

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64731

Patent dodatkowy
do patentu _____

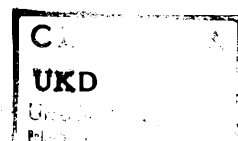
Zgłoszono: 14.VII.1969 (P 134 819)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.IV.1972

Kl. 48b, 9/14

MKP C23c 9/14



Współtwórcy wynalazku: Władysław Panasiuk, Zbigniew Rogalski

Właściciel patentu: Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa (Polska)

Sposób azotowania i/lub pasywowania wyrobów metalowych, zwłaszcza narzędzi ze stali szybko tnących i urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób azotowania i/lub pasywowania wyrobów metalowych, zwłaszcza narzędzi ze stali szybko tnących, w atmosferze gazowej, mający na celu zwiększenie ich odporności na zatarcie, na zużycie oraz na korozję, jak i nadanie im dekoracyjnego zabarwienia ciemnoniebieskiego. Wynalazek obejmuje również urządzenie do stosowania sposobu łączące w sobie zespoły do wytwarzania atmosfery oraz do przeprowadzania dyfuzyjnej obróbki cieplnej.

Obecnie gazowa obróbka cieplno-chemiczna stali szybko tnących, mająca na celu azotowanie i pasywowanie jest przeprowadzana w dwóch kolejnych zabiegach, przy czym pierwszy zabieg obejmuje samo azotowanie w atmosferze amoniaku lub proces zbliżony do azotowania, a drugi zabieg obejmuje pasywowanie. Azotowanie gazowe przeprowadza się w temperaturze 480—600°C w atmosferze tworzącej się z amoniaku czerpanego z butli ciśnieniowej i przekazywanego do pieca po odwodnieniu i oczyszczeniu lub z mieszaniny amoniaku z gazem obojętnym, np. azotem. Procesy zbliżone do azotowania przeprowadza się w mieszaninach amoniaku z gazami redukującymi, np. gazem ziemnym.

Znany jest również z prac przeprowadzonych w kraju sposób indukcyjnego azotowania kąpielowego w wodzie amoniakalnej, w którym do wody amoniakalnej zanurza się przedmiot razem z nagrzewnicą indukcyjną i przeprowadza proces

2

azotowania w ciągu kilkunastu sekund do kilku minut, przy czym nie otrzymuje się warstwy pasywowanej.

Znany jest sposób pasywowania, zwłaszcza narzędzi, przeprowadzany w temperaturze 450—580°C, polegający na tym, że atmosferę roboczą w postaci pary wodnej wytwarza się w oddzielnym generatorze napełnionym pewną, dobraną do czasu przeprowadzania obróbki, ilością wody, przy czym wytworzoną parę przekazuje się przez zawór regulacyjny do wnętrza pieca, w którym następuje pasywowanie.

Stosowane dotychczas sposoby azotowania i pasywowania wyrobów metalowych, zwłaszcza narzędzi ze stali szybko tnących, przeprowadzane w dwóch oddzielnych kolejnych zabiegach są niedogodne i kosztowne wskutek tego, że wymagają dwóch oddzielnych operacji i dwóch oddzielnych zespołów urządzeń. W procesach zbliżonych do azotowania, prowadzonych w mieszaninach amoniaku z gazem redukującym warunki BHP są jeszcze ostrzejsze niż przy azotowaniu, gdyż mieszaniny takie są łatwo palne i wytwarzają się w nich składniki trujące. Ponadto wytwarzanie mieszanin amoniaku i gazu redukującego wymaga dodatkowych instalacji, co zwiększa koszty.

Operacje pasywowania w parze wodnej, przeprowadzane metodą dotychczas stosowaną, wymagają z reguły specjalnego generatora pary, ponieważ zasilanie parą z sieci przemysłowej przez cały

rok istnieje tylko w nielicznych zakładach stosujących ten proces. Generatory pary zajmują powierzchnię produkcyjną i powodują straty ciepła różnego rodzaju, np. w przewodach łączących generator z piecem, w którym przeprowadzana jest obróbka cieplno-chemiczna.

Celem wynalazku jest zmniejszenie pracochłonności i obniżenie kosztów, a także polepszenie warunków BHP i uzyskanie lepszych wyników obróbki cieplno-chemicznej, polegającej na azotowaniu i/lub pasywowaniu powierzchni wyrobów stalowych, zwłaszcza narzędzi ze stali szybko tnących.

Cel ten udało się osiągnąć przez połączenie dwóch oddzielnych procesów, azotowania i pasywowania, w jeden proces, charakteryzujący się tym, że azotuje się i pasywuje wyroby metalowe równocześnie w atmosferze gazowej, zawierającej amoniak i parę wodną oraz produkty ich rozkładu, wytwarzanej z roztworu wodnego amoniaku albo w tym samym piecu, w którym przeprowadza się obróbkę cieplno-chemiczną, korzystnie w retortie w nim umieszczonej, albo w oddzielnym generatorze, przy czym skład i budowę warstwy otrzymanej dyfuzyjnie reguluje się przez zmianę stężenia amoniaku w roztworze wodnym w zakresie od 0 do zawartości odpowiadającej granicznej rozpuszczalności amoniaku w wodzie. W zależności od stężenia amoniaku w roztworze wodnym doprowadzanym do wnętrza pieca lub retorty otrzymuje się różny stosunek stężeń azotu i tlenu w warstwach dyfuzyjnych. W granicznym przypadku, gdy doprowadza się samą wodę, powstają na obrabianych przedmiotach warstwy tlenku żelaza typu magnetytu takie, jakie otrzymuje się obecnie stosowanym sposobem przez pasywowanie w parze wodnej czerpanej z sieci lub ze specjalnego generatora pary.

