RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237076**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426771**

(22) Data zgłoszenia: **21.08.2018**

(51) Int.Cl.
C23C 8/32 (2006.01)
C23C 8/22 (2006.01)
C23C 8/26 (2006.01)

(54) **Sposób gazowego węgloazotowania hybrydowego stali stopowych w piecach fluidalnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
24.02.2020 BUP 05/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
08.03.2021 WUP 05/21

(73) Uprawniony z patentu:
OLSZACKI ANDRZEJ ZAKŁAD KÓŁ ZĘBATYCH SPÓŁKA CYWILNA CZ. A. BORKOWSKI, A. M. OLSZACKI, Wrocław, PL
BORKOWSKI CZESŁAW ZAKŁAD KÓŁ ZĘBATYCH SPÓŁKA CYWILNA CZ. A. BORKOWSKI, A. M. OLSZACKI, Wrocław, PL
BORKOWSKA ANNA ZAKŁAD KÓŁ ZĘBATYCH SPÓŁKA CYWILNA CZ. A. BORKOWSKI, A.M. OLSZACKI, Wrocław, PL
OLSZACKA MONIKA, ZAKŁAD KÓŁ ZĘBATYCH SPÓŁKA CYWILNA CZ.A. BORKOWSKI, A.M. OLSZACKI, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ANDRZEJ OLSZACKI, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Regina Kozłowska

PL 237076 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób gazowego węgloazotowania hybrydowego stali stopowych w piecach fluidalnych, zwłaszcza stali węglowych i stopowych o zawartości węgla do 0,25% z dodatkami stopowymi Cr, Ni, Mn, Mo, Ti, W, których przeznaczeniem jest zwiększenie hartowności stali oraz zachowanie plastyczności rdzenia.

Sposób gazowego azotowania lub węgloazotowania ferrytycznego stali stopowych w piecach fluidalnych, znany z polskiego opisu patentowego nr PL223176B1, polega na tym, że retortę pieca nagrzewa się do temperatury 410–490°C i fluidyzuje się atmosferą technologiczną w postaci amoniaku i/lub amoniaku z dodatkiem propanu w ilości 0,5–5% objętościowych, umieszcza się w złożu obrabiane elementy na czas od 25 do 120 min, po czym wyjmuje się obrabiane elementy ze złoża na powietrze w celu utlenienia podczas podstudzania, a następnie umieszcza się je w złożu fluidalnym innego pieca nagrzanego do temperatury azotowania lub węgloazotowania od 530 do 590°C na czas zależny od wymaganej grubości warstwy utwardzonej lub strefy związków, a po upływie tego czasu obrabiane elementy wyjmuje się z pieca i chłodzi w powietrzu lub w studzience z zastosowaniem sprężonego powietrza, lub w wyciągniętej z pieca retorcie ze złożem fluidalnym pod ochroną atmosfery technologicznej.

Sposób krótkotrwałej obróbki cieplnej elementów ze stali umacnianej wydzieleniowo, znany z polskiego opisu patentowego nr PL224216B1, polega na tym, że obrabiany element nagrzewa się z regulowaną szybkością w zakresie temperatur T_w – T_s w piecu o temperaturze T_k z zakresu 600–700°C, gdzie T_w oznacza temperaturę początku wydzielania, T_s temperaturę starzenia krótkotrwałego z zakresu 530–600°C, zaś T_k spełnia zależność $T_k + T_s + \Delta T$, gdzie ΔT jest funkcją grubości ścianki, od minimalnej do maksymalnej, elementu obrabianego, następnie wytrzymuje się obrabiany element w temperaturze T_s w czasie t_s, gdzie t_s oznacza czas krótkotrwałego starzenia z zakresu do 900 sekund, po czym chłodzi się obrabiany element z regulowaną szybkością w zakresie temperatur T_s – T_w w czasie t_c mniejszym niż 10 sekund.

