

MODERNÍ TECHNOLOGIE PRO ZLEPŠENÍ KVALITY DÍLŮ KARBONITRIDOVANÝCH V SOLNÝCH LÁZNÍCH

MODERN TECHNOLOGIES FOR THE QUALITY IMPROVEMENT OF SALT BATH NITROCARBURIZED PARTS

^a Jan Gerstenberger, Ing.,

^b Joachim Boßlet, Dr.

^a EXPROHEF-CZ, Praha, Tel: 724 913 837, Email: exprohef-cz@exprohef-cz.cz

^b Durferrit GmbH, Mannheim, Německo

ABSTRAKT

Due to high wear and corrosion resistance nitrocarburized parts are worldwide employed in important industries. The applied salt melts are characterized by a large offer of nitrogen, same time having a relatively stable composition and remarkable temperature constancy. The fast and homogeneous heat transfers as well as the low sensitivity to contamination on parts to be treated are further process advantages. However, it is said that the salt bath process would have disadvantages, such as highly porous compound layers, salt residues on the parts, bad documentable process sequences or detrimental effects on the environment. These objections are not caused by the process itself, but have to be accused to the outdated systems engineering respectively a inadequate process operation. The following article describes how easily those deficiencies can be avoided using new filter technology for cleaning the salt bath melts, batch documentation, automation as well as appropriate washing and environmental technology.

ÚVOD

Karbonitridace v solných taveninách se po dobu mnoha desetiletí pevně usídlila po celém světě. Konstrukční díly zpracovávané v solných lázních se používají nejenom v automobilovém průmyslu, ale také ve strojírenství a v nástrojařství, v elektrotechnice, v ropném průmyslu a v hydraulice a rovněž v letecké dopravě. Základní důvody představuje vysoká odolnost proti ořezu, únavová pevnost a zvláště mimořádně vysoká protikorozní odolnost. Tyto provozní postupy se používají jako alternativa za povrchové kalení nebo za galvanické zpracování, a v rostoucí míře i za postupy karbonitridace v plynném médiu nebo v plazmě [1-4].

Karbonitridace v solné tavenině přináší uživateli následující přednosti, specifické pro tento proces:

- nejvyšší rovnoměrnost teplot
- rychlejší a rovnoměrnější předávání tepla
- velmi stabilní chemické složení
- kratší doby zpracování
- jednoduchá kontrola
- vysoká flexibilita v použití

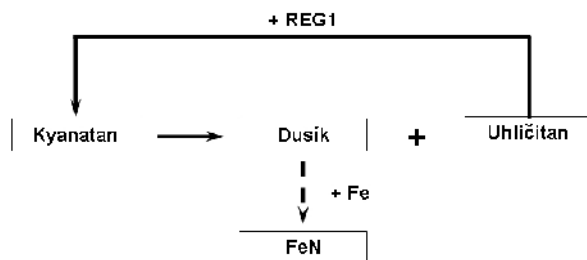
Solné taveniny pro karbonitridaci

Principiálně je možné v solné tavenině karbonitridovat všechny typy ocelí, ale také například austenitické oceli, litinu nebo sintrované materiály. Teplota zpracování leží v rozsahu od 480°C do 630°C. K řízení procesu je ovšem potřeba sledovat následující parametry :

- teplota zpracování
- doba zpracování
- chemické složení solné taveniny

Solné taveniny poskytují ve srovnání s ostatními médii mimořádně vysokou nabídku dusíku. Proces karbonitridace začíná ihned po ponoření do solné taveniny. Již po několika minutách je možné prokázat vznik sloučeninové vrstvy [5].

U průmyslově používaných solí se jako dárce dusíku používá nejedovatý kyanatan sodný a kyanatan draselný. V průběhu reakce se na povrchu obrobku alkalický kyanatan přeměňuje na uhličitan, a přitom se jen pomalu mění složení taveniny. Pomocí pokud možno průběžného přidávání nejedovatého polymerního organického regeneračního prostředku se tento uhličitan, jako odpadní produkt, přímo v lázni recykluje na aktivní kyanatan (obr. 1).



