

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 94422

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

MKP C23c 11/18

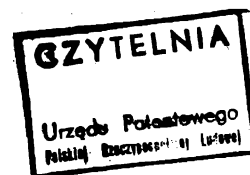
Zgłoszono: 15.05.74 (P. 171095)

Pierwszeństwo: 17.05.73 Republika  
Federalna  
Niemiec

Int. Cl<sup>2</sup>. C23C 11/18

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977



Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Firma J. Aichelin, Korntal (Republika Federalna Niemiec)

## Sposób azotonawęglania gazowego wyrobów ze stopów żelaza z wytworzeniem fazy $\epsilon$ na ich powierzchni

Przedmiotem wynalazku jest sposób azotonawęglania gazowego wyrobów ze stopów żelaza z wytworzeniem fazy  $\epsilon$  na ich powierzchni z zastosowaniem atmosfery gazowej, składającej się z amoniaku, częściowo rozłożonego i ewentualnie rozrzedzonego dodatkiem azotu, oraz 2–20% objętościowych mieszaniny tlenku węgla i dwutlenku węgla w temperaturze 500–650°C.

Faza  $\epsilon$  wytwarzania w procesie azotonawęglania na wyrobach ze stopów żelaza zwiększa ich wytrzymałość na ścieranie i odporność na korozję a równocześnie odznacza się stosunkowo wysoką ciągliwością.

Znane są sposoby gazowego azotonawęglania, w których wytwarzanie fazy  $\epsilon$  na powierzchniach wyrobów ze stopów żelaza następuje w wyniku podania tych wyrobów działaniu atmosfery o odpowiednim składzie w komorze pieca o odpowiedniej temperaturze.

Z niemieckiego opisu patentowego (pismo ogłoszeniowe) nr 1521450 znane jest azotonawęglanie w atmosferze zawierającej częściowo rozłożony amoniak oraz węglowodór lub mieszaninę węglowodorów.

Przedmiotem wynalazku ujawnionego w niemieckim opisie patentowym (pismo ogłoszeniowe) nr 2135763 jest sposób azotonawęglania prowadzony w atmosferze azotu z dodatkiem określonych ilości tlenku węgla oraz atomowego tlenu.

W sposobach prowadzonych w temperaturze 570°C w atmosferze zawierającej węglowodory, istnieje znaczne niebezpieczeństwo wybuchu, gdyż temperatura obróbki leży ściśle poniżej temperatury zapłonu węglowodorów, co stanowi szczególną trudność w przypadku prowadzenia procesu w komorach pieców wyposażonych w śluzy, a ponadto sposoby te nie dają możliwości regulacji zawartości węgla w warstwie węglkowo-azotkowej.

Z niemieckiego opisu patentowego (pismo ogłoszeniowe) nr 2228746 znany jest sposób azotonawęglania wyrobów z wysokowęglowych stopów żelaza, w którym obróbka jest prowadzona w temperaturze 550–750°C

w atmosferze częściowo rozłożonego amoniaku z dodatkiem tlenu lub gazu, stanowiącego nośnik tlenu, takiego jak dwutlenek węgla. Warstwa węglkowo-azotkowa o strukturze fazy  $\epsilon$  powstaje w wyniku dyfuzji azotu do stopu żelaza z atmosfery oraz dyfuzji węgla z rdzenia stopu żelaza.

Sposób ten ograniczony jest do stosowania jedynie w przypadku wysokowęglowych stopów żelaza. Poza tym dyfuzja węgla z rdzenia do fazy  $\epsilon$  jest utrudniona przez powolne rozpuszczanie się węglków w temperaturze 570°C.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu azotonawęglania gazowego wyrobów ze stopów żelaza z wytworzeniem fazy  $\epsilon$  na ich powierzchni, pozbawionego wad znanych sposobów a więc umożliwiającego regulację zawartości węgla w warstwie węglkowo-azotkowej oraz prowadzenie obróbki w atmosferze stanowiącej niewybuchową mieszaninę gazów.

