

Jerzy MICHALSKI, Jan TACIKOWSKI

Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa

Jerzy DOBRODZIEJ, Jacek WOJUTYŃSKI

Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom

Jerzy RATAJSKI, Tomasz SUSZKO

Politechnika Koszalińska, Koszalin

**NUMERYCZNA SYMULACJA POTENCJAŁU
AZOTOWEGO I WYMIANY DWUSKŁADNIKOWEJ
ATMOSFERY AMONIAK–AMONIAK
DYSOCJOWANY W PROJEKTOWANIU
PROCESÓW AZOTOWANIA GAZOWEGO**

Słowa kluczowe

Azotowanie gazowe, potencjał azotowy, wydatek atmosfery, symulacja numeryczna.

Streszczenie

W artykule przedstawiono zastosowanie metod numerycznych do symulacji zmian potencjału azotowego i wydatku dwuskładnikowej atmosfery azotującej. Zaprezentowano modele i algorytmy zastosowane do symulacji. Dokonano porównania jakości uzyskiwanych wyników symulacji na podstawie zrealizowanych procesów azotowania gazowego. Wskazano kierunki rozwoju opracowanych metod symulacyjnych w kontekście ich zastosowań w projektowaniu i sterowaniu przemysłowymi instalacjami azotowania gazowego.

1. Geneza i cel pracy

Metody azotowania gazowego są w dalszym ciągu zaliczane do metod perspektywicznych ze względu na energooszczędność oraz dobre właściwości eksploatacyjne [1] wytwarzanych warstw, zwłaszcza odporność na zużycie przez tarcie, co ma istotne znaczenie w budowie i eksploatacji maszyn [5]. Metody te mogą być kojarzone z technikami PVD w procesach „duplex”, co stwarza nowe możliwości kształtowania właściwości fizykochemicznych oraz eksploatacyjnych materiałów wielofunkcyjnych [4]. Warunkiem niezbędnym efektywnego wykorzystania tych metod jest precyzyjne zaplanowanie i sterowanie zasadniczymi parametrami i charakterystykami dynamicznymi procesu azotowania, w szczególności: temperaturą, potencjałem azotowym oraz wydatkiem atmosfery azotującej. Kontrolowana zmiana parametrów procesu umożliwia w sposób przewidywalny oraz powtarzalny wytwarzanie warstw o zaplanowanych właściwościach [6].

Ze względu na przedstawione przesłanki podjęte zostały prace, których celem było opracowanie modelu symulacyjnego, umożliwiającego wyznaczenie wybranych charakterystyk środowiska procesowego na potrzeby projektowania procesów azotowania gazowego.

2. Założenia modelu symulacyjnego

Do opracowania modelu symulacyjnego sformułowano następujące założenia:

- Rezultaty symulacji numerycznych wykorzystane zostaną do projektowania następujących charakterystyk dynamicznych procesów azotowania gazowego: wydatku atmosfery Q oraz zawartości amoniaku w atmosferze docelowej.
- Informacje dotyczące modelu $T_i = f(t_i)$ (dyskretny model temperatury T_i w funkcji czasu t_i) lub wartości parametrów charakteryzujących właściwości warstwy mogą być definiowane przez technologa lub automatycznie pozyskiwane z systemu ekspertowego, przeznaczonego do wnioskowania o właściwościach warstwy azotowanej na podstawie parametrów materiału podłoża i parametrów środowiska procesowego [2, 3].
- Zakres zmian temperatury w modelu $T_i = f(t_i)$ powinien wynosić od 350°C do 590°C dla procesów jedno- lub wieloetapowych.
- Atmosferą rozcieńczającą jest atmosfera dwuskładnikowa, zawierająca amoniak NH_3 oraz amoniak zdysocjowany NH_{3_zd} .
- Symulacja numeryczna wykonywana jest w celu:
 - obliczenia potencjału azotowego N_p , amoniaku NH_3 i wydatku Q dwuskładnikowej atmosfery rozcieńczającej na podstawie dyskretnego mode-

lu $T_i = f(t_i)$ oraz różnych wartości stężeń równowagowych CN amoniaku w celu kształtowania obszarów α , γ , ε w wytwarzanej warstwie;

- predykcji zmian NH_3 przy stałym wydatku atmosfery Q ;
- wyznaczania optymalnego i stałego w czasie wartości wydatku atmosfery $Q = \text{const}$. Do optymalizacji przyjęto kryterium minimalizacji błędu średniokwadratowego $\sum_{t=0}^n [g_{3_teoretyczna}(t_i) - g_3(t_i)]^2 \rightarrow \text{min}$, gdzie:

$\sum_{t=0}^n [g_{3_teoretyczna}(t_i) - g_3(t_i)]^2 \rightarrow \text{min}$, gdzie:

- $\text{NH}_{3_teoretyczna}^i = g_{3_teoretyczna}(t_i)$ – dyskretny model zmian zawartości amoniaku w atmosferze wylotowej wyznaczony z zależności quasi-równowagowych dla temperatury, potencjału oraz czasu;
- $\text{NH}_3^i = g_3(t_i) = a_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot Q_i \cdot t_i}{V_r}\right) - a_1 \cdot [1 - \exp\left(\frac{\alpha \cdot Q_i \cdot t_i}{V_r}\right)]$,

przy czym:

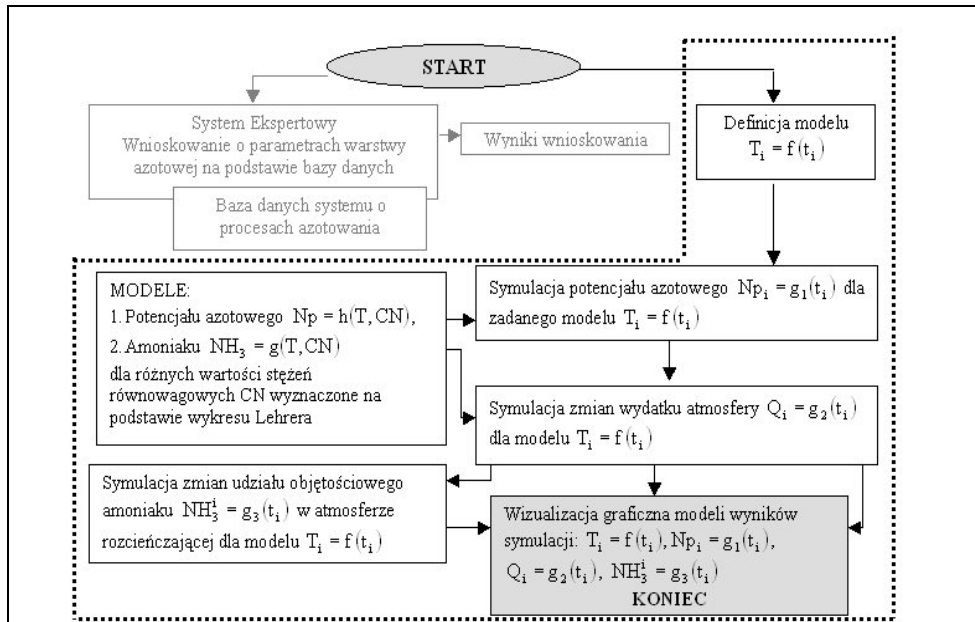
- a_0 – początkowa wartość udziału objętościowego amoniaku w atmosferze azotującej,
- a_1 – końcowa wartość udziału objętościowego amoniaku w atmosferze,
- Q_i – stały w czasie wydatek atmosfery,
- t_i – czas,
- V_r – objętość retorty,
- α – stały współczynnik, którego wartość jest wyznaczana empirycznie dla danej instalacji azotowania gazowego;
- wyznaczanie modelu wydatku atmosfery $Q_i = g_2(t_i)$, którego wartości spełniają warunek: $g_{3_teoretyczna}(t_i) - g_3(t_i) \rightarrow 0$ dla każdego t_i .

Przyjęcie dyskretnego modelu $T_i = f(t_i)$ jako kluczowej informacji wejściowej w symulacji uzasadniały następujące przesłanki:

- niewielkie zmiany temperatury w trakcie procesu azotowania mogą znacząco wpływać na zmianę potencjału azotowego oraz skład atmosfery,
- optymalizacja całkowitego czasu trwania procesu, zwłaszcza w warunkach przemysłowych, powinna uwzględnić oprócz czasu nagrzewania i chłodzenia pieca, także czas azotowania,
- możliwości zastosowania tablic zawierających wartości potencjału azotowego (w tym potencjałów granicznych $\text{Np}_{\alpha/\gamma}$ i $\text{Np}_{\gamma/\varepsilon}$) oraz udziału amoniaku w atmosferze azotującej od temperatury przy różnych wartościach stężeń równowagowych CN. Użycie tablic skraca czas symulacji, ponieważ nie trzeba wówczas rozwiązywać quasi-równowagowych równań różniczkowych tworzenia się faz (węglo-) azotków.