Obr.1. Princip regenerace

Uživatel dostává spolu s technologiemi TENIFER[®], ARCOR[®] V a ARCOR[®] N [6] k dispozici tři rozdílné provozní postupy pro karbonitridaci v solné tavenině. Všechny tyto tři provozní postupy se zakládají na principu regenerovatelné solné taveniny a jsou šetrné k životnímu prostředí. Rozdíly mezi těmito provozními postupy spočívají hlavně v chemickém složení solné taveniny.

Provozní postup TENIFER[®] představuje nejstarší provozní postup a je v průmyslu nejvíce rozšířený. Provozuje se bez zvláštní aktivace taveniny. Pro dosažení sloučeninové vrstvy s pokud možno nejmenší porézností je zde potřeba udržovat obsah železa v solné tavenině na nízké úrovni. U provozních postupů ARCOR[®] V, popřípadě ARCOR[®] N, se používá základní sůl vysoce aktivovaná kationtem na základě složení, se značně sníženým obsahem kyanatanů. Vytvořené sloučeninové vrstvy mají velmi nízkou poréznost a solná tavenina je výrazně méně citlivá proti vyšším obsahům železa. Rozdíl mezi provozními postupy ARCOR[®] V a ARCOR[®] N spočívá v teplotě zpracování. Standardní teplota pro provozní postup ARCOR[®] V je 590°C, pro variantu „N“ to je 630°C. Charakteristické vlastnosti jednotlivých provozních postupů jsou souhrnně uvedené v tabulce 1.

Provozní postup	Standardní teplota	Chemie	Sloučeninová vrstva
TENIFER	580 °C	neaktivovaný produkt, vysoký obsah kyanatanu	střední poréznost, vysoký obsah N a C
ARCOR V	590 °C	vysoce aktiv. produkt, nízký obsah kyanatanu	nízká poréznost, vys. obsah N a nižší obsah C
ARCOR N	630 °C	vysoce aktiv. produkt, nízký obsah kyanatanu	nízká poréznost, vys. obsah N a nižší obsah C

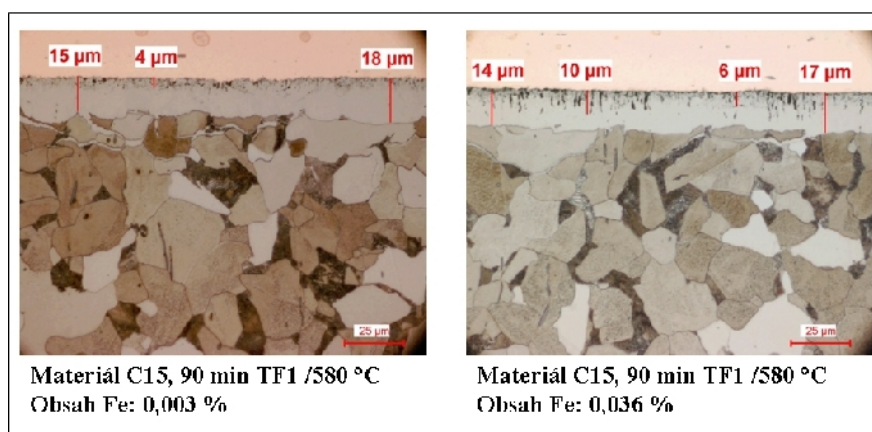
Tab.1. Charakteristiky postupů karbonitridace v solných lázních

Zvláštní vlastností dílů karbonitridovaných v solné lázni je téměř jednofázová vrstva karbonitridu "ε" s velmi vysokým obsahem dusíku v rozsahu od 6 do 11 hmotnostních procent a s obsahem uhlíku v rozsahu od 0,5 do 2 hmotnostních procent. Nárůst síly vytvářené vrstvy je u jednotlivých postupů srovnatelný, s výjimkou provozního postupu ARCOR[®] N, který se realizuje v „austenitické oblasti karbonitridace“. Při obvyklých dobách zpracování v rozsahu od 60 do 120 minut se dosahují síly sloučeninové vrstvy od 10 do 20 μm. U provozního postupu ARCOR[®] N je nárůst výrazně rychlejší (například 20 μm po 45 minutách pro ocel typu C45).