Sposób i urządzenie według wynalazku będą wyjaśnione niżej na podstawie dołączonych rysunków, na których fig. 1 przedstawia schematycznie urządzenie pozwalające na dowolną regulację składu i budowy warstwy dyfuzyjnej za pomocą dowolnie i w sposób ciągły regulowanego stężenia roztworu wodnego amoniaku oraz na prowadzenie procesu przy z góry ustalonym stężeniu amoniaku w roztworze wodnym, fig. 2 — jest odmianą urządzenia, w którym przewidziano wytwarzanie atmosfery w oddzielnym generatorze, a fig. 3 — odmianą urządzenia według fig. 1, polegającą na dostosowaniu obecnie stosowanych urządzeń do pasywowania do równocześnie przeprowadzonego procesu azotowania i pasywowania.

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku, przedstawione na rysunku fig. 1 składa się z pieca 1, korzystnie ze wstawioną retortą 2, zamykaną szczelnie pokrywą 3 z wbudowanym czujnikiem miernika temperatury 4. W dolnej części retorty 2 znajduje się rura 5 z otworami wyprowadzona na zewnątrz pieca, połączona poprzez zawór regulacyjny 6 z pipetą 7. Nad pipetą 7 umieszczone są dwie kapilary 8 i 12 łączące się odpowiednio poprzez zawory odcinające 9 i 13 ze zbiornikami 10 i 14, przy czym zbiornik 10 jest napełniony nasyconym roztworem wodnym amoniaku, a zbiornik 14 jest napełniony wodą, korzystnie wodą destylowaną. Wielkość kapilar 8 i 12

i ich położenie poniżej powierzchni płynów w zbiornikach 10 i 14 są tak dobrane, aby żądane natężenie przepływu roztworu wodnego amoniaku i wody przez każdą kapilarę wynosiło co najmniej 0,002 dm³ na 1 dm³ objętości pieca lub retorty na godzinę. W górnej części retorty albo pieca znajduje się rura 11 połączona przez zamknięcie wodne 15 z atmosferą.

Urządzenie to pozwala regulować przez odpowiedni dobór kapilar 8 i 12 skład i ilość mieszaniny wpływającej w jednostce czasu do pipety 7, a przez to natężenie przepływu atmosfery przez piec i zawartość amoniaku w tej atmosferze, bez konieczności zmieniania w każdym przypadku stężenia roztworu wodnego amoniaku, w granicach od 0% amoniaku w mieszaninie przy zamkniętym zbiorniku 10, a więc dla czystego pasywowania, do zawartości amoniaku odpowiadającej granicznej jego zawartości w roztworze wodnym w warunkach stosowania tego roztworu, rzędu około 30% wagowych przy zamkniętym zbiorniku 14, a więc dla równoczesnego azotowania i pasywowania z maksymalnie możliwym w procesie udziałem azotowania.

Odmiana pierwsza tego urządzenia wymagająca każdorazowo zmiany stężenia amoniaku w roztworze wodnym w przypadku zmiany parametrów procesu, polega na tym, że składa się tylko z jednego zbiornika 10 z roztworem wodnym amoniaku, zaworu 9 i kapilary 8 przy zachowaniu w układzie urządzenia pozostałych elementów urządzenia połączonych z pipetą 7.

Odmiana druga urządzenia według wynalazku, przedstawiona na rysunku fig. 2 różni się tym, że do wytwarzania atmosfery pieca przewidziany jest generator 16, wskutek czego zawór 6 jest połączony rurą 17 z generatorem 16, który jest połączony z piecem 1 lub retortą 2 za pomocą rury 18, przy czym pozostałe elementy urządzenia mogą być usytuowane albo według urządzenia według wynalazku albo według odmiany pierwszej.

Odmiana trzecia urządzenia według wynalazku, pokazana na rysunku fig. 3, polegająca na dostosowaniu obecnie stosowanego urządzenia do pasywowania do prowadzenia równoczesnego procesu azotowania i pasywowania, składa się z pieca 1, korzystnie ze wstawioną retortą 2, zamykaną szczelnie pokrywą 3 z wbudowanym czujnikiem miernika temperatury 4 i generatora 19 połączonych z piecem lub retortą za pomocą rury 20, przy czym w generatorze znajduje się wodny roztwór amoniaku 21 odparowywany w dowolny znany sposób.

Sposób azotowania i/lub pasywowania według wynalazku realizuje się najkorzystniej w urządzeniu według wynalazku lub jego odmianie drugiej. Narzędzia ze stali szybko tnącej załadunkuje się do retorty 2, retortę zamyka i rozpoczyna grzanie. Zbiorniki 10 i 14 napełnia się płynami, a mianowicie zbiornik 10 nasyconym roztworem wodnym amoniaku, a zbiornik 14 wodą, korzystnie destylowaną. Po założeniu odpowiednich kapilar 8 i 12 i po nagraniu wnętrza retorty do temperatury 350°C otwiera się zawory odcinające 9 i 13 i napełnia płynami wypływającymi z kapilar pipetę 7.

Stężenie amoniaku w mieszaninie i ilość mieszaniny doprowadzanej do pipety 7 reguluje się

wielkością kapilar 8 i 12, a w przypadkach granicznych zamykaniem zaworów odcinających 9 lub 13. I tak w przypadku zamknięcia zaworu 13 następuje w piecu lub w retorcie równoczesne azotowanie i pasywowanie przy stężeniu amoniaku rzędu maksimum 30% wagowych, a w przypadku zