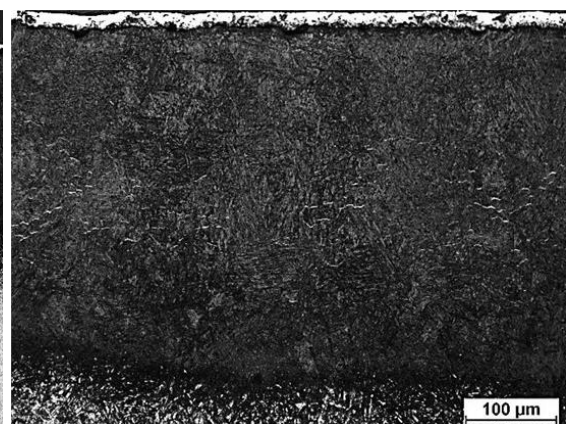
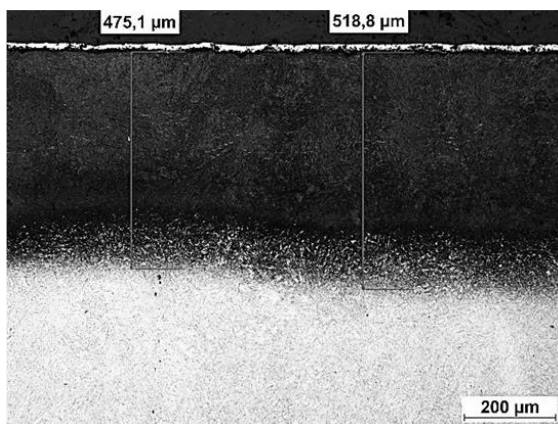
Na przekroju wzdłużnym bieżni przy otworze widać pęknięcia i wykruszenia (rys. 4.27a-b). Warstwa azotowana ma w tym miejscu grubość ok 475-519 μm, przy powierzchni matrycy nie zaobserwowano warstwy białej, a drobne wydzielania azotków żelaza wystąpiły jedynie w środkowej strefie azotowania wewnętrznego (rys. 4.27c-d).

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



a) przekrój wzdłużny bieżni przy otworze

b) pęknięcie i wykruszenie w narożu/obszar 1



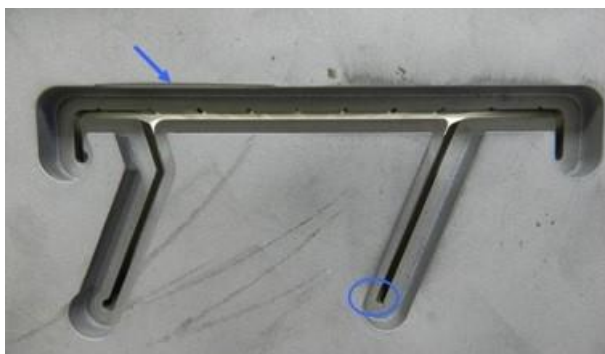
c) warstwa azotowana przy krawędzi wejścia

d) powiększony fragment obszaru 2

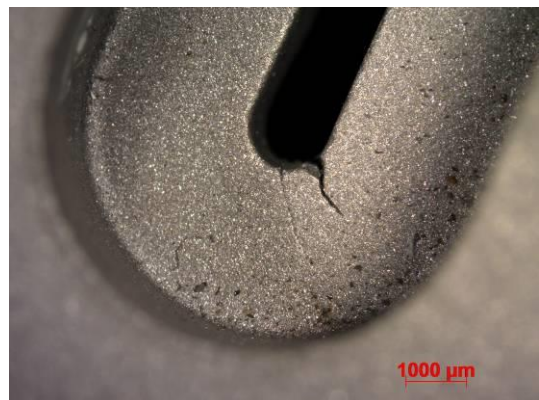
Rys. 4.27 Struktura na przekroju części kalibrującej matrycy F52066/15 w miejscu otworu [90]

Matryca F52157/13

Na powiększeniach obszaru profilu w skali makro zauważyć można wykruszenia materiału matrycy (rys. 4.28 a, c) oraz pęknięcia krawędzi (rys. 4.28 b, d).



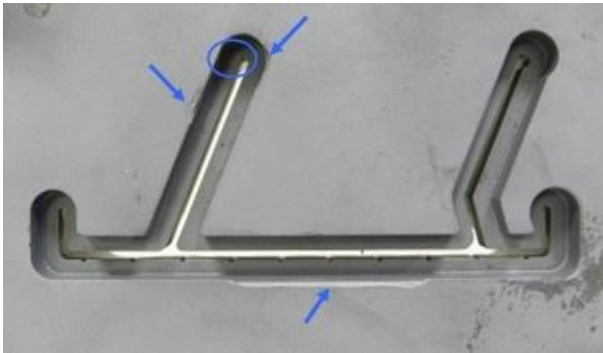
a) Profil 1



b) Powiększenie prawej dolnej części

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

profilu 1



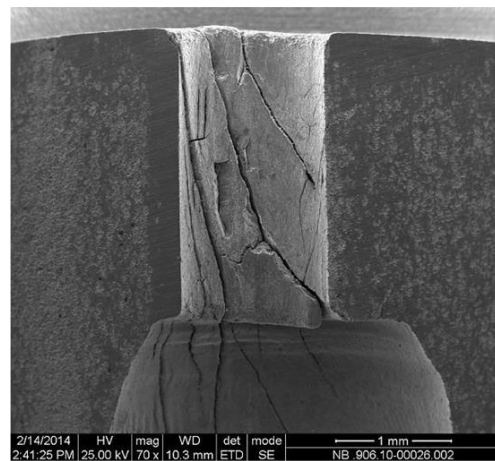
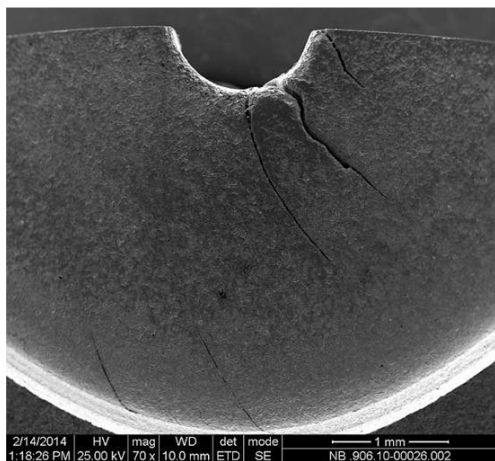
c) Profil 2



d) Powiększenie prawej górnej części profilu 2

Rys. 4.28 Profil matrycy F52157/13 po azotowaniu metodą ZeroFlow (parametry procesu: I st. 490°C, 1h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C, 55 h, $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$) i po eksploatacji

Przy krawędzi otworu matrycy F52157/13 zaobserwowano, podobnie jak w matrycy F52066/15, pęknięcia o znacznej długości na części kalibrującej. Bieżnia tej matrycy jest całkowicie zdegradowana, ponieważ oprócz powstania głębokich pęknięć nastąpiło też wykruszenie materiału matrycy. Pęknięcia podczas eksploatacji rozprzestrzeniły się nawet poza obszar bieżni, który nie miał kontaktu z profilem (rys. 4.29).