ZLEPŠENÍ KVALITY POMOCÍ NOVÉ TECHNIKY PROVOZNÍCH POSTUPŮ

Filtrační technologie

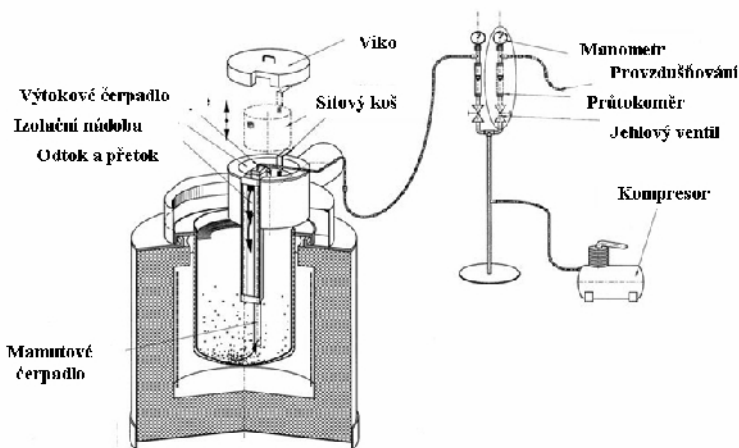
Význačný bod v kritice provozních postupů se solnou taveninou představuje obtížné ruční čištění solné taveniny pomocí děrované lžíce. V důsledku vnášení třísek anebo nečistot, popřípadě na základě reakce povrchu obrobku s taveninou, vznikají při karbonitridaci sloučeniny železa, které mohou při vyšších koncentracích, zvláště v případě provozního postupu TENIFER[®], výrazně zvyšovat poréznost sloučeninové vrstvy (obr.2). Znečištění sloučeninami železa je z velké části v pevné formě a může se odstraňovat mechanickým způsobem.



Obr.2. Vliv obsahu železa na perezitu sloučeninové vrstvy v solné tavenině

Pro udržování taveniny v trvale čistém stavu a pro vyloučení potřeby ručního čištění dostávají nyní uživatelé k dispozici nově vyvinuté filtrační jednotky. Solná tavenina se přitom průběžně čerpá do nádrže vně lázně, proudí přes speciální filtr a vyčištěná se vrací zpátky do pece. Podle velikosti pece může být výkon čerpadla přes 1000 litrů za hodinu. Funkční princip je znázorněn na obrázku 3.

Tyto filtry pracují tak účinně, že se může obsah železa v solné tavenině trvale udržovat v doporučeném rozsahu koncentrací. Dále se výrazně zvyšuje kapacita pece, protože se tyto filtrační jednotky mohou provozovat nezávisle na vytížení pece a nevznikají žádné prostoje, jako tomu bylo v případě ručního čištění. V zařízeních vybavených touto filtrační technologií je možné reprodukovatelně vytvářet vrstvy s výrazně sníženou porézností.



Obr.3. Vnější filtrační zařízení TENOCLEAN

Následné čištění

Po provedené karbonitridaci, popřípadě po oxidaci, ulpívá na konstrukčních dílech vrstvička soli, kterou je potřeba omýt. Dříve se pro následné čištění používaly jedna nebo dvě samostatné nádrže, většinou bez ohřevu a bez promíchávání. To v praxi často vedlo k problémům se zbytky solí na konstrukčních dílech, i když používané sole zvláště v případě provozních postupů TENIFER[®] vykazují vynikající rozpustnost ve vodě.

Tomuto problému je možné se vyhnout při nasazení nových technik mytí. Čisticí stanice se skládá ze tří nebo ze čtyř vyhřívaných nádrží, vybavených promíchávacím zařízením, a navzájem zapojených do kaskádního uspořádání (viz také obr.8). Voda v kaskádě proudí protisměrně, a tím se výrazně snižuje spotřeba vody [7]. Dále se díky použití kaskádní techniky mohou dosahovat vyšší koncentrace ochlazovací lázně, popřípadě mycí lázně v první nádrži, a tím se snižují náklady na realizaci provozu bez vypouštění odpadových vod. Vyšší výdaje na čištění se mohou ještě vyžadovat pouze u dílů s hlubšími otvory, ve kterých se zachycuje sůl.