3. Struktura modelu symulacyjnego

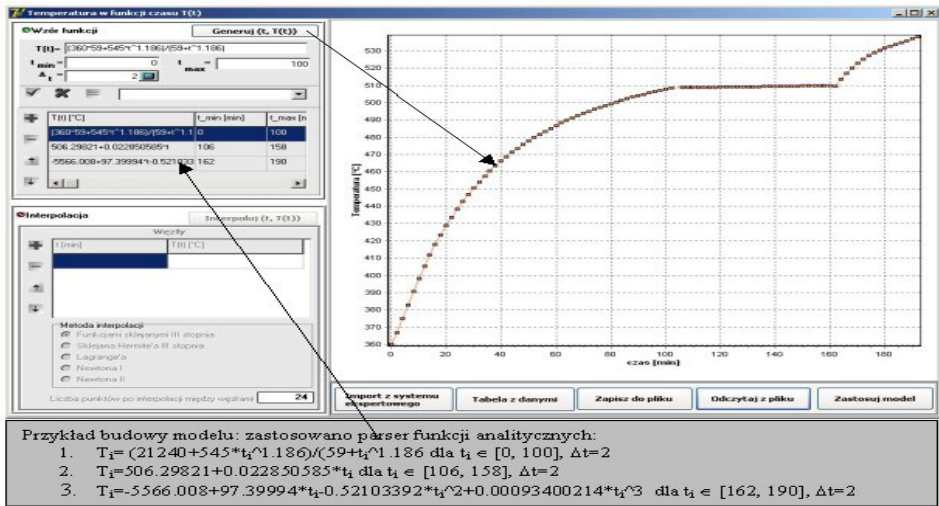
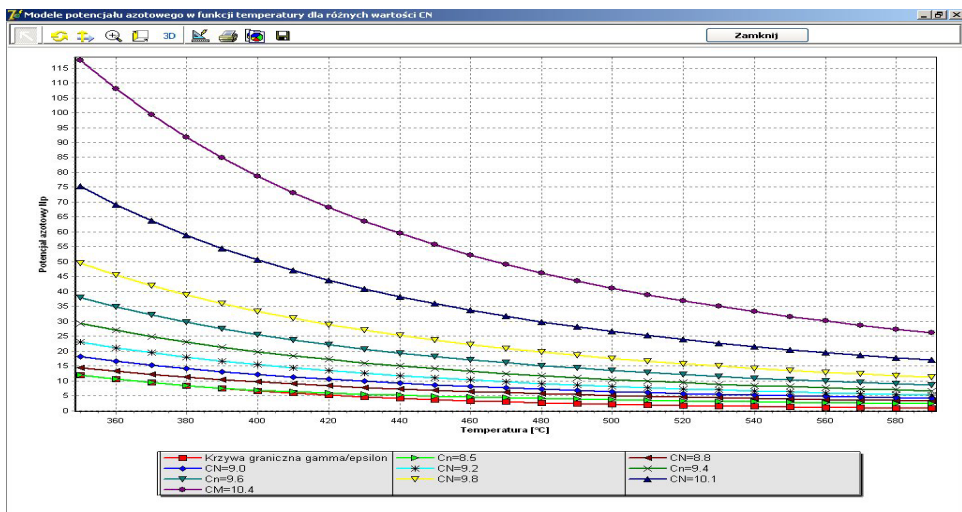
Na podstawie sformułowanych założeń opracowano strukturę modelu symulacyjnego przedstawioną na rys. 1.



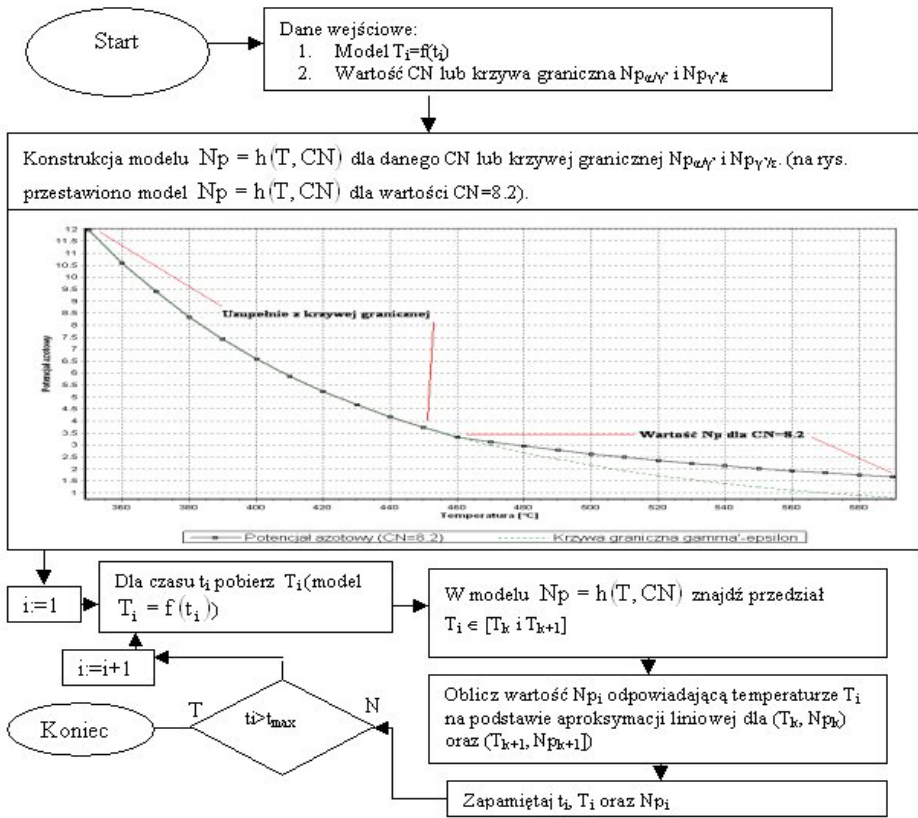
Rys.1. Struktura oprogramowania do projektowania procesów azotowania gazowego

W modelu zaimplementowano następujące moduły:

- Moduł modelowania temperatury w funkcji czasu (rys. 2). Opracowano algorytm importu modelu $T_i = f(t_i)$ z bazy danych systemu ekspertowego, analizator równań i algorytmy interpolacji bikubicznymi funkcjami sklejanymi oraz metodami: Hermite'a, Lagrange'a oraz Newtona.
- Moduł szybkiego przeszukiwania tablic zawierających wartości dyskretne modeli $NH_3 = g(T, CN)$ oraz $N_p = h(T, CN)$. Na rys. 3 przedstawiono przykłady modeli $N_p = h(T, CN)$ dla fazy ε .
- Moduł obliczeń maksymalnego i minimalnego udziału objętościowego NH_3 w atmosferze rozcieńczającej.
- Moduł wyznaczania potencjału azotowego N_p oraz wydatku atmosfery Q na podstawie funkcji uwikłanych $N_p = h(T, CN)$ oraz $NH_3 = g(T, CN)$, gdzie T jest temperaturą z modelu $T_i = f(t_i)$.
- Moduł wizualizacji wyników symulacji.