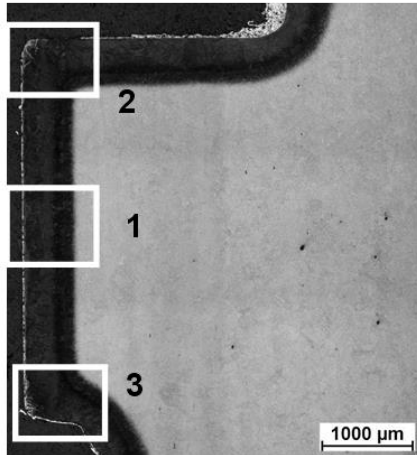


Rys. 4.29 Część kalibrująca matrycy F52157/13 w obszarze otworu, SEM [90]

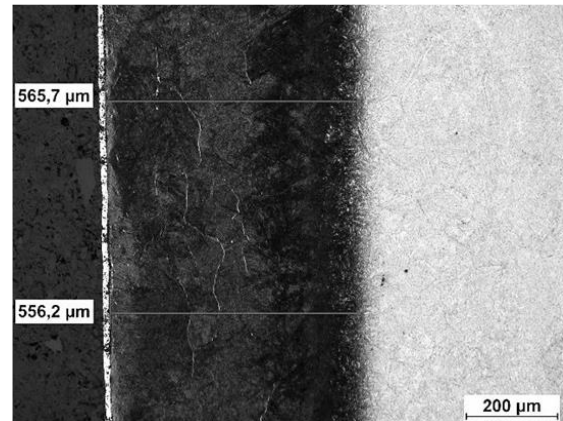
Grubość warstwy azotowanej na przekroju bieżni z obszaru otworu jest równomierna i w okolicy środka bieżni miała grubość ok. 556-566 µm (rys. 4.30b).

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

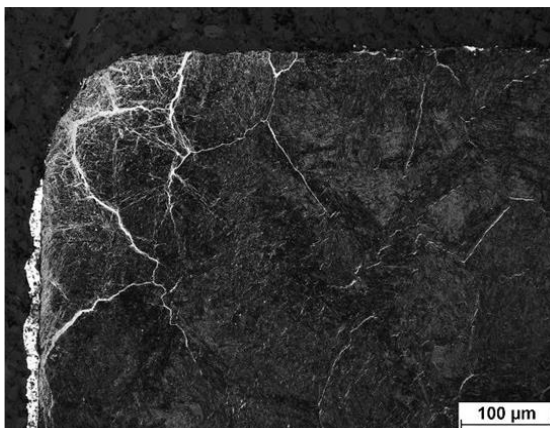
W narożach na przekroju bieżni widoczny jest siatkowy układ wydzieleni azotków żelaza (rys. 4.30 c i d). Drobne wydzielenia azotków żelaza widoczne są też w strefie azotowania wewnętrznego w obszarze 1 (rys. 4.30b).



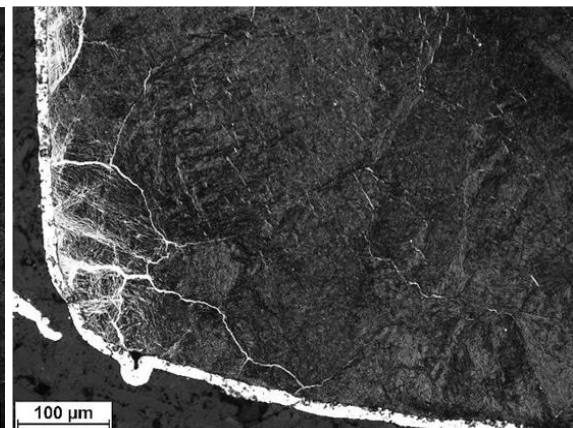
a) przekrój wzdłużny bieżni



b) powiększony fragment obszaru 1 z zaznaczoną grubością warstwy azotowanej



c) powiększony fragment obszaru 2



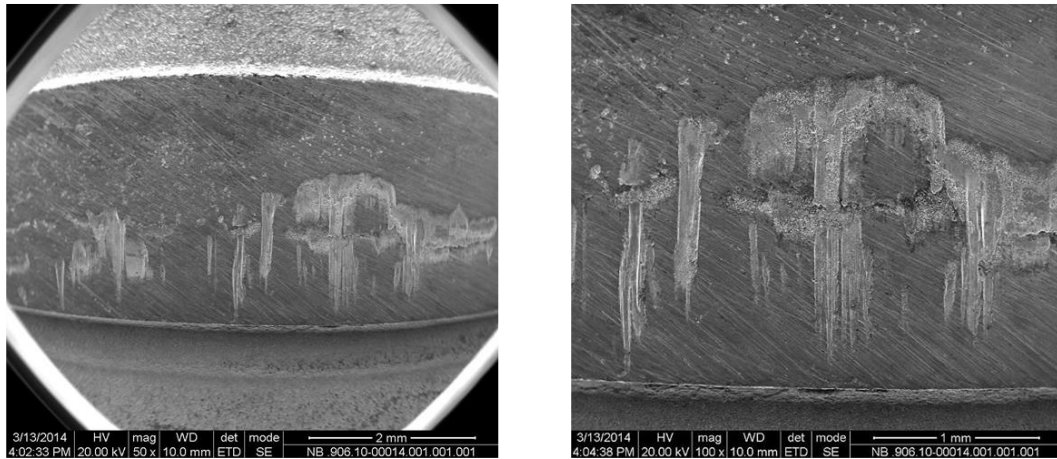
d) powiększony fragment obszaru 3

Rys. 4.30 Struktura na przekroju części kalibrującej matrycy F52157/13 w okolicy otworu [90]

Rdzeń matrycy H39128/14

Największe bruzdy wystąpiły w obszarze od środka bieżni rdzenia matrycy H39128/14 do krawędzi wyjścia materiału profilu (rys. 4.31).

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

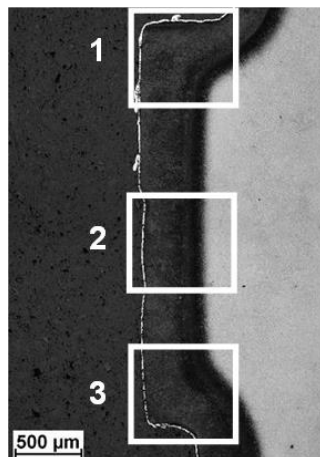


a) obszar bieżni

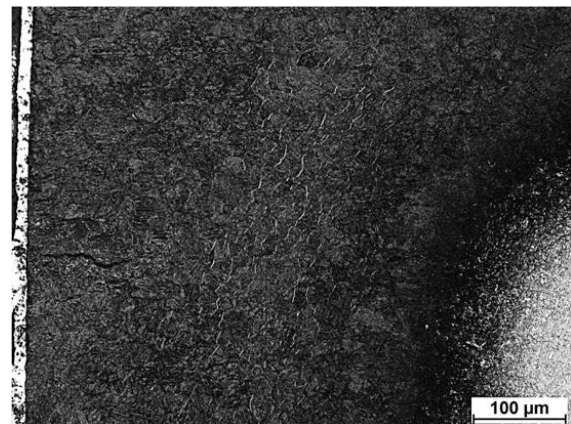
b) Powiększenie obszaru z rys. 5a

Rys. 4.31 Bieżnia rdzenia matrycy H39128/14, SEM [90]

Na przekroju wzdłużnym bieżni matrycy przy krawędzi wyjścia materiału profilu zaobserwowano pęknięcie o długości ok. 100 μm (rys. 4.32b). W części środkowej bieżni grubość warstwy azotowanej była równa ok. 467 μm (rys. 4.32c). Drobne wydzielenia azotków żelaza wystąpiły jedynie w środku strefy azotowania wewnętrznego w narożach bieżni (rys. 4.32b i d).

