

dr hab. inż. Leszek MAŁDZIŃSKI, prof. PP, mgr inż. Karolina OSTROWSKA,
mgr inż. Piotr OKONIEWICZ
Politechnika Poznańska
E-mail: leszek.maldzinski@op.pl

Regulowane azotowanie gazowe ZeroFlow jako metoda zwiększająca trwałość matryc do wyciskania profili aluminiowych na gorąco

Controlled ZeroFlow gas nitriding as a method increasing the durability of dies for hot extrusion of aluminum profiles

Streszczenie

W artykule omówiono opracowaną niedawno przez Politechnikę Poznańską i firmę SecoWarwick nową metodę azotowania gazowego ZeroFlow. Zwrócono uwagę na jej najważniejsze zalety w odniesieniu do dotychczas stosowanych procesów. Są to: duża precyzja w kształtowaniu budowy fazowej warstwy, jej grubości i twardości, bardzo małe zużycie amoniaku i mała emisja gazów poprocesowych do otoczenia, prostszy i tańszy sposób regulacji i kontroli składu chemicznego. Omówiono również wybrane aplikacje przemysłowe. Wykazano, że metoda ZeroFlow jest skutecznym rozwiązaniem dla azotowania matryc do wyciskania profili aluminiowych na gorąco.

Abstract

This article discusses a new method of gas nitriding, ZeroFlow, recently developed by the Poznan University of Technology and the company SecoWarwick. Attention is drawn to its most important benefits relative to the processes used thus far. These are: high precision in creating a layer's phase structure, thickness and hardness; very small consumption of ammonia and emission of post-process gases to the environment; and a simpler and less expensive way of regulation and monitoring of the chemical composition. Selected industrial applications are discussed. It is demonstrated that the ZeroFlow method is an effective solution for nitriding dies for hot extrusion of aluminum profiles.

Słowa kluczowe: azotowanie gazowe, metoda ZeroFlow, budowa fazowa warstwy azotowanej, instalacje do azotowania, trwałość matryc

Keywords: gas nitriding, ZeroFlow method, phase composition of the nitrided layer, nitriding installations, dies durability

1. WPROWADZENIE

Niedawno Politechnika Poznańska wraz z firmą SecoWarwick Europe opracowała nową metodę azotowania i węgloazotowania gazowego nazwaną ZeroFlow. W ciągu kilku lat metoda znalazła zastosowanie w kilkudziesięciu zakładach przemysłowych w kraju i na świecie. Oprócz Polski są to Niemcy, Wielka Brytania, Szwecja, Szwajcaria, Białoruś, Kanada, Stany Zjednoczone, Singapur, Korea Południowa, Indie i Pakistan. Z ważniejszych zakładów należy wymienić austriacko-szwedzki Bohler-Uddeholm, brytyjski Bodycote, szwedzkie

1. INTRODUCTION

Recently, the Poznan University of Technology, together with the company SecoWarwick Europe, developed a new method of gas nitriding and carbonitriding called ZeroFlow. Within several years, the method found applications in tens of industrial plants in the country and around the world. Besides Poland, this includes Germany, the United Kingdom, Sweden, Switzerland, Belarus, Canada, the United States, Singapore, South Korea, India, and Pakistan. Among the more important groups, the Austro-Swedish Bohler-Uddeholm, the British

Volvo. We wszystkich wdrożonych dotychczas aplikacjach azotowaniu poddawane są części maszyn, pojazdów samochodowych, lotnicze. Metodę ZeroFlow w odróżnieniu od dotychczas stosowanych procesów azotowania cechuje prostsza i tańsza instalacja z regulacją i kontrolą składu chemicznego atmosfery azotującej (lub węglazotującej), kilkakrotnie mniejsze zużycie amoniaku i emisja gazów poprocesowych do otoczenia przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej precyzji kształtowania budowy fazowej warstwy, grubości i twardości.

Sukces metody ZeroFlow zachęcił zespoły Politechniki Poznańskiej, Instytutu Obróbki Plastycznej w Poznaniu oraz firmę Albatros z Wałcza do badań nad możliwością jej zastosowania do azotowania matryc do wyciskania profili aluminiowych na gorąco. Opracowanie takiego procesu powinno zmniejszyć koszty procesu, zwiększyć trwałość eksploatacyjną matryc oraz dostarczyć wiedzy i doświadczeń przy rozwijaniu tego procesu do innych narzędzi.

Badania nad zwiększeniem trwałości matryc do wyciskania profili aluminiowych na gorąco były przedmiotem wielu prac [1–7], w których analizowano warunki pracy, mechanizmy zużycia oraz wpływ niektórych procesów obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej, np. azotowanie, na trwałość eksploatacyjną narzędzi. Na ich podstawie można stwierdzić, że matryce podczas pracy narażone są na obciążenia: tribologiczne, termiczne i mechaniczne. Przyczynia się to do różnorodnego zużycia jak: zużycie przez tarcie, adhezyjne, chemiczne oraz uszkodzenia bądź zniszczenia w postaci ugięcia elementów, pęknięcie, łamanie. Warunki pracy matrycy nie są ściśle powtarzalne. Zwykle aluminium jest nagrzewane do temperatury 450–500°C, a 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 do 30 MPa.

Oprócz ww. obciążeń matryc literatura wymienia inne czynniki wpływające na trwałość eksploatacyjną matryc. Są to: gatunek stali (zwykle są stosowane H10 wg PN-EN X32CrMoV12-28, H11 wg PN-EN X37CrMoV5-1 i H13 wg PN-EN X40CrMoV5-1), ich obróbka cieplna, cieplno-chemiczna, kształt profili matryc, zapewnienie podczas pracy odpowiedniej czystości aluminium

Bodycote, and the Swedish Volvo should be mentioned. In all applications launched so far, nitriding is applied to machine, automobile, or aircraft parts. The ZeroFlow method, unlike hitherto-used nitriding processes used, is characterized by a simpler and less expensive installation with regulation and monitoring of the chemical composition of the nitriding (or carbonitriding) atmosphere; several-fold smaller ammonia consumption and emission of post-process gases to the environment; and simultaneously, high precision in creating shaping the layer's phase structure, thickness, and hardness.

The success of the ZeroFlow method encouraged the teams from the Poznan University of Technology, the Metal Forming Institute in Poznan, and the Albatross company from Wałcz to research the possibility of its use for nitriding dies for extruding aluminum profiles. Developing such a process should lower the cost of the process, increase the service life of the dies, and provide knowledge and experience in developing this process for other purposes.

Research into increasing the durability of dies for hot extrusion aluminum profiles was the subject of many works [1–7], in which were analyzed the working conditions, wear mechanisms, and the influence of some processes of heat and thermochemical treatment, e.g. nitriding, on the service life of tools. On their basis, one can conclude that, during work, dies are exposed to tribological, thermal, and mechanical loads. This contributes to diverse wear such as: abrasive, adhesive, and chemical wear, and damage or destruction in the form of bending, cracking, and breaking. The working conditions of a die are not strictly reproducible. Normally, aluminum is heated to a temperature of 450–500°C, and forced through the die in the form of a profile with a speed of 5 to 100 m/min. As a result of friction, the working surfaces of the profiles heat to even 600°C, and the arising tensions reach values of 30 MPa.

Besides the aforementioned loads on dies, the literature lists other factors affecting dies' service life. These are: the grade of the steel (normally used are: H10 according to PN-EN X32CrMoV12-28, H11 according to PN-EN X37CrMoV5-1, and H13 according to PN-EN X40CrMoV5-1), their heat and thermo-chemical treatment, the shape of the dies' profiles, the guarantee of proper aluminum purity (elimination of hard particles in the alu-

stałej temperatury, itd. W samej powierzchni roboczej wyróżnia się 3 zakresy powierzchni pod względem charakteru pracy: zakres początkowy z przylepianiem się aluminium, przejściowy i zakres ślizgania [1]. Wszystko to komplikuje mechanizmy zużycia, a w rezultacie wpływa na trwałość eksploatacyjną.