Rys. 2. Moduł do importu definicji lub modyfikacji modelu $T_i = f(t_i)$ Rys. 3. Podzbiór dyskretnych modeli $Np = h(T, CN)$ dla fazy ε

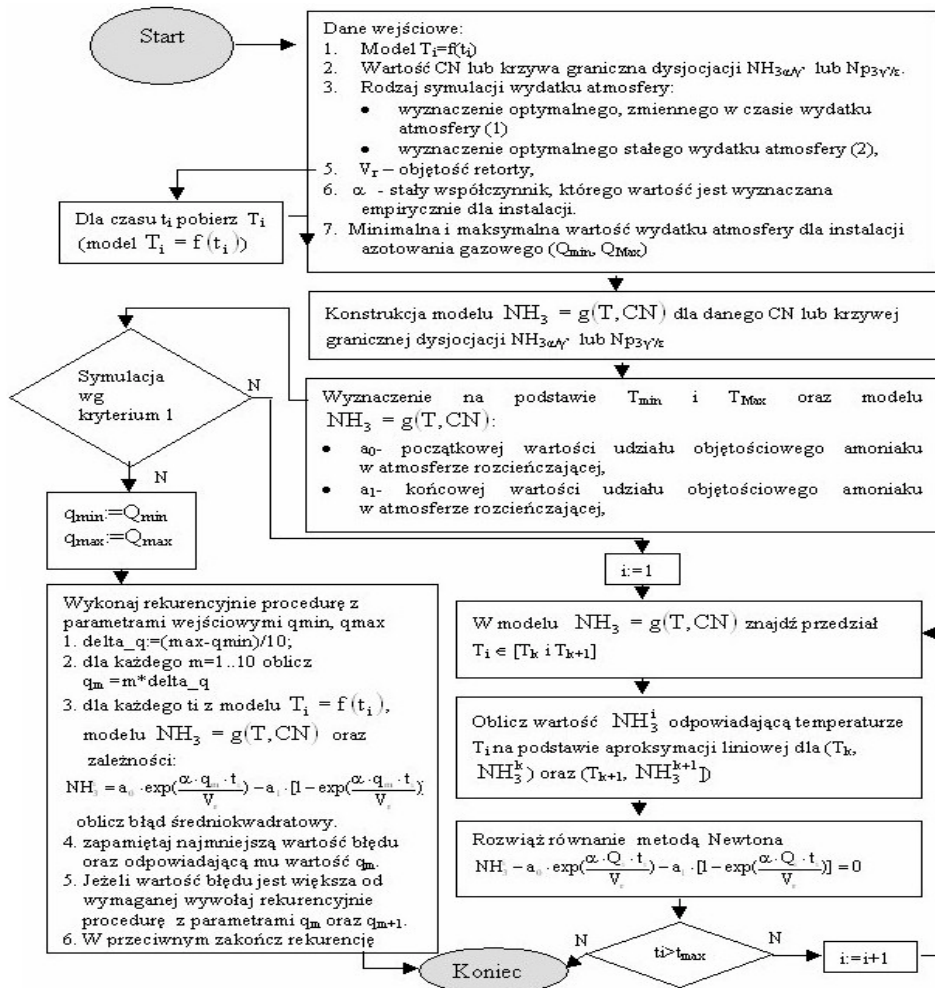
Zasadnicze znaczenie w opracowanym programowaniu procesów ma symulacja potencjału azotowego oraz wydatku atmosfery. Algorytm wykorzystywany w symulacji potencjału azotowego przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Algorytm numeryczny wyznaczania modelu dyskretnego $N_{p_i} = g_i(t_i)$

Na rys. 5 przedstawiono algorytm obliczania wydatku atmosfery z zastosowaniem:

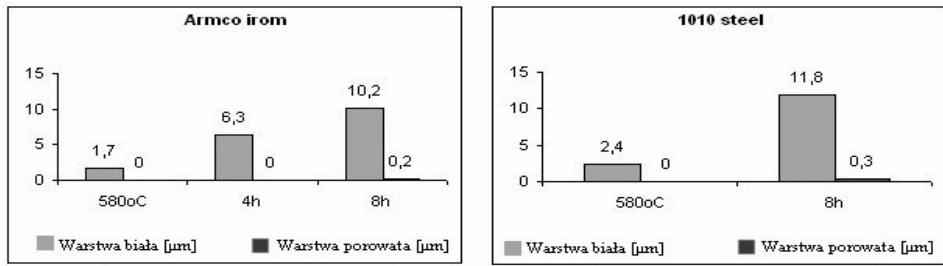
- Kryterium $g_{3_teoretyczna}(t_i) - g_3(t_i) \rightarrow 0$ (wartość wydatku zmienna w czasie).
- Kryterium $\sum_{t=0}^n [g_{3_teoretyczna}(t_i) - g_3(t_i)]^2 \rightarrow \min$, umożliwiającego znalezienie stałej, optymalnej wartości wydatku atmosfery w procesie azotowania.



