



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.11.77 (P. 202024)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 10.05.1982

Int. Cl.²

C23C 11/12

C23C 11/18

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
ul. 1000-lecia 10, 00-900 Warszawa

Twórcy wynalazku: Stefan Kowal, Wojciech Pacewicz, Mieczysław Majewski, Stanisław Chmielewski

Uprawniony z patentu: Zakłady Mechaniczne „PZL-Wola” im. M. Nowotki, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania atmosfery do cyjano- i węglonasiarczania części stalowych i żeliwnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania atmosfery do cyjano i węglonasiarczania części stalowych i żeliwnych celem poprawienia ich własności trybologicznych.

Dotychczasowy sposób obróbki cieplno-chemicznej, zwłaszcza cyjanonasiarczanie, przeprowadzone jest w roztopionych cyjanowych kąpielach solnych z dodatkiem soli zawierających siarkę np. Na_2S lub Na_2SO_3 . Metoda ta ma szereg wad, takich jak toksyczność kąpieli stosowanej i złożoność procesu technologicznego wymagającego stosowania zabiegów neutralizujących oraz kosztowność soli cyjanowych.

Inny sposób azoto-nasiarczania podany w opisie patentowym PRL nr 72531; polega na azotona-siarczaniu części maszyn w parach siarki i amoniaku. Atmosfera do tego procesu uzyskana jest w specjalnym urządzeniu złożonym ze zbiornika (pieca) do stapiania i magazynowania stopionej soli oraz systemu regulacyjnego, wyposażonego w skomplikowany system zaworów (opis patentowy PRL nr 87770). W dostępnej literaturze brak jest użytecznych technicznie opisów procesów gazowego węglonasiarczania. Uzyskane twardości i grubości warstw cyjanonasiarczanych i węglonasiarczanych żeliwa Ż1 250 według znanych sposobów, wynoszą: cyjanonasiarczana warstwa posiada twardość około $H_{\text{V}_{0,1}} = 600$ i grubość $6 \mu\text{m}$, zaś warstwa węglonasiarczana posiada twardość $H_{\text{V}_{0,1}} = 260$ i grubość $6 \mu\text{m}$.

2

Opisane wyżej trudności nie występują w omawianym niżej wynalazku zarówno cyjanonasiarczania jak i węglonasiarczania, w których niepotrzebne są skomplikowane urządzenia, ani kosztowne sole cyjanowe.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania atmosfery do węglonasiarczania części stalowych i żeliwnych polegający na tym, że pirolizie poddaje się nasycony roztwór rodanku amonu NH_4CNS w alkoholu, korzystnie etylowym oraz sposób wytwarzania atmosfery do cyjanonasiarczania części stalowych i żeliwnych w ten sposób, że pirolizie poddaje się nasycony roztwór rodanku amonu NH_4CNS , w alkoholu etylowym, w obecności amoniaku. Cały proces odbywa się w przestrzeni zamkniętej retorty pieca w temperaturze $450 \div 750^\circ\text{C}$ w czasie $0,5 \div 6$ godzin. Nagrzewanie do temperatury właściwego procesu odbywa się w atmosferze gazu obojętnego ($\text{N}_2 - 95\%$, $\text{H}_2 - 5\%$).

Atmosfera węglo-nasiarczająca jest wytwarzana dzięki rozkładowi (pirolizie) węglowodorów ciekłych, głównie alkoholi z dodatkiem nośnika siarki, azotu i węgla. Nośnikiem tym jest rodanek amonu NH_4CNS , w nasyconym roztworze alkoholu, stanowiący ośrodek do wytwarzania atmosfer dla obróbki trybologicznej. Analizy chemiczne gazów atmosfery nasiarczającej (z rozkładu roztworu NH_4CNS w alkoholu etylowym) wykonano metodą chromatograficzną oraz dodatkowo na za-

wartość H_2S wykonano metodą octanową (z roztworem octanu kadmu) i na zawartość amoniaku metodą kolometryczną z odczynnikiem Nesslera.

Według wyników analizy chromatograficznej przybliżony procentowy skład atmosfery wytworzonej, jest następujący:

H_2	— 45,00%
CH_4	— 15,00%
CO	— 25,00%
N_2	— 3,70%
O_2	— 1,00%

Ponadto stwierdzono obecność węglowodorów nasyconych i alkoholi w łącznej ilości 5,24%. Wbrew oczekiwaniu obecności siarkowodoru i amoniaku w gazie nie stwierdzono. Wyniki analiz wskazują, że w omawiany procesie nasiarczania nie zachodzi azotowanie (brak amoniaku w gazie) a nasiarczanie wobec braku w gazie H_2S powodowane jest bezpośrednio atomami siarki „in statu nascendi” uwalnianymi z termicznego rozkładu NH_4CNS . Przy wprowadzeniu amoniaku do omawianej atmosfery następuje cyjanonasiarczanie.

