

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236276**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420918**

(22) Data zgłoszenia: **21.03.2017**

(51) Int. Cl.

C23C 8/24 (2006.01)

C23C 8/36 (2006.01)

C23C 14/24 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

C23C 16/28 (2006.01)

C23C 16/513 (2006.01)

(54)

Sposób azotowania jonowego wyrobów metalowych i ich stopów

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

24.09.2018 BUP 20/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.12.2020 WUP 21/20

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
MECHANIKI PRECYZYJNEJ, Warszawa, PL
TIZ-IMPLEMENTS SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**SERGIUSZ SOBIESKI, Sulejówek, PL
ADAM LECIEJEWICZ, Warszawa, PL
BARTOSZ LECIEJEWICZ, Warszawa, PL
JANUSZ TROJANOWSKI, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Lech Foremski

PL 236276 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób azotowania jonowego wyrobów z metali i ich stopów, którego celem jest wytworzenie na drodze nasycania dyfuzyjnego warstwy wierzchniej zawierającej azot.

Warstwa wierzchnia zawierająca azot charakteryzuje się wysoką twardością osiagającą 1200 HV i posiada grubość do 1 mm. Twardość, grubość i budowa tej warstwy uzależnione są od składu chemicznego materiału, czasu i temperatury procesu oraz rodzaju ośrodka azotującego. Celem azotowania jest nadanie warstwie wierzchniej takich cech jak wysoka odporność na ścieranie, zatarcie i korozję. Azotowanie znajduje zastosowanie do części maszyn i narzędzi wykonanych ze stopów żelaza, tytanu, aluminium.

Proces azotowania jonowego zachodzi w wyładowaniu jarzeniowym. Poświata jarzeniowa jest niejednorodna. Z katodą graniczy ciemnia katodowa, która przechodzi w świecenie ujemne. W ciemni katodowej zachodzi przyspieszanie elektronów z katody do strefy świecenia ujemnego oraz jonów ze strefy świecenia ujemnego do katody. Uderzając w katodę jony powodują jej rozpylanie, emisję elektronów oraz nagrzewanie. Zachodzi tu ukierunkowany transport cząsteczek gazu do katody. Neutralne i wzbudzone cząsteczki gazu zderzają się z jonami sprężyscie lub z wymianą ładunku a ich ruch zmienia się z chaotycznego na ukierunkowany.

W strefie świecenia ujemnego, zwanej potocznie świeceniem lub plazmą, elektrony wytracają energię w zderzeniach z cząsteczkami gazu i powodują ich jonizację, wzbudzenie oraz tworzenie aktywnych związków chemicznych biorących następnie udział w tworzeniu warstwy azotowanej. Elektrony opuszczają strefę świecenia z niskimi energiami. Przemieszczają się do anody i nie powodują zmian stanu energetycznego cząsteczek gazu. W przeciwieństwie do ciemni w strefach tych natężenie pola jest małe i ruch cząsteczek gazu jest zasadniczo chaotyczny. Tylko część uaktywnionych składników trafia do ciemni, większość jest rozpraszana i nie bierze udziału w tworzeniu warstwy azotowanej.

Znany proces azotowania jonowego zachodzi w wyładowaniu jarzeniowym w zakresie ciśnieniowym od 1 do 10 mbar przy ciągłym nacieku gazów jak azot, mieszana azotu i wodoru, amoniak, w zakresie temperaturowym od 400°C do 600°C i w czasie od 10 minut do 30 godzin. Obrabiane wyroby umieszcza się w piecu próżniowym na izolowanym od niego ruszcie i łączy z ujemnym biegunem zasilacza napięcia jonizacji. Stanowią one katodę wyładowania jarzeniowego. Uziemiona obudowa pieca jako anoda połączona jest z biegunem dodatnim tego napięcia jonizacji wynoszącym od 350V do 800V, które może mieć przebieg stałoprądowy lub impulsowy o częstotliwości od 10 do 50 kHz o regulowanym wypełnieniu impulsu.