Rys. 5. Algorytm obliczania optymalnego wydatku atmosfery $Q_i = g_2(t_i)$ lub optymalnej wartości $Q = \text{const}$ dla procesu azotowania gazowego

4. Weryfikacja opracowanych algorytmów symulacji numerycznej

Do weryfikacji opracowanych metod numerycznych symulacji przeprowadzono proces gazowego azotowania, którego celem było wytworzenie warstwy azotków o grubości rzędu $10 \div 12 \mu\text{m}$ na powierzchni stali 1010 oraz żelazie Armco (rys. 6). Proces przeprowadzono na urządzeniu NITREX w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej.



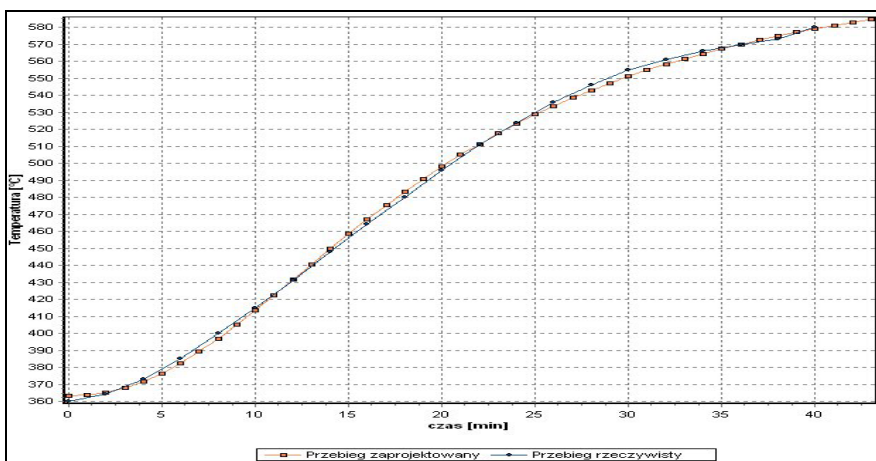
Rys. 6. Grubość warstwy białej i porowatej, jaką należało uzyskać w procesie azotowania

Na podstawie bazy danych oraz systemu ekspertowego zawierającej informacje o przeprowadzonych procesach zaprojektowano podstawowe parametry procesu przedstawione w tabeli 1 oraz na rys. 7.

Tabela 1. Podstawowe parametry procesu

	Temperatura	Czas	NH ₃	NH _{3dis}	Q _{min}	Q _{max}	Np
	[°C]	[h:min]	[%]	[%]	[l/min]	[l/min]	
Grzanie	0 ÷ 360	0:20	X	X	X	X	X
Etap 1	360	0:2	0	100	7	7	X
Etap 2	360 ÷ 580	0:40	75	25	?	?	?
Etap 3	580	8:0	25	75	?	?	?

? – wartości wyznaczone w symulacji



Rys. 7. Temperatura projektowana oraz uzyskiwana w procesie

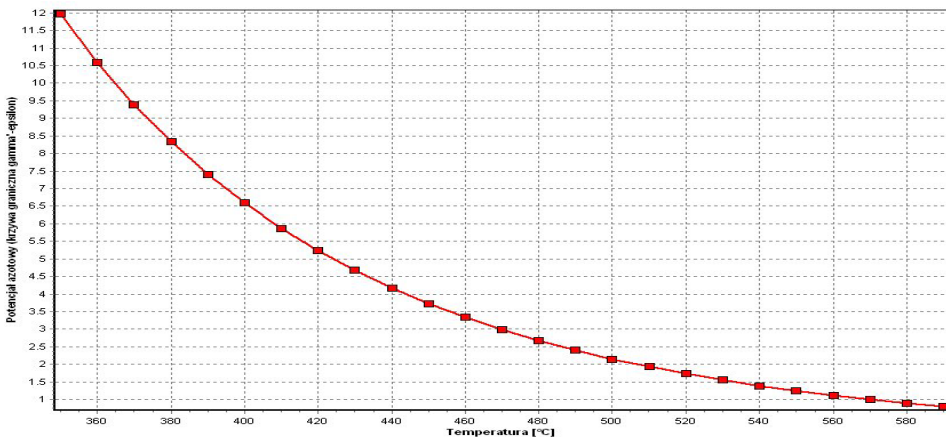
Realizacja pierwszego etapu wymaga uzyskania założonej atmosfery początkowej. Dlatego w ciągu 2 minut podawany jest zdysocjowany amoniak. Na etapie trzecim trwającym 8 godzin utrzymywane są: temperatura, wydatek atmosfery oraz skład atmosfery, czyli parametry uzyskane na etapie drugim. Wynika stąd, że kluczową rolę w procesie odgrywa etap drugi, w którym w ciągu 40 minut następuje zmiana temperatury od 360°C do 580°C oraz zmiana składu atmosfery z 25% $\text{NH}_{3\text{zd}}$ na 75% $\text{NH}_{3\text{zd}}$. W związku z tym zadania dla opracowanych numerycznych metod symulacji sformułowane są następująco:

- wyznaczenie potencjału azotowego na drugim etapie,
- wyznaczenie przebiegu zmian wydatku atmosfery w taki sposób, żeby z atmosfery początkowej zawierającej 75% NH_3 i 25% $\text{NH}_{3\text{zd}}$ uzyskać atmosferę o składzie 25% NH_3 oraz 75% $\text{NH}_{3\text{zd}}$ w czasie 40 minut.

