



Zużycie i emisja gazów technicznych w procesie regulowanego azotowania gazowego ZeroFlow oraz w dotychczas stosowanych procesach

Industrial gas consumption and emission in controlled gas nitriding using the ZeroFlow process and other established processes

prof. dr hab. inż. Leszek MAŁDZIŃSKI, mgr inż. Karolina OSTROWSKA, mgr inż. Piotr OKONOWICZ, mgr inż. Agnieszka HOFMAN, inż. Justyna KOWALSKA.

L. Małdziński, K. Ostrowska, P. Okuniewicz, A. Hofman, J. Kowalska - Politechnika Poznańska, Seco/Warwick



W KILKU SŁOWACH

W pracy analizowano wpływ niektórych czynników determinujących zużycie amoniaku i azotu w dotychczas stosowanych procesach (klasycznym, Floe i Nitreg) oraz niedawno wprowadzonym do praktyki – azotowanie ZeroFlow. Analizowano te czynniki, na które użytkownicy azotowania mogą mieć pewien wpływ i poddawać je optymalizacji. Są to: temperatura procesu, potencjał atmosfery, budowa fazowa warstwy oraz stężenie azotu w warstwie przypowierzchniowej, jej grubość oraz rodzaj stosowanej atmosfery (NH_3 , $\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ zdys. i $\text{NH}_3 + \text{N}_2$). Wykazano, że najmniejsze zużycie i emisja gazów technicznych wykazuje proces o precyzyjnej regulacji kinetyki wzrostu warstwy azotowanej w procesie z użyciem atmosfery 1-składnikowej – samego amoniaku.



SUMMARY

This research studies the impact of certain factors on the consumption of ammonia and nitrogen in the established nitriding processes (classical, Floe and Nitreg) and the most recent — ZeroFlow nitriding process. Analyzed are the parameters that can be, to some degree, adjusted and optimized by the users. These include the temperature of the process, atmosphere potential, phase constitution, nitrogen concentration in the surface layer and its thickness, as well as the type of atmosphere (NH_3 , $\text{NH}_3 + \text{dissociated NH}_3$, and $\text{NH}_3 + \text{N}_2$). In conclusion, it is established that the lowest consumption and emission of the industrial gases is achieved in a process where a precise control over the kinetics of the layer growth is exercised and a unary atmosphere — ammonia — is employed.

1. Wstęp

Wdrożenia do praktyki przemysłowej regulowanego azotowania metodą ZeroFlow* potwierdziły jej zalety. W odniesieniu do procesów klasycznego, regulowanego Floe i Nitreg, są nimi: znacznie mniejsze zużycie gazów technicznych (głównie amoniaku) i emisja gazów poprocesowych do otoczenia, prostszy i tańszy system regulacji składu chemicznego atmosfery w retorcie, wysoka precyzja kształtowania budowy fazowej warstwy azotowanej, grubości i twardości.

Istotnym elementem regulowanego azoto-

wania ZeroFlow jest stosowana atmosfera – wyłącznie amoniak tak jak procesie klasycznym, a regulacja składu chemicznego atmosfery w retorcie odbywa się poprzez okresowe zamykania i otwieranie dopływu tego gazu do retorty [1-6]. W przeciwieństwie, w procesie klasycznym amoniak cały czas jest doprowadzany do retorty, zwykle dużym natężeniem dopływu, co ogranicza regulację składu atmosfery w retorcie, a tym samym regulację kształtowania budowy warstwy. Powstającą przypowierzchniową grubą i porowatą strefę związków trzeba usuwać przez szlifowanie.

W procesie regulowanym Floe stosuje się at-



mosferę 2-składnikową $NH_3 + NH_3$ zdys. [7-9], a w procesie Nitreg – $NH_3 + N_2$ [10]. Regulacja składu chemicznego atmosfery w retortie jest trudniejsza. Wymaga ustalenia odpowiednich proporcji ww. gazów i ich natężenia dopływu.

W niniejszej pracy przeanalizowano dokładnie te czynniki determinujące zużycie i emisję gazów w ww. procesach, na które użytkownik, mając świadomość może mieć pewien wpływ, może je minimalizować zmniejszając zużycie, emisję gazów, a ostatecznie koszty procesu.

2. Czynniki determinujące zużycie amoniaku i emisję gazów poprocesowych

Istnieje kilka czynników wpływających na zużycie amoniaku i emisję gazów poprocesowych podczas azotowania gazowego. Są to: reakcje dysocjacji amoniaku na powierzchni azotowanego wsadu, retorty pieca i jej oprzyrządowania, temperatura, potencjał azotowy atmosfery, budowa fazowa warstwy i jej grubość, rodzaj atmosfery stosowanej do azotowania, wielkość powierzchni wsadu, retorty i oprzyrządowania, materiał retorty, szybkość obrotów wentylatora.

Na niektóre z tych czynników użytkownik nie ma żadnego wpływu, na inne może do pewnego stopnia minimalizować. W dalszej części pracy analizowane będą te czynniki, które można minimalizować zmniejszając zużycie amoniaku.