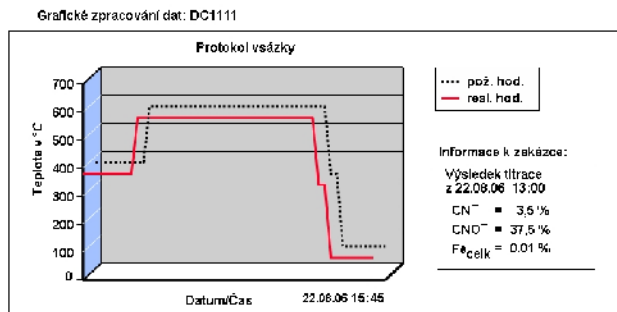
Dokumentace výrobní dávky

Základní požadavek podle norem ISO 900X představuje zpětnou sledovatelnost, tedy v tomto případě údaje o podmínkách provedeního zpracování. V minulosti bylo možné v nejlepším případě prokázat teplotu zpracování na základě papírových pásků. V dnešní době má uživatel pro pořízení dokumentace výrobní dávky k dispozici elektronické systémy (viz obrázek 4), které se mohou bez problémů nasadit i u ručních zařízeních.

Zadání průběhu zpracování se provádí buďto čtečkou čárového kódu nebo ručně. Teplota na jednotlivých stanicích se načítá přímo do počítače. Pro vyznačení doby zpracování musí pracovník obsluhy stisknout příslušná tlačítka, která jsou umístěná na každé stanici. Na velké přehledové tabuli se zobrazují zbývající doby prodlevy a po jejich uplynutí se automaticky aktivuje příslušné signální světlo. Protože chemické složení taveniny se mění jen

Číslo zakázky.: 1111		Dznení: TestAuto (malý díl)			
Kroky zpracování	Teplota [°C]	Doba počátku [dd.mm.rr hh:mm]	Počad. / Real. [hh:mm]	Real. [hh:mm]	Doba konce [dd.mm.rr hh:mm]
Předehřev	370	22.08.06 13:00	00:30	00:30	22.08.06 13:30
Karbonitridace	580	22.08.06 13:30	01:30	01:30	22.08.06 15:00
Dchlazeni	380	22.08.06 15:00	00:15	00:15	22.08.06 15:15
Čistění	70	22.08.06 15:15	00:30	00:30	22.08.06 15:45

v to



Obr.4. Příklad dokumentace vsázky

Technika pecí

Technologie solných lázní se stále považuje za špinavou a obtížnou práci, která vyžaduje značné manuální úsilí. Mezitím se ale již stalo samozřejmostí, že se tepelné zpracování v solné tavenině může uskutečňovat i na plně automatizovaných a mikroprocesorově řízených zařízeních.



a d

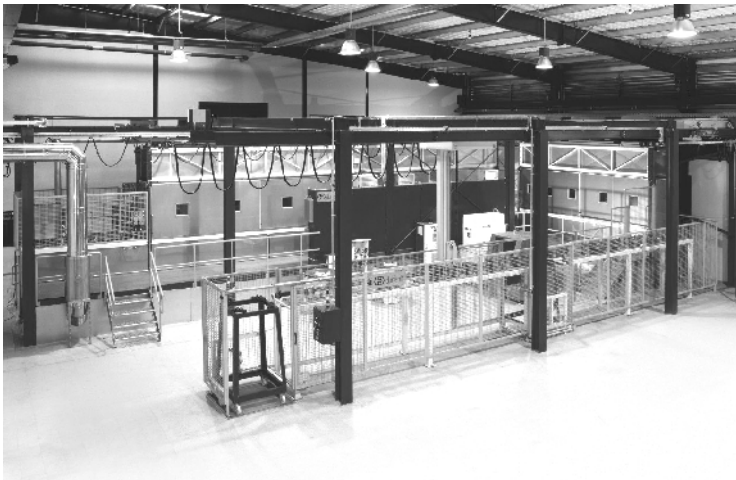
Obrázek 5 ukazuje automatické zařízení ke zpracování sériově vyráběných dílů v jedné výrobní hale. Naplnění vsázkového stojanu se uskutečňuje již v obráběcích centrech. Počítačové řízení poskytuje možnosti jak pro sledování parametrů zařízení on-line, tak pro pořizování obsáhlé dokumentace k výrobní dávce. Vynakládané osobní úsilí se omezuje na minimum. Kromě zadání výrobní dávky musí pracovník obsluhy u zařízení pouze jednou nebo dvakrát v týdnu vyprázdnit filtrační jednotku oplnit provozní látku. K doplnění provozních látek dostane pracovník výzvu na obrazovce, protože části zařízení jsou vybavené příslušnými prvky pro sledování