Sposób według wynalazku polega na tym, że podczas obróbki utrzymuje się w komorze pieca atmosferę w której stosunek ciśnień cząstkowych amoniaku i wodoru jest taki, że potencjał azotowania będący funkcją stosunku  $P_{\text{NH}_3}/P_{\text{H}_2}^{1/2}$  wynosi 0,5–5 a stosunek ciśnień cząstkowych tlenku węgla i dwutlenku węgla wynosi 1–10. Symbol  $P_{\text{NH}_3}$  oznacza ciśnienie cząstkowe amoniaku w komorze pieca,  $P_{\text{H}_2}$  oznacza ciśnienie cząstkowe wodoru w komorze pieca,  $P_{\text{CO}}$  oznacza ciśnienie cząstkowe tlenku węgla w komorze pieca, zaś  $P_{\text{CO}_2}$  oznacza ciśnienie cząstkowe dwutlenku węgla w komorze pieca. Korzystnie obróbką prowadzi się w temperaturze 570°C, w atmosferze którą stanowi mieszanina amoniaku i nieoczyszczonego gazu egzotermicznego o składzie zapewniającym zachowanie wyżej omówionych stosunków ciśnień cząstkowych amoniaku, wodoru, tlenku węgla i dwutlenku węgla, przy czym stosunek ilościowy amoniaku do gazu egzotermicznego w tej mieszaninie zawarty jest w granicach 1 : 03 : 3.

Nieoczyszczony gaz egzotermiczny powstaje w wyniku spalania podstechiometrycznej mieszaniny powietrza i gazu opałowego, zawierającego węglowodory, ochłodzenia uzyskanego gazu do temperatury pokojowej z równoczesnym oddzieleniem powstającej podczas spalania wody. Przez odpowiedni dobór stosunku powietrza do gazu opałowego w mieszaninie stosowanej do wytwarzania nieoczyszczonego gazu egzotermicznego uzyskuje się gaz egzotermiczny, w którym suma składników palnych nie przekracza 5% objętościowych, dzięki czemu nie zostaje przekroczona granica wybuchowości mieszaniny stanowiącej atmosferę pieca w sposobie według wynalazku. Typowy skład gazu egzotermicznego w procentach objętościowych jest następujący: 2% wodoru, 2% tlenku węgla, 2% wody, 10% dwutlenku węgla. Resztę stanowi azot.

Sposób według wynalazku nadaje się do wykorzystania w piecach, których komory ogrzewane są paliwem gazowym. Jako gaz egzotermiczny wykorzystuje się wówczas gaz wytwarzany w wyniku ogrzewania komory pieca. Gaz ten oczyszcza się z wody tworzącej się podczas spalania na drodze przepuszczania go przez chłodnicę. Skład wytwarzanego gazu egzotermicznego ustala się poprzez regulację stosunku gaz opałowy – powietrze mieszaniny stosowanej do ogrzewania komory pieca.

Korzystnie sposób według wynalazku prowadzi się wobec subtelnie rozdrobnionego katalizatora, który stanowi żelazo, ewentualnie równomiernie osadzone na nośniku o strukturze porowatej. Katalizator ułatwia redukcję dwutlenku węgla do tlenku węgla za pomocą wodoru powstającego w wyniku rozkładu amoniaku dzięki czemu możliwe jest utrzymanie pożądanego stosunku ciśnień cząstkowych tlenku węgla i dwutlenku węgla. Stwierdzono przy tym, że katalizator nie powoduje niepożądanego dodatkowego rozkładu amoniaku.

Korzystne efekty osiąga się stosując katalizator zawierający żelazo w postaci utlenionej, przy czym nieoczekiwanie stwierdzono, że obecność katalizatora żelaznego nie powoduje powstania zgorzeli na poddawanych obróbce wyrobach podczas ich chłodzenia.

Ilość stosowanego katalizatora zawierającego żelazo w postaci utlenionej dobiera się tak, aby podczas obróbki jego aktywność malała do zera, przy czym przed ponownym użyciem dezaktywowany katalizator poddaje się regeneracji przez działanie na niego powietrzem.