Sposób węgloazotowania stali nierdzewnej i stali nierdzewnej o wzmocnionej odporności na korozję, znany z europejskiego opisu patentowego nr EP2739761B1, obejmuje: dostarczanie wyrobu zawierającego, co najmniej w części, martenzytyczną stal nierdzewną, nawęglanie wyrobu w zakresie temperatur od 1625 do 1680°F (885–916°C), a następnie azotowanie nawęglonego wyrobu w zakresie temperatur od 1575 do 1625°F (857–885°C). Sposób utwardzania obudów łożysk ze stali nierdzewnej martenzytycznej, znany z amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US2017016084A1, obejmuje następujące etapy: formowanie komponentu z martenzytycznej stali nierdzewnej o ziarnistości ASTM 9 lub mniejszej i poddanie komponentu jednemu z procesów nawęglania i węgloazotowania ze znacznie krótszymi czasami utwardzania dyfuzyjnego w celu obniżenia kosztów produkcji. Etap obróbki termomechanicznej polega na poddaniu stali pierwszej redukcji o co najmniej 50%, drugiej redukcji o co najmniej 60% i trzeciej redukcji o co najmniej 70%, przy czym pierwszą redukcję prowadzi się w wyższej temperaturze od 1850 do 1900°F (1010–1037,78°C), wspomniana druga redukcja jest przeprowadzana w zakresie temperatur od 1775 do 1850°F (968,33–1010°C), zaś trzecia redukcja jest wykonywana w temperaturze powyżej temperatury rekrystalizacji nierdzewnej stali martenzytycznej i poniżej temperatury, w której prowadzi się drugą redukcję.

Znany ze stosowania sposób węgloazotowania stali stopowych polega na tym, że w pierwszym etapie prowadzi się nawęglanie części stalowych lub żeliwnych w temperaturze poniżej temperatury przemiany austenitycznej A_{C3}, w zakresie od 820 do 900°C, w atmosferze nawęglającej (generatorowej) wytwarzanej w wyniku niepełnego spalania propanu lub gazu ziemnego w obecności katalizatora niklowego.

Atmosfera endotermiczna dla propanu składa się z CO w ilości 23,8%, CH_4 w ilości 0,3%, H_2 w ilości 31,2%, CO_2 w ilości 0,1% i N_2 w ilości 44,6%. W drugim etapie prowadzi się azotowanie polegające na nasycaniu azotem części stalowych lub żeliwnych w celu utwardzenia powierzchniowego, zwiększenia odporności na ścieranie oraz nadania odporności zmęczeniowej. Azotowanie prowadzi się w zakresie temperatur od 480 do 800°C w atmosferze zawierającej azot, przy czym nośnikiem azotu jest amoniak ($2NH_3 \rightarrow 6H+2N$). Warstwa utwardzona ma grubość 0,05–0,8 mm bez hartowania. Węgloazotowanie (cyjanowanie) polega na połączeniu procesu nawęglania i azotowania w celu uzyskania odpowiednio głębokiej warstwy nawęglonej z jednoczesnym utwardzeniem powierzchniowym azotem. Proces ten prowadzi się w niższym zakresie temperatur, co nie daje w pełni zadowalających efektów wytrzymałościowych. Dotychczas stosowany proces węgloazotowania charakteryzuje się zawartością

austenitu szczątkowego w zakresie około 15%, co jest wynikiem nie dokończonej przemiany austenitycznej i ma wpływ na wytrzymałość materiału.

Znany sposób nawęglania polega na nagrzaniu i wygrzaniu części stalowych w atmosferze nawęglającej (endotermicznej) w szczelnej komorze pieca w zakresie temperatur 880–950°C. Warstwa utwardzona ma grubość 0,6–2,5 mm po procesie hartowania w oleju.

Znany sposób azotowania polega na nagrzaniu i wygrzaniu części stalowych w azocie w szczelnej komorze pieca w zakresie temperatur od 480 do 800°C.