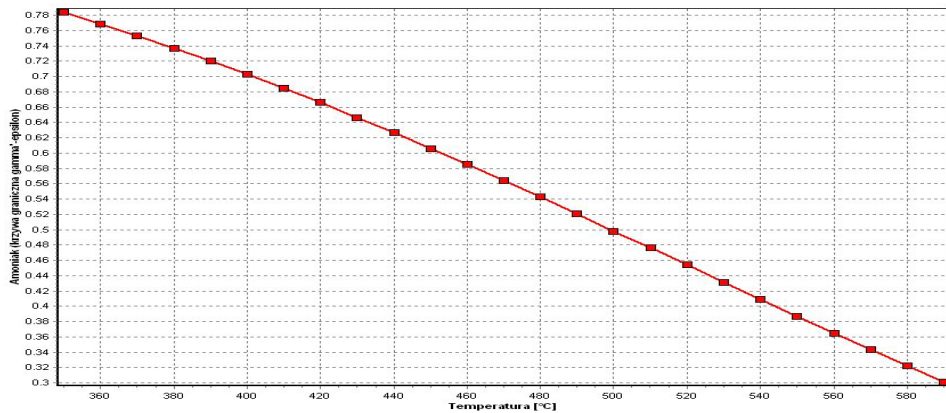
Do symulacji przyjęto następujące parametry początkowe, wynikające z charakterystyki instalacji NITREX-u:

- minimalny i maksymalny wydatek atmosfery $Q_{\min} = 1$ [l/min], $Q_{\max} = 20$ [l/min],
- objętość retorty pieca $V_r = 530$,
- stały współczynnik $\alpha = -2,73$,
- dyskretny model zmian temperatury $T_i = f(t_i)$ przedstawiony na rys. 7.

Ze względu na początkowy i końcowy skład atmosfery algorytm przeszukiwania i uzupełniania tablic zaproponował dyskretne modele: zmian potencjału w zależności od temperatury $N_p = h(T, CN)$ oraz zmian udziału objętościowego amoniaku w zależności od temperatury $\text{NH}_3 = g(T, CN)$ przedstawione odpowiednio na rys. 8 i 9.