2.1. Reakcje chemiczne towarzyszące gazowemu azotowaniu

Jak już wspomiano, azotowanie gazowe prowadzi się z użyciem samego NH_3 , oraz mieszanin 2-składnikowych $NH_3 + NH_3$ zdys., $NH_3 + N_2$. Rzadziej stosowana jest atmosfera trójskładnikowa $NH_3 + NH_3$ zdys. + N_2 . W warunkach laboratoryjnych często stosowana jest też atmosfera $NH_3 + H_2$. Spośród trzech ww. gazów, czynnymi są NH_3 i H_2 . Azot cząsteczkowy (N_2) jest gazem obojętnym, rozcieńczającym NH_3 i H_2 . Nie bierze on wprawdzie bezpośredniego udziału w reakcji azotowania, ale rozcieńczając gazy czynne również wpływa na termodynamikę i kinetykę azotowania.

Zużycie amoniaku jest powodowane dysocjacją tego gazu zachodzącą na powierzchniach: retorty i jej oprzyrządowania oraz azotowanego wsadu. Dysocjujący azot atomowy

i cząsteczkowy oraz wodór (reakcje (1-3) musi być uzupełniany świeżym amoniakiem, a produkty jego dysocjacji (częściowej) usuwane z retorty. Stąd konieczność zapewnienia jego dopływu (w przypadku atmosfer 2 składnikowych mieszanin $NH_3 + NH_3$ zdys., $NH_3 + N_2$) do retorty.

Kinetykę reakcji chemicznych biorących udział podczas azotowania gazowego żelaza α badał m.in. H. Grabke [11]. Według tych badań azotowaniu żelaza towarzyszą trzy zasadnicze reakcje powierzchniowe:

- reakcja azotowania amoniakiem i odazotowania wodorem (reakcja odwracalna)

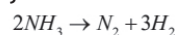


gdzie: NH_3 – azot rozpuszczony w żelazie

reakcja odazotowania poprzez rekombinację azotu atomowego rozpuszczonego w żelazie i jego desorpcji do atmosfery



reakcja dysocjacji amoniaku



która jest sumaryczną reakcji (1) i (2)

Wg pracy [G] szybkość dysocjacji NH_3 wg reakcji (3) jest wyrażona równaniem:

$$\frac{1}{A} \frac{dn_{N_2}}{dt} = k_v \frac{p_{NH_3}}{(p_{H_2})^{1.5}} - k_v [N]_{Fe} p_{H_2}^{1/2} + v_2 ([N]_{Fe})$$

gdzie: n_{N_2} - ilość tworzącego się w reakcji (1) azotu atomowego w mol/sec, A – wielkość azotowanej powierzchni, p_{NH_3} i p_{H_2} ciśnienia cząstkowe amoniaku i wodoru, - stała azotowania reakcji (1), - stała odazotowania reakcji (1)

Z równania (I) wynika, że o szybkości dysocjacji NH_3 , a więc zużyciu tego gazu według reakcji (3) decyduje przede wszystkim iloraz ciśnień cząstkowych NH_3 i H_2 , $\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1.5}}$

nazywany w praktyce potencjałem azotowym atmosfery N_p . Szybkość ta rośnie ze wzrostem potencjału N_p . Drugi człon równania (I), wpływ stężenia azotu rozpuszczonego w żelazie $\alpha [N]_{Fe}$ na szybkość reakcji dysocjacji (I)

$k_v [N]_{Fe} (p_{H_2})^{1/2}$ az trzeci $v_2 ([N]_{Fe})$ wykazują odmienną tendencję ze wzrostem stężenia azotu w żelazie i praktycznie się równoważą [G].

W procesach przemysłowych na wielkość zużycia amoniaku istotny wpływ ma również dysocjacja amoniaku zachodząca na powierzchni retorty i jej oprzyrządowania. Równanie na szybkość dysocjacji amoniaku (II) ma postać

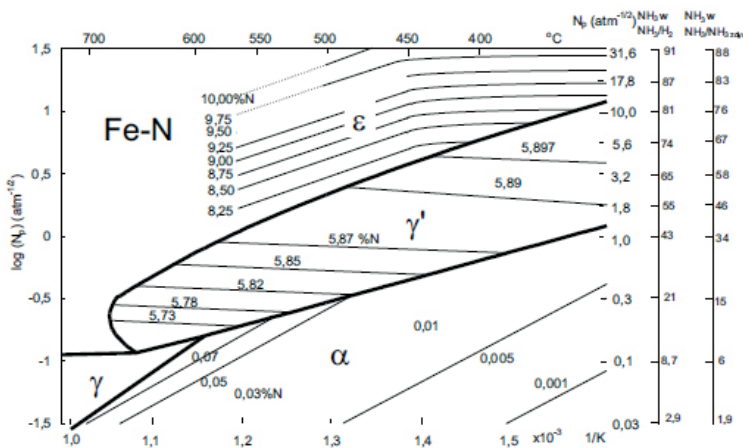
$$\frac{1}{A} \frac{dn_{N_2}}{dt} = \bar{k} \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1.5}}$$