Zawartość węgla w wytwarzanej na powierzchni wyrobów poddawanych obróbce warstwy węglkowo-azotkowej o strukturze  $\epsilon$  reguluje się poprzez kontrolowanie zawartości wodoru w gazie stanowiącym atmosferę komory pieca. Zawartość węgla wzrasta przy tym proporcjonalnie do zawartości wodoru w gazie stanowiącym atmosferę pieca.

Sposób według wynalazku korzystnie realizuje się w piecach okresowych komorowych pozbawionych śluz. Po załadowaniu poddawanych obróbce wyrobów do komory pieca, komorę nagrzewa się do temperatury azotowania usuwając z niej równocześnie powietrze na drodze przedmuchiwania gazem egzotermicznym, a po osiągnięciu pożądanego temperatury, atmosferę pieca wzbogaca się przez wprowadzenie amoniaku, którego dopływ zamyka się na początku okresu chłodzenia, następującego bezpośrednio po okresie właściwej obróbki, po czym ochłodzone wyroby wyjmują się z komory pieca.

Ten wariant realizacji sposobu według wynalazku jest szczególnie prosty, ponieważ wykorzystuje się w nim zarówno do płukania jak i do reakcji tani, niewybuchowy gaz egzotermiczny, który jako taki oddziałuje na

żelazo łagodnie utleniając lecz nieoczekiwanie zapobiega powstawaniu zgorzeliny na poddawanych obróbce wyrobach podczas ich ochładzania.

Sposób według wynalazku korzystnie realizuje się również w taktowych piecach okresowych strefowych ze śluzami. W komorze pieca przeznaczonej do właściwej obróbki utrzymuje się stale atmosferę, zawierającą gaz egzotermiczny oraz amoniak, zaś do stref śluzowych doprowadza się gaz egzotermiczny w ilości dostatecznej do całkowitego wyparcia powietrza ze śluzu w okresie trwania jednego taktu.

Ten wariant realizacji sposobu według wynalazku zapewnia korzystne warunki pracy, ponieważ przy otwieraniu zewnętrznych klap prowadzących do stref śluzowych do atmosfery ulatuje jedynie niewybuchowy gaz egzotermiczny nie wychodzi natomiast gaz azotujący, zawierający amoniak i wodór. Gaz azotujący odprowadza się jedynie z króćca wylotu spalin pieca i śluz. Poza tym przy zmianie wsadu powietrze nie dostaje się do komory przeznaczonej do właściwej obróbki oraz wyeliminowana jest groźba powstawania mieszaniny wybuchowej powietrze-wodór przy wyjmowaniu wyrobów z pieca po obróbce.

Korzystnie również gaz egzotermiczny i amoniak wprowadza się do komory pieca poprzez rury współśrodkowe. Przy współśrodkowym układzie przewodów doprowadzających przy ich wlocie do komory następuje dokładne wymieszanie obu gazów bez wytworzenia związków mogących spowodować zaczopowanie przewodów.

Wynalazek bliżej wyjaśniono w przykładzie wykonania w dwóch różnych piecach pokazanych na rysunku na którym: fig. 1 przedstawia piec komorowy w przekroju osiowym w widoku z boku, a fig. 2 — piec przelotowy strefowy do pracy ciągłej, ze śluzami w przekroju wzdłużnym w widoku z boku.

Jak pokazano na rysunku piec 1 (fig. 1) ma komorę 2 zamykaną i dostępną przez nie pokazane na rysunku drzwi, do której sięgają grzewcze rury promieniujące 3, z których pokazano dwie, do których doprowadza się przez dwa przewody 4, 5 powietrze i gaz opałowy. Mieszanina gazu opałowego z powietrzem wychodzi każdorazowo z dyszy palnika 6 i spala się, przy czym spaliny są zbierane i odprowadzane przez przewód rurowy 7.