Celem zwiększania trwałości matryc stosuje się azotowanie gazowe, plazmowe, metody PVD i CVD. Najbardziej rozpowszechnionym w praktyce procesem jest azotowanie gazowe, stanowiąc 94% aplikacji [1]. Dlatego też w dalszej części niniejszego artykułu rozważania będą dotyczyły tego procesu, a zwłaszcza najnowszej wersji – ZeroFlow. Zastosowanie procesu azotowania rodzi pytanie o budowę, grubość, twardość warstwy, a więc o parametry technologiczne, temperaturę, skład chemiczny atmosfery, czas. Zadanie jest to tym bardziej utrudnione, gdyż jak wspomniano, nie ma jednej, jednakowo zachowującej się podczas pracy matrycy powierzchni roboczej. Ponadto na krawędziach wzrost warstwy odbywa się inaczej, aniżeli na płaskich powierzchniach. Prowadzi to do szybkiego przesylenia pierwiastkiem/pierwiastkami nasycającymi, tzw. efekt naroża (ang. *corner effect*). Krawędzie charakteryzują się większą kruchością i wykazują tendencję do wykruszeń. Utrudnieniem w doborze odpowiedniej warstwy dyfuzyjnej jest też sama powierzchnia robocza, która ukształtowana została np. poprzez elektrodrążenie otworów/szczelin. Literatura przedmiotu [1–7] oraz doświadczenia praktyczne [8] wskazują, że po azotowaniu powierzchnia ta zużywa się szybciej, aniżeli po okresie eksploatacji i ponownym azotowaniu. Ponieważ zużyte warstwy azotowane można poddawać ponownemu azotowaniu nasuwa się pytanie o optymalny czas procesu, a w rezultacie grubość warstwy azotowanej. Z doświadczeń zespołu oraz obszernej wiedzy literaturowej wynika, że czas procesu nie powinien być za długi, a wytworzona warstwa zbyt gruba, gdyż powoduje to spadek twardości warstwy i jej rdzenia z jednej strony, a ze strony ekonomicznej zwiększa koszty procesu. Dzieje się tak dlatego, gdyż wzrost warstwy zachodzi według prawa parabolicznego, a to oznacza przykładowo, że dwukrotny wzrost grubości warstwy dyfuzyjnej wymaga 4-krotnego wydłużenia czasu procesu.

minum), its constant temperature, etc. In the working surface itself, three ranges of surface are distinguished based on the nature of the work: the initial range with adhesion of the aluminum, the transition, and the sliding range [1]. The wear mechanism complicates all this, and as a result affects the service life.

In order to increase the durability of the dies, gas and plasma nitriding, PVD, and CVD are used. The most widespread process in practice is gas nitriding, representing 94% of applications [1]. Also for this reason, consideration in the remainder of this article will concern this process, and especially its newest version – ZeroFlow. The use of the nitriding process raises questions about the layer's structure, thickness, and hardness, and thus about the technological parameters, temperature, chemical composition, time. The task is made more difficult since, as was mentioned, there is no one working surface that behaves the same throughout the die's work. Furthermore, the layer's increase occurs differently on the edges than on flat surfaces. This leads to rapid saturation with nitrogen, the so-called corner effect. Edges are characterized by greater brittleness and exhibit a tendency to chip. Also a hindrance in the choice of the proper diffusion layer is the working surface itself, which was shaped e.g. through electrical discharge drilling of openings/cavities. Subject literature [1–7] and practical experiments [8] indicate that after nitriding the surface wears more quickly than after a period of use and repeated nitriding. Because the worn nitrided layers can be subjected to repeated nitriding, there arises the question of the optimal process time, and in effect the thickness of the nitrided layer. From the group's experience and the extensive knowledge in the literature, it appears that the process duration should not be too long, nor the produced layer too wide, as this causes a decrease in the hardness of the layer and its core on one hand, and increases the cost of the process on the economic side. This happens because the layer grows according to the parabolic law, and this means, for example, that a two-fold increase in thickness of the diffusion layer requires a four-fold extension of the process duration.

W dalszej części tego artykułu omówiona zostanie metoda azotowania ZeroFlow i możliwości jej zastosowania do matryc. W artykule [24] zaprezentowane zostaną wyniki z przeprowadzonych badań w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych.

2. PRZEGLĄD STOSOWANYCH OBECNIE PROCESÓW AZOTOWANIA GAZOWEGO

Omówienie azotowania ZeroFlow poprzedzone zostanie krótkim opisem stosowanych obecnie procesów azotowania, gdyż po pierwsze metoda ZeroFlow jest modyfikacją tych procesów, po drugie poprzez porównanie jej z innymi procesami łatwiej zrozumieć jej istotę fizyczną oraz korzyści dla przemysłu.

2.1. Proces 1-stopniowy, azotowanie z użyciem atmosfery jednoskładnikowej amoniaku (NH_3)

Azotowanie 1-stopniowe (nazwa wg ASM [9]) jest szeroko stosowane na świecie. Cechuje się ograniczoną kontrolą kinetyki wzrostu warstwy azotowanej. Prowadzi się je z użyciem amoniaku, w wyniku czego powstaje warstwa składająca się zwykle ze stref (faz) żelaza $\varepsilon+\gamma+\alpha$. W praktyce przemysłowej przypowierzchniową strefę azotków żelaza $\varepsilon+\gamma$ (zwykle nadmiernie grubą i kruchą) usuwa się najczęściej przez szlifowanie, co znacznie zwiększa koszty wytwarzania wyrobu [10]. Co więcej, jak wykazał L. Małdziński [10], wytworzenie warstwy $\varepsilon+\gamma+\alpha$ wymaga znacznie większego zużycia amoniaku (NH_3) niż wytworzenie warstwy składającej się z faz $\gamma+\alpha$. Najmniejsze zużycie NH_3 wymaga wytworzenie strefy dyfuzyjnej (wydzieleniowej) α . Wytwarzanie strefy związków $\varepsilon+\gamma$ na powierzchni podczas tradycyjnego azotowania oraz późniejsze jej usuwanie, jest z ekonomicznego punktu widzenia w dwójnasób niekorzystne. W procesie z użyciem samego NH_3 stosuje się dość prostą i taną instalację (rys. 1), której obsługa nie wymaga od operatorów większych kwalifikacji, co stanowi jej zaletę.

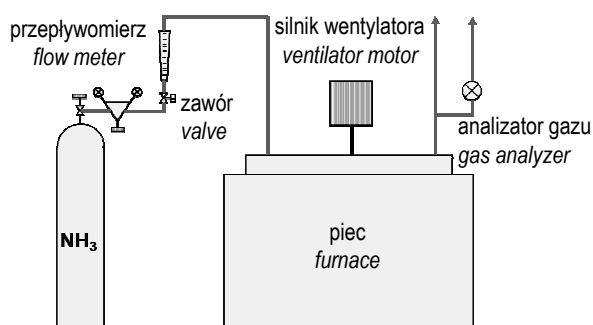
In the remainder of this article will be discussed the ZeroFlow nitriding method and the possibility of its application to dies. The results of the studies, performed in laboratorial and industrial conditions, are presented in articles [24].

2. REVIEW OF CURRENTLY USED GAS NITRIDING METHODS

Discussion of ZeroFlow nitriding will be preceded by a short description of currently used nitriding processes, as, first, the ZeroFlow method is a modification of these processes, and second, by comparing it to other processes, it is easier to understand its physical essence and benefits for industry.

