

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235313**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416797**

(22) Data zgłoszenia: **11.04.2016**

(51) Int.Cl.

C23F 17/00 (2006.01)

C23C 12/00 (2006.01)

C21D 1/18 (2006.01)

C21D 1/22 (2006.01)

C23C 8/22 (2006.01)

C21D 1/773 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania warstwy hybrydowej na podłożu z żelaza lub jego stopów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

23.10.2017 BUP 22/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.06.2020 WUP 08/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KONRAD DYBOWSKI, Skotniki, PL

PAULINA KOWALCZYK, Łódź, PL

RADOMIR ATRASZKIEWICZ, Łódź, PL

BARTŁOMIEJ JANUSZEWICZ, Rąbień, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 235313 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania warstwy hybrydowej na podłożu z żelaza lub jego stopów.

Z opisu patentowego US 6503340 jest znany sposób otrzymania warstw hybrydowych z węgla chromu na podłożu ze stopów niklowych w procesie chromowania. Sposób otrzymywania warstwy hybrydowej polega kolejno na poddaniu powierzchni stopu niklowego nawęglaniu w celu uzyskania określonej zawartości węgla, następnie na chromowaniu powierzchni i na kolejnym nawęglaniu w celu wytworzenia węgla chromu. Nakładanie chromu prowadzi się metodą natryskiwania cieplnego, metodą powlekania włókien glinokrzemianowych oraz osadzania fluidyzacyjnego. Nawęglanie odbywa się w obecności składników nawęglających, takich jak węgiel, węglan baru, węglan wapnia, węglan sodu, w temperaturach nawęglania z zakresu 815–1100°C. Stosuje się nawęglanie gazowe, niskociśnieniowe, plazmowe, w kąpielach solnych i w proszkach. W sposobie tym ilość węgla przy powierzchni wynosi co najmniej 0,4% wagowych. Wytwarzane powłoki z węgla chromu posiadają grubość powyżej 0,1 mm.

W opisie patentowym US 4013487 opisano proces wytwarzania przeciwkorozyjnych warstw nawęglanych na stali, który polega na nakładaniu powłok metalicznych z niklu i/lub kobaltu o grubości 5–20 μm , w których ilość węgla sięga wartości 0,5% wagowych. Nawęglanie metalicznie pokrytej stali prowadzi się w temperaturach austenitacji 800–1000°C w czasie potrzebnym do utworzenia strefy nawęglonej o grubości 0,1 mm poniżej powłoki metalicznej, po którym odbywa się gwałtowne chłodzenie z temperatury austenicznej w celu utworzenia struktury martenzytu w nawęglonej strefie. Następnie na powierzchnię warstwy niklu i/lub kobaltu nakłada się kolejną powłokę o grubości ponad 2 μm z metalu z grupy Cr, Sn, Pb, Zn, Cu i Cd. Po procesie nawęglania, przed etapem nakładania na powierzchnię kolejnych powłok, oczyszcza się powierzchnię z ewentualnie powstałego depozytu węglowego.

Z literatury znane jest także łączenie obróbki cieplno-chemicznej z nanoszeniem powłok, w celu zwiększenia właściwości wytrzymałościowych i odporności na korozję. Znane są metody łączenia nawęglania i azotowania z metodami CVD, azotowania z metodą PVD, hartowania, a także hartowania indukcyjnego z metodą CVD. W przypadku łączenia procesów nakładania warstw metalicznych z nawęglaniem, najpierw wykonuje się proces nawęglania, a metaliczną warstwę nakłada się na uprzednio nawęglone lub/i zahartowane podłoże.