W komorze spalania 2 umieszczony jest otoczony muflą 8 ruszt 9 przepuszczalny dla gazów, na którym znajduje się wsad 10, składający się z części ze stopów żelaza. Poza tym w komorze spalania 2 znajduje się napędzane silnikiem koło 11 dmuchawy nawiewnej, które wywołuje nawiew gazów w sposób pokazany strzałkami na fig. 1. Przez odpowiednie ukształtowanie komory pieca 2, muflę 8 oraz kanałów 12 prowadzących gaz, znajdujących się w komorze pieca 2 osiąga się to, że nawiewany od dołu gaz przechodzi przez ruszt 9 i wskutek tego omywa dokładnie ze wszystkich stron wsad 10. Przed przejściem przez ruszt 9 gaz atmosfery pieca przepływa jeszcze przez warstwę katalizatora 13 umieszczoną jako element dna, która stanowi przykładowo subtelnie rozdrobnione żelazo równomiernie osadzone na nośniku o porowatej strukturze.

Dopływ mieszaniny powietrze-gaz opałowy poprzez przewody 4, 5 do grzewczych rur promieniujących 3 jest w ten sposób uregulowany, że jako gaz spalinowy z grzewczych rur promieniujących 3 wychodzi przez przewód 7 gaz egzotermiczny, składający się z około 2% H<sub>2</sub>, 2% CO, 2% H<sub>2</sub>O, 10% CO<sub>2</sub> i reszta N<sub>2</sub>. Ten gaz egzotermiczny jest przeprowadzony przez chłodnicę 14, przy czym oddzieloną wodę doprowadza się przez oddzielną wodę 15. Gaz egzotermiczny jest teraz wprowadzony za pomocą pompy 16 do komory spalania 2 i jest odprowadzany przez przewód spalinowy 17. Przez 18 oznaczono przyrząd do analizy gazu połączony z przewodem spalinowym 17, który służy do nadzorowania składu gazów spalinowych.

Po nałożeniu wsadu 10 do komory pieca 2 wypierane jest powietrze znajdujące się w komorze pieca 2 za pomocą gazu egzotermicznego tłoczonego pompą 16, podczas gdy równocześnie nagrzewa się atmosferę komory pieca do około 570°C, to znaczy do temperatury azotowania. Nadwyżkę gazu egzotermicznego wydmuchuje się przy tym na zewnątrz przez przewód 19.

Po osiągnięciu temperatury azotowania wprowadza się przez przewód 20 dodatkowo NH<sub>3</sub> do komory pieca 2, dopóki nie zostanie osiągnięty żaden potencjał azotowania, będący funkcją  $P_{NH_3}/P_{H_2}$  1,5 zawierający się w granicach 0,5 do 5, podczas, gdy stosunek ciśnienia cząstkowego  $P_{CO}/P_{CO_2}$  w komorze 2 pieca utrzymuje się w granicach 1 do 10.

Przy końcu czasu właściwej obróbki zamyka się dopływ NH<sub>3</sub> przez przewód 20, po czym w odpowiedniej chwili wyjmuje się ochłodzone części z komory 2 pieca.

Gdy przedstawiony na fig. 1 piec jest zaopatrzony w śluzę dostosowaną do komory 2 spalania, wówczas opłukuje się ją gazem egzotermicznym, przez co w komorze spalania utrzymuje się stale atmosferę azotującą o podobnym potencjale azotowania i wymienionym stosunku ciśnień cząstkowych tlenku węgla i dwutlenku węgla.

W miejsce opisanego sposobu lub dodatkowo do sposobu wprowadzania gazu egzotermicznego do komory 2 można przewidzieć możliwość wprowadzania do komory 2 mieszaniny dwutlenku węgla i azotu, na przykład z butli. Jest to potrzebne szczególnie wtedy, gdy ogrzewanie komory 2 następuje inną metodą, na przykład

elektrycznie, wskutek czego nie ma do dyspozycji żadnego gazu egzotermicznego, jako gazu spalinowego z grzewczych rur promieniujących 3.

W przelotowym piecu strefowym do pracy ciągłej, przedstawionym na rysunku (fig. 2) odpowiednie części są oznaczone tymi samymi cyframi co dla pieca komorowego według fig. 1.