Jak widać, szybkość ta, a w rezultacie zużycie amoniaku zależy również od ilorazu ciśnień cząstkowych $\frac{3NH_3}{2HP}$, czyli potencjału azotowego atmosfery N_p . Na szybkość reakcji (I) i (II) mają również wpływ stałe reakcji k' i k , które zależą od temperatury oraz od własności w katalitycznych powierzchni retorty [G]. Im wyższa temperatura tym większe wartości przyjmują stałe równowagi „ k ”, a tym samym tym większa jest szybkość dysocjacji amoniaku i większe jest jego zużycie.

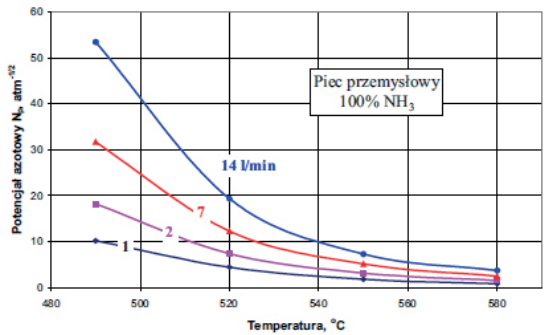
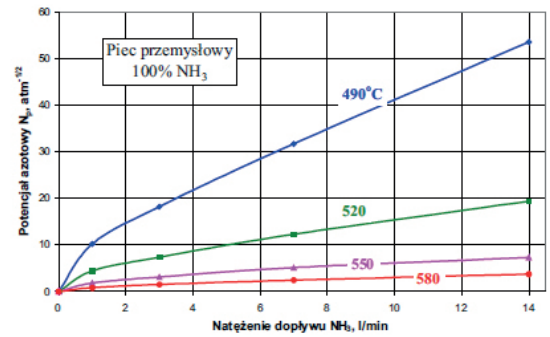
2.2. Wpływ budowy fazowej warstwy azotowanej na zużycie amoniaku

W poprzednim rozdziale wykazano, że parametrem determinującym dysocjację amoniaku jest potencjał azotowy N_p atmosfery*. Z drugiej strony potencjał N_p ściśle determinuje budowę fazową warstwy (również kinetykę jej wzrostu, patrz. 2.3). Można więc założyć, że zużycie amoniaku (i emisja gazów poprocesowych do otoczenia) są ściśle związane od budowy fazowej warstwy, a ściślej powierzchniowego stężenia.



Rys. 1. Układ równowagi N – T – [N] [LM]

Wynika to ze z modyfikowanego przez L. Małdzińskiego wykresu Lehrera [12] (L) T - N_p - $[N]_{Fe}$ pokazanego na rys. 1 [13,14,9]. Z wykresu tego można wnioskować, jaka faza (strefę) będzie tworzyła strefę przypowierzchniową warstwy azotowanej oraz określać stężenie azotu na jej powierzchni w zależności od potencjału azotowego N_p atmosfery azotującej i temperatury. Widoczne jest, że im wyższy jest być potencjał N_p tym wyższe jest powierzchniowe stężenie azotu w fazach α , γ' i ϵ . Ponadto można również wnioskować o budowie fazowej warstwy. Przy małym potencjale N_p (w zakresie fazy α) powstawać bę-



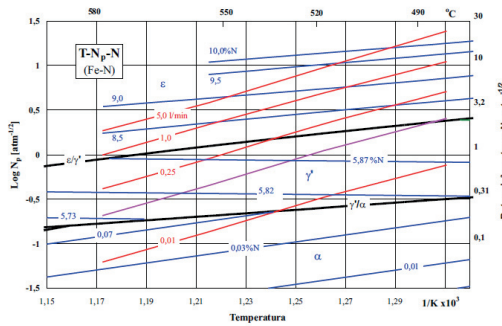
Rys. 2. Wpływ: a) natężenia dopływu NH_3 do retorty oraz, b) temperatury na potencjał N_p atmosfery w retorcji

dzie wyłącznie warstwa p jednofazowa α , przy N_p w zakresie fazy γ' – warstwa 2-strefowa $\gamma'+\alpha$, a przy N_p w zakresie fazy ϵ – warstwa 3-strefowa $\epsilon+\gamma'+\alpha$.

W piecach przemysłowych potencjał azotowy N_p atmosfery w retorcji pieca jest determinowany natężeniem dopływu NH_3 1 do retorty oraz temperatury. Pokazano to na rys. 2a,b. Widoczne jest, że im większe jest natężenie dopływu amoniaku do retorty (rys. 2a) tym większy jest N_p . Wzrost temperatury wymaga większego dopływu NH_3 aby zapewnić wymagany N_p (rys. 2b).