2.1. 1-stage process, nitriding with the use of a single-component ammonia (NH_3) atmosphere

1-stage nitriding (name according to ASM [9]) is widely used around the world. It is characterized by limited control of the kinetics of growth of the nitrided layer. It is conducted with the use of ammonia, as a result of which there forms a layer normally composed of zones (phases) of iron $\varepsilon+\gamma+\alpha$. In industrial practice, the subsurface zone of iron nitride $\varepsilon+\gamma$ (usually excessively thick and brittle) is most often removed by polishing, which significantly increases production costs [10]. What is more, as L. Małdziński [10] showed, producing the layer $\varepsilon+\gamma+\alpha$ requires substantially greater consumption of ammonia (NH_3) than producing a layer composed of the phases $\gamma+\alpha$. Producing a diffusion (precipitation) zone requires the least NH_3 consumption α . Creating a zone of the compounds $\varepsilon+\gamma$ on the surface during traditional nitriding and its later removal is doubly unfavorable from an economic point of view. In the process using only NH_3 , a fairly simple and inexpensive setup is used (Fig. 1), in which operation does not require higher qualification on the part of the operator, which is an advantage.

Rys. 1. Schemat instalacji do azotowania 1-stopniowego (z użyciem NH_3) [11]Fig. 1. Diagram of the installation for 1-stage nitriding (with the use of NH_3) [11]

2.2. Proces 2-stopniowy, azotowanie z użyciem atmosfery dwuskładnikowej amoniaku i amoniaku zdysocjowanego ($\text{NH}_3 + \text{NH}_3\text{zdys.}$)

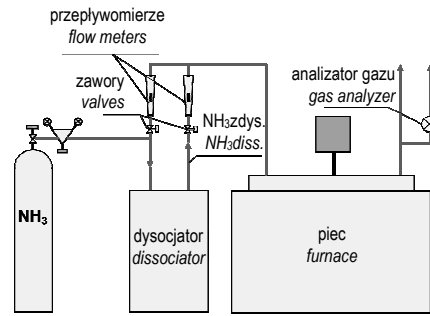
Nowocześniejszym, stosowanym z powodzeniem od ponad 60 lat procesem jest regulowane azotowanie gazowe z użyciem atmosfery dwuskładnikowej amoniaku i amoniaku zdysocjowanego ($\text{NH}_3 + \text{NH}_3\text{zdys.}$). Proces ten został opracowany w połowie lat 40. XX w. w USA przez Carla Floe i współpracowników i nazwany jest również procesem Floe [12, 13]. Przez dobór składu chemicznego mieszaniny i natężenia jej przepływu przez retortę wytwarza się warstwy o wymaganej budowie fazowej (warstwy $\varepsilon + \gamma + \alpha$, $\gamma + \alpha$ lub α), o wymaganych grubościach poszczególnych stref i o ograniczonym stężeniu azotu w strefie przypowierzchniowej. Rozcieńczenie NH_3 amoniakiem zdysocjowanym ($\text{NH}_3\text{zdys.}$) obniża podaż azotu atomowego do powierzchni stali, powoduje redukcję powierzchniowego stężenia azotu, a w związku z tym ograniczenie wzrostu, a nawet redukcję niepożądanych, porowatych i kruchych stref ε lub ε i γ .

Ujemną stroną azotowania z użyciem mieszaniny $\text{NH}_3 + \text{NH}_3\text{zdys.}$ jest duże zużycie NH_3 , konieczność zainstalowania dysocjatora (mniejszego pieca z retortą wypełnioną katalizatorem niklowym) do wytwarzania $\text{NH}_3\text{zdys.}$ oraz dwóch przepływomierzy (rys. 2), co zwiększa koszty instalacji. Ponieważ dysocjator jest urządzeniem produkującym wodór, niektórzy użytkownicy stosują go niechętnie.

2.2. 2-stage process, nitriding with the use of a two-component atmosphere of ammonia and dissociated ammonia ($\text{NH}_3 + \text{NH}_3\text{diss.}$)

A modern process, successfully used for over 60 years, is controlled gas nitriding with the use of a two-component atmosphere of ammonia and dissociated ammonia ($\text{NH}_3 + \text{NH}_3\text{diss.}$). This process was developed in the mid-1940's in the USA by Carl Floe and colleagues and is also called the Floe process [12, 13]. By selection of the chemical composition of the mixture and the rate of its flow through the retort, a layer of required phase structure (layers $\varepsilon + \gamma + \alpha$, $\gamma + \alpha$ or α), having required thickness of particular zones and limited concentration of nitrogen in the subsurface zone, is formed. Dilution of NH_3 with dissociated ammonia ($\text{NH}_3\text{diss.}$) decreases the supply of atomic nitrogen to the surface of the steel, causing a reduction in the subsurface nitrogen concentration and, in connection with this, a limit to growth, or even a reduction, of undesirable, porous and brittle zones ε or ε and γ .

Negative aspects of nitriding with the use of the mixture $\text{NH}_3 + \text{NH}_3\text{diss.}$ are high consumption of NH_3 , the need to install a dissociator (a smaller furnace with a retort full of nickel catalyst) to produce $\text{NH}_3\text{diss.}$ and two flow meters (Fig. 2), which increases the cost of the setup. As the dissociator is a hydrogen-producing device, some users employ it reluctantly.



Rys. 2. Schemat instalacji do azotowania z użyciem atmosfery NH₃ + NH₃zdys. (proces Floe) [11]

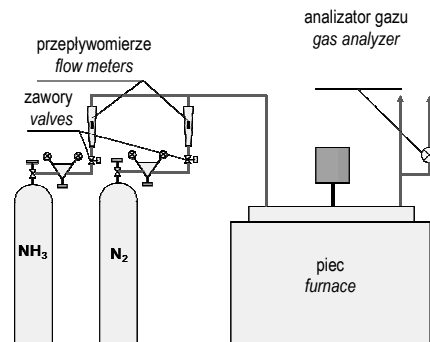
Fig. 2. Diagram of the setup for nitriding with the use of an NH₃ + NH₃diss atmosphere. (Floe process) [11]

2.3. Azotowanie z użyciem atmosfery dwuskładnikowej amoniak i azot (NH₃ + N₂)

W połowie lat 60. XX w. Rosjanie zastosowali atmosferę dwuskładnikową NH₃+N₂, zastępując drogi NH₃zdys. azotem molekularnym N₂. W ten sposób wyeliminowali też konieczność użycia kosztownego dysocjatora (rys. 3) [11]. Metoda umożliwia wytwarzanie warstw o wymaganej budowie fazowej bez konieczności szlifowania po procesie. Proces z użyciem atmosfery NH₃+N₂ został opracowany na skalę przemysłową w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie i opatentowany [14]. Proces ten ma pewne słabe strony. Cechuje się wprawdzie mniejszym zużyciem NH₃ niż wcześniej analizowane procesy, ale 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 [10]. Opracowanie procesu azotowania konkretnych detali wymaga więcej prób aniżeli przygotowanie procesów równowagowych, tj. z użyciem NH₃ lub NH₃+NH₃zdys.

2.3. Nitriding process with the use of a two-component atmosphere of ammonia and nitrogen (NH₃+N₂diss.)

In the mid-1960's, Russians used a two-component atmosphere of NH₃+N₂ to replace the expensive NH₃diss. with molecular nitrogen N₂. In this way, they eliminated the need to use the expensive dissociator (Fig. 3) [11]. This method enables the production of layers of the required phase structure without the need for post-process polishing. The process, with the use of an atmosphere of NH₃+N₂, was developed on an industrial scale by the Institute of Precision Mechanics in Warsaw and patented [14]. This process has certain weaknesses. In truth, it is characterized by smaller NH₃ consumption than the processes analyzed earlier, but also by high nitrogen consumption. In terms of thermodynamics, it is a non-equilibrium process, which makes regulation and control of kinetics of the layer's growth difficult. It cannot be described with the use of known mathematical models [10]. Developing the process for nitriding specific details requires more attempts than preparing equilibrium processes, i.e. with the use of NH₃ or NH₃+NH₃diss.