Komora 2 pieca, w której na odpowiednio dostosowanym transporterze, na przykład przepuszczalnym dla gazu trzonie samotokowym 22, znajduje się wsad 10, jest zamknięta z obu stron zasuwami 23, 24. Komora 2 pieca zawiera 11 dmuchawę nawiewną, która wytwarza przepływ gazu zgodnie ze strzałkami, co zapewnia to, że wsad 10 jest dokładnie omywany gazem tworzącym atmosferę pieca. I tu również, podobnie jak w piecu (fig. 1) pod wsadem 10 może być umieszczona warstwa katalizatora z utlenionego żelaza, przez którą będzie przepływał gaz nawiewny, co nie zostało ze względu na lepszą przejrzystość pokazane na rysunku (fig. 1).

Z każdej strony komory 2 pieca umieszczone są śluzy 25, 26, które zamknięte są od strony zewnętrznej drzwiami 27, 28.

Ładowanie zgodnie z taktem komory 2 pieca nowym wsadem odbywa się z urządzenia ładowniczego 29 pokazanego schematycznie, przy czym przy otwartych drzwiach 27 zasuwą 23 prowadząca do komory 2 pieca jest zamknięta, co jest zapewnione przez odpowiednią blokadę obu drzwi. Wsad 10 znajdujący się w komorze 2 pieca przemieszcza się po zakończeniu obróbki i otwarciu zasuw 24 do śluzy 26, po czym po zamknięciu zasuw 24 i otwarciu zasuw 23 wprowadza się do komory pieca wsad 10 znajdujący się w śluzie 25. W śluzie 26 znajduje się stanowisko kąpieli hartującej oznaczone cyfrą 30. Wsad zależnie od wyboru, podlega hartowaniu lub też jest chłodzony w śluzie gazem. Zahartowany lub ochłodzony wsad 10 przenosi się następnie po otwarciu drzwi 28 na pokazane schematycznie urządzenie odprowadzające oznaczone cyfrą 31.

Podczas gdy na rysunku przedstawiono jedynie schematycznie jeden wsad 10, można sobie oczywiście wyobrazić w ten sposób większą komorę pieca, w której znajduje się większa liczba miejsc na wsad.

Piec przedstawiony na rysunku (fig. 2) prowadzi się następująco.

Po otwarciu drzwi 27, 28 ładuje się nowym wsadem 10 tak zwaną śluzę wlotową 25, podczas gdy tak zwana śluza chłodząca 26 podlega opróżnianiu. Komora 2 pieca jest przy tym zamknięta zasuwami 23, 24. Po zamknięciu drzwi 27, 28 śluzy następuje wypieranie z nich powietrza gazem egzotermicznym, który doprowadza się ze źródła gazu nie pokazanego na rysunku przez przewody 32, 33. W tym celu śluzy 25, 26 są dołączone do przewodów wylotowych 34, 35, które ze swej strony wpadają do zbiorczego przewodu spalin 17. Przez przewody 32, 33 doprowadza się stale gaz egzotermiczny do śluz 25, 26, wskutek czego ma miejsce stałe przepuszczanie gazu przez śluzy.

Po zakończeniu obróbki wsadu 10 znajdującego się w komorze 2 pieca otwiera się zasuw 23, 24 i ładuje na nowo komorę 2 pieca w sposób wyżej opisany, po czym zamyka się znowu zasuw 23, 24. W komorze pieca 2 utrzymuje się stale atmosferę pieca zapewniającą średni potencjał azotowania będący funkcją stosunku  $P_{NH_3}/P_{H_2}$  1,5 zawarty w granicach 0,5–5 przy stosunku ciśnień cząstkowych  $P_{CO}/P_{CO_2}$  równym 1–10. W tym celu doprowadza się do komory 2 pieca stale przez przewód 36 gaz egzotermiczny o odpowiednim składzie i odpowiedniej ilości, podczas gdy dopływ  $NH_3$  odbywa się również stale przez przewód 37. Przewody 36, 37 znajdujące się w pobliżu komory 2 pieca i są od punktów 36a i 37a prowadzone wspólnie w stosunku do siebie tak, że  $NH_3$  i gaz egzotermiczny mieszają się razem dopiero w chwili wlotu do komory 2 pieca. Komora 2 pieca jest poza tym przez przewód 38 połączona ze zbiorczym przewodem spalin 17, wskutek tego ustalają się stałe warunki ciśnienia. W komorze 2 pieca utrzymywana jest stale temperatura korzystnie około  $570^\circ C$ . Ogrzewanie komory pieca nie jest pokazane szczegółowo na rysunku (fig. 2).