W stosunku do znanych dotychczas sposobów wytwarzania atmosfery do cyjanonasiarczania, sposób omawiany daje łatwość wytwarzania tej atmosfery oraz łatwość prowadzenia procesu. Zastosowanie omawianego procesu jest szczególnie korzystne przy obróbce powierzchni otworów (gładzi) żeliwnych i stalowych tulei cylindrowych silników spalinowych celem zwiększenia twardości i odporności na zacieranie. Ma to istotny wpływ w warunkach tarcia posuwistego, co potwierdziły badania praktyczne.

Przy prowadzeniu procesu w atmosferze węglonasiarczającej (z rozkładu nasyconego alkoholowego roztworu NH_4CNS) wzrost twardości jest mniejszy niż w przypadku procesu prowadzonego z dodatkiem amoniaku (cyjanonasiarczanie). Twardości i grubości warstw podane są w przykładach zastosowań.

Przykład I. Poddane procesowi cyjanonasiarczania tuleje z żeliwa szarego Żl 250 o twardości $HB = 240$. W retorcie pieca w atmosferze gazu obojętnego N_2 — 95%, H_2 — 5% tuleje były nagrzewane do temperatury $540^\circ C$, a następnie do retorty wkroplono nasycony roztwór rodanku amonu w alkoholu (nasyconie 26 g/100 mililitrów alkoholu etylowego 96% skazonego alkoholem n-butyłowym). Do komory również wkroplono amoniak. Tuleje wytrzymało w temperaturze $540^\circ C$ w czasie 1 godziny. Uzyskano grubość warstwy nasyconej siarką i azotem wynoszącą

około 6 μm , twardość $HV_{0.1} = 600$. Wykonano badania nasycenia powierzchni siarką, przy pomocy odbitek Baumanna. Wykonano również analizy ilościowe siarki, które wykazały obecność do 10% tego pierwiastka w powierzchni obrabianej.

Przeprowadzone badania odporności na zużycie wykazały, że zastosowany proces powoduje około dwukrotne zmniejszenie współczynnika tarcia. Współczynnik tarcia ślizgowego dla żeliwnych tulei po wyżej wymienionej obróbce wynosi $0,063 \div 0,089$, a tego samego żeliwa bez obróbki 0,140. Nie wystąpiły istotne ciepłe deformacje tulei.

Przykład II. Poddano procesowi węglonasiarczania tuleję z żeliwa szarego Żl 250 o twardości $HB = 240$. W retorcie pieca w atmosferze gazu obojętnego (N_2 — 95%) były nagrzewane do temperatury $540^\circ C$, a następnie do retorty wkroplono nasycony roztwór rodanku amonu w alkoholu (nasyconie 26 g/100 mililitrów alkoholu etylowego 96% skazonego alkoholem n-butyłowym). Tuleje wytrzymało w temperaturze $540^\circ C$ w czasie 1 godziny. Uzyskano grubość warstwy nasyconej siarką wynoszącą około 6 μm , twardość $HV_{0.1} = 260$.

Wykonano badania nasycenia powierzchni siarką, przy pomocy odbitek Baumana; analizy ilościowe siarki wykazały obecność do 10% tego pierwiastka w powierzchni obrabianej. Przeprowadzane badania odporności na zacieranie, również wykazały spowodowane tym procesem, około dwukrotne zmniejszenie współczynnika tarcia, w stosunku do materiału nie poddawanego powyższemu procesowi. Nie wystąpiły istotne deformacje tulei oraz nie stwierdzono naazotowania powierzchni tulei.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania atmosfery do cyjanonasiarczania części stalowych i żeliwnych, przez pirolizę związków zawierających azot, siarkę, węgiel i wodór, **znamienny tym**, że pirolizie poddaje się nasycony roztwór rodanku amonu NH_4CNS w alkoholu, korzystnie etylowym, w obecności amoniaku.

2. Sposób wytwarzania atmosfery do węglonasiarczania części stalowych i żeliwnych przez pirolizę związków zawierających azot, siarkę, węgiel i wodór, **znamienny tym**, że pirolizie poddaje się nasycony roztwór rodanku amonu NH_4CNS w alkoholu, korzystnie etylowym.