

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240534**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424224**

(51) Int.Cl.
C23C 8/20 (2006.01)
C23C 8/22 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **08.01.2018**

(54)

Sposób nawęglania niskociśnieniowego (LPC)

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

15.07.2019 BUP 15/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

25.04.2022 WUP 17/22

(73) Uprawniony z patentu:

**SECO/WARWICK SPÓŁKA AKCYJNA,
Świebodzin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

MACIEJ KORECKI, Świebodzin, PL
EMILIA WOŁOWIEC-KORECKA, Zgierz, PL
MICHAŁ SUT, Gaj, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marek Passowicz

PL 240534 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób nawęglania niskociśnieniowego (LPC) elementów wykonanych ze stopów żelaza i innych metali.

Z publikacji patentowej **US 5,205,873** znany jest proces nawęglania w niskim ciśnieniu, w komorze pieca podgrzanej do temperatury z zakresu 820°C do 1100°C. W załadowanej komorze wytwarza się próżnię na poziomie 10⁻² hPa i podgrzewa się wsad do temperatury austenitizacji, utrzymując tą temperaturę do czasu wyrównania temperatury w przekroju nawęglanych elementów, po czym napełnia się komorę pieca wodorem do ciśnienia 500 hPa. Następnie jako nośnik węgla wprowadza się etylen pod ciśnieniem od 10 do 100 hPa i wytwarza się mieszkankę gazową, w skład której wchodzi wodór i etylen.

Z publikacji patentowej **US 6,187,111 B1** znana jest metoda nawęglania przedmiotów wykonanych ze stali w komorze pieca, w której wytworzona zostaje próżnia od 1 do 10 hPa a temperatura, w której przebiega proces nawęglania, utrzymywana jest w zakresie od 900°C do 1100°C. Nośnikiem węgla jest w niej gazowy etylen.

Z publikacji patentowych **US 5,702,540** i **EP 0 882 811 B1** znane są sposoby nawęglania próżniowego elementów ze stopów żelaza prowadzone w piecach próżniowych przy ciśnieniu od 1 do 50 hPa, gdzie atmosferę węglową uzyskuje się w gorącej komorze pieca z metanu, propanu lub też acetyleny albo etylenu. Najczęściej stosuje się dwie metody organizacji faz nasycania węglem oraz faz dyfuzji w tych procesach. Pierwsza z nich, zwana metodą impulsową, polega na okresowym dozowaniu atmosfery nawęglającej do komory pieca próżniowego a następnie odpompowaniu produktów reakcji do chwili osiągnięcia w komorze próżni technicznej, którą utrzymuje się przez kolejnych kilka minut. Drugą z nich jest metoda iniekcji, polegająca na ciągłym dozowaniu atmosfery nawęglającej poprzez system dysz, bezpośrednio na wsad w komorze pieca próżniowego w fazie nawęglania. W czasie trwania tej fazy utrzymywane jest stałe ciśnienie robocze atmosfery węglonośnej, przy czym po każdej fazie nawęglania następuje faza dyfuzji.

Z publikacji patentowej **PL 202 271 B1** znany jest sposób nawęglania wyrobów stalowych, prowadzony w piecach próżniowych w atmosferze beztlenowej pod obniżonym ciśnieniem, gdzie nasycanie elementów węglem dokonuje się poprzez ciągłe dozowanie atmosfery nawęglającej, będącej mieszaniną etylenu lub propanu lub acetyleny z wodorem w proporcji objętościowej od 1,5 do 10 w czasie od 5 do 40 minut, przepływającą ze stałą wydajnością przez cały czas fazy nawęglania.

Z publikacji patentowej **PL 204 202 B1** znana jest mieszanina do nawęglania stali w podciśnieniu, zawierająca nośnik węgla w postaci mieszaniny etylenu i acetyleny w proporcji objętościowej od 0,1 do 2,0, oraz modyfikator w postaci wodoru w ilości od 0,7 do 1,5 objętości nośnika węgla lub w postaci amoniaku w ilości od 0,7 do 5,0 objętości nośnika węgla, która w fazie nasycania dozowana jest ze stałą wydajnością.