Na wykresie T - N_p - $[N]_{Fe}$ (rys. 3) naniesiono wyznaczone z rys. 2 zależności między natężeniem dopływu NH_3 do retorty a potencjałem N_p . Widoczne jest, że do wytworzenia warstwy jednostrefowej, wymagane jest bardzo małe natężenie o dopływu NH_3 , ok. 0,01 l/min i to powyżej 530 °C. Wzrost natężenia do 0,25 l/min będzie powodował powstawanie warstwy dwufazowej γ' w zakresie 530 – 580 °C, a poniżej 530 °C – warstwy 3-strefowej $\epsilon+\gamma'+\alpha$. Przy wyższych natężeniach dopływu NH_3 (1 i 5 l/min) w całym zakresie temperaturowym powstaje warstwa $\epsilon+\gamma'+\alpha$.

1 Nie dotyczy to azotowania z użyciem atmosfery $NH_3 + N_2$

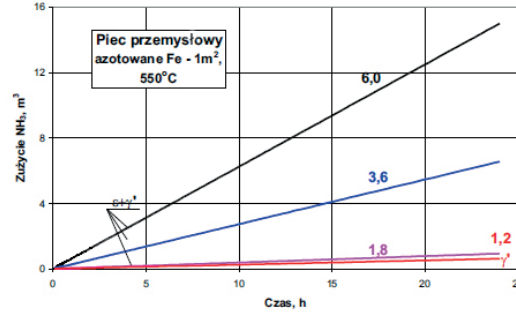
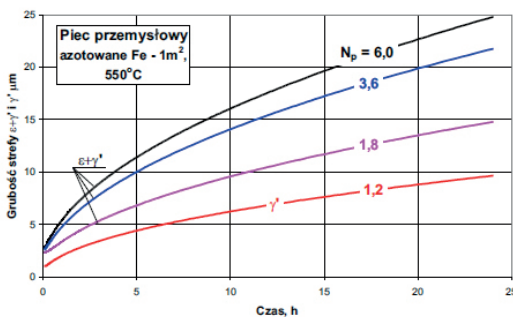


Rys. 3. Wpływ temperatury, potencjału azotowego N_p na równowagowe stężenie azotu na powierzchni żelaza i natężenie dopływu NH_3 do retorty

2.3. Wpływ kinetyki wzrostu warstwy azotowanej na zużycie amoniaku

Do określenia zużycia NH_3 w całym procesie należy powiązać dane z rys. 3 z kinetyką wzrostu warstwy azotowanej. Na rysunkach 4 pokazano wyniki symulacji wpływu potencjału azotowego N_p ($N_p = 1.2, 1.8, 3.6$ i 6.0) na: 4a) szybkość wzrostu strefy związków $\epsilon+\gamma'$ i γ' oraz b) zużycie NH_3 . Jak widać, wzrost potencjału azotowego powoduje wzrost szybkości strefy związków i wzrost zużycia NH_3 (rys. 4b). Na szczególną uwagę zwracają procesy prowadzone przy wyższych potencjałach 3,6 i 6,0. Wzrost N_p z 3,6 na 6,0 powoduje niezbyt duży wzrost szybkości strefy $\epsilon+\gamma'$, ok. 10%, ale duży, bo ponad dwukrotny wzrost zużycia NH_3 . Największe, zużycie NH_3 towarzyszy procesowi z potencjałem 6,0. Bardzo małe zużycie NH_3 obserwuje się przy wytwarzaniu strefy $\epsilon+\gamma'$ przy potencjale $N_p = 1,8$ i jeszcze mniejsze, przy wytwarzaniu strefy $\epsilon \gamma'$ przy $N_p = 1,2$.

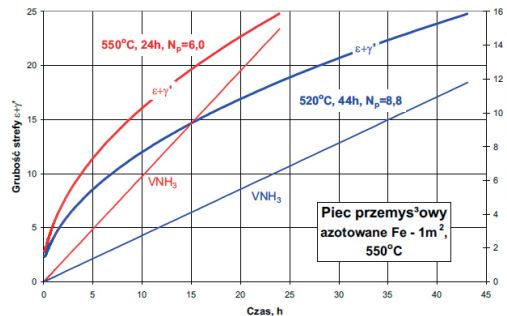
Warto zauważyć, że w praktyce, w procesie klasycznym* 1-stopniowym stosowany jest wysoki potencjał N . Prowadzi to do dużego zużycia amoniaku, oraz tworzenia się grubej, porowatej i kruchej strefy związków wymagającej usuwania przez szlifowanie. Zwiększa to niejako w dwójnasób koszty całego procesu wytwarzania warstwy.



Rys. 4. Wpływ potencjału azotowego N_p na: a) szybkość wzrostu strefy $\epsilon+\gamma'$ oraz b) zużycie NH_3

* Za proces klasyczny uważa się azotowanie z Użyciem samego NH_3 wprowadzone na początku ubiegłego wieku.