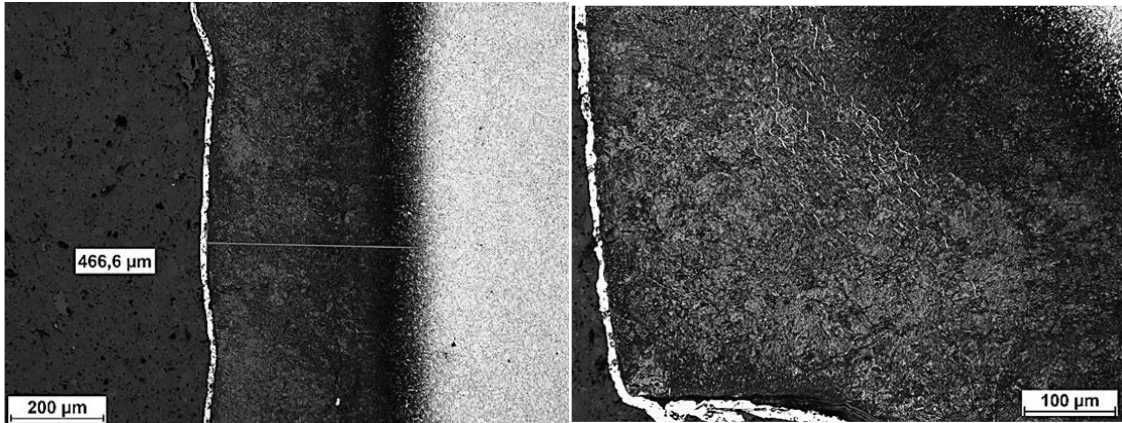


a) przekrój wzdłużny bieżni



b) powiększony fragment obszaru 1

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow



c) powiększony fragment obszaru 2 z zaznaczoną grubością warstwy azotowanej

d) powiększony fragment obszaru 3

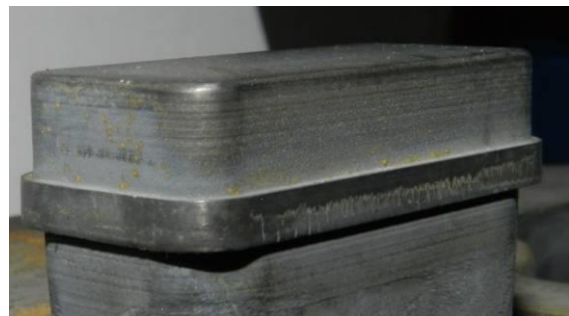
Rys. 4.32 Struktura na przekroju wzdłużnym bieżni rdzenia matrycy H39128/14 [90]

Rdzeń matrycy H39641/15

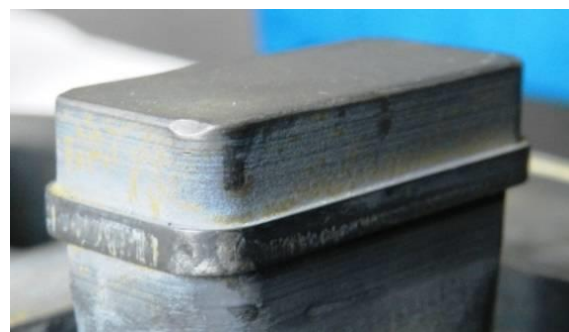
Na powiększeniach obszaru paska kalibrującego na powierzchni rdzenia w skali makro zauważyć można bruzdy na całej długości tego paska (rys. 4.33 b, c).



a) Część matrycy z rdzeniami



b) Powiększenie na rdzeń matrycy

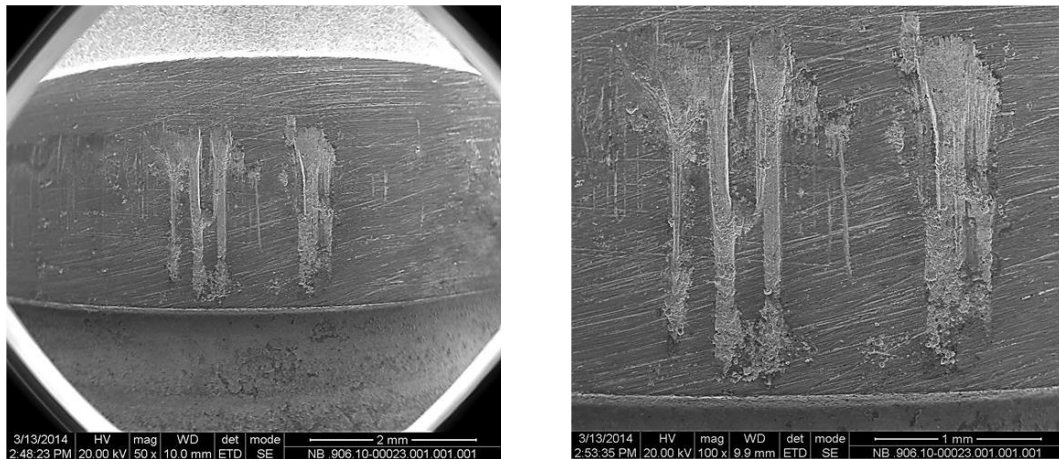


c) Powiększenie na rdzeń matrycy

Rys. 4.33 Profil matrycy H39641/15 po azotowaniu metodą ZeroFlow (parametry procesu: I st. 490°C, 1h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C, 4,5 h, $N_p=1,0 \text{ atm}^{-1/2}$) i po eksploatacji

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

Obszar z największymi bruzdami, których długość była równa ok. 3/4 szerokości bieżni, zaobserwowano w środkowej części bieżni rdzenia matrycy H39641/15 (rys. 4.34). Wyniki badań energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej EDS wykazały obecność ok. 7,4% magnezu i ok. 3,8% aluminium w narostach usytuowanych blisko krawędzi wyjścia materiału profilu (rys. 4.34b).

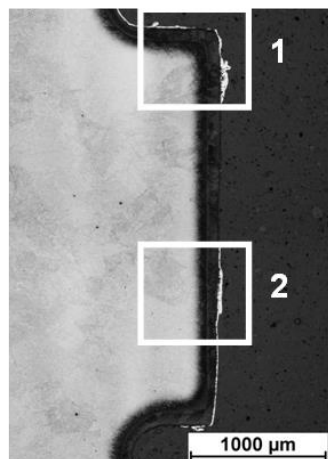


a) Obszar bieżni

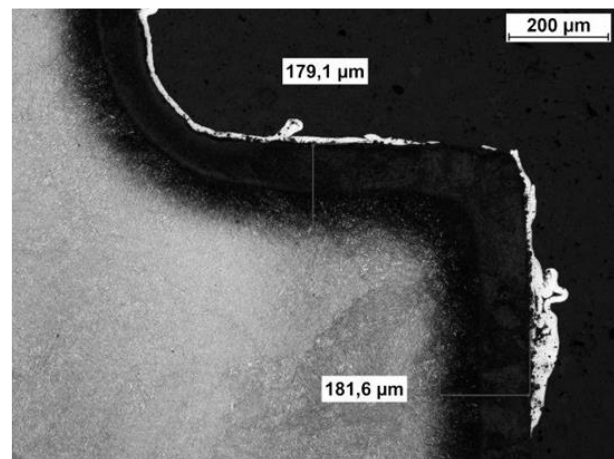
b) powiększony fragment z rys. 7a

Rys. 4.34 Bieżnia rdzenia matrycy H39641/15, SEM [90]