Ważnym parametrem azotowania jonowego jest gęstość energii wyładowania jarzeniowego. Energia wykorzystywana jest do procesów uaktywniania chemicznego gazów oraz nagrzewu wyrobu do wymaganej temperatury nasycania dyfuzyjnego. Azotowanie ze względu na uaktywnienie gazów zachodzi prawidłowo powyżej określonej gęstości energii. Jej wartość zależy od zdolności materiału do pochłaniania azotu. W przypadku stali jest tym wyższa im wyższa jest w niej zawartość pierwiastków tworzących azotki. I tak stwierdzono że dla prawidłowego przebiegu procesu azotowania stali NC1 1LV zawierającej 11% wagowych chromu gęstość energii musi być nie mniejsza niż 0,30 W/cm². Wadą znanego procesu azotowania jonowego jest to, że wymaga pracy z dużymi gęstościami energii niezbędnymi do wystarczającej aktywacji gazu i nabycia przez niego zdolności do tworzenia warstwy. Wpływa to niekorzystnie na wzrost różnicy temperatury pośród wyrobów ze względu na ich wzajemne położenie w piecu oraz wewnątrz ich samych ze względu na kształt. Konsekwencją tego jest niekorzystny wzrost różnic grubości i twardości warstwy azotowanej oraz jej odporności na ścieranie, zatarcie i korozję. Nadmierny lokalny wzrost temperatury może doprowadzić dodatkowo do niekorzystnych zmian w strukturze i własnościach materiału wyrobów. Obniżanie gęstości dostarczanej energii przez zastosowanie wydajniejszej izolacji czy dodatkowy nagrzew radiacyjny powoduje zmniejszenie różnic temperatury, lecz jednocześnie osłabia tworzenie aktywnych związków chemicznych a tym samym zdolność azotującą gazu. Poniżej wartości granicznej okazuje się ona niewystarczająca do utworzenia prawidłowej warstwy.

Znany jest także sposób azotowania jarzeniowego, w którym na etapie nagrzewania wyrobów katodą jest pomocnicza elektroda otaczająca wyroby, odizolowana od obudowy pieca i połączona przepustem prądowym z ujemnym biegunem zasilacza napięcia jonizującego. Anodą jest obudowa pieca, najczęściej uziemiona. Wyroby umieszcza się poza świeceniem ujemnym. Izuluje się je od obudowy pieca i uziemienia. Nagrzewanie do temperatury azotowania następuje przez promieniowanie cieplne katody i zderzenia z cząsteczkami gazu. Po osiągnięciu przez wyroby zamierzonej temperatury azotowania, ujemny biegun zasilacza napięcia jonizującego przelatuje się na wyroby a pomocniczą elektrodę

przełącza się na potencjał obudowy pieca, przez co staje się częścią anody. Proces azotowania przebiega dalej jak w opisanym wyżej sposobie i posiada te same wady.

Znany jest też sposób azotowania jonowego, w którym katodą jest pomocnicza elektroda odizolowana od obudowy pieca i połączona przepustem prądowym z ujemnym biegunem zasilacza napięcia jonizującego, którego biegun dodatni łączy się z obudową pieca próżniowego jako anodą. Obudowa pieca jest najczęściej uziemiona. Wyroby umieszczone są poza świeceniem ujemnym. Mogą być odizolowane od obudowy pieca i wówczas obdarzone są ładunkiem od plazmy albo połączone z tą obudową i wówczas pełnią funkcje anody. Wygrzewanie następuje przez promieniowanie cieplne od katody, zderzenia z cząsteczkami gazu i o ile wyroby są na potencjale anody dodatkowo przez elektrony. Docierające w ruchu chaotycznym do wyrobów cząsteczki gazów uaktywnione chemicznie w strefie świecenia wchodzi w reakcje i tworzą warstwę azotowaną. Wadą tego sposobu jest to, że proces ma charakter kierunkowy i zachodzi intensywniej od strony katody. Również odległość wyrobu od katody ma znaczący wpływ na zdolność azotującą i wraz z jej zwiększaniem słabnie. Realizacja procesu wymaga tworzenia kosztownych katod klatkowych, wewnątrz, których umieszcza się indywidualnie wyroby.

Celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu azotowania, który umożliwiłby zmniejszenie różnic temperatury wyrobów ze względu na ich kształt i położenie bez pogarszania zdolności azotującej, efektywne azotowanie wyrobów ze stali stopowych o wysokiej zawartości pierwiastków tworzących azotki i złożonym kształcie w szczególności matryc do kształtowania i wykrawania z wysokochromowych stali do pracy na zimno, matryc do kształtowania na gorąco ze stali chromowo-molibdenowo-wanadowych, form wtryskowych, zasypowych i odlewniczych ze stali konstrukcyjnych nierdzewnych oraz narzędzi skrawających ze stali szybko tnących.

Istota urządzenia według wynalazku, w którym obrabiane wyroby otacza się dodatkową elektrodą i izoluje elektrycznie od obudowy pieca, przy czym łączy je z ujemnym biegunem napięcia jonizującego, którego biegun dodatni jest połączony z obudową pieca, po czym wytwarza się wokół wyrobów próżnię niższą niż 1 mbar i nagrzewa do temperatur od 400°C do 600°C, następnie w przestrzeń wokół obrabianych wyrobów wprowadza się znany gaz reaktywny, na przykład azot, lub mieszaninę azotu z wodorem, w zakresie ciśnień od 1 do 10 mbar, między obrabiane wyroby a obudowę pieca przykładają się stałe lub impulsowe napięcie jonizujące rzędu 400V-800V a czas trwania procesu ustala się doświadczalnie w zależności od założonych parametrów obrabianej powierzchni, polega na tym, że dodatkową elektrodę wyładowania wtórnego łączy się z dodatnim biegunem napięcia wyładowania wtórnego a obudowę pieca z biegunem ujemnym tego napięcia wyładowania wtórnego, przy czym wartość napięcia wyładowania wtórnego reguluje się podczas procesu w zakresie od 50V do 350V tak, aby utrzymywać założoną temperaturę azotowania. Napięcie jonizujące U_j oraz napięcie wyładowania wtórnego U_w korzystnie mają tę samą częstotliwość i są synchronizowane fazowo. Korzystne jest też, jeśli elektrodę wyładowania wtórnego otacza się od strony obudowy pieca odizolowanym od niej i obudowy pieca odbłyśnikiem, przy czym odległość między odbłyśnikiem i elektrodą wyładowania wtórnego ustala się na 0,5–15mm a między elektrodą wyładowania wtórnego i odbłyśnikiem umieszcza się tkaninę o możliwie wysokich własnościach izolacyjnych elektrycznych i cieplnych.

Wyładowanie wtórne dostarczą energię i uaktywniony gaz do wyrobów. Dodatkowe nagrzewanie wyrobów zachodzi przez zderzenia ze zwiększonym strumieniem uaktywnionego gazu i promieniowanie cieplne od elektrody wyładowania wtórnego nagrzewanej przez wyładowanie wtórne. Wygrzewanie wyrobów w wymaganej temperaturze zachodzi w warunkach niższych gęstości energii wyładowania jarzeniowego a tym samym mniejsze są różnice temperatur na wyrobach o różnym kształcie i położeniu wewnątrz pieca. Jednocześnie deficyt aktywnego gazu wytwarzanego w wyładowaniu jarzeniowym kompensowany jest przez jego tworzenie w wyładowaniu wtórnym na tyle efektywnie, że pozwala nasycać powierzchnię wyrobów o dużej zdolności do pochłaniania azotu jak na przykład wykonanych ze stali stopowych o wysokiej zawartości pierwiastków tworzących azotki.