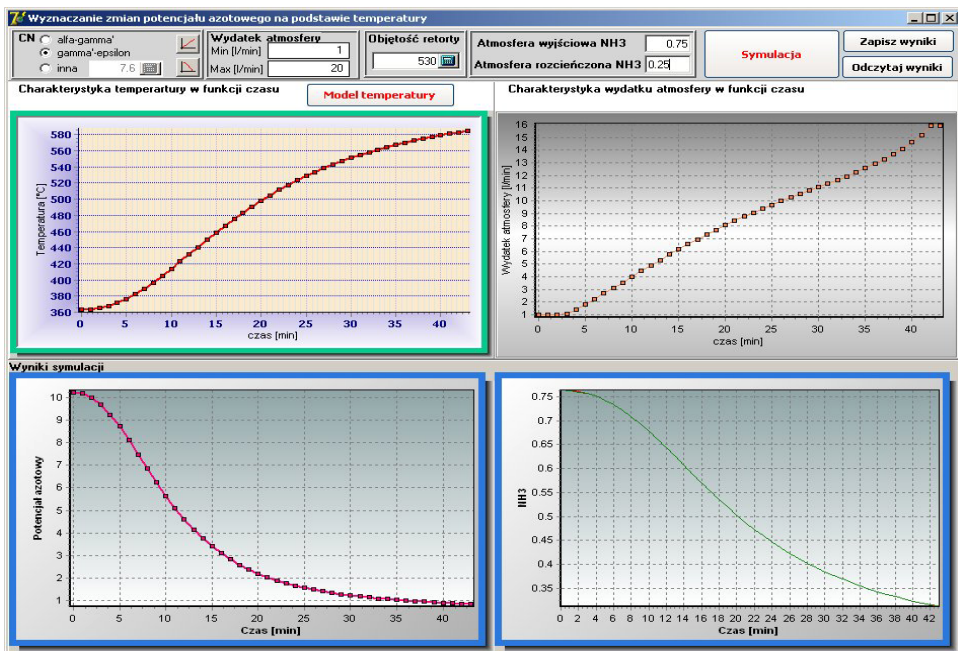


Rys. 8. Model $\text{NH}_3 = g(T, CN)$ zastosowany w symulacji

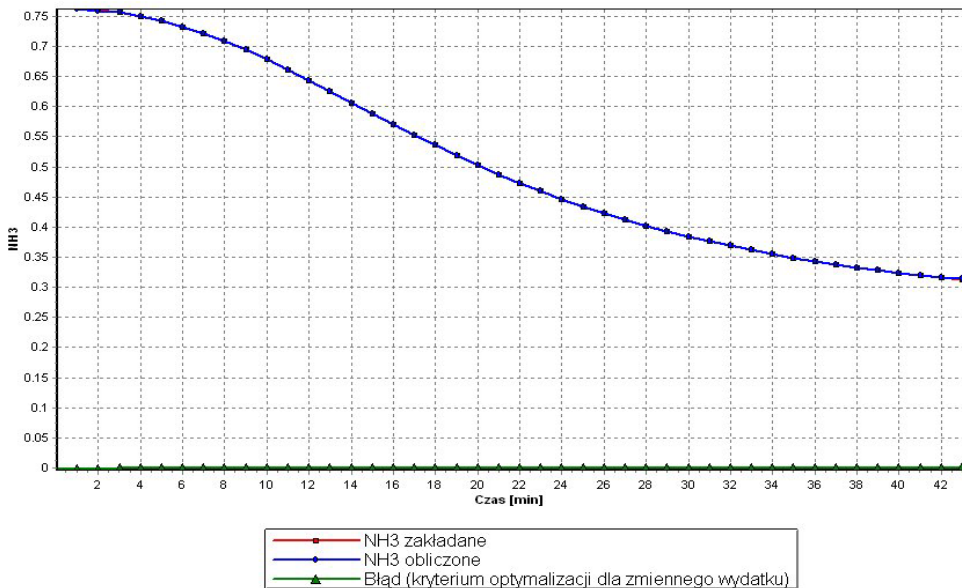


Rys. 9. Model $N_p = h(T, CN)$ zastosowany w symulacji

Rezultaty symulacji dotyczące zmian potencjału, wydatku atmosfery oraz składu atmosfery rozcieńczającej w funkcji czasu pokazano na rys. 10. Uzyskano rozwiązanie, w którym wydatek $Q_i = g_2(t_i)$ oraz udziały objętościowe amoniaku i amoniaku dysocjowanego (rys. 11) są zmienne w trakcie trwania procesu w taki sposób, że zapewniają utrzymanie potencjału azotowego wynikającego ze stężeń równowagowych azotu i uzyskanie warstwy z rys. 6.



Rys.10. Wyniki symulacji numerycznych



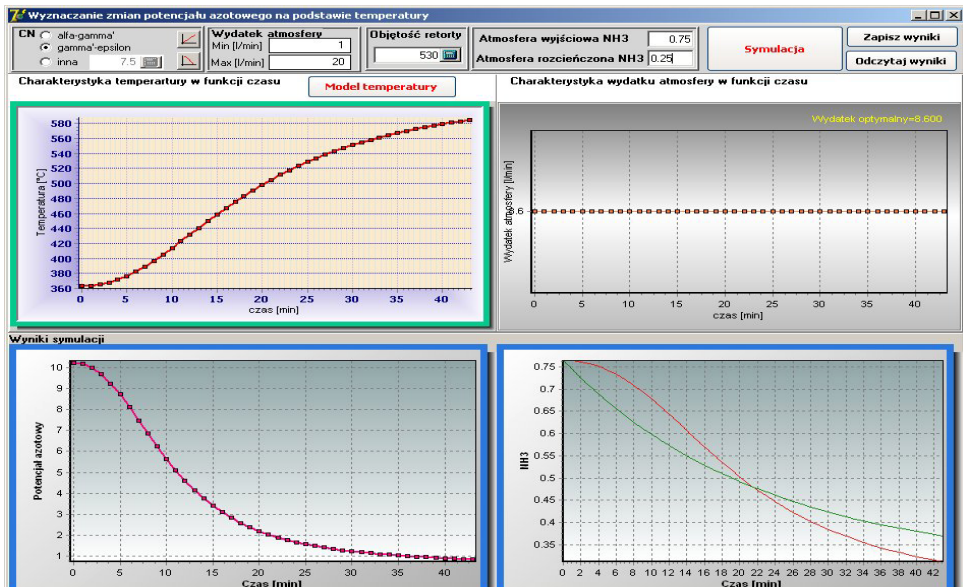
Rys. 11. Błąd pomiędzy wartościami uzyskanymi w symulacji składu atmosfery dla zmiennego wydatku atmosfery a krzywą wyznaczoną na podstawie quasi-równowagowych równań różniczkowych

Ze względu na ograniczoną liczbę dopuszczalnych wartości wydatku atmosfery (maksymalnie cztery wartości wydatku) w instalacji NITREX w IMP uzyskane w symulacji dynamiczne charakterystyki zmian wydatku oraz udziałów objętościowych nie mogły zostać technologicznie zrealizowane. Dlatego też przeprowadzono symulację w celu wyznaczenia stałego w całym procesie wy-

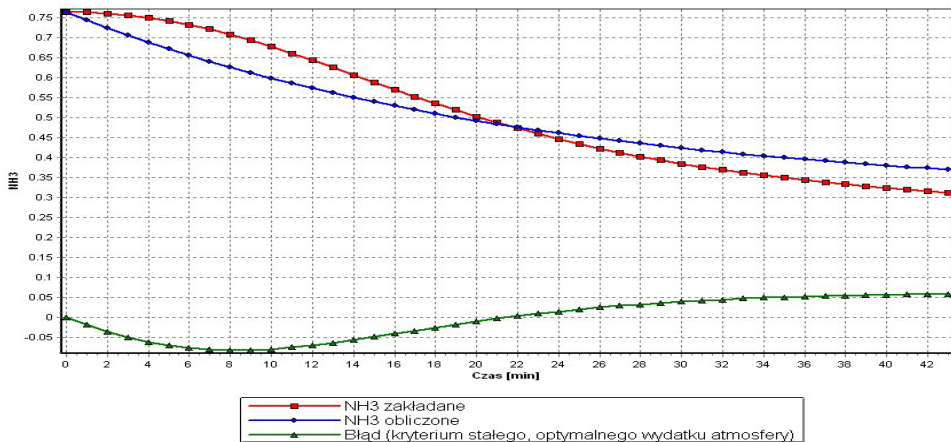
datku atmosfery zgodnie z kryterium
$$\sum_{t=0}^n [g_{3_teoretyczna}(t_i) - g_3(t_i)]^2 \rightarrow \min.$$