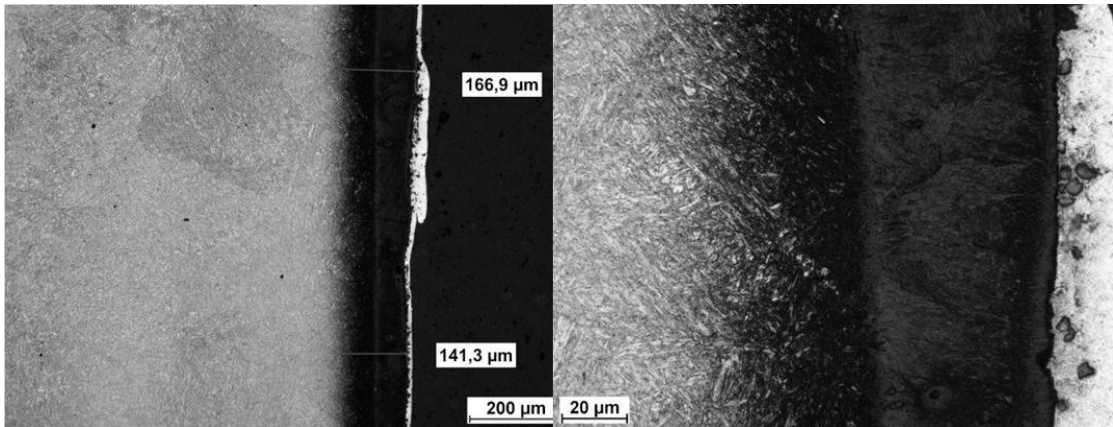
Najmniejsza grubość warstwy azotowanej wystąpiła w miejscu powstania bruzd i wyniosła ok. 141 μm w obszarze 2 (rys. 4.35c), a w strefie azotowania wewnętrznego nie zaobserwowano wydzielenia azotków żelaza (rys. 4.35 b i d).



a) przekrój wzdłużny bieżni



b) powiększony fragment obszaru 1 z zaznaczoną grubością warstwy azotowanej



c) powiększony fragment obszaru 2 z zaznaczoną grubością warstwy azotowanej

d) powiększony fragment z rys. 8c

Rys. 4.35 Struktura na przekroju wzdłużnym bieżni rdzenia matrycy H39641/15 [90]

Na omówionych powyżej matrycach po azotowaniu metodą ZeroFlow i procesie wyciskania profili aluminiowych wystąpiły różne rodzaje zużycia takie, jak m. in. pęknięcia, bruzdy czy wykruszenia materiału matrycy (omówione szerzej w rozdziale 1.5.2).

W zależności od parametrów procesu azotowania i właściwości wytworzonej warstwy zaobserwowano różne rodzaje zużycia na powierzchniach matryc po procesie wyciskania profili.

Po procesie azotowania metodą ZeroFlow (proces nr 1), w którym wytworzono warstwę bez warstwy białej, siatki azotków i efektu krawędziowego zużycie powierzchni matrycy miało postać pęknięć i wykruszeń (rys. 4.26 i 4.27) oraz bruzd na powierzchni paska kalibrującego (rys. 4.31). Warstwa ze strefą α zużywała się pasmowo w trakcie procesu wyciskania profili.

Natomiast po procesie nr 3, w którym wytworzono warstwę azotowaną z warstwą białą i efektem krawędziowym, matryca po procesie wyciskania miała całkowicie zdegradowaną powierzchnię kalibrującą (rys. 4.29). Zaobserwowano wykruszenia materiału matrycy oraz pęknięcia o znacznej długości i głębokości, które rozprzestrzeniły się nawet poza obszar tej powierzchni nie mający kontaktu z profilem. Warstwa ze strefą $\gamma'+\alpha$, która miała siatkę azotków oraz efekt krawędziowy w trakcie procesu wyciskania profili ulegała zniszczeniu poprzez wyrywanie fragmentów warstwy.

5. Aplikacje przemysłowe azotowania metodą ZeroFlow

Opracowana przez Politechnikę Poznańską we współpracy z firmą Seco/Warwick przemysłowa metoda azotowania, azotonawęglania i azotoniarsiarczania ZeroFlow nie jest gotowym procesem obróbki cieplno-chemicznej części maszyn i pojazdów oraz narzędzi do wdrażania w zakładach przemysłowych.

Opracowanie wersji przemysłowej procesu gotowego do zaimplementowania do systemu sterowania procesem w piecu wymaga zrealizowania procedury, która została opisana poniżej wraz z kilkoma przykładami wdrożeń, które cechowały się wysokim stopniem trudności i wymagały zaawansowanych badań.

Na wdrożenie przemysłowe składa się kilka elementów, w tym dwa zasadnicze: wykonanie instalacji do azotowania ZeroFlow przez firmę Seco/Warwick oraz opracowanie przez Politechnikę Poznańską procesu technologicznego dla konkretnych części maszyn i narzędzi, na który składają się parametry procesu dobrane na podstawie badań wstępnych m.in. temperatura procesu oraz liczba stopni azotowania (jeżeli proces jest 2 lub 3 stopniowy), potencjał azotowy atmosfery, czas procesu, szybkości nagrzewania oraz szybkość spadku wartości potencjału azotowego. Parametry te są tak dobierane, aby zapewnić wytwarzanie wymaganych przez klienta przemysłowego warstw pod względem budowy fazowej (strefowej) warstwy azotowanej, tj. grubości i twardości występujących w niej stref, porowatości strefy azotków w strefie przypowierzchniowej (jeżeli porowatość jest potrzebna). Warstwa ma zapewnić odpowiednią trwałość eksploatacyjną (np. liczba przejechanych kilometrów, masa wyciśniętych profili, liczba metrów bieżących obrobionego materiału) czy też odporność korozyjną. Maksymalny czas całego cyklu azotowania musi być spójny z czasami innych cykli produkcyjnych danego elementu, jak również należy minimalizować ilość zużywanego amoniaku i emisji gazów poprocesowych do otoczenia oraz ilość zużytej energii elektrycznej. Również ogólnie cena instalacji z technologią musi być akceptowalna (atrakcyjna w odniesieniu do innych metod azotowania).

Opracowanie przez Politechnikę Poznańską procesu technologicznego przebiega w kilku etapach.

W pierwszym etapie prowadzone są procesy z użyciem prototypowego pieca przemysłowego typu VTR do azotowania ZeroFlow celem wyznaczenia optymalnych parametrów azotowania, zapewniających wytwarzanie warstwy wymaganej przez klienta. Pomocny na tym etapie jest opracowany na Politechnice Poznańskiej symulator off-line kinetyki wzrostu warstwy azotowanej (KWWA) oparty na równiach termodynamiki i kinetyki azotowania. Następnie, po wykonaniu procesów testowych według parametrów dobranych z użyciem symulatora KWWA off-line uzyskane warstwy azotowane są szczegółowo badane (w zależności od klienta zlecane są badania przy użyciu specjalistycznej aparatury). Na Politechnice Poznańskiej stosowany jest m. in.: nowoczesny optyczny mikroskop metalograficzny, automatyczny twardościomierz, mikroskop skaningowy, komora solna do badań odporności korozyjnej czy testery do badań tribologicznych w warunkach tarcia ślizgowego.

W drugim etapie azotowane są w piecu typu VTR w laboratorium Politechniki Poznańskiej konkretne części maszyn i urządzeń lub narzędzia przekazane od klienta np.: wały korbowe, wałki rozrządu, koła zębate, korpusy do pompowtryskiwaczy silników tłokowo-spalinowych, pierścienie tłokowe, matryce do odlewania, matryce do wyciskania profili aluminiowych. W tego typu procesach elementy stanowią wsad masowy, tzn. w trakcie azotowania na koszu wsadowym w komorze roboczej pieca, w zależności od rodzaju elementu, ich masa stanowi maksymalną masę wsadu dopuszczalną dla danego modelu pieca (od kilkudziesięciu do kilkuset kilogramów).