Obr.5. Linka TENIFER pro sériovou výrobu

úrovně naplní. Přidání doplňovacích solí, popřípadě regenerátoru, se provádí dávkovacím zařízením vně krytu, takže není potřeba zasahovat do procesu tepelného zpracování ani pracovat přímo v peci. Výsledkem těchto opatření je čistší pracovní prostředí.

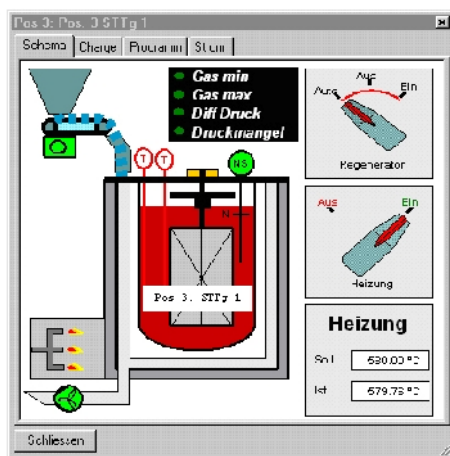
Další automatické zařízení, které se používá v jedné komerční kalírně, je uvedené na obrázku 6. V důsledku širokého spektra zpracovávaných konstrukčních dílů zde musejí počítat s rozdílnou dobou zpracování v rozsahu od 45 minut do 180 minut, a také musejí realizovat rozdílné varianty ochlazování. Zařízení má pro ochlazování k dispozici kromě oxidační ochlazovací solné taveniny také vodní ochlazovací nádrže, vzduchové chladičí stanice a rovněž kombinovanou nádrž dusík / vakuum. Dále je zde zabudovaný dvoustupňový

mycí stroj pro předběžné čištění. Maximální průchodnost automatických zařízení je 1 tuna za hodinu a vyrovnávací kapacita v dávkovací trati odpovídá jedné směně.



Obr.6. Multifunkční linka TENIFER v komerční kalárně

Počítačové řízení je vybavené programem se samočinnou optimalizací, který podle vytížení stanovuje nejvýhodnější průběh výrobních dávek. Sledování důležitých parametrů zpracování i ovládání jednotlivých složek se uskutečňuje na obrazovce na velínu. Obrázek 7 ukazuje příklad zobrazení pro ovládání karbonitridační pece. Výběrová přístupová práva chrání zařízení před nepovolaným zásahem. Zadání údajů pro zpracování se může uskutečnit pomocí čtečky čárového kódu [8].