Na rys. 5 porównano wpływ temperatury azotowania ($550\text{ }^\circ\text{C}$ i $520\text{ }^\circ\text{C}$) na wzrost grubości strefy związków $\epsilon+\gamma'$ i zużycie NH_3 . W symulacjach przyjęto potencjały: 6,0 dla $550\text{ }^\circ\text{C}$ i 8,8 dla $520\text{ }^\circ\text{C}$ zapewniające to samo stężenie powierzchniowe azotu (9,33%N) oraz tę samą grubość strefy związków ($\epsilon+\gamma'$) – $25\mu\text{m}$. Ponieważ wzrost w temperaturze $520\text{ }^\circ\text{C}$ jest wolniejszy aniżeli



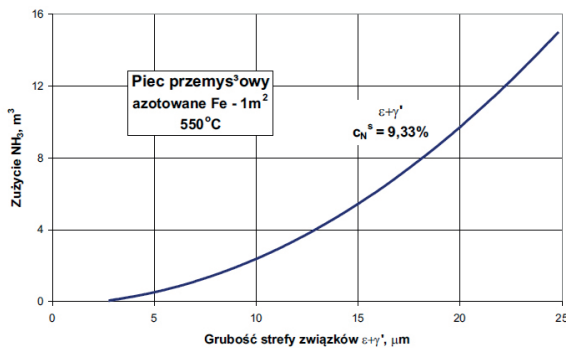
Rys. 5. Wpływ temperatury procesu na szybkość wzrostu strefy $\epsilon+\gamma'$ i zużycie NH_3

w $550\text{ }^\circ\text{C}$ to do wytworzenia tej samej grubości tej strefy wymagany jest znacznie dłuższy czas procesu – zamiast 24 h w $550\text{ }^\circ\text{C}$ – 40 h w $520\text{ }^\circ\text{C}$, ale zużycie NH_3 w niższej temperaturze jest wyraźnie mniejsze. Zamiast 15m NH_3 potrzebnego na wytworzenie w temperaturze $550\text{ }^\circ\text{C}$ wystarczy 12m tego gazu w temperaturze $520\text{ }^\circ\text{C}$. Należy zauważyć, że warunkach przemysłowych taka oszczędność NH_3 nie musi oznaczać oszczędności ekonomicznej procesu, bowiem proces w $520\text{ }^\circ\text{C}$ jest znacznie dłuższy. Do oceny tej ostatniej należy wziąć jeszcze pod uwagę zużycie energii elektrycznej. Ponadto, proces w temperaturze $520\text{ }^\circ\text{C}$ charakteryzuje się niższą wydajnością produkcji. Na azotowanie w niższej temperaturze można by sobie ewentualnie pozwolić przy małej produkcji, gdy piec nie jest w pełni wykorzystany. Istnieje drugie istotne



ograniczenie w ustalaniu temperatury azotowania. Ponieważ temperatura procesu determinuje własności wytrzymałościowe stali, dlatego jest najczęściej jest ona zwykle narzucana przez odbiorcę azotowanych detali.

Ponieważ wzrost warstwy dyfuzyjnej zachodzi wg prawa parabolicznego, staje się on z czasem procesu coraz wolniejszy. Należy przypuszczać coraz większy wzrost zużycia amoniaku na wytworzenie tego samego przyrostu grubości warstwy. Pokazano to na rys. 6.



Rys. 6. Wpływ grubości strefy ε+γ' na zużycie NH₃

Wzrost wg prawa parabolicznego wymaga stałej temperatury i stałego stężenia azotu na powierzchni. W rzeczywistości, w początkowym okresie azotowania temperatura i stężenie N, ale w dłuższym okresie azotowania odchylenia od prawa parabolicznego stają się pomijalnie małe.

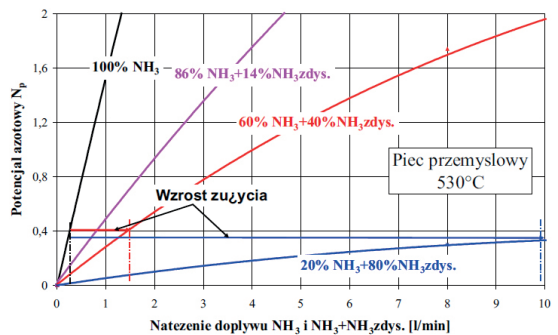
Z powyższego rysunku wynika również, że nie należy przesadzać z grubością wytwarzanych warstw grubością. Powinna ona być tak dobrana, aby spełniać oczekiwane wymagania użytkowników. W praktyce nierzadko wytwarza się grubsze warstwy niż to konieczne, a najczęściej dotyczy to strefy związków, którą, jak już wspomniano, trzeba następnie usuwać przez szlifowanie.