Po uzyskaniu wymaganych rezultatów azotowania na gotowych elementach ma miejsce trzeci etap, tj. przygotowanie i przeprowadzenie kilku procesów azotowania u klienta. Jednocześnie odbywa się szkolenie pracowników danej firmy z obsługi pieca i przygotowania danego procesu. Dopiero po otrzymaniu pozytywnych wyników w warunkach produkcyjnych i podpisaniu przez klienta protokołu odbiorczego wdrożenie procesu (azotowania, azotonawęglania lub azotonasiarczania) metodą ZeroFlow uważa się za zakończone. W niektórych przypadkach klient zaprasza głównego autora metody ZeroFlow prof. L. Małdzińskiego celem rozwiązania pojawiających się, często nieprzewidzianych, trudności technologicznych, których klient nie jest w stanie sam rozwiązać, jak i ponownego przeszkolenie pracowników firmy (technologów i operatorów pieca).

Opracowanie i wdrożenie procesów azotowania konkretnych części wymaga często dużego nakładu pracy zespołu Politechniki Poznańskiej. Poniżej omówiono trzy wybrane przykłady spośród kilkudziesięciu opracowanych i wdrożonych procesów metodą ZeroFlow.

1. Najtrudniejszym i najbardziej czasochłonnym opracowanym na Politechnice Poznańskiej procesem było azotonawęglanie kół zębatach do silników samochodów ciężarowych marki Volvo. Wszystkie wymienione wyżej etapy badań zajęły zespołowi 1,5 roku.

Wdrożenie to zespół prof. Małdzińskiego uważa za najbardziej prestiżowe, ponieważ w przetargu brało udział kilka innych renomowanych firm zajmujących się sprzedażą pieców do obróbki cieplej na świecie, a firma Volvo postawiła bardzo wysokie wymagania technologiczne (dotyczące procesu) i techniczne (dotyczące instalacji).

2. Kolejnym wymagającym przykładem wdrożenia było opracowanie procesu azotowania metodą ZeroFlow do korpusów pompowtryskiwaczy silników wysokoprężnych dla Warszawskich Zakładów Motoryzacyjnych, którym finalnym odbiorcą był koncern General Motors.

Wymagane było wytworzenie jednakowej pod względem struktury, grubości warstwy zarówno na zewnątrz, jak i wewnątrz nieprzelotowego otworu tych pompowtryskiwaczy. Ponieważ otwory wewnętrzne wykonywane są przez elektrodrażenie z mikrowybuchami powierzchnia ta staje się zanieczyszczona jonami niemetalu takich, jak: fosfor, siarka, sól czy potas, co utrudnia azotowanie powodując, że warstwa azotowana wytworzona na powierzchni wewnętrznej dyszy jest za cienka. Dopiero badanie z użyciem mikroskopy rentgenowskiej pozwoliły na wyjaśnienie przyczyny i zmodyfikowanie procesu azotowania w taki sposób, aby finalny odbiorca firma General Motors zaakceptowała technologię.

3. Trzecim trudnym przykładem było wdrożenie jednoczesnego azotowania, azotonawęglania i azotonasiarczania metodą ZeroFlow w hartowni usługowej Samlak Heat Treatment w Korei Południowej.

Obrabiane tam są części maszyn takie, jak: tłoczyska, matryce od odlewania, korpusy ze stopów aluminiowo-krzemowych pod ciśnieniem. Procesy badawcze nad

Zwiększenie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

opracowaniem i wdrożeniem ww. procesów zajęły zespołowi Politechniki Poznańskiej ok. roku i wymagały zastosowania takich badań, jak m. in. analiza przy użyciu mikroskopu elektronowego z mikrosondą rentgenowską celem wyznaczenia rozkładów stężenia wprowadzanych do warstwy pierwiastków: azotu, węgla i siarki [91].

W latach 2016-2021 wdrożonych zostało 68 instalacji ZeroFlow w wielu krajach, m. in. Polska, Francja, Włochy, Słowacja, Czechy, Rosja, Słowenia, Szwecja, Kanada, Stany Zjednoczone, Chiny, Singapur, Korea Południowa, Indie, Arabia Saudyjska. Wśród firm są to m.in. Volvo w Szwecji, kilka firm koncernu Bodycote w Polsce, Anglii, Słowacji, Czechach oraz koncernu Bohler Uddeholm (Słowacja, Kanada, Chiny, Korea Południowa, 6 firm w USA) [6].

6. Podsumowanie i wnioski

Wykonane w pracy badania były ukierunkowane na dobór parametrów azotowania (czas, temperatura procesu, potencjał azotowy) zapewniających uzyskanie budowy fazowej na stali X40CrMoV511 powodującej wzrost trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych oraz analizę wybranych aspektów fizykochemicznych azotowania metodą ZeroFlow.

Realizacja badań zawierała zaprojektowanie oraz wykonanie próbek odzwierciedlających najistotniejsze powierzchnie matryc, tj. paska kalibrującego. Na podstawie analizy literatury określono wymaganą budowę fazową i twardość warstwy azotowanej. Za pomocą symulatora ZeroFlow dobrano parametry procesu azotowania, by otrzymać warstwy o wymaganych właściwościach. Procesy azotowania metodą ZeroFlow próbek oraz matryc wykonano w przemysłowym piecu typu VTR na Politechnice Poznańskiej. Matryce po azotowaniu zostały przekazane do firmy Albatros Aluminium w Wałczu celem wykonania badań eksploatacyjnych w warunkach przemysłowych, aby określić wpływ warstwy azotowanej na trwałość tych narzędzi.

Analiza szybkości spadku wartości potencjału azotowego została wykonana na podstawie procesów azotowania metodą ZeroFlow realizowanych w piecu przemysłowym typu VTR z retortą stalową oraz z Inconelu.

Na podstawie uzyskanych wyników badań sformułowano następujące wnioski:

- wyniki badań metalograficznych próbek oraz badania eksploatacyjne matryc potwierdziły, że budowa fazowa warstwy azotowanej wytworzonej na matrycach ma istotne znaczenie i zapewnia wzrost ich trwałości eksploatacyjnej;

- matryca F52066 do wyciskania profili otwartych azotowana komercyjnie 8 razy cechowała się najwyższą trwałością, wyrażoną w ilości aluminium wyciśniętego przez jeden otwór matrycy, tj. 28 745 kg. Ten sam typ matrycy azotowanej jeden raz metodą ZeroFlow w procesie o parametrach: I st. 490°C, 1 h, $N_p=15$, II st. 550°C, 55 h, $N_p=0,4$, umożliwił wytworzenie 24 200 kg profili, czyli jak ok. 6,5-krotne azotowanie komercyjne. Wytworzona w tym procesie warstwa azotowana cechowała się głębokością efektywną równą 325 μm , twardością przypowierzchniową o wartości 924 HV 0,1 oraz nie miała siatki azotków i tzw. efektu naroża;

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

- matryca F52157 do wyciskania profili otwartych azotowana komercyjnie 8 razy pozwoliła na wyciśnięcie 12 422 kg aluminium, a po jednokrotnym azotowaniu metodą ZeroFlow - 8 674 kg aluminium (parametry procesu: I st. 490°C, 1 h, $N_p=15$, II st. 550°C, 55 h, $N_p=1,0$). Zatem jeden proces azotowania metodą ZeroFlow umożliwił wytworzenie takiej liczby kg profili, jak ok 5-krotne azotowanie komercyjne tego typu matrycy;