Może być przeprowadzone w dowolny sposób albo za pomocą grzewczych rur promieniujących lub za pomocą elektrycznych elementów grzewczych. Przy stosowaniu grzewczych rur promieniujących można podobnie jak przy poprzednio opisanym piecu (fig. 1) wytwarzać gaz egzotermiczny za pomocą odpowiedniego nastawienia składu gaz opałowy-powietrze.

Charakterystyka wytwarzanych sposobem według wynalazku warstw węglkowo-azotkowych o strukturze  $\epsilon$  jest przedstawiona w niżej podanych przykładach.

Przykład I. Próbkki z żelaza (o grubości  $60 \mu m$ ) o zawartości 0,1% C utrzymywano w atmosferze składającej się z 40%  $NH_3$ , 35%  $H_2$ , 5%  $H_2O$ , 5%  $CO$ , 2%  $CO_2$  i 13%  $N_2$  / $P_{NH_3}/P_{H_2}$  1,5 = 1,9,  $P_{CO}/P_{CO_2}$  = 2,5/ przy ciśnieniu 1,05 atmosfery przez 2 godziny, w temperaturze  $570^\circ C$ .

W wyniku obróbki na próbkach powstała równomierna i ściśła warstwa węglkowo-azotkowa o strukturze  $\epsilon$  o grubości  $14 \mu m$ . Średnia zawartość węgla w próbkach z żelaza wzrosła do 0,7%. Ponieważ węgiel rozpuszcza się tylko w warstwie fazy  $\epsilon$ , natomiast nie w rdzeniu próbek utworzonym z żelaza  $\alpha$ , zawartość węgla w warstwie fazy  $\epsilon$  jest znacznie wyższa.

Przykład II. Do komory taktowego pieca okresowego strefowego (fig. 2) wprowadzono w temperaturze  $570^\circ$  mieszaninę amoniaku i gazu egzotermicznego, w której stosunek składników wynosił 1 : 1, podczas gdy

do śluz nadmuchiwało jedynie gaz egzotermiczny. Gaz egzotermiczny miał następujący skład w % objętościowych: 2% CO, 2% H<sub>2</sub>O, 10% CO<sub>2</sub> i reszta N<sub>2</sub>.

Wsad składał się z części ze stali niestopowej (< 0,1% C).

W komorze pieca, w której atmosfera gazowa znajdująca się ponad wsadem była przetwarzana przez katalizator żelazny, była wytworzona następująca atmosfera: 25% NH<sub>3</sub>, 23% H<sub>2</sub>, 3,5% CO, 3,5% CO<sub>2</sub>, 1,5% CO<sub>2</sub>, 43,5% N<sub>2</sub>, ( $P_{NH_3}/P_{H_2} 1,5 = 2,3$ ,  $P_{CO}/P_{CO_2} = 2,3$ ).

Po 2 godzinach obróbki powstała na powierzchni elementów wsadu równomierna i szczelna warstwa węglkowo-azotkowa o strukturze  $\epsilon$  o grubości 18  $\mu\text{m}$ . Zawartość węgla w próbach żelaza zawartych we wsadzie, których grubość wynosiła 60  $\mu\text{m}$ , podniosła się średnio z 0,1% do 0,4%.