6.4. Rodzaj atmosfery azotującej (NH₃, NH₃ +NH₃ zdys., NH₃ +N₂)

W przemysłowych procesach azotowania stosuje się następujące atmosfery: NH₃ (azotowanie 1-stopniowe, oraz ZeroFlow), NH₃ +NH₃ zdys. (nazywane również azotowaniem 2-stopniowym lub Floe), NH₃ +N₂ (azotowanie Nitreg). W porównaniu zużycia NH₃, a w przypadku procesu Nitreg – zużycia NH₃ i N₂, zakłada się, że temperatura procesu jest jednakowa, a ich skład chemiczny i natężenie dopywu do retorty zapewnia wytworzenie tej samej warstwy azotowanej.

Do porównania natężenia dopywu NH₃ i NH₃ +NH₃ zdys. można się ograniczyć jedynie do porównania zależności między natężeniem

dopywu do retorty ww. atmosfer, a potencjałem atmosfery w retorcie co pokazano na rys. 7. Widoczne jest, że gdy zamiast NH₃ użyje się mieszaninę 60% NH₃ +40% NH₃ zdys., wówczas aby zachować ten sam potencjał N_p = 0,35, należy zwiększyć jej dopyw ok. 7,7 krotnie w porównaniu z dopywem czystego NH₃. Po uwzględnieniu ekspansji NH₃ zdys. oznacza to ok. 5,6 - krotnie większe zużycie NH₃. Jeszcze większe różnice występują, gdy NH₃ zastępuje się mieszaniną 20% NH₃ +80% NH₃ zdys. (często stosowaną w w drugim stopniu azotowania stali stopowych). W tym przypadku (rys. 7), aby zachować potencjał 0,35, należy zwiększyć natężenie dopywu 20% NH₃ +80% NH₃ zdys. aż 50 razy w porównaniu z dopywem NH₃. Oznacza to 30 - krotne większe zużycie NH₃ w procesie z użyciem analizowanej mieszaniny. Z powyższego porównania wynika, że rozcieńczanie NH₃ amoniakiem zdysocjowanym NH₃ zdys. prowadzi do zwiększenia zużycia NH₃, przy czym im większe jest rozcieńczenie NH₃ tym większe jest jego zużycie. Po zastępowaniu czystego NH₃ mieszaniną NH₃ +NH₃ zdys. W innej temperaturze obserwuje się te same tendencje.



Porównanie zużycia atmosfer NH₃ i NH₃ +N₂ jest znacznie trudniejsze niż NH₃ i NH₃ +NH₃ zdys. W procesie z użyciem mieszaniny NH₃ +N₂ strumień atomów azotu z fazy gazowej do warstwy JNg reguluje się za pomocą dwóch parametrów: składu chemicznego atmosfery doprowadzanej do retorty (NH₃ +N₂) i potencjału azotowego N_p atmosfery w retorcie.

Analiza wielu procesów przemysłowych wykazała, że zastąpienie NH₃ mieszaną NH₃ +N₂ powoduje, w zależności od zawartości N₂, wzrost zużycia NH₃ (do dwóch razy) w porównaniu ze zużyciem NH₃ w procesie ZeroFlow, ale znacznie mniejszy niż w przypadku atmosfery NH₃ +NH₃ zdys. W procesie tym dodatkowo zużywany jest



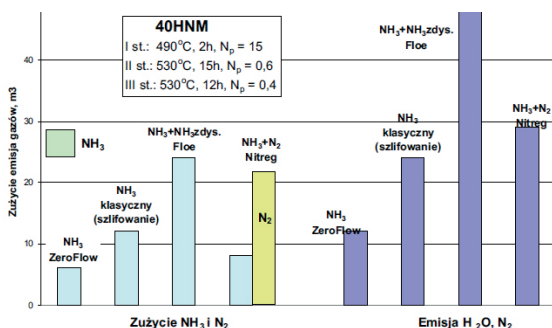
jednak w dużych ilościach azot. Należy zauważyć, że do wytwarzania atmosfery $NH_3 + N_2$ nie potrzeba dysocjatora.

3.0. Zużycie amoniaku i azotu w procesach przemysłowych

Analizie zużycia amoniaku w procesach przemysłowych poddano na przykładzie azotowania: wałów korbowych do silników samochodów wyścigowych, kół zębatych do przekładni elektrowni wiatrowych oraz dysz do pompowtryskiwaczy silników wysokoprężnych. Są to procesy odpowiednio średnio-, długo- i krótkookresowe, ponadto 2-stopniowe zarówno pod względem temperatury i potencjału azotowego prowadzone w: NH_3 (ZeroFlow) NH_3 , (azotowanie klasyczne), $NH_3 + NH_3$ zdys. (proces Floe), $NH_3 + N_2$ (Nitreg). W analizie brano pod uwagę nie tylko zużycie gazów podczas samego procesu, ale również podczas płukania retorty amoniakiem (zamiana azotu, NH_3) w okresie nagrzewania.