Istota sposobu według wynalazku polega tym, że w pierwszym etapie azotuje się części stalowe lub żeliwne, dla stabilizacji ich struktury materiałowej, w temperaturze z zakresu 900–950°C w czasie od 5 do 15 minut w atmosferze zawierającej azot, w drugim etapie nawęgla się w atmosferze endotermicznej części stalowe lub żeliwne w temperaturze z zakresu 900–950°C i powyżej temperatury przemiany austenitycznej A_{C3} w czasie od 20 do 40 minut, przy czym atmosfera endotermiczna dla tego etapu wytworzona jest w procesie niepełnego spalania propanu lub gazu ziemnego w obecności katalizatora niklowego, w trzecim etapie części stalowe lub żeliwne poddaje się węgloazotowaniu, dla ich utwardzenia, w temperaturze z zakresu 900–950°C w czasie od 15 do 30 minut w atmosferze endotermicznej zawierającej azot, po czym wspomniane części stalowe lub żeliwne hartuje się z temperatury 900–950°C w oleju o temperaturze z zakresu 40–90°C.

Korzystnie, atmosfera endotermiczna wytworzona w procesie niepełnego spalania propanu ma następujący skład: 23,8% CO, 0,3% CH_4, 31,2% H_2, 0,1% CO_2, 44,6% N_2, oraz pozostałości 2N z etapu azotowania.

Korzystnie, atmosfera endotermiczna zawierająca azot ma następujący skład: 23,8% CO, 0,3% CH_4, 31,2% H_2, 0,1% CO_2, 44,6% N_2, oraz amoniak i pozostałości 2N z etapu azotowania.

Zaletą sposobu węgloazotowania hybrydowego według wynalazku jest precyzyjne sterowanie efektywną głębokością hartowania CHD (Carbon Hard Depth), bardzo duża redukcja czasu obróbki termicznej, znaczne zmniejszenie deformacji hartowniczych oraz zwiększenie właściwości wytrzymałościowych materiału. Przeprowadzone testy i pomiary mikrostrukturalne dają wyniki na poziomie około 5% zawartości austenitu szczątkowego, co poprawia bardzo istotnie wytrzymałość materiału. Zauważono jednocześnie zmianę przebiegu twardości w zakresie głębokości warstwy CHD, co ma bardzo istotne znaczenie w przypadku zastosowania naddatków technologicznych pod dalszą obróbkę ścierną. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów geometrycznych obrabianych detali stwierdzono znaczny spadek deformacji hartowniczych w stosunku do tradycyjnego węgloazotowania.

Przedmiot wynalazku został objaśniony w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d 1

Sposób gazowego węgloazotowania hybrydowego stali stopowych w piecach fluidalnych polega na tym, że w pierwszym etapie azotuje się części stalowe lub żeliwne, dla stabilizacji ich struktury materiałowej, w temperaturze 900°C przez 5 minut w atmosferze zawierającej azot, przy czym nośnikiem azotu jest amoniak podlegający dysocjacji termicznej według zależności $2NH_3 \rightarrow 6H+2N$. W drugim etapie nawęgla się w atmosferze endotermicznej części stalowe lub żeliwne w temperaturze 900°C i powyżej temperatury przemiany austenitycznej A_{C3} przez 20 minut, przy czym atmosfera endotermiczna dla tego etapu wytworzona jest w procesie niepełnego spalania propanu lub gazu ziemnego w obecności katalizatora niklowego. W trzecim etapie części stalowe lub żeliwne poddaje się węgloazotowaniu, dla ich utwardzenia, w temperaturze 900°C przez 15 minut w atmosferze endotermicznej zawierającej azot, po czym wspomniane części stalowe lub żeliwne hartuje się w oleju o temperaturze 40°C. Atmosfera endotermiczna wytworzona w procesie niepełnego spalania propanu ma następujący skład: 23,8% CO, 0,3% CH_4, 31,2% H_2, 0,1% CO_2, 44,6% N_2, oraz pozostałości 2N z etapu azotowania, zaś atmosfera endotermiczna zawierająca azot ma następujący skład: 23,8% CO, 0,3% CH_4, 31,2% H_2, 0,1% CO_2, 44,6% N_2, oraz amoniak i pozostałości 2N z etapu azotowania. Grubość tak wytworzonej warstwy wynosi 0,1 mm.