Sposób wytwarzania warstwy hybrydowej na podłożu z żelaza lub jego stopów, z wykorzystaniem operacji nanoszenia warstwy metalu, nawęglania gazowego niskociśnieniowego oraz obróbki cieplnej w drodze chłodzenia, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że po naniesieniu na podłoże powłoki metalu lub powłok z metali, ewentualnie w mieszaninie z niemetalami, o grubości 10 nm–100 μm , podłoże z naniesioną powłoką lub powłokami umieszcza się w piecu próżniowym i w jednym procesie poddaje się dyfuzyjnemu nasycaniu pierwiastkiem lub pierwiastkami powłoki lub powłok przez wyżarzanie w temperaturze 900–1200°C przy ciśnieniu 0,1–100 Pa w czasie nie krótszym niż 1 minuta, następnie w tej samej temperaturze poddaje się nawęglaniu aż do wytworzenia warstwy nawęglonej o grubości 0,1–10 mm i w końcu obróbce cieplnej kolejno przez chłodzenie z szybkością 0,1–50°C/minutę do temperatury 700–1000°C, utrzymanie w tej temperaturze w czasie 1–180 minut i chłodzenie w atmosferze gazu obojętnego przy ciśnieniu 0,1–10 MPa lub w oleju do temperatury otoczenia. Jako metale powłoki lub powłok stosuje się metale węglotwórcze, jak chrom, mangan, wolfram, molibden, wanad, tytan lub niob albo metale niewęglotwórcze, jak nikiel, kobalt, zaś jako niemetale w tej powłoce lub powłokach stosuje się siarkę, bor lub krzem. Powłokę lub powłoki metalu, ewentualnie w mieszaninie z niemetalami nanosi się na stalowe podłoże metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD), chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), galwaniczną, przez natryskiwanie lub zanurzeniową. Nawęglanie gazowe prowadzi się w podciśnieniu, w atmosferze nawęglającej wytworzonej z węglowodorów.

Prowadzenie w jednym procesie dyfuzyjnego nasycania pierwiastkami powłoki oraz nawęglania niskociśnieniowego wraz z obróbką cieplną po nawęglaniu umożliwia uzyskanie w efekcie struktury martenzytowej, składającej się z węglików pierwiastków węglotwórczych, faz międzymetalicznych i podłoża oraz roztworu pierwiastków powłoki i węgla w żelazie, których zawartość zmienia się gradientowo od powierzchni do rdzenia.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład 1

Na próbkę z żelaza Armco naniesiono powłokę z chromu metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej – metodą RFPVD. Grubość naniesionej powłoki wynosiła 1 μm . Próbkę z naniesioną powłoką chromową umieszczono następnie w piecu próżniowym. W pierwszym etapie procesu komorę roboczą

pieca odpompowano do ciśnienia 10 Pa, następnie nagrzano do temperatury 1050°C i w tej temperaturze prowadzono wyżarzanie w czasie 60 minut. Po tym czasie do komory pieca w tej samej temperaturze dozowano gazy: etylen, acetylen i wodór w proporcji objętościowej 2 : 2 : 1 pod ciśnieniem 300–800 Pa (pulsacja). Proces nawęglania składał się z naprzemiennych segmentów nasycania i dyfuzji, wynoszących odpowiednio: 4/10, 2/17, 2/34, 2/31 minut. Po nawęglaniu zastosowano podchłodzenie do temperatury 860°C, wytrzymało próbkę w tej temperaturze 20 minut i szybko chłodzono w gazie (azot) pod ciśnieniem 1,2 MPa do temperatury otoczenia.

Tak obrobioną próbkę poddano badaniom dyfrakcyjnym, spektrometrycznym oraz metalograficznym, na podstawie których stwierdzono, że utworzona warstwa hybrydowa ma strukturę martenzytyczną z węglnikami chromu typu Cr_7C_3 i złożonymi węglnikami $CrFe_7C_{0,45}$, których udział w warstwie zmieniał się gradientowo oraz z roztworu chromu w żelazie. Zawartość chromu na powierzchni wynosiła około 4,5% wagowych, a głębokość dyfuzji 30 μm . Zawartość węgla w warstwie również zmieniała się gradientowo od powierzchni do rdzenia osiągając na powierzchni maksymalną zawartość około 0,55% wagowych. Efektywna grubość warstwy nawęglonej wynosiła 0,6 mm (dla kryterium 0,4% wagowych C), natomiast całkowita grubość warstwy nawęglonej wynosiła 2,0 mm.