Z publikacji patentowej **PL 204 747 B1** znany jest sposób nawęglania wyrobów stalowych, w piecach próżniowych pod obniżonym ciśnieniem w podwyższonej temperaturze. Sposób nawęglania wyrobów stalowych w podciśnieniu polega na wprowadzeniu nośnika azotu aktywnego podczas nagrzewania wsadu. Proces wprowadzania nośnika azotu aktywnego kończy chwila, gdy wsad uzyskuje temperaturę niezbędną do rozpoczęcia procesu nawęglania, od której podawany zostaje nośnik węgla.

Z publikacji patentowej **US 6 509 292** znany jest sposób pozyskania substratów mieszaniny nawęglającej, poprzez reakcję selektywnego uwodornienia metodą „front-end” lub „tail-en”. W pierwszym przypadku reakcja zachodzi przy dużym nadmiarze wodoru, natomiast w drugim przy nieznacznej jego przewadze. Sposób ten stosuje się jedynie do oczyszczania etylenu z zanieczyszczeń, głównie w postaci acetyleny, którego nawet resztkowa obecność negatywnie wpływa na proces polimeryzacji C₂H₄.

Ponadto w publikacji P. Hermanowicza i J. Smolika pt.: „Nawęglanie próżniowe stali niskostopowej DC04 w atmosferze węglowodorów alifatycznych” (czasopismo „Problemy Eksploatacji – Maintenance Problems” nr 1/2008) została umieszczona informacja dotycząca nawęglania próżniowego metodą impulsową, która polega na dozowaniu mediów reakcyjnych w fazie nasycania, a następnie na odpompowywaniu produktów reakcji w fazie dyfuzji.

Charakterystyczne dla wszystkich przedstawianych metod nawęglania niskociśnieniowego jest wprowadzanie gazu węglonośnego lub mieszaniny gazów ze stałym przepływem / stałą wydajnością, nie uwzględniając rzeczywistego – wynikającego z absorpcji węgla w nawęglanym materiale – zapotrzebowania, które zmienia się w trakcie trwania procesu nawęglania.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że gazowy nośnik węgla wprowadza się w ilości proporcjonalnej do obliczeniowego średniego wewnętrznego strumienia dyfuzyjnego węgla, od powierzchni nawęglanego materiału w jego głąb, przy czym współczynnik proporcjonalności ilości węgla dostarczonego w fazie nasycania przez gazowy nośnik węgla do ilości węgla absorbowanego podczas dyfuzji węglowej utrzymuje się w przedziale od 0,1 do 10,0.

Korzystnym jest gdy gazowy nośnik węgla stanowi mieszanka acetylenu i etylenu lub ich mieszanka z wodorem lub azotem.

Korzystnym jest także gdy gazowy nośnik węgla wprowadza się z przepływem od 0,1 do 500 dm³/min, przy czym czas trwania fazy nasycania utrzymuje się w przedziale od 1 do 1000 s.

Ponadto korzystnym jest gdy gazowy nośnik węgla wprowadza się do komory urządzenia będącej pod ciśnieniem absolutnym od 0,01 do 1,0 kPa.

Opisany sposób umożliwia optymalne dozowanie gazu węglonośnego w procesie nawęglania podciśnieniowego, w zależności od zapotrzebowania węgla w wyniku jego absorpcji w materiale. Nadmierna ilość węgla powoduje przewęglanie, powstanie niekorzystnych struktur w materiale oraz prowadzi do zanieczyszczenia i uszkodzenia urządzenia związkami węglowodórnymi. Z kolei, zbyt mała podaż węgla prowadzi do niedowęglania i/lub nierównomiernego nawęglania.

Optymalizacja dozowania gazu węglonośnego ma podstawowy i pozytywny wpływ na jakość wyników procesu nawęglania podciśnieniowego, zmniejszenie kosztów procesu oraz wydłuża czas użytkowania urządzeń.