Przedmiot wynalazku uwidoczniono bliżej w poniższych przykładach wykonania na rysunku, przedstawiającym schemat pieca próżniowego w przekroju poziomym.

Proces azotowania prowadzono w piecu próżniowym z obudową O, pierścieniami uszczelniającymi i płaszczem chłodzącym H. Obudowa pieca O ma otwór wlotowy i wylotowy dla gazów reaktywnych, przepust prądowy P2, na którym wsparty jest ruszt R z wyrobami W1 i W2, przepust prądowy P1, na którym zamocowana jest elektroda wyładowania wtórnego D oddzielona izolatorem od odbłyśnika S i tkaniną izolacyjną T. Temperaturę kontrolowano przez termoelementy w co najmniej w dwóch punktach pośród wyrobów W1, W2 i co najmniej jednym w elektrodzie D wyładowania wtórnego. W skład

urządzenia wchodzi też: regulatory nacieku gazu, zawór zapowietrzający Zz, zawór dławiący Zd przepływ gazu oraz pompa próżniowa Pr. Dodatni biegun napięcia jonizującego Uj połączono z uziemioną obudową O pieca i z odbłyśnikiem S tworząc anodę wyładowania jarzeniowego. Ujemny biegun napięcia jonizującego Uj połączono z wyrobami W1, W2 za pośrednictwem drugiego przepustu prądowego P2, tworząc katodę wyładowania jarzeniowego. Dodatni biegun napięcia Uw wyładowania wtórnego połączono z elektrodą wyładowania wtórnego D za pośrednictwem przepustu prądowego P1 a jego biegun ujemny z uziemioną obudową pieca O i tworząc obwód wyładowania wtórnego.

Przykład I.

W urządzeniu według wynalazku umieszczono na ruszcie R dwa stemple ze stali NCI 1LV: cieńszy W1 o średnicy 8 mm i grubszy W2 o średnicy 40 mm. W wyniku wcześniejszej obróbki cieplnej miały twardość 62 HRC. Stemple ustawiono na ruszcie R symetrycznie, w równej odległości od jego środka. Temperaturę kontrolowano termoelementem płaszczywym indywidualnie w każdym ze stempli. W piecu wytworzono próżnię o ciśnieniu 0,2 mbar. Następnie ciągle wprowadzano wodór i załączono napięcie jonizacyjne Uj wywołując wyładowanie jarzeniowe. Nagrzewanie prowadzono przez stopniowe zwiększanie napięcia jonizacyjnego Uj aż do wartości 610V. Po ustabilizowaniu wyładowania jarzeniowego zwiększano jego ciśnienie przez dławienie przepływu wodoru zaworem dławiącym Zd do momentu osiągnięcia założonej temperatury procesu według wskazań temperatury mierzonej w grubszym stemple. Następnie wprowadzano mieszaninę reaktywną w postaci azotu i wodoru o składzie objętościowym 30%N₂ i 70%H₂, której ciśnienie ustalono na wartość 3 mbar i załączono napięcie Uw wyładowania wtórnego, przy czym jego wartość zwiększano tak, aby utrzymywać założoną temperaturę azotowania grubszego stempla to jest 460°C. Temperaturę tą uzyskano przy napięciu Uw wyładowania wtórnego równym 200V. Przy napięciu jonizacyjnym Uj równym 610V prąd wyładowania jarzeniowego wynosił 5,1 A, co dało średnią gęstość energii obciążenia katody 0,20W/cm². Przy napięciu Uw wyładowania wtórnego 200V prąd wyładowania wtórnego wynosił 6,2A. W warunkach ustabilizowanych temperatura cieńszego stempla wynosiła 474°C. Proces nasycania azotem prowadzono przez 12 godzin po czym obudowę pieca zapowietrzono a stemple poddano kontroli. Twardość stempla grubszego wyniosła 1100HV a grubość warstwy azotowanej 0,10 mm. Twardość stempla cieńszego wyniosła 1150HV a grubość warstwy azotowanej 0,12 mm. Wnioskowano, że oba stemple były azotowane w warunkach pełnego nasycania powierzchni a różnice wynikły z różnicy temperatury na stemplach, która wyniosła 14°C.