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

Zgodnie z wymaganiami producenta silników warstwa azotowana powinna składać się ze strefy γ' o grubości ok. $5\mu m$ i strefy wydzieleniowej – $0,4mm$. Wyniki zużycia NH_3 pokazano na rys. 8. Jak widać, najmniejszym zużyciem NH_3 charakteryzuje się proces ZeroFlow. W procesie klasycznym zużycie to jest ok. 2 razy większe aniżeli w procesie ZeroFlow jednocześnie 2 razy mniejsze niż w procesie regulowanym Floe. Jednak, jak wspomiano, w klasycznym azotowaniu powstaje porowata i krucha strefa związków, którą najczęściej trzeba usuwać przez szlifowanie. Dlatego też proces Floe uważa się za lepszy i ekonomiczniejszy.



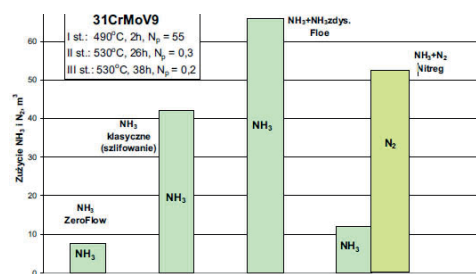
Rys. 8. Zużycie NH_3 i N_2 oraz emisji H_2O i N_2 (gazy poprocesowe) podczas azotowania wału korbowego w procesach: ZeroFlow, klasycznym, Floe i Nitreg

Zużycie NH_3 w procesie z użyciem atmosfery $NH_3 + N_2$ 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 w znacznych ilościach azot. Warto zauważyć, że proces ten jest tzw. procesem nierównowagowym* cechującym się bardziej skomplikowanym i droższym systemem regulacji i kontroli składu chemicznego atmosfery azotującym 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 spalone gazy poprocesowe zawierają H i N . Objętość gazów poprocesowych wytworzonych w procesach z użyciem NH_3 , $NH_3 + NH_3$ zdys. jest 2-krotnie 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.

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

Na kołach do przekładni zębatych elektrowni wiatrowych wymagane są grube warstwy wydzieleniowe (ok. $0,8mm$) bez strefy związków. Wynika to z dużych nacisków jednostkowych na powierzchnię zębów podczas ich pracy, a przede wszystkim zmęczeniowego kryterium zużycia. W związku z tym stosuje się długookresowe azotowanie ($70\div 90h$) w atmosferze o bardzo niskim potencjale N_p . Długie czasy i niskie potencjały bardzo mocno rzutują na duże różnice w zużyciu NH_3 i N_2 (proces Nitreg) co pokazano na rys. 9.



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

* W procesie nierównowagowym azot na powierzchni stali nie osiąga stanu równowagi (stacjonarnej) z atmosferą, a kinetyka wzrostu warstwy determinowana jest reakcjami w fazie gazowej, a nie dyfuzją tego pierwiastka jak to ma miejsce w procesie równowagowym.

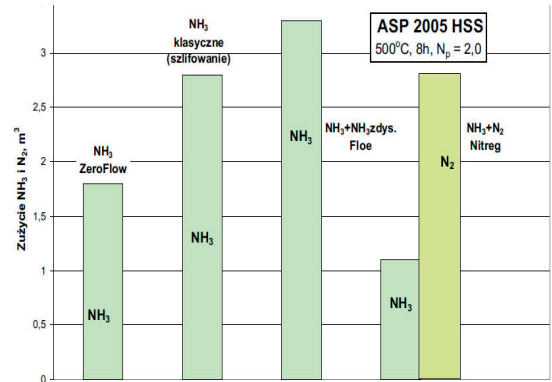
Literatura
 1. Małdziński L., Tacikowski J.: Regulowane azotowanie gazowe z oszczędnym wykorzystaniem amoniaku” Inżynieria Powierzchni 2006 nr 4
 2. Małdziński L., Tacikowski J.: “Concept of an economical and ecological process of gas nitriding of steel” Hartereitechnische-Mitteilungen” 61 (2006) 6 p. 295-302
 3. Małdziński L.: Controlled Nitriding using a ZeroFlow process”, Heat treating Progress”, August 2007, Vol 7, Number 5, p. 53-57
 4. Małdziński L., M. Bazel, M. Korecki, A. Miliszewski, T. Przygowski: “Controlled nitriding using a “ZeroFlow” method, Industrial experiences” Heat treating Progress, July/August, 2009, p. 19-22
 5. Małdziński L., Korecki M.: “Regulowane azotowanie gazowe metodą „ZeroFlow”, Nowoczesne trendy w obróbce cieplnej, X Seminarium Grupy Seco/warwick, 4-5.10.2007, Łągow, s. 13-21
 6. Małdziński L., M. Bazel, M. Korecki, A. Miliszewski, T. Przygowski: „Przemysłowe zastosowania azotowania gazowego metodą „ZeroFlow” 3/2010, s. 48-54, Inżynieria Powierzchni, 7. Fry A., US. Patent 1,487,554, 18 March 1924
 8. ASM HandbookTM, Vol. 4, Heat Treating, Prepared under the direction of the ASM International Handbook Committee, August 1991, p. 388
 9. „Physical Metallurgy Handbook” authored by Kumar Sinha Anil, McGraw-Hill, 2002, ISBN, No: 0-07-057986-5, s. p. 16,89
 10. Patent, “Method of gas nitriding”, Poland, 11.06.1977, No 85924.
 11. Grabke H., Reaktionen von Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff an der Oberfläche von Eisen, Ber. Bunsengesell. Phys. Chem., 1968, Vol. 72, s. 533-541, 541-548.
 12. Lehrer E., Über das Eisen-Wasserstoff-Gleichgewicht, Z. Elektrochem., 1930, Vol. 36, 6, s. 383-392.
 13. Małdziński L., Liliental W., Tymowski G., Tacikowski J.: „New Possibilities of Controlling the Gas Nitriding Process by Utilizing Simulation of Growth Kinetics of Nitride Layer” Proceedings of the Twelfth International Conference on Surface Modification Technologies, ASM Rosemont, Illinois USA October 12–14, 1998 s. 215–226.
 14. Monografia: 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.