Obydwa przykłady wskazują wyraźnie, że sposób według wynalazku umożliwia przeprowadzenie równoczesnego azotowania i nawęglania z wytworzeniem fazy  $\epsilon$  bez dodawania do atmosfery azotującej węglowodorów lub wybuchowych gazów.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób azotonawęglania gazowego wyrobów ze stopów żelaza z wytwarzaniem fazy  $\epsilon$  na ich powierzchni prowadzony w komorze pieca, wewnątrz której utrzymuje się temperaturę 500–650°C oraz atmosferę zawierającą częściowo rozłożony, ewentualnie rozrzedzony azotem amoniak oraz 2–20% objętościowych mieszaniny tlenku węgla i dwutlenku węgla, z n a m i e n n y t y m, że podczas obróbki utrzymuje się atmosferę pieca, w której stosunek ciśnień cząstkowych amoniaku i wodoru jest taki, że potencjał azotowania będący funkcją stosunku  $P_{NH_3}/P_{H_2} 1,5$  wynosi 0,5–5 a stosunek ciśnień cząstkowych tlenku węgla i dwutlenku węgla  $P_{CO}/P_{CO_2}$  równy jest 1–10.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że azotonawęglanie prowadzi się w temperaturze 570°C.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że azotonawęglanie prowadzi się w atmosferze, którą stanowi mieszanina amoniaku i nieoczyszczonego gazu egzotermicznego w stosunku ilościowym zawartym w granicach 1 : 0,3–1 : 3.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się gaz egzotermiczny, w którym suma składników palnych stanowi mniej niż 5% objętościowych.

5. Sposób według zastrz. 3, albo 4, przystosowany do wykorzystania w piecach, których komory ogrzewane są paliwem gazowym, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się gaz egzotermiczny wytworzony w wyniku ogrzewania komory pieca i oczyszczony z domieszek pary wodnej.

6. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się gaz egzotermiczny o ustalonym składzie, który reguluje się na drodze kontrolowania stosunku składników mieszaniny gaz opałowy-powietrze wykorzystywanej do ogrzewania komory pieca.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że azotonawęglanie prowadzi się w obecności subtelnie rozdrobnionego katalizatora, który stanowi żelazo, ewentualnie równomiernie osadzone na nośniku o strukturze porowatej.

8. Sposób według zastrz. 7, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się żelazo w postaci utlenionej.

9. Sposób według zastrz. 8, z n a m i e n n y t y m, że zużyty katalizator w postaci zredukowanej regeneruje się na drodze utleniania przez doprowadzenie powietrza do komory spalania.

10. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawartość węgla w warstwie węglkowo-azotkowej w fazie  $\epsilon$  reguluje się poprzez kontrolowanie zawartości wodoru w gazie stanowiącym atmosferę komory pieca.

11. Sposób według zastrz. 3, albo 4, albo 6, albo 7, albo 8, albo 9, albo 10, przystosowany do wykorzystania w piecach okresowych bez śluz, z n a m i e n n y t y m, że po załadowaniu poddawanych obróbce wyrobów do komory pieca, komorę nagrzewa się do temperatury azotowania, przy czym w trakcie nagrzewania usuwa się z komory powietrze na drodze przedmuchiwania jej gazem egzotermicznym, a następnie po osiągnięciu pożądanej temperatury obróbki do atmosfery komory wprowadza się również amoniak, którego dopływ zamyka się na początku okresu chłodzenia następującego bezpośrednio po okresie właściwej obróbki, po czym ochłodzone wyroby wyjmuje się z komory pieca.

12. Sposób według zastrz. 3, albo 4, albo 6, albo 7, albo 8, albo 9, albo 10 przystosowany do wykorzystania w taktowych piecach okresowych strefowych ze śluzami, z n a m i e n n y t y m, że w komorze

pieca przeznaczony do właściwej obróbki utrzymuje się stale atmosferę zawierającą gaz egzotermiczny oraz amoniak, zaś do stref szluzowych doprowadza się gaz egzotermiczny w ilości dostatecznej do całkowitego wyparcia powietrza ze szluzu w okresie trwania jednego taktu.

13. Sposób według zastrz. 1 albo 4, albo 6, albo 7, albo 8, albo 9, albo 10, z n a m i e n n y t y m, że gaz egzotermiczny oraz amoniak wprowadza się do komory pieca poprzez rury współśrodkowe.

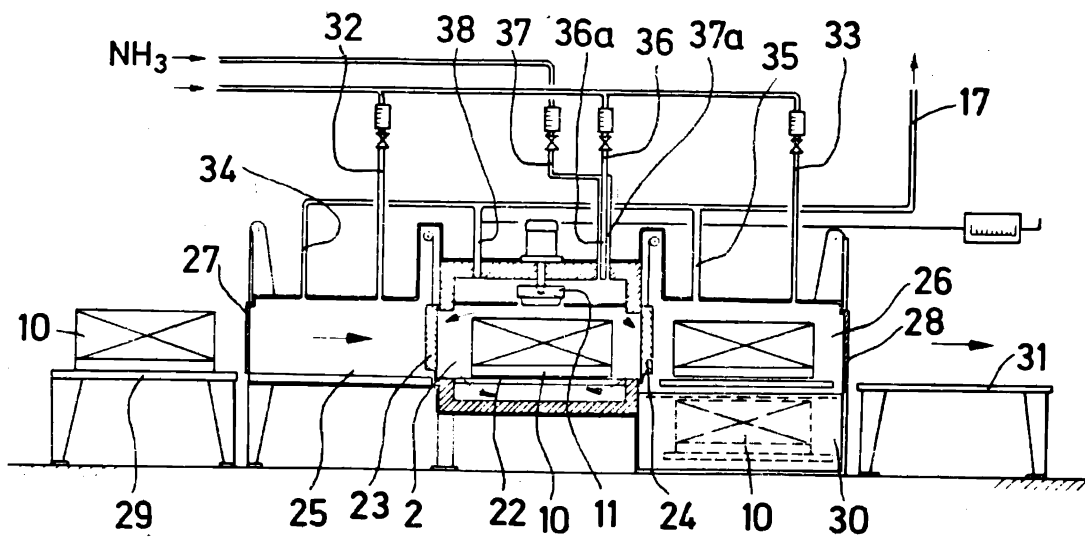
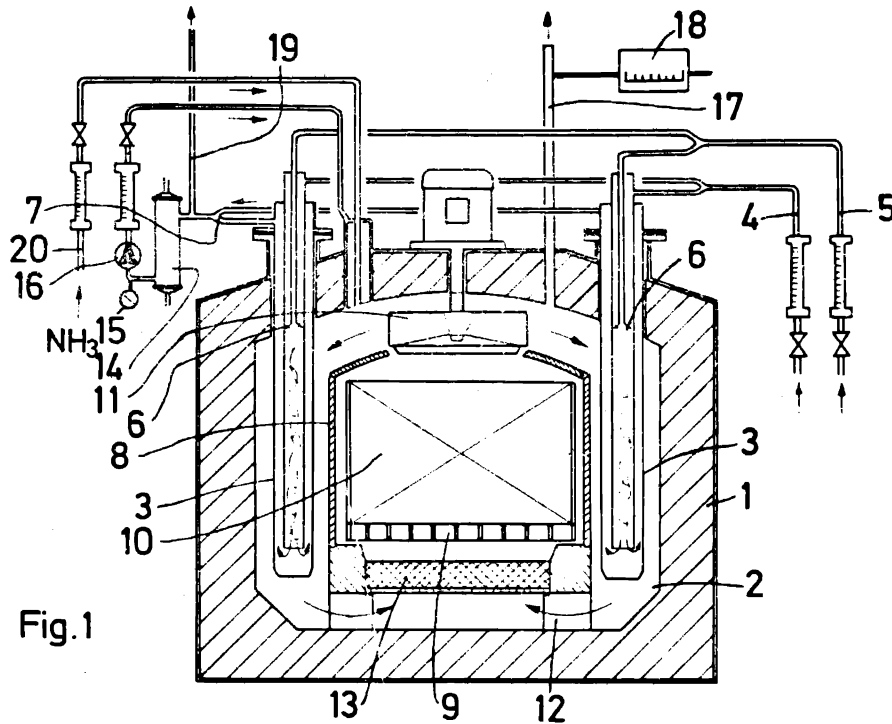


Fig. 2

**CZYTELNIA**  
Urzędu Patentowego  
Polski