P r z y k ł a d:

Do komory pieca próżniowego o wymiarach 400x400x600 mm, wprowadzono elementy (korpusy wtryskiwaczy) ze stali EN 18CrNi8 o łącznej o masie 117 kg i powierzchni 8,77 m². Po nagraniu ich w próżni do temperatury 930°C i wytrzymaniu w czasie 45 minut, wprowadzono do komory pieca gazowy nośnik węgla zawierający acetylen w czasie 4 minut z stałym przepływem gazu wynoszącym 39 dm³/min utrzymując ciśnienie w zakresie 0,1 kPa do 0,5 kPa (faza nasycania). Po wykonaniu pierwszej fazy nasycania nastąpiło odpompowanie komory do ciśnienia 0,01 kPa przy zachowaniu stałej temperatury 930°C w zadanym czasie (faza dyfuzji). W dalszej kolejności napuszczono gaz węglonośny do komory w czasie 4 minut z przepływem 25 dm³/min utrzymując ciśnienie w zakresie 0,1 kPa do 0,5 kPa (faza nasycania). Następnie wykonano kolejną fazę dyfuzji w ciśnieniu 0,01 kPa przy zachowaniu stałej temperatury. W kolejnej fazie nasycania napuszczono gaz węglonośny w czasie 3 minut z stałym przepływem gazu wynoszącym 23 dm³/min utrzymując ciśnienie w zakresie 0,1 kPa do 0,5 kPa. Następnie wykonano kolejną fazę dyfuzji w ciśnieniu 0,01 kPa przy zachowaniu stałej temperatury. Po zakończeniu tej fazy przeprowadzono chłodzenie wsadu w strumieniu azotu pod ciśnieniem 1,3 MPa. W dalszej kolejności detale wymrożono w temperaturze -70°C po czym wykonano proces odpuszczania w temperaturze 180°C.

Proces według wynalazku składa się z powtarzających się par etapów nasycania (dozowania węgla) i dyfuzji (braku dozowania węgla), przy czym dozowanie węgla jest procesem cyklicznym, natomiast dyfuzja węgla od powierzchni w głąb materiału jest procesem ciągłym i samoistnym zachodzącym w obu fazach (w materiale).

W wyniku procesu, na przekroju głębokiego otworu o złożonym kształcie osiągnięto równomierną i poprawną warstwę nawęgloną o jednorodnej strukturze martenzytycznej i jednakowej grubości umownej warstwy wynoszącej 0,47±0,03 mm, wyznaczonej wg kryterium mikrotwardości granicznej wynoszącej 550 HV1. Powierzchnia wszystkich nawęglanych elementów wykazała metaliczny połysk, zaś w instalacji pieca nie stwierdzono śladów zanieczyszczeń węglowodórnymi.

W przykładowym procesie w każdej fazie nasycania wprowadzano acetylen z takim przepływem, aby dostarczał węgiel w ilości 3,5-krotnie przekraczającej zapotrzebowanie wynikające z absorpcji węgla w nawęglanych częściach. W całym procesie nawęglania zużyto 325 dm³ acetylenu.

W procesie klasycznym ze stałym przepływem 45 dm³/min zużywano 495 dm³ acetylenu. Zastosowanie nowej metody skutkuje znacznym zmniejszeniem konsumpcji acetylenu (o 34,3%) bez pogorszenia wyników oraz poprawą czystości procesu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób nawęglania niskociśnieniowego (LPC), według którego nawęglany materiał, po wstępnym wygrzewaniu próżniowym w temperaturze 820°C – 1200°C, poddaje się dyfuzyjnemu nasycaniu węglem, polegający na cyklicznym dozowaniu gazowego nośnika węgla do komory próżniowej urządzenia w fazie nasycania, po której następuje faza dalszej dyfuzji węgla w głąb materiału, **znamienny tym**, że gazowy nośnik węgla wprowadza się w ilości proporcjonalnej do obliczeniowego średniego wewnętrznego strumienia dyfuzyjnego węgla, od powierzchni nawęglanego materiału w jego głąb, przy czym współczynnik proporcjonalności ilości węgla dostarczonego w fazie nasycania przez gazowy nośnik węgla do ilości węgla absorbowanego przez nawęglany materiał podczas dyfuzji węglowej utrzymuje się w przedziale od 0,1 do 10,0.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gazowy nośnik węgla stanowi mieszanka acetyleny i etylenu lub ich mieszanka z wodorem i/lub azotem.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że gazowy nośnik węgla wprowadza się z przepływem od 0,1 do 500 dm³/min, przy czym czas trwania fazy nasycania utrzymuje się w przedziale od 1 do 1000 s.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że gazowy nośnik węgla wprowadza się do komory urządzenia będącej pod ciśnieniem absolutnym od 0,01 do 1,0 kPa.