P r z y k ł a d 2

Sposób gazowego węgloazotowania hybrydowego stali stopowych w piecach fluidalnych przebiega jak w przykładzie pierwszym z tą różnicą, że w pierwszym etapie azotuje się części stalowe lub żeliwne, dla stabilizacji ich struktury materiałowej, w temperaturze 950°C przez 15 minut w atmosferze zawierającej azot, przy czym nośnikiem azotu jest amoniak podlegający dysocjacji termicznej według zależności $2NH_3 \rightarrow 6H+2N$. W drugim etapie nawęgla się w atmosferze endotermicznej części stalowe lub żeliwne w temperaturze 950°C i powyżej temperatury przemiany austenitycznej A_{C3} przez 40 minut, przy czym atmosfera endotermiczna dla tego etapu wytworzona jest w procesie niepełnego spalania

propanu lub gazu ziemnego w obecności katalizatora niklowego. W trzecim etapie części stalowe lub żeliwne poddaje się węgloazotowaniu, dla ich utwardzenia, w temperaturze 950°C przez 30 minut w atmosferze endotermicznej zawierającej azot, po czym wspomniane części stalowe lub żeliwne hartuje się w oleju o temperaturze 90°C. Grubość tak wytworzonej warstwy wynosi 1,6 mm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób gazowego węgloazotowania hybrydowego stali stopowych lub żeliw stopowych w piecu fluidalnym, polegający na nawęglaniu części stalowych lub żeliwnych w temperaturze 900°C w atmosferze endotermicznej, wytwarzanej poprzez niepełne spalanie propanu lub gazu ziemnego w obecności katalizatora niklowego, a następnie azotowaniu w podwyższonej temperaturze w atmosferze zawierającej azot, przy czym nośnikiem azotu jest amoniak podlegający dysocjacji termicznej według zależności $2NH_3 \rightarrow 6H+2N$, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie azotuje się części stalowe lub żeliwne, dla stabilizacji ich struktury materiałowej, w temperaturze z zakresu 900–950°C w czasie od 5 do 15 minut w atmosferze zawierającej azot, w drugim etapie nawęgla się w atmosferze endotermicznej części stalowe lub żeliwne w temperaturze z zakresu 900–950°C i powyżej temperatury przemiany austenitycznej A_{C3} w czasie od 20 do 40 minut, przy czym atmosfera endotermiczna dla tego etapu wytworzona jest w procesie niepełnego spalania propanu lub gazu ziemnego w obecności katalizatora niklowego, w trzecim etapie części stalowe lub żeliwne poddaje się węgloazotowaniu, dla ich utwardzenia, w temperaturze z zakresu 900–950°C w czasie od 15 do 30 minut w atmosferze endotermicznej zawierającej azot, po czym wspomniane części stalowe lub żeliwne hartuje się z temperatury 900–950°C w oleju o temperaturze z zakresu 40–90°C.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że atmosfera endotermiczna wytworzona w procesie niepełnego spalania propanu ma następujący skład: 23,8% CO, 0,3% CH_4, 31,2% H_2, 0,1% CO_2, 44,6% N_2, oraz pozostałości 2N z etapu azotowania.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że atmosfera endotermiczna zawierająca azot ma następujący skład: 23,8% CO, 0,3% CH_4, 31,2% H_2, 0,1% CO_2, 44,6% N_2, oraz amoniak i pozostałości 2N z etapu azotowania.