Rys. 3. Schemat instalacji do azotowania z użyciem atmosfery NH₃ + N₂ [11]

Fig. 3. Diagram of the setup for nitriding with the use of an NH₃ + N₂ atmosphere [11]

2.4. Azotowanie próżniowe i jonowe

Warstwy z ograniczoną strefą ε (a także ze strefą γ) można również otrzymywać w wyniku azotowania próżniowego Nitrovac [15] oraz jonowego [9, 16]. Procesy te cechują się małym zużyciem i emisją gazów. Ponadto do azotowania jonowego rzadko jest potrzebny NH_3 , gdyż stosuje się N_2 i H_2 , a uzyskane warstwy nie muszą być szlifowane po azotowaniu. Jednakże obsługa drogiej i skomplikowanej aparatury, wymaga od operatorów większych kwalifikacji oraz stałego nadzoru (procesów tych nie można zautomatyzować). Koszty wytwarzania wyrobu są zatem większe. Trudno ocenić czy finalny bilans ekonomiczny i ekologiczny obu procesów, z uwzględnieniem kosztu wytworzenia znacznie bardziej skomplikowanej aparatury, jest dodatni w porównaniu z procesami z użyciem atmosfer dwuskładnikowych $\text{NH}_3+\text{NH}_3\text{dys.}$ i NH_3+N_2 .

3. AZOTOWANIE METODĄ ZeroFlow

Metoda azotowania ZeroFlow tak jak i proces 1-stopniowy, opiera się na prowadzeniu procesu azotowania z użyciem jednoskładnikowej atmosfery – wyłącznie NH_3 w odróżnieniu od procesów regulowanych stosujących atmosfery dwuskładnikowe $\text{NH}_3+\text{NH}_3\text{dys.}$ i NH_3+N_2 . Regulacja składu chemicznego atmosfery w retorcie, a więc regulacja potencjału azotowego N_p , odbywa się poprzez okresowe zamykanie i otwieranie dopływu NH_3 do retorty. Ilość NH_3 wprowadzanego do retorty jest kontrolowana i regulowana przy użyciu analizatorów gazów (np. NH_3 lub H_2). Szerzej koncepcję i badania eksperymentalne metody ZeroFlow omówiono w artykułach [17–20]. Badania eksperymentalne wykazały, że metoda ZeroFlow charakteryzuje się znaczenie mniejszym zużyciem i emisją gazów, wymaga prostszego systemu sterowania i umożliwia kształtowanie budowy fazowej warstwy z taką samą precyzją, jak w procesach z atmosferami 2-składnikowymi. Uwagę zwraca schemat instalacji do azotowania omawianą metodą (rys. 4), który jest identyczny ze schematem do azotowania 1-stopniowego. Instalacja do azotowania ZeroFlow jest prostsza od instalacji do procesów azotowania 2-stopniowego oraz z użyciem atmosfery dwuskładnikowej $\text{NH}_3 + \text{N}_2$.

2.4. Vacuum and ionic nitriding

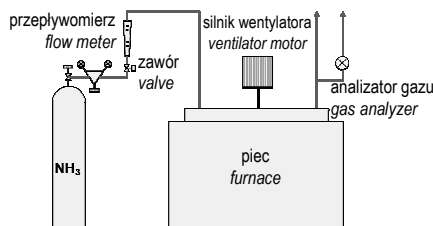
Layers with a limited ε zone (and also with a γ zone) can also be obtained as a result of Nitrovac vacuum nitriding [15] and ionic nitriding [9, 16]. These processes are characterized by small consumption and emission of gases. Furthermore, NH_3 is rarely needed for ionic nitriding, as N_2 and H_2 are used, and the obtained layers do not need to be polished after nitriding. However, the operation of expensive and complicated apparatus requires greater qualification of operators and constant supervision (these processes cannot be automated). The costs of making a product are thus greater. It is difficult to judge whether the final economic and ecological balance of both processes, taking into account the cost of producing much more complicated apparatus, is positive compared to processes with the two-component atmospheres $\text{NH}_3+\text{NH}_3\text{diss.}$ and NH_3+N_2 .

3. NITRIDING WITH THE ZeroFlow METHOD

The ZeroFlow nitriding method, like the 1-stage process, rests on conducting the nitriding process in a single-component atmosphere – purely NH_3 , unlike regulated processes employing two-component $\text{NH}_3+\text{NH}_3\text{diss.}$ and NH_3+N_2 . Regulation of the chemical composition of the atmosphere in the retort, and thus regulation of the nitriding potential N_p , occurs through periodic closing and opening of the flow of NH_3 into the retort. The amount of NH_3 introduced to the retort is monitored and regulated with the use of a gas analyzer (e.g. NH_3 or H_2). The concept and experimental study of the ZeroFlow method are discussed in articles [17–20]. Experimental results demonstrated that the ZeroFlow method is characterized by much smaller consumption and emission of gases, requires a simpler steering system, and enables the creating of the layer's phase structure with the same precision as in two-component atmospheric processes. The installation diagram draws attention to nitriding with the discussed method (Fig. 4), which is identical to the diagram for 1-stage step nitriding. The setup for ZeroFlow nitriding is simpler than the installation for the 2-stage nitriding and process with the two-component atmosphere $\text{NH}_3 + \text{N}_2$.

W dalszej części tego rozdziału omówiono trzy najbardziej reprezentatywne przykłady z zastosowania azotowania metodą ZeroFlow w przemyśle. Zwrócono szczególną uwagę na główną zaletę tego procesu: małe zużycie amoniaku i emisję gazów poprocesowych do otoczenia. W analizie tej odnoszono się do pozostałych procesów azotowania gazowego (proces Floe oraz proces atmosfery dwuskładnikową $\text{NH}_3 + \text{N}_2$).

Later in this chapter are discussed the three most representative examples of the application of the ZeroFlow nitriding method in industry. Particular attention is drawn to the main advantage of this process: the small consumption of ammonia and emission of post-process gases to the environment. This analysis refers to the other gas nitriding processes (the Floe and process with the two-component atmosphere $\text{NH}_3 + \text{N}_2$).



Rys. 4. Schemat instalacji do azotowania jednostopniowego z użyciem NH_3 [11]

Fig. 4. Diagram of the installation for 1-stage nitriding with the use of NH_3 [11]

3.1. Zużycie amoniaku w procesach przemysłowych

Zużycie amoniaku w procesach przemysłowych oceniano na przykładzie azotowania wałów korbowych do silników samochodów wyścigowych, kół zębatach do przekładni elektrowni wiatrowych oraz dysz do wtryskiwaczy silników wysokoprężnych. Są to procesy odpowiednio średnio-, długo- i krótkookresowe, a ponadto 2-stopniowe zarówno pod względem temperatury, jak i potencjału azotowego; prowadzone w atmosferze z użyciem NH_3 (ZeroFlow i azotowanie klasyczne), oraz $\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ diss. (proces Floe), i $\text{NH}_3 + \text{N}_2$. W analizie brano pod uwagę nie tylko zużycie gazów podczas samego procesu, ale również podczas płukania retorty amoniakiem w okresie nagrzewania.