Przykład 2

Na próbkę z żelaza Armco naniesiono powłokę z niklu, a następnie z kobaltu metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej – metodą RFPVD. Grubość każdej z naniesionych powłok wynosiła 0,5 μm . Próbkę z naniesionymi powłokami niklu i kobaltu umieszczono następnie w piecu próżniowym. W pierwszym etapie procesu komorę roboczą pieca odpompowano do ciśnienia 10 Pa, następnie nagrzano do temperatury 1050°C i w tej temperaturze prowadzono wyżarzanie w czasie 60 minut. Po tym czasie do komory pieca, w tej samej temperaturze dozowano gazy: etylen, acetylen i wodór w proporcji objętościowej 2 : 2 : 1 pod ciśnieniem 300–800 Pa (pulsacja). Proces nawęglania składał się z naprzemiennych segmentów nasycania i dyfuzji, wynoszących odpowiednio: 4/10, 2/17, 2/34, 2/31 minut. Po nawęglaniu zastosowano podchłodzenie do temperatury 860°C, wytrzymało próbkę w tej temperaturze 20 minut i szybko chłodzono w gazie (azot) pod ciśnieniem 1,2 MPa do temperatury otoczenia.

Tak obrobioną próbkę poddano badaniom dyfrakcyjnym, spektrometrycznym oraz metalograficznym, na podstawie których stwierdzono, że utworzona warstwa hybrydowa ma strukturę martenzytyczną z rozpuszczonym kobaltem i niklem w żelazie, których udział w warstwie zmieniał się gradientowo od powierzchni do rdzenia. Zawartość kobaltu na powierzchni wynosiła około 3,5% wagowych, natomiast niklu około 12% wagowych. Głębokość nasycenia warstwy wierzchniej kobaltem i niklem wynosiła około 50 μm . Zawartość węgla w warstwie również zmieniała się gradientowo od powierzchni do rdzenia osiągając na powierzchni maksymalną wartość 0,7% wagowych. Efektywna grubość warstwy wynosiła 0,8 mm (dla kryterium 0,4% wagowych C), natomiast całkowita grubość warstwy nawęglonej wynosiła 2,0 mm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania warstwy hybrydowej na podłożu z żelaza lub jego stopów, z wykorzystaniem operacji nanoszenia warstwy metalu, nawęglania gazowego niskociśnieniowego oraz obróbki cieplnej w drodze chłodzenia, **znamienny tym**, że po naniesieniu na podłoże powłoki metalu lub powłok z metali, ewentualnie w mieszaninie z niemetalami, o grubości 10 nm–100 μm , podłoże z naniesioną powłoką lub powłokami umieszcza się w piecu próżniowym i w jednym procesie poddaje się dyfuzyjnemu nasycaniu pierwiastkiem lub pierwiastkami powłoki lub powłok przez wyżarzanie w temperaturze 900–1200°C przy ciśnieniu 0,1–100 Pa w czasie nie krótszym niż 1 minuta, następnie w tej samej temperaturze poddaje się nawęglaniu aż do wytworzenia warstwy nawęglonej o grubości 0,1–10 mm i w końcu obróbce cieplnej kolejno przez chłodzenie z szybkością 0,1–50°C/minutę do temperatury 700–1000°C, utrzymanie w tej temperaturze w czasie 1–180 minut i chłodzenie w atmosferze gazu obojętnego przy ciśnieniu 0,1–10 MPa lub w oleju do temperatury otoczenia.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metale powłoki lub powłok stosuje się metale węglilotwórcze, jak chrom, mangan, wolfram, molibden, wanad, tytan lub niob albo metale niewęglilotwórcze, jak nikiel, kobalt, zaś jako niemetal w tej powłoce lub powłokach stosuje się siarkę, bor lub krzem.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powłokę lub powłoki metalu nanosi się metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej, chemicznego osadzania z fazy gazowej, galwaniczną, przez natryskiwanie lub zanurzeniową.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nawęglanie gazowe prowadzi się w podciśnieniu, w atmosferze nawęglającej wytworzonej z węglowodorów.