- matryca H39128 do wyciskania profili zamkniętych o grubości ścianki 0,9 mm były azotowane komercyjnie 4 razy, co pozwalało na wyciśnięcie ok. 4 500 kg aluminium, a po jednokrotnym azotowaniu metodą ZeroFlow wyciśnięto 7 521 kg profili (parametry procesu: I st. 490°C, 1 h, $N_p=15$, II st. 550°C, 55 h, $N_p=0,4$). Zatem jeden proces azotowania metodą ZeroFlow umożliwił wytworzenie większej o ok 3000 kg profili, jak ok 4-krotne azotowanie komercyjne tego typu matrycy;

- jednokrotne azotowanie metodą ZeroFlow badanych rodzajów matryc umożliwiło dłuższy cykl pracy matrycy bez konieczności wykonywania regeneracyjnych procesów azotowania w trakcie procesu wyciskania profili aluminiowych;

- symulator kinetyki wzrostu warstwy azotowanej umożliwia dobór parametrów procesu azotowania metodą ZeroFlow zapewniający uzyskanie warstwy azotowanej o wymaganych właściwościach, co znacznie ogranicza konieczność wykonania procesów testowych;

- badania wykazały, że stosując azotowanie metodą ZeroFlow można, poprzez precyzyjną regulację i kontrolę parametrów azotowania (potencjał azotowy, czas i temperatura procesu) wytwarzać na matrycach ze stali WCLV warstwy składające się ze stref/faz: $\gamma'+\alpha$ lub α ;

- zastosowanie azotowania matryc metodą ZeroFlow umożliwiło uzyskanie warstw azotowanych w procesie cechującym się mniejszym zużyciem gazów w odniesieniu do innych obecnie stosowanych metod azotowania gazowego;

- badania azotowania metody ZeroFlow przy użyciu pieca przemysłowego wykazały, że urządzenia te z retortą stalową oraz z Inconelu są w znacznym stopniu tożsame, ponieważ pozwalają w szerokim zakresie i z dużą precyzją wytwarzać warstwy składające się ze stref $\varepsilon+\gamma'+\alpha$, $\gamma'+\alpha$ lub tylko warstwy α . Większą precyzją jednak charakteryzują się warstwy wytwarzane w retorcie z Inconelu i to dotyczy procesów krótkotrwałych i przy bardzo niskim potencjale N_p w drugim (wytwarzanie warstwy ze strefą α). Ponadto retorty z Inconelu zachowują stabilność własności katalitycznych

Zwiększanie trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych
z wykorzystaniem azotowania metodą ZeroFlow

przez bardzo długi okres eksploatacji, co wpływa też na mniejsze zużycie amoniaku w procesach azotowania;

- analiza wyników badań wykazała też wysoką precyzję w regulacji i kontroli parametrów procesu azotowania metodą ZeroFlow tj. temperatury i N_p oraz wytwarzanych na stalach warstw o budowie: $\epsilon+\gamma'+\alpha$, $\gamma'+\alpha$ lub warstwy α .

Wykonane badania umożliwiły zrealizowanie celu pracy, tj. dobór parametrów procesu azotowania metodą ZeroFlow umożliwiających wytwarzanie warstw zapewniających wzrost trwałości eksploatacyjnej matryc do wyciskania profili aluminiowych.

Podsumowując uzyskane wnioski ze zrealizowanych badań interesująca i uzasadniona wydaje się być ich kontynuacja w zakresie:

- wykonania procesu azotowania według parametrów: I st. 490°C, 1h, $N_p=15 \text{ atm}^{-1/2}$; II st. 550°C, 55 h, $N_p=0,4 \text{ atm}^{-1/2}$ oraz badań w warunkach przemysłowych dla większej liczby matryc oraz matryc o innym kształcie i wymiarach profili;

- wykonanie obliczeń zużycia amoniaku i energii elektrycznej dla procesów azotowania matryc metodą ZeroFlow oraz porównanie kosztów tego azotowania z regeneracyjnym azotowaniem komercyjnym;

- zastosowanie azotowania metodą ZeroFlow jako azotowania regeneracyjnego matryc celem sprawdzenia roli tej metody do wielokrotnego azotowania matryc po eksploatacji.

7. Literatura

- [1] ASM Metal Handbook vol. 4, Wyd. ASM International, 1991r.
- [2] D. Pye: "Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing", Wyd. ASM International, Ohio, ISBN: 978-0-87170-791-8, 2003r.
- [3] <https://www.britannica.com/technology/nitriding> - z dn. 23.03.2020r.
- [4] J. Wendland: „Kształtowanie właściwości użytkowych spiekanych materiałów metalowych poprzez regulowane azotowanie gazowe”, rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, Wydział Maszyn Roboczych i Transportu, Poznań, 2014r.
- [5] <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/12/18/1962529/0/en/Aluminum-Extrusion-Market-Size-Worth-20-Million-Tons-by-2026.html> – z dn. 21.05.2023r.
- [6] Lista wdrożeń metody ZeroFlow w latach 2009-2021 przygotowana przez firmę Seco/Warwick ze Świebodzina w dn. 26.11.2021 – dokumenty wewnętrzne firmy Seco/Warwick;
- [7] P. Kula: „Inżynieria warstwy wierzchniej”, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2000r.
- [8] L. A. Dobrzański, A. D. Dobrzańska-Danikiewicz: „Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich”, Open Access Library, vol. 5, 2011r.
- [9] P. Kula, B. Januszewicz, E. Wołowicz, A. Rzepkowski, R. Pietrasik: „Wpływ atmosfery stosowanej w segmencie dyfuzji w procesach Fine LPN na właściwości warstw azotowanych na stalach HS6-5-2 oraz X37CrMo51”, Piece Przemysłowe & Kotły IX-X; str. 42-45, 2013r.
- [10] M. Korecki, M. Bazel, M. Sut, P. Kula, E. Wołowicz: „Nawęglanie i azotowanie próżniowe dysz wtrysku paliwa wykonanych ze stali WCL (H11)”, Piece Przemysłowe & Kotły III-IV; str. 30-33, 2014r.
- [11] E. Wołowicz-Korecka, J. Michalski, B. Januszewicz: „The stability of the layer nitrided in low-pressure nitriding process”, Coatings, 2023r., 13, 257;
- [12] R. Chatterjee-Fischer i inni: „Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II, Nitrieren und Nitrocarburieren”, Wyd. Expert Verlag, 1986r. str. 30-32;
- [13] <https://www.manufacturing.net/operations/article/13196118/why-nitriding-steel-is-growing-in-popularity> – z dn. 14.05.2021r.
- [14] J. Jabłoński: „Technologie ‘zero emisji’”, Wyd. Politechniki Poznańskiej, 2011r.