I tak zużycie NH_3 w procesie ZeroFlow jest 10 razy mniejsze od zużycia w regulowanym azotowaniu Floe i 5 razy mniejsze aniżeli w azotowaniu klasycznym. Wyniki te dobrze korespondują z wynikami rozważań teoretycznych pokazanych na rys. 3 i 4. Nie pokazano emisji gazów poprocesowych do otoczenia, ponieważ (jak na rys. 8) jest ona w każdym procesie po-dwojeniem objętości zużytego amoniaku.

3.3. Azotowanie dysz do pompowtryskiwaczy silników wysokoprężnych – proces krótko- okresowy.

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



Rys. 10. Zużycie NH_3 w procesach ZeroFlow, klasycznym, Floe oraz NH_3 i N_2 w procesie Nitreg podczas azotowania dysz do pompowtryskiwaczy

Podsumowanie

W pracy analizowano wpływ niektórych czynników determinujących zużycie amoniaku i azotu w dotychczas stosowanych procesach (klasycznym, Floe i Nitreg) oraz niedawno wprowadzonym do praktyki – ZeroFlow. Wybrano te czynniki, na które użytkownicy azotowania mogą mieć pewien wpływ i poddawać je optymalizacji. Są to: temperatura procesu, potencjał atmosfery, budowa fazowa warstwy oraz stężenie azotu w warstwie przypowierzchniowej, jej grubość oraz rodzaj stosowanej atmosfery (rodzaj procesu). W analizie teoretycznej oraz wybranych procesów przemysłowych wykazano, że: wzrost temperatury procesu, potencjału azotowego atmosfery, a co za tym idzie stężenia powierzchniowego azotu i budowy fazowej warstwy powoduje wzrost zużycia amoniaku (w procesie Nitreg również azotu). Najmniejsze zużycie amoniaku wykazuje proces z użyciem wyłącznie tego gazu – proces ZeroFlow. Atmosfery 2-składnikowe: $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \text{ zdys.}$ oraz $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ cechuje się większym zużyciem amoniaku, przy czym jest ono tym większe im większy jest stopień rozcieńczenia tego gaz rozcieńczalnikami $\text{NH}_3 \text{ zdys.}$ lub N_2 . Ostatecznie, z powyższych rozważań wynika, że aby minimalizować zużycie amoniaku (i N_2 w procesie Nitreg) oraz emisję gazów do atmosfery należy wytwarzać precyzyjne warstwy pod względem budowy fazowej, grubości wymaganych stref stosując precyzyjną regulację jej kinetyki wzrostu. Do tego celu nadaje się atmosfera 1-składnikowa – sam NH_3 w procesie ZeroFlow.

e-r-s to ...

planowanie i wykonawstwo kompletnych projektów wymurówek i innych osłon ogniotrwałych włącznie z:

- projektem inżynierskim
- dostawą materiałów
- udostępnieniem wykwalifikowanej kadry
- przygotowaniem dokumentacji i badań.

to ...

- zabudowywanie nowych oraz utrzymanie i konserwacja już istniejących instalacji
- magazynowanie materiałów również na pilne, dorażne potrzeby naszych Klientów
- produkcja prefabrykatów ogniotrwałych
- osuszanie, wstępne podgrzewanie osłon ogniotrwałych

Posiadamy:

- dział serwisowo-montażowy (z ok. 80 pracownikami)
- wykwalifikowaną kadrę zarządzającą z fachową wiedzą i doświadczeniem
- własnych certyfikowanych spawaczy
- własny dział inżynierski i projektowy
- magazyny składowania
- flotę pojazdów serwisowych
- nowoczesne maszyny budowlane.

Nasz główny obszar działalności to:

- komunalne lub szczególne spalarnie odpadów
- instalacje i agregaty przemysłu chemicznego i petrochemicznego
- instalacje topnienia i wylewania metali nieżelaznych
- instalacje produkujące parę wodną
- kotły, piece z kompletnym wyściełaniem materiałami włóknistymi.