3.1.1. Zużycie amoniaku w procesie azotowania wałów korbowych do silników samochodów wyścigowych – proces średniookresowy

Omawiany przykład dotyczył opracowania technologii i wykonania azotowania wałów korbowych ze stali 4340 wg AISI (wg PN 40HNMA) metodą ZeroFlow na zlecenie jednej z firm produkujących silniki do samochodów wyścigowych (rys. 5) [21, 22]. Ze względu na ich przeznaczenie narzucono wysokie wymagania, m.in. odnośnie

3.1. Ammonia consumption in industrial processes

The consumption of ammonia in industrial processes was assessed based on the example of nitriding crankshafts for race car engines, gears for wind turbine transmission, and nozzles for high-pressure engine injectors. These processes are respectively medium-, long-, and short-time, and furthermore, 2-stage in terms of both temperature and nitriding potential; conducted in an atmosphere with the use of NH_3 (ZeroFlow and classical nitriding), and $\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ diss. (Floe process), and $\text{NH}_3 + \text{N}_2$. In the analysis, not only the consumption of gases during the process itself, but also during flushing of the retort with ammonia during the warm-up period were taken into account.

3.1.1. Consumption of ammonia in the process of nitriding crankshafts for race car engines – medium-time process

The discussed example concerned the development of technology and performance of nitriding of crankshafts from 4340 steel according to AISI (according to PN 40HNMA) with the ZeroFlow method, commissioned by a company producing engines for race cars (Fig. 5) [21, 22]. Due to their purpose, high requirements were imposed, among

budowy fazowej warstwy azotowanej, grubości występujących w niej stref oraz jej grubości efektywnej, twardości, zmian kształtu i wymiarów warstw:

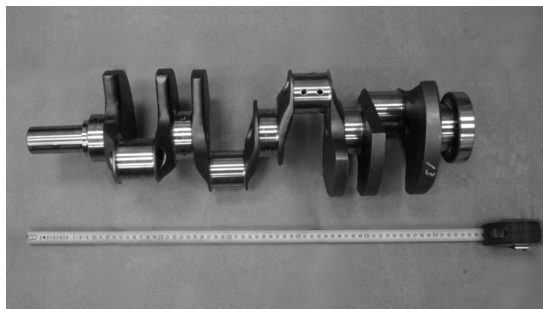
- strefa azotków żelaza o grubości $5 \div 6 \mu\text{m}$,
- grubość efektywna warstwy azotowanej przy kryterium twardości nie mniejszej niż twardość rdzenia $+50 \text{ HV } g_{r50} = 0,4 \text{ mm}$,
- grubość efektywna warstwy azotowanej z zapewnieniem twardości nie mniejszej niż $600 \text{ HV } g_{600} = 0,15 \text{ mm}$.

W wyniku procesu, w którym przebieg parametrów azotowania (temperatury, natężenia przepływu amoniaku i potencjału azotowego atmosfery w retorcie) pokazano na rys. 6 efektywna grubość warstwy azotowanej wynosiła ok. $0,4 \text{ mm}$ (rys. 7a), a grubość strefy azotków żelaza $5,7 \div 6,2 \mu\text{m}$ (rys. 7b), co było zgodne z oczekiwaniami. Taką samą grubość efektywną (g_{400}) wyznaczono z rozkładu twardości w warstwie. Ponadto grubość efektywna warstwy przy twardości $\text{HV } 600$ wynosi ok. $0,16 \text{ mm}$, a więc także jest zgodna z wymaganiami.

others regarding the phase structure of the nitrided layer, the thickness of the zones present there, and its effective thickness, hardness, changes in shape and dimensions of the layers:

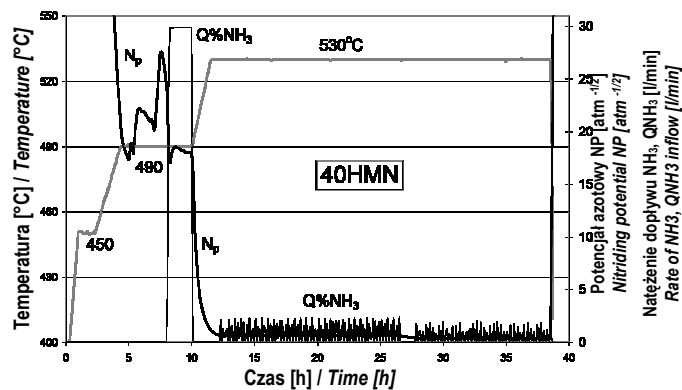
- iron nitride zone of thickness $5 \div 6 \mu\text{m}$,
- effective thickness of the nitrided layer with a hardness criterion of not less than the hardness of the core $+50 \text{ HV } g_{r50} = 0.4 \text{ mm}$,
- effective thickness of the nitrided layer with an ensured hardness not less than $\text{HV } 600 = 0.15 \text{ mm}$.

As a result of the process, for which the course of the nitriding parameters (temperature, ammonia flow rate, and nitriding potential of the atmosphere in the retort) is shown in Fig. 6, the effective thickness of the nitrided layer was about 0.4 mm (Fig. 7a), and the thickness of the iron nitrides zone, $5.7\text{--}6.2 \mu\text{m}$ (Fig. 7b), which was in accord with expectations. The same effective thickness (g_{400}) was determined from the hardness distribution in the layer. Moreover, the effective thickness of the layer at hardness $\text{HV } 600$ is about 0.16 mm , and so this is accord in agreement with the requirements.



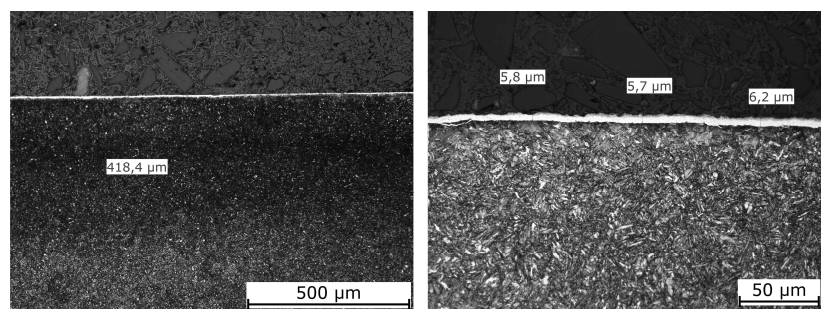
Rys. 5. Wał korbowy do silnika samochodu wyścigowego [fotografia własna]

Fig. 5. Crank shaft for the engine of a race car [own photograph]



Rys. 6. Zmiana parametrów azotowania wałów korbowych metodą ZeroFlow: temperatury, natężenia dopływu amoniaku QNH_3 i potencjału azotowego N_p [11]

Fig. 6. Change in the nitriding parameters of crankshafts with the ZeroFlow method: temperatures, ammonia flow rates QNH_3 , and nitriding potential N_p [11]



Rys. 7. Warstwa azotowana (a) i strefa azotków żelaza (b) na stali 4340 (40HNMA) azotowanej metodą ZeroFlow: I stopień – 490°C, $N_p = 22 \text{ atm}^{-1/2}$, 2 h; II stopień – 530°C, $N_p = 0,8 \text{ atm}^{-1/2}$, 15 h; III stopień – $N_p = 0,7 \text{ atm}^{-1/2}$, 12 h [11]

Fig. 7. Nitrided layer (a) and iron nitride zone (b) in 4340 steel (40HNMA) nitrided with the ZeroFlow method: stage I – 490°C, $N_p = 22 \text{ atm}^{-1/2}$, 2 h; stage 2 – 530°C, $N_p = 0.8 \text{ atm}^{-1/2}$, 15 h; stage III – $N_p = 0.7 \text{ atm}^{-1/2}$, 12 h [11]

Podczas azotowania wał został umieszczony w pozycji pionowej, w specjalnie wykonanym uchwycie, by uniknąć deformacji kształtu. Ponadto w tym celu wydłużono również czas nagrzewania i chłodzenia wsadu. Przedstawiciele zainteresowanej firmy stwierdzili, że deformacje są niewielkie i nie przekraczają dopuszczalnych.

Zgodnie z wymaganiami producenta silników warstwa azotowana powinna składać się z warstwy γ' o grubości ok. 5 μm i warstwy wydzieleniowej o grubości 0,4 mm. Zużycie NH_3 podczas azotowania różnymi metodami pokazano na rys. 8. Jak widać, najmniejszym zużyciem NH_3 charakteryzuje się proces ZeroFlow. W procesie klasycznym zużycie to jest ok. dwa razy większe aniżeli w procesie ZeroFlow jednocześnie dwa razy mniejsze niż w 2-stopniowym [23]. Ponadto podczas klasycznego azotowania powstaje porowata i krucha warstwa azotków, którą trzeba usuwać przez szlifowanie. Dlatego też proces Floe uważa się za lepszy i bardziej ekonomiczny.

Zużycie NH_3 w procesie z użyciem atmosfery $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ jest ok. 1,5 razy większe od zużycia tego gazu w procesie ZeroFlow, ale mniejsze niż w pozostałych procesach. Jednak w procesie tym stosowany jest jeszcze azot. Warto zauważyć, że proces ten jest tzw. procesem nierównowagowym cechującym się bardziej skomplikowanym i droższym systemem regulacji i kontroli składu chemicznego atmosfery azotującej i mniej precyzyjnym w kształtowaniu warstwy dyfuzyjnej w porównaniu z procesami równowagowymi.

Na rys. 8 pokazano również emisję gazów poprocesowych do otoczenia. Jeżeli amoniak został całkowicie zdysocjowany, a produkty dysocjacji spalane, gazy poprocesowe zawierają H_2O i N_2 .

During nitriding, the shaft was placed in a vertical position, in a specially-made grip, to avoid deformation of the shape. Furthermore, for this purpose, the batch's heating and cooling time were also extended. Representatives of the interested company found the deformations to be small and within limits.

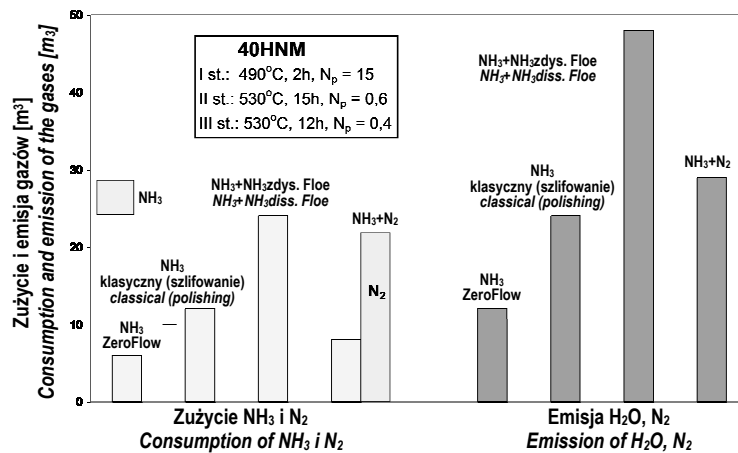
In line with the engine manufacturer's requirements, the nitrided layer should be composed of a γ' layer about 5 μm in thickness and a precipitation layer about 0.4 mm in thickness. NH_3 consumption during nitriding with different methods is shown in Fig. 8. As can be seen, the ZeroFlow process exhibits the lowest NH_3 consumption. In the classical process, this consumption is about twice as large as that of the ZeroFlow process, and at the same time half that of the 2-step process [23]. Furthermore more, during classical nitriding, there forms a porous and brittle layer of nitrides, which needs to be removed by polishing. Also for this reason, the Floe process is considered better and more economical.

NH_3 consumption in the process using an atmosphere of $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ is about 1.5 times as large as the consumption of this gas in the ZeroFlow process, but smaller than in the remaining processes. However, this process also employs nitrogen. It is worth noting that this process is a so-called non-equilibrium process characterized by a more complicated and expensive system of regulation and monitoring of the chemical composition of the nitriding atmosphere and lesser precision in creating the diffusion layer, compared to equilibrium processes.

The emission of post-process gases to the environment is also shown in Fig. 8. If the ammonia

Objętość gazów poprocesowych wytworzonych w procesach z użyciem NH_3 , $\text{NH}_3+\text{NH}_3\text{dys.}$ jest dwukrotnie większa od zużytego amoniaku. Natomiast w procesie z użyciem NH_3+N_2 objętość gazów poprocesowych jest jedynie podwojeniem zużytego NH_3 , ale nie azotu.

has been completely dissociated, and the products burned, the post-process gases contain H_2O and N_2 . The volume of the post-process gases produced using NH_3 , $\text{NH}_3+\text{NH}_3\text{diss.}$ is double that of the ammonia used. However, in the process using NH_3+N_2 , the volume of post-process gases is only double that of the NH_3 used, not the nitrogen.



Rys. 8. Zużycie NH_3 i N_2 oraz emisji H_2O i N_2 (gazy poprocesowe) podczas azotowania wału korbowego w procesach: ZeroFlow, klasycznym, Floe i $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ [24]

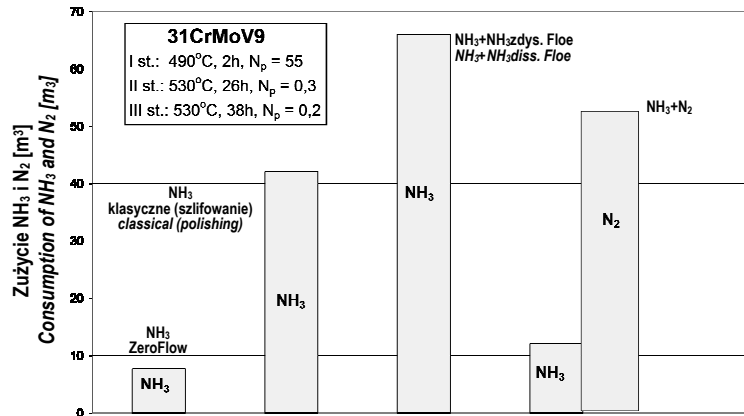
Fig. 8. Consumption of NH_3 and N_2 and emission of H_2O and N_2 (post-process gases) during nitriding with the ZeroFlow, classical, Floe, and $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ processes [24]

3.1.2. Azotowanie kół zębatych do przekładni elektrowni wiatrowych – proces długookresowy

Na kołach do przekładni zębatych elektrowni wiatrowych wymagane są grube warstwy wydzieleniowe (ok. 0,8 mm) bez warstwy azotków żelaza. Wynika to z dużych nacisków jednostkowych przenoszonych na powierzchnię zębów podczas ich pracy, a przede wszystkim zmęczeniowego charakteru zużycia. W związku z tym stosuje się długookresowe azotowanie (70÷90 h) w atmosferze o bardzo niskim potencjale N_p . Długi czas i niski potencjał mocno rzutują na różnice w zużyciu NH_3 i N_2 co pokazano na rys. 9. I tak, zużycie NH_3 w procesie ZeroFlow jest dziesięć razy mniejsze od zużycia w regulowanym azotowaniu Floe i pięć razy mniejsze aniżeli w azotowaniu klasycznym. Wyniki te dobrze korespondują z wynikami rozważań teoretycznych pokazanych na rys. 2 i 4.