Wyniki symulacji przedstawiono na rys. 12 i 13. Przeprowadzone symulacje umożliwiły zaprojektowanie przebiegu zmian potencjału na kluczowym drugim etapie procesu azotowania oraz wyznaczenie sposobu i przebiegu zmian atmosfery możliwych do osiągnięcia w instalacji azotowania firmy NITREX.

W procesie przeprowadzonym zgodnie z uzyskanymi wynikami symulacji wytworzono warstwy azotowane o zakładanej grubości (rys. 7).



Rys. 12. Wyniki numerycznych symulacji przebiegu zmian optymalnego wydatku atmosfery Q



Rys. 13. Błąd pomiędzy wartościami uzyskanymi w symulacji składu atmosfery dla stałego optymalnego wydatku atmosfery a krzywą wyznaczoną na podstawie quasi-równowagowych równań różniczkowych

Podsumowanie

- Eksperymentalna weryfikacja opracowanych numerycznych metod symulacji parametrów procesu azotowania potwierdziła ich poprawność oraz praktyczną przydatność w projektowaniu procesów azotowania.

- Opracowane numeryczne metody symulacji parametrów procesu azotowania umożliwiają szybką analizę wielu różnych wariantów realizacji procesu.
- Aplikacja komputerowa modelu symulacyjnego umożliwia wizualizację graficzną wyników symulacji oraz:
 - prezentację charakterystyk granicznych odpowiadających granicznym potencjałom $Np_{\alpha/\gamma}$ i $Np_{\gamma'/\epsilon}$ oraz charakterystyk potencjałów dla różnych wartości stężeń równowagowych,
 - prezentację charakterystyk zależności udziału objętościowego amoniaku w atmosferze $NH_3 - NH_{3zd}$ dla założonego stopnia dysocjacji i udziałów objętościowych amoniaku i azotu odpowiadających granicznym potencjałom $Np_{\alpha/\gamma}$ i $Np_{\gamma'/\epsilon}$.

Pomimo znacznych możliwości symulacji przy zastosowaniu opracowanych metod numerycznych kontynuowane są dalsze prace w zakresie:

- Symulacji procesów z atmosferą trójskładnikową $NH_3-NH_{3zd}-N_2$.
- Symulacji z uwzględnieniem stopnia dysocjacji atmosfery azotującej podczas procesu.
- Integracji z oprogramowaniem do symulacji: kinetyki wzrostu warstwy azotowanej, profili stężeń oraz wartości stężeń azotu na granicach faz α , γ' , ϵ w wytwarzanej warstwie.

Praca naukowa finansowana ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, wykonana w ramach realizacji Programu Wieloletniego pn. „Doskonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004–2008”.

Bibliografia

1. Buijnsters J.G., Shankar P., Sietsma J., ter Meulen J.J.: Gas nitriding of chromium in NH_3-H_2 atmosphere. Materials Science and Engineering A341 Elsevier, 2003, pp. 289–295.
2. Dobrodziej J., Ratajski J., Michalski J.: Application of relational database of processes and effects of deposition of surface layers processes. Problemy Eksploatacji, 2, 2006, 127.
3. Dobrodziej J., Ratajski J., Michalski J., Suszko T., Wojutyński J., Tacikowski J., Wach P.: Komputerowe wspomaganie projektowania procesów azotowania gazowego z wykorzystaniem symulacji i metod sztucznej inteligencji, Inżynieria Powierzchni, 3, 2007.
4. Lee J.J.: Application of inductively coupled plasma to CVD and PVD, Surface and Coatings Technology, 200, 2005, 31–34.

5. Mazurkiewicz A.: Mechanisms of knowledge transformation in the area of advanced technologies of surface engineering, 5th IFHTSE and SMT 20 Congress, Viena, Austria 2006.
6. Tacikowski J., Nakonieczny A., Michalski J., Sułkowski I., Wach P.: Regulowane azotowanie gazowe pod kątem zastosowania do części lotniczych. Międzynarodowa Naukowo-Techniczna Konferencja Baltechmasz, Kaliningrad 2002, 119–121.

Recenzent:

Adam MAZURKIEWICZ

Numerical simulations of nitriding potential and two-component dissociated ammonia-ammonia atmosphere exchange in planning gas nitriding processes

Key words

Gas nitriding, nitriding potential, atmosphere discharge, numerical simulation.

Summary

The article presents the application of numerical methods for simulating nitriding potential changes as well as a discharge of two-component nitriding atmosphere. Models and algorithms used for simulations are also described. The comparison of the simulation results on the basis of the gas nitriding processes has been made. Development trends of elaborated simulation methods in the context of their application in designing and controlling industrial gas nitriding systems are also described.