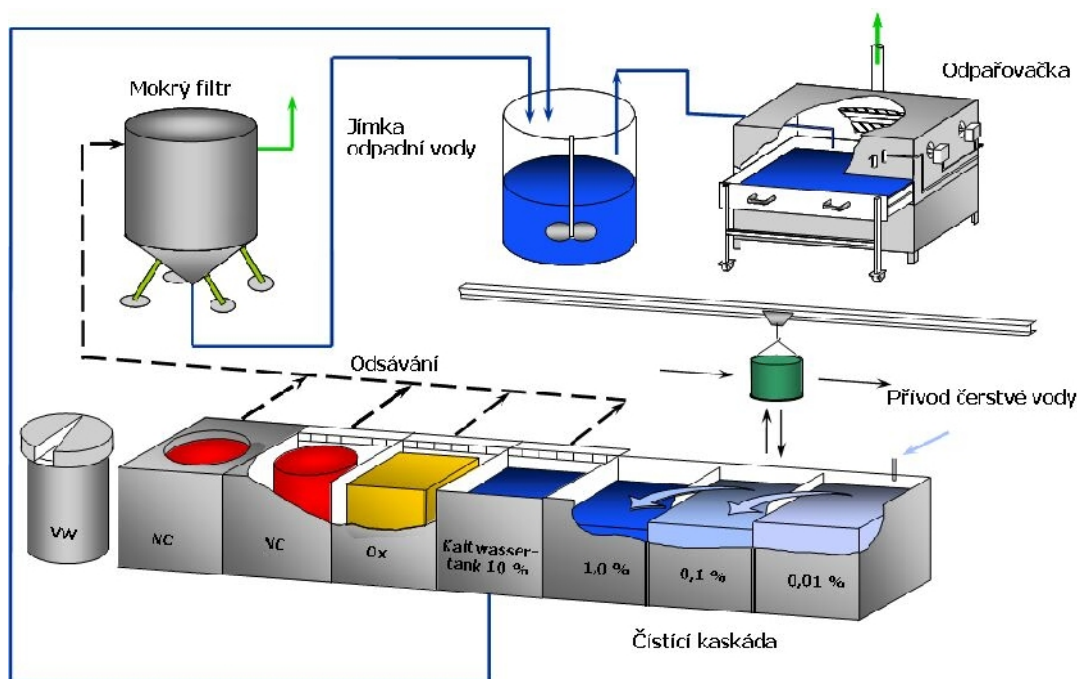
Obr.7. Obsluhovací menu pro karbonitridační pec

Pro minimalizaci spotřeby energie se odpadové teplo z karbonitridační pece zčásti využívá k vyhřívání předehřívací pece.

Aspekty životního prostředí

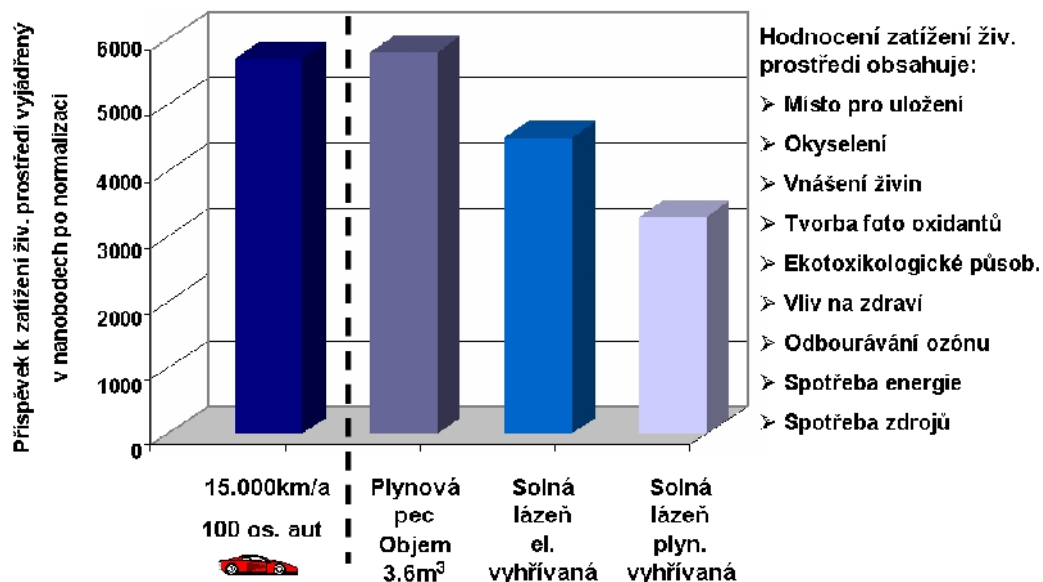
Proti všem předsudkům není získání povolení pro nové zařízení „na zelené louce“ komplikovanější, než pro jiné postupy karbonitridace. Bez problémů je možné ve všech průmyslových zemích dodržet platné předpisy pro životní prostředí a pro pracoviště. Příslušné součásti zařízení jsou vybavené účinným odsáváním. I když by bylo možné ve většině případů dodržet zákonné požadavky bez zvláštních opatření pro ochranu ovzduší, tak doba požaduje vedení odpadového vzduchu přes suchý filtr nebo přes mokré prací zařízení. Použitím

pneumaticky uzavíratelného krytu se výrazně snižuje spotřeba energie v peci. Mezitím již řada uživatelů provozuje svoje zařízení bez vypouštění odpadových vod (obr.8).