3.1.2. Nitriding gearwheels for wind turbine transmissions – long-time process

Gearwheels for wind turbine transmission require thick precipitation layers (about 0.8 mm) without an iron nitride layer. This results from the large unit pressures borne by the surfaces of the wheels during their work, and especially from the fatigue nature of the wear. In connection with this, long-time nitriding (70÷90 h) in an atmosphere of very low potential N_p is used. The long time and low potential strongly affect the difference in NH_3 and N_2 consumption, which is shown in Fig. 9. Even so, NH_3 consumption in the ZeroFlow process is one tenth of the consumption in regulated Floe nitriding and one fifth that of classical nitriding. These results correspond well with the results of theoretical considerations shown in Fig. 2 and 4.



Rys. 9. Zużycie NH_3 w procesach ZeroFlow, klasycznym, Floe oraz NH_3 i N_2 podczas azotowania kół do przekładni elektrowni wiatrowych [23]

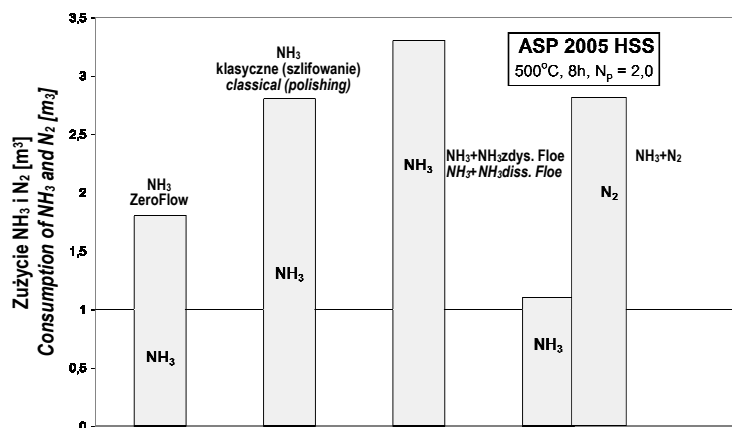
Fig. 9. Consumption of NH_3 in the ZeroFlow, classical, and Floe processes and NH_3 and N_2 during nitriding of gearwheels for wind turbine transmission [23]

3.1.3. Azotowanie dysz do wtryskiwaczy silników wysokoprężnych – proces krótkookresowy

Dysze są wykonywane metodą metalurgii proszków o składzie zbliżonym do składu stali szybko tnącej. Wymagana warstwa powinna składać się z bardzo cienkiej warstwy azotków żelaza równej 1 μm i warstwy wydzieleniowej – 0,3 mm. Ze względu na krótki czas procesu różnice w zużyciu amoniaku w analizowanych procesach nie są zbyt duże (rys. 10). Wpływa na to znaczny udział w całkowitym zużyciu amoniaku, amoniak stosowany do płukania retorty podczas nagrzewania.

3.1.3. Nitriding of nozzles for high-pressure engine injectors – short-time process

Nozzles are produced with the method of metallurgy of powders with a composition similar to that of high-speed steel. The required layer should be composed of a very thin layer of iron nitrides equal to 1 μm and a precipitation layer – 0,3 mm. Due to the process' short duration, the differences in ammonia consumption in the analyzed processes are not too large (Fig. 10). This is influenced by the significant participation in total ammonia consumption of ammonia used for flushing the retorts during heating.



Rys. 10. Zużycie NH_3 w procesach ZeroFlow, klasycznym, Floe oraz NH_3 i N_2 podczas azotowania wtryskiwaczy silników wysokoprężnych [23]

Fig. 10. Consumption of NH_3 in the ZeroFlow, classical, and Floe processes and NH_3 and N_2 during nitriding of high-pressure engine injectors [23]

W przeprowadzonej analizie procesów przemysłowych stwierdzono, że najmniejsze zużycie

In a performed analysis of industrial processes, it was observed that the ZeroFlow process, using

amoniaku wykazuje proces ZeroFlow z użyciem wyłącznie tego gazu. Znacznie większym zużyciem amoniaku cechuje się proces 1-stopniowy, a jeszcze większym proces 2-stopniowy z użyciem atmosfery 2-składnikowej $\text{NH}_3 + \text{NH}_3\text{diss}$. W procesie z użyciem atmosfery $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ zużywa się stosunkowo mało amoniaku, ale również azotu N_2 .

3.2. Azotowanie ZeroFlow jako metoda zwiększająca trwałość matryc do wyciskania na gorąco profili aluminiowych

Wyżej wymienione przykłady zastosowania oraz artykuły [17–20] wskazują, że opracowana metoda azotowania ZeroFlow umożliwia wytwarzanie warstw precyzyjnych pod względem budowy fazowej, grubości występujących w warstwie stref/faz, twardości. Ponadto charakteryzuje się prostszym i tańszym systemem regulacji i kontroli składu chemicznego atmosfery azotującej i jednocześnie znacznie mniejszym zużyciem amoniaku oraz emisją gazów poprocesowych do otoczenia w porównaniu z dotychczas stosowanymi metodami. Metoda ZeroFlow spełnia wysokie wymagania współczesnego przemysłu. Dowodem na to jest, jak wspomiano, ponad 30 wdrożeń w kraju i na świecie. Zdaniem autorów pracy jest ona na tyle sprawdzona, że można ją zastosować do azotowania takich skomplikowanych pod względem kształtu, warunków pracy i wymagań narzędzi, jakimi są matryce do wyciskania na gorąco profili aluminiowych. Publikacja [24] potwierdza zadowalające rezultaty eksploatacji matryc azotowanych metodą ZeroFlow.

Z analiz literaturowych, doświadczeń uzyskanych w firmie stosujących takie matryce wynika, że warstwa wierzchnia powinna być wytwarzana, przy precyzyjnie dobranym potencjale azotowym N_p . Potencjał ten powinien być początkowo wysoki (pierwszy stopień azotowania w 490°C) i stopniowo obniżony do niskiej wartości w drugim stopniu procesu (550°C). Taki sposób azotowania powoduje wzrost strefy azotków żelaza ($\epsilon + \gamma$) do grubości ok. $10 \mu\text{m}$, ogranicza porowatość przypowierzchniowej strefy ϵ , obniża efekt naroża oraz mocno ogranicza siatkę azotków na granicach ziaren.

Równie wymagającym procesem, który został wdrożony w amerykańskiej firmie produkującej silniki samochodowe jest azotowanie wałów korbowych, które omówiono w punkcie 3.1.

only ammonia, exhibits the smallest consumption of this gas. The 1-stage process is characterized by much greater ammonia consumption, and even more so the 2-stage process using a 2-component atmosphere of $\text{NH}_3 + \text{NH}_3\text{diss}$. In the process using an atmosphere of $\text{NH}_3 + \text{N}_2$, a relatively small amount of ammonia is consumed, but there is also nitrogen N_2 .

3.2. ZeroFlow nitriding as a method increasing the durability of dies for hot extrusion of aluminum profiles

The aforementioned examples of applications and articles [17–20] show that the developed ZeroFlow method of nitriding makes possible the production of precise layers in terms of phase structure, thickness of zones/phases present in the layer, and hardness. Furthermore, it is characterized by a simpler and less expensive system of regulation and monitoring of the chemical composition of the nitriding atmosphere and at the same time much smaller consumption of ammonia and emission of post-process gases to the environment, compared to methods used thus far. The ZeroFlow method fulfills high requirements of contemporary industry. Over 30 implementations in the country and around the world serve as evidence of this. In the view of this work's authors, it is sufficiently verified that it can be used for nitriding tools as complicated, in terms of shape, working conditions, and requirements, as dies for hot extrusion of aluminum profiles. Publication [24] confirms the satisfactory results of the use of dies nitrided with the ZeroFlow method.

From analyses of the literature and experience obtained at a company using such dies, it is clear that the surface layer should be produced at a precisely selected nitriding potential N_p . This potential should be high initially (first stage of nitriding at 490°C) and be lowered gradually to the low value in the second stage (550°C). Such a way of nitriding causes growth of the iron nitride layer ($\epsilon + \gamma$) to a thickness of about $10 \mu\text{m}$, limits the porosity of the subsurface zone ϵ , decreases the corner effect, and strongly limits the nitrides grid on grain boundaries.