- [15] L. Małdziński: 'Termodynamiczne, kinetyczne i technologiczne aspekty wytwarzania warstwy azotowanej na żelazie i stalach w procesach azotowania', Rozprawa habilitacyjna nr 373, Politechnika Poznańska, Wyd. Politechniki Poznańskiej, 2002r.
- [16] „Physical Metallurgy Handbook”, red. Kumar Sinha Anil, McGraw-Hill, 2002r., ISBN 007-057 986-5;
- [17] PN-H-04550:1982 Obróbka cieplno-chemiczna - Warstwy azotowane - Badania (norma wycofana w dn. 29. 11.2012r.);
- [18] M. Głowacka, A. Zieliński: „Podstawy materiałoznawstwa”, Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2014r.
- [19] H. Leda: „Materiały inżynierskie w zastosowaniach biomedycznych”, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2012r.
- [20] PN-EN 10085:2003 „Stale do azotowania - Warunki techniczne dostawy”;
- [21] PN-EN 10020:2003 „Definicja i klasyfikacja gatunków stali”;
- [22] M. Blicharski: „Wstęp do inżynierii materiałowej”, Wyd. WNT, Warszawa, 2012r.
- [23] <https://multistal.pl/upload/nc11/WCLV.pdf> – z dn. 13.05.2021r.
- [24] <http://www.stalnarzedziowa.pl/stal-narzedziowa/do-pracy-na-goraco> - 13.05.2021r.
- [25] L. Małdziński, J. Tacikowski: „Concept of an economical and ecological process of gas nitriding of steel”, Harterei-Technische-Mitteilungen, No 61, 2006r.
- [26] J. Michalski: „Charakterystyki i obliczenia atmosfer do regulowanego azotowania gazowego stali”, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa, 2001r.
- [27] J. Michalski, K. Burdyński, P. Wach, Z. Łataś: „Nitrogen availability of nitriding atmosphere in controlled gas nitriding processes”, Archives of Metallurgy and Materials, vol. 60/2, 2015r., str. 747-754;
- [28] J. Michalski, P. Wach, J. Tacikowski, M. Betiuk, K. Burdyński, S. Kowalski, A. Nakonieczny: „Contemporary industrial application of nitriding and its modifications”, 2nd International Conference on Heat Treatment and Surface Engineering of Tools and Dies”, Bled, 25-28.05.2008r., str. 72-73;
- [29] M. Hawryluk, M. Lachowicz, M. Janik, J. Ziemia, Z. Gronostajski: „Influence of the nitrided layer thickness of dies made of two types of tool steel used in hot extrusion of valve forgings made of nickel-chromium steel on the durability of these tools”, Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2021r., 21:151;

- [30] B. Kucharska, J. Michalski, G. Wójcik: „Mechanical and microstructural aspects of C20-steel blades subjected to gas nitriding”, Archives of Civil and Mechanical Engineering, 19, 2019r., str. 147-156;
- [31] J. Michalski, J. Tacikowski, A. Nakonieczny, P. Wach: “Nitriding without the compound layer and with continuous in-process variation of the nitriding potential”, International Journal Microstructure and Materials Properties, vol.2/1, 2007r., str.45-53;
- [32] P. Wach, J. Michalski, K. Burdyński, A. Ciski: „Anticorrosion nitrided layers on unalloyed and alloyed steels”, 4th International Conference Recent Trends in Structural Materials, 2017r.
- [33] J. Zyśk: „Rozwój azotowania gazowego stopów żelaza”, IMP, Warszawa, 2008r.
- [34] J. Michalski: „Charakterystyki i obliczenia atmosfer do regulowanego azotowania gazowego stali”, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa, 2001r.
- [35] J. Michalski, K. Burdyński, P. Wach, Z. Łataś: „Nitrogen availability of nitriding atmosphere in controlled gas nitriding processes”, Archives of Metallurgy and Materials, vol. 60/2, 2015r., str. 747-754;
- [36] L. Małdziński, J. Tacikowski.: „Regulowane azotowanie gazowe z oszczędnym wykorzystaniem amoniaku”, Inżynieria Powierzchni nr 4, 2006r., str. 3-12;
- [37]<https://www.secowarwick.com/pl/produkty/piece-do-obrobki-cieplnej-metali-w-atmosferach-atm/zeroflow> – z dn. 21.05.2023r.
- [38] L. Małdziński, J. Tacikowski, M. Bazel, M. Korecki, A. Miliszewski, T. Przygoński: „Przemysłowe zastosowania azotowania gazowego metodą ‘ZeroFlow’”, Inżynieria Powierzchni, Nr 3, 2010r., str. 48-53;
- [39]https://www.secowarwick.com/wp-content/uploads/2022/09/Gas-Nitriding-Furnace_ZeroFlow_Case-Study-2.pdf], - z dn. 21.05.2023r.
- [40] E. J. Mittemeijer, Marcel A. J. Somers: „Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance”, Wyd. Woodhead Publishing, 2014r.
- [41] Materiały naukowe L. Małdzińskiego – 29.09.2014r.
- [42] L. Małdziński: “Controlled nitriding using a ZeroFlow process”, Heat Treating Progress, 8.2007r., str. 53-55 ;
- [43] L. Małdziński, K. Ostrowska, P. Okoniewicz, A. Hofman, J. Kowalska: „Zużycie i emisja gazów technicznych w procesie regulowanego azotowania gazowego ZeroFlow oraz w dotychczas stosowanych procesach”, Piece Przemysłowe & Kotły I-II/2014, str. 8-14;

- [44] L. Małdziński, J. Tacikowski: „Nowe możliwości sterowania procesem azotowania gazowego przez wykorzystanie symulacji kinetyki wzrostu warstw azotowanych”, *Inżynieria Powierzchni*, nr 2, 1998r., str. 49-65;
- [45] L. Małdziński, W. Liliental, G. Tymowski, J. Tacikowski: „New possibilities for controlling gas nitriding process by simulation of growth kinetics of nitride layers”, *Surface Engineering*, 1999r., vol. 15, No 5, str. 377-384;
- [46] P. Kula, B. Januszewicz, E. Wołowiec, A. Rzepkowski, R. Pietrasik: „Wpływ atmosfery stosowanej w segmencie dyfuzji w procesach FineLPN na właściwości warstw azotowanych na stalach HS6-5-2 oraz X37CrMo51”, *Piece Przemysłowe & Kotły*, IX-X.2013, str. 42-45;
- [47] P. Kula, R. Pietrasik, E. Wołowiec, B. Januszewicz, A. Rzepkowski: „Low-pressure nitriding according to the FineLPN technology in multi-purpose vacuum furnaces”, *Advanced Materials Research*, vol. 586, 2012r, str. 230-234;
- [48] M. Korecki, J. Olejnik, P. Kula: „New capabilities in HPGQ vacuum furnaces”, *Industrial Heating*, 3.2011, str. 43-48;
- [49] E. Wołowiec-Korecka, M. Korecki, W. Stachurski, P. Zgórniak, J. Sawicki, A. Brewka, M. Sut, M. Bazel: „System of single-piece flow case hardening for high volume production”, *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 79, Issue 1, 5.2016r, str. 37-44;
- [50] M. Korecki, M. Bazel, M. Sut, P. Kula, E. Wołowiec: „Nawęglanie i azotowanie próżniowe dysz wtrysku paliwa wykonanych ze stali WCL (H11)”, *Piece Przemysłowe & Kotły*, III-IV. 2014r. str. 30-33;
- [51] Dokumentacja techniczno-ruchowa pieca typu VTR, producent: Seco/Warwick, Świebodzin, 2010r.
- [52] <https://www.stange-elektronik.com/en/hydrogen-sensor.html> – z dn. 4.03.2022r.
- [53] <https://virgamet.pl/rury-blachy-prety-h25n20s2-14841-x15crnisi2521-aisi-310-314-z15cns2520> – z dn. 6.05.2023r.
- [54] <https://virgamet.pl/alloy-600-2-4816-uns-n06600-inconel-600-stopy-niklu> - z dn. 6.05.2023r.
- [55] E. Wołowiec-Korecka: „Modeling methods for gas quenching, low-pressure carburizing and low-pressure nitriding”, *Engineering Structures* 177, 2018r., str. 489-505;