Obr.8. Schéma karbonitridační linky bez vzniku odpadních vod

V roce 2000 provedla Univerzita Brémy v jedné své studii ekologickou bilanci karbonitridace v solné lázni při srovnání s karbonitridací v plynném prostředí [9]. Přitom se



Obr.9. Ekobilance postupů karbonitridace

jako základ vzaly všechny toky energií a materiálů do procesu v přepočtu na objem zpracovávaného zboží. Následně proběhlo vyhodnocení podle „trestných bodů“ za spotřebované materiály a energie a rovněž za uvolňované odpadové plyny, odpadní vody a tuhé odpady. Pro vyhodnocení se použila kritéria podle Spolkového úřadu pro životní prostředí (UBA, Berlín). Obrázek 9 znázorňuje výsledky tohoto srovnání. Z toho je vidět, že provozní postupy karbonitridace v solné lázni směřují k lepšímu vyhodnocení, než karbonitridace v plynném médiu. Kromě toho tato studie konstatovala, že je vyhřívání

zemním plynem z ekologického hlediska výrazně vhodnější a méně škodlivé k životnímu prostředí, než tomu je v případě elektrického vyhřívání.

SOUHRN

Na základě důsledného dalšího rozvoje technických zařízení a periferních přístrojů je technika solných lázní i pro budoucnost lépe připravená. S pomocí nových technických zařízení se na jedné straně dále zlepšuje kvalita dílů, karbonitridovaných v solné lázni, a na druhé straně se výrazně zlepšuje přívětivost k obsluze a příjemnost pracovního prostředí. Dokumentace výrobní dávky zajišťuje zpětnou sledovatelnost podmínek zpracování. Většinou je možné patřičným způsobem vybavit i starší zařízení. Trvale narůstá počet uživatelů, kteří zavedli systém řízení životního prostředí podle normy EN ISO 14000 a mají příslušnou certifikaci.

LITERATURA

- [1] Boßlet, J., Kreutz, M., Neuentwicklungen beim Salzbadnitrocarburieren, Durferrit – Technische Mitteilungen, Mannheim 1999
- [2] Boßlet, J., Wahl, G., Vielseitigkeit a Vorzüge der Nitrocarburierung im Salzbad, Stahl (1992) 2, S. 89 - 92
- [3] Boßlet, J., Kreutz, M., TENIFER QPQ – Verfahren, Durferrit – Technische Mitteilungen, Mannheim 2004
- [4] Boßlet, J., Controlled Liquid Ionic Nitrocarburizing as Alternative to Galvanic Coatings, Berichtsband 15. IFHTSE Konferenz, Wien 2006
- [5] Baudis, U., Boßlet, J., Salzbadnitrocarburieren, Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen (2006), S. 191 - 228, Expert-Verlag, Renningen (Deutschland)
- [6] Grellet, B., Neue ferritische bzw. austenitische Nitrier- a Nitrocarburierverfahren, Berichtsband ATTT-AWT-SVW-VWT-Tagung Nitrieren, Aachen 2002, S. 187 - 195
- [7] Stiefel, R., Anforderungen für Direkt- a Indirekteinleiter bei der Wärmebehandlung metallischer Werkstücke, Berichtsband AWT-Tagung Umweltschutz im Wärmebehandlungsbetrieb, Darmstadt 1993, S. 245 - 262
- [8] Kratz, T., Boßlet, J., Die Wärmebehandlung in Salzschnmelzen – Gegenwart a Zukunft aus der Sicht eines Anwenders, Berichtsband Münchner Werkstofftechnikseminare (2006), S. 161 – 180
- [9] Buchgeister, J., Fritsche, A., Horvath, G., Wittkowsky, A., Ökobilanz von Nitrocarburierverfahren, Härtereitechn. Mitt. 56 (2001) 1, S. 30 -35