Przykład II.

Proces azotowania przeprowadzono jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że przy ciśnieniu atmosfery reaktywnej równej 8,2 mbar napięcie Uj jonizujące wynosiło 395V a prąd wyładowania jarzeniowego 8,7A, co dało średnią gęstość energii obciążenia katody 0,22W/cm². Napięcie Uw wyładowania wtórnego wynosiło 150V, a prąd wyładowania wtórnego 5,5A. W warunkach ustabilizowanych temperatura grubszego stempla wynosiła 460°C a cieńszego 467°C. Proces nasycania azotem prowadzono przez 12 godzin po czym piec zapowietrzono a stemple poddano kontroli. Twardość stempla grubszego wyniosła 1100 HV a grubość warstwy azotowanej 0,10 mm. Twardość stempla cieńszego wyniosła 1120 HV a grubość warstwy azotowanej 0,10 mm. Wnioskowano, że oba stemple były azotowane w warunkach pełnego nasycania powierzchni a różnice wynikły z różnicy temperatury na stemplach, która wyniosła TC.

Wykaz oznaczeń

O – obudowa pieca,
Uj – napięcie jonizujące,
Uw – napięcie wyładowania wtórnego,
D – elektroda wyładowania wtórnego,
S – odbłyśnik,
T – tkanina,
W1 – obrabiany, cieńszy wyrób,
W2 – obrabiany, grubszy wyrób,
R – ruszt,
H – płaszcz chłodzący,
P1 – przepust pierwszy,
P2 – przepust drugi,
Zz – zawór zapowietrzający,
Zd – zawór dławiący przepływ gazu,
Pr – pompa próżniowa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób jonowego azotowania wyrobów metali i ich stopów, w którym obrabiane wyroby otacza się dodatkową elektrodą i izoluje elektrycznie od obudowy pieca, przy czym łączy je z ujemnym biegunem napięcia jonizującego, którego biegun dodatni jest połączony z obudową pieca, po czym wytwarza się wokół wyrobów próżnię niższą niż 1mbar i nagrzewa do temperatur od 400°C do 600°C, następnie w przestrzeń wokół obrabianych wyrobów wprowadza się znany gaz reaktywny, na przykład azot, lub mieszaninę azotu z wodorem, w zakresie ciśnień od 1 do 10 mbar, między obrabiane wyroby a obudowę pieca przykładają się stałe lub impulsowe napięcie jonizujące rzędu 400V-800V a czas trwania procesu ustala się doświadczalnie w zależności od założonych parametrów obrabianej powierzchni, **znamienny tym**, że dodatkową elektrodę **D** wyładowania wtórnego łączy się z dodatnim biegunem napięcia **Uw** wyładowania wtórnego a obudowę **O** pieca z biegunem ujemnym tego napięcia **Uw** wyładowania wtórnego, przy czym wartość napięcia **Uw** wyładowania wtórnego reguluje się podczas procesu w zakresie od 50V do 350V tak, aby utrzymywać założoną temperaturę azotowania.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że napięcie jonizujące **Uj** oraz napięcie wyładowania wtórnego **Uw** mają tę samą częstotliwość i są synchronizowane fazowo.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrodę **D** wyładowania wtórnego otacza się od strony obudowy **O** pieca odizolowanym od niej i obudowy **O** pieca odbłyśnikiem **S**, przy czym odległość między odbłyśnikiem **S** i elektrodą **D** wyładowania wtórnego ustala się na 0,5–15mm a między elektrodą **D** wyładowania wtórnego a odbłyśnikiem **S** umieszcza się tkaninę **T** o możliwie wysokich własnościach izolacyjnych elektrycznych i cieplnych.

Rysunek