An equally demanding processes, which was implemented at an American company producing car engines, is the nitriding of crankshafts, which was discussed in section 3.1.

Podobnym przykładem potwierdzającym wysoką precyzję azotowania ZeroFlow są koła zębate do elektrowni wiatrowych. W tym przypadku dobór parametrów procesu musiał być na tyle precyzyjny, aby nie dopuścić do tworzenia się strefy ($\varepsilon+\gamma$). Również wdrożenie metody ZeroFlow do azotowania dysz do pompowtryskiwaczy wykazało zalety tej metody.

4. PODSUMOWANIE

W pracy wykazano, że nowa metoda azotowania ZeroFlow spełnia wysokie wymagania współczesnego przemysłu w odniesie do bardzo odpowiedzialnych części maszyn i pojazdów takich jak wały korbowe, koła zębate do elektrowni wiatrowych, dysze do pompowtryskiwaczy. Daje to podstawę do przeprowadzenia badań nad jej zastosowaniem do narzędzi, w tym matryc do wyciskania na gorąco profili aluminiowych.

PODZIĘKOWANIA

Praca była realizowana w ramach Umowy Nr PBS1/B5/0/2012 O WYKONANIE I FINANSOWANIE Projektu realizowanego w ramach PROGRAMU BADAŃ STOSOWANYCH w ścieżce B, pt. „Opracowanie procesów regeneracji matryc do wyciskania profili aluminiowych za pomocą azotowania gazowego” finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju ze środków publicznych na naukę.

LITERATURA / REFERENCES

- [1] Bombač D., Terčelj M., Peruš I., Fajfar P.: *The progress of degradation on the bearing surfaces of nitrided dies for aluminium hot extrusion with two different relative lengths of bearing surface*. *Wear* nr 307 (2013), s. 10–21.
- [2] Björk T., Bergström J., Hogmark S.: *Tribological simulation of aluminium hot extrusion*. *Wear* nr 224/2 (1999), s. 216–225.
- [3] Sheikh A.K., Arif A.F.M., Qamar S.Z.: *A probabilistic study of failures of solid and hollow dies in hot aluminium extrusion*. *Journal of Materials Processing Technology* nr 155–156 (2004), s. 1740–1748.
- [4] Schruoff I., Schindler A., Kortmann A.: *Die sachgerechte Prüfung und Wärmebehandlung von Warmarbeitsstählen*. *Härterei-Technische Mitteilungen* Nr 53 (3) (1998), s. 139–146.
- [5] Björk T., WestergårdSture Hogmark R.: *Wear of surface treated dies for aluminium extrusion – a case study*. *Wear* nr 249 (2001), s. 316–323.
- [6] Arif A.F.M., Sheikh A.K., Qamar S.Z.: *A study of die failure mechanisms in aluminium extrusion*. *Journal of Materials Processing Technology* nr 134 (2003), s. 318–328.
- [7] Miles N., Evans G., Middleditch A.: *Bearing lengths for extrusion dies: rationale, current practice and requirements for automation*. *Journal of Materials Processing Technology* nr 72 (1997), s. 162–176.
- [8] Jurczak H.: Doświadczenia przemysłowe. Materiały niepublikowane, Albatros Aluminium, 2012.

A similar example confirming the high precision of ZeroFlow nitriding is the production of gearwheels for wind turbines. In this case, the choice of process parameters had to be sufficiently precise to prevent formation of the zone ($\varepsilon+\gamma$). The implementation of the ZeroFlow method for nitriding nozzles for pump-injectors also demonstrated this method's advantages.

4. SUMMARY

In this work, it was shown that the new ZeroFlow nitriding method fulfills the high requirements of contemporary industry with regards to very responsible machine and vehicle parts such as crankshafts, wind turbine gearwheels, and pump-injector nozzles. This provides a basis for conducting research into its application for tools, including dies for hot extrusion of aluminum profiles.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was realized under the auspices of Agreement No. PBS1/B5/0/2012 ON THE PERFORMANCE AND FINANSING of a Project carried out as part of the APPLIED RESEARCH PROGRAM in path B, titled „Development of regenerative processes for dies for extruding aluminium profiles with the help of gas nitriding”, financed by the National Centre for Research and Development with public funding for science.

- [9] Knerr C.H., Rose Th.C., Filkowski J.H.: *Gas Nitriding. ASM Handbook TM, Vol. 4, Heat Treating*. 1991, s. 387–425.
- [10] Małdziński L.: *Termodynamiczne, kinetyczne i technologiczne aspekty wytwarzania warstwy azotowanej na żelazie i stalach w procesach azotowania gazowego*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Seria Rozprawy Nr 373, Poznań 2002.
- [11] Jabłoński J.: *Technologie zero emisji*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2011.
- [12] Floe C.F.: *A Study of the Nitriding Process. Transactions for American Society for Metals* nr 32 (1944), s. 134–149.
- [13] Bever M., Floe C.F.: *Case hardening of steel by nitriding. Surface Protection Against Wear and Corrosion*. ASM 1953, s. 123–143.
- [14] Patent PRL Sposób azotowania gazowego, 11.06.1977, nr 85924.
- [15] Haś Z.; Kula P.: *Nitrovac'79 – Nowa technologia obróbki cieplno-chemicznej elementów maszyn i narzędzi. Inżynieria Materiałowa* vol. 16 nr 5 (1983), s. 127–132.
- [16] Sinha, A.K. : *Physical Metallurgy Handbook*. McGraw-Hill, New York 2003, s. 16.89.
- [17] Małdziński L., Foltynowicz L., Tacikowski J.: *Nowe rozwiązanie procesu gazowego azotowania stali z ograniczeniem zużycia amoniaku. Archiwum Budowy Maszyn PAN* Vol. 25 nr 1 (2005), s. 97–108.
- [18] Małdziński L., Tacikowski J.: *Concept of an economical and ecological process of gas nitriding of steel. Harterei-Technische-Mitteilungen* Vol. 61 Nr 6 (2006), s. 295–302.
- [19] Małdziński L., Tacikowski J.: *Regulowane azotowanie gazowe z oszczędnym wykorzystaniem amoniaku. Inżynieria Powierzchni* nr 4 (2006), s. 12–19.
- [20] Małdziński L.: *Controlled nitriding using a ZeroFlow process. Heat Treating Progress* vol. 7 nr 5 (2007), s. 53–57.
- [21] Małdziński L., Bazel M., Korecki M., Miliszewski A., Przygoński T.: *Industrial experiences with controlled nitriding using a ZeroFlow method. Heat Treating Progress* nr 7–8 (2009), s. 19–22.
- [22] Małdziński L., Bazel M., M. Korecki, Miliszewski A., Przygoński T.: *Przemysłowe zastosowania azotowania gazowego metodą ZeroFlow. Inżynieria Powierzchni* nr 3 (2010), s. 48–54.
- [23] Małdziński L., Ostrowska K., Okoniewicz P., Hofman A., Kowalska J.: *Zużycie i emisja gazów technicznych w procesie regulowanego azotowania gazowego ZeroFlow oraz w dotychczas stosowanych procesach. Materiały konferencyjne XVI Seminarium SecoWarwick „Nowoczesne Trendy w Obróbce Ciepłej”, 12–13.9.2013, Łagów*.
- [24] Wendland J., Małdziński L., Borowski J., Ostrowska K., Darul T.: *Trwałość matryc azotowanych metodą ZeroFlow. Obróbka Plastyczna Metali* vol. XXV nr 3 (2014), s. 185–200.