- [56] E. Wołowiec, P. Kula, B. Januszewicz, M. Korecki: „Mathematical modeling the low-pressure nitriding process”, *Applied Mechanics and Materials*, vol. 421, 2013, str. 377-383;
- [57] P. Cavaliere, G. Zavarise, M. Perillo: „Modeling of the carburizing and nitriding processes”, *Computational Materials Science*, 46, 2009r., str. 26-35;
- [58] E. Wołowiec, P. Kula, Ł. Kołodziejczyk, K. Dybowski: „Mathematical modelling of the vacuum carburizing process”, *Thermal Processing*, 17.09.2014, str. 34-38;
- [59] E. Wołowiec, L. Małdziński, M. Korecki: „Komputerowe narzędzia wspierające obróbkę cieplną i cieplno-chemiczną”, *Piece Przemysłowe i Kotły*, XI-XII, 2011, str. 8-14;
- [60] P. Kula, M. Korecki, R. Pietrasik, E. Stańczyk-Wołowiec, K. Dybowski, Ł. Kołodziejczyk, R. Atraszkiewicz, M. Krasowski: „FineCarb – the flexible system for low pressure carburizing. New Options and performance”,
<https://www.secowarwick.com/wp-content/uploads/2017/03/FineCarb-the-flexible-system-for-low-pressure-carburizing-VAC.pdf> – z dn. 20.05.2023r.
- [61] E. Wołowiec-Korecka, P. Kula, M. Korecki, J. Olejnik: „Simulation and control of tool steel quenching process”, *Proceedings 25th European Conference on Modelling and Simulation ©ECMS Tadeusz Burczynski, Joanna Kolodziej Aleksander Byrski, Marco Carvalho (Editors), ISBN: 978-0-9564944-2-9*;
- [62] P. Kula, R. Atraszkiewicz, E. Stańczyk-Wołowiec: „Modern gas-quenching chambers supported by SimVaCPlus Hardness application”, *Industrial Heating*, 3.2008, str. 55-58;
- [63] L. Małdziński: „Opis i zasada działania symulatora kinetyki wzrostu warstwy azotowanej”, niepublikowany raport, Politechnika Poznańska, 1.10.2014r.
- [64] *Handbook of Comparative World Steel Standards, ASTM DS67B, 3rd edition*, Editor John E. Bringas, 8.2004r.
- [65] <https://www.britannica.com/science/aluminum> – z dn. 21.05.2023r.
- [66] K. E. Oczkoś, A. Kawalec: „Kształtowanie metali lekkich”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2012r.
- [67] <https://www.aluminum.org/product-markets> – z dn. 25.03.2020r.
- [68] G. Kugler, R. Turk, T. Večko-Pirtovšek, M. Tečelj: „Wear behaviour of nitrided microstructures of AISI H13 dies for hot extrusion of aluminium”, *Metalurgija* vol. 45 nr 1, 2006r., str. 21-29;

- [69] T. Björk, R. Westergård, S. Hogmark: “Wear of surface treated dies for aluminium extrusion – a case study”, *Wear* 249 , 2001r., str. 316-323;
- [70] ASM Handbook, Forming and Forging, vol. 14, 1993r.
- [71] D. Bombac, M. Tercej, I. Perus, P. Fajfar: „The progress of degradation on the bearing surfaces of nitrided dies for aluminium hot extrusion with two different relative lengths of bearing surface”, *Wear*, 307, 2013r., str. 10-21;
- [72] T. Björk, J. Bergström, S. Hogmark: “Tribological simulation of aluminium hot extrusion”, *Wear* 224/ 2, 1999r. str. 216–225;
- [73] Pradip K. Saha: “Thermodynamics and tribology in aluminum extrusion”, *Wear* Volume 218, Issue 2, 7.1998r., str. 179-190;
- [74] T. Björk, R. Westergård, S. Hogmark, J. Bergström, P. Hedenqvist: “Physical vapour deposition duplex coatings for aluminium extrusion dies”, *Wear* 225 (II), 1999r., str. 1123–1130;
- [75] Y. Birol: „Analysis of wear of a gas nitrided H13 tool steel die in aluminium extrusion”, *Engineering Failure Analysis*, 26, 2012r., str. 203-210;
- [76] M. Tercej, A. Smolej, P. Fajfar, R. Turk: „Laboratory assessment of wear on nitrided surfaces of dies for hot extrusion of aluminium”, *Tribology International*, 40, 2007r., str. 374-384;
- [77] L. Wang, J. Zhou, J. Duszczyk, L. Katgerman: „Friction in aluminium extrusion – part 1. A review of friction testing techniques for aluminium extrusion”, *Tribology International*, 56, 2012r., str. 89-98;
- [78] L. Wang, H. Yang: „Friction in aluminium extrusion – part 2. A review of friction models for aluminium extrusion”, *Tribology International*, 56, 2012r., str. 99-106;
- [79] D. Bombac, M. Tercej, I. Perus, P. Fajfar: „The progress of degradation on the bearing surfaces of nitrided dies for aluminium hot extrusion with two different relative lengths of bearing surface”, *Wear*, 307, 2013r., str. 10-21;
- [80] T. Bell, H. Dong, Y. Sun: “Realising the potential of duplex surface engineering”, *Tribology International* 31 (1), 1998r., str. 127–137;
- [81] M.B. Karamis, H. Sert, The role of the PVD TiN coating in wear behaviour of aluminium extrusion die, *Wear* 217, 1998r., str. 46-55;
- [82] K. B. Müller: “ Deposition of hard films on hot-working steel dies for aluminium”, *Journal of Materials Processing Technology* Volumes 130–131, 20.12.2002r., str. 432-437;

- [83] M. Tercelj, G. Kugler: „An approach to increasing the service lifetimes of nitrided dies for aluminium hot extrusion: a case study”, *Wear* 376-377, 2017r., str. 1779-1788;
- [84] M. Tercelj, P. Panjan, P. Cvahte, P. Fajfar, G. Kugler: „Increasing of service times of nitrided and CrN coated dies for Al hot extrusion”, *Procedia Engineering*, 81, 2014r., str. 1952-1957;
- [85] M. Pellizzari: „High temperature wear and friction behaviour of nitrided, PVD-duplex and CVD coated tool steel against 6082 alloy”, *Wear*, 271, 2011r., str. 2089-2099;
- [86] J. Peng, Z. Zhu, D. Su: „Sliding wear of nitrided and duplex coated H13 steel against aluminium alloy”, *Tribology International*, 129, 2019r., str. 232-238;
- [87] Y. Birol, B. Yuksel: „Performance of gas nitrided and AlTiN coated AISI H13 hot work tool steel in aluminium extrusion”, *Surface & Coatings Technology*, 207, 2012r., str. 461-466;
- [88] J. Wendland, L. Małdziński, J. Borowski, K. Ostrowska, H. Jurczak: „Trwałość matryc azotowanych metodą ZeroFlow”, *Obróbka Plastyczna Metali*, Vol. XXV Nr 3, (2014), str. 185-199;
- [89] PN-EN ISO 6507-1:2007 „Pomiar twardości sposobem Vickersa. Część 1: Metoda badań”;
- [90] B. Pachutko, J. Borowski, H. Jurczak: „Badania procesów zużycia matryc do wyciskania profili aluminiowych z prototypowymi warstwami azotowanymi”, *Obróbka Plastyczna Metali*, vol. XXV, nr 3, 2014r., str. 201-213;
- [91] Procedura opracowania przemysłowej wersji procesu metodą ZeroFlow, opracowanie na potrzeby ewaluacji Wydziału Inżynierii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej przez zespół prof. L. Małdzińskiego, 14.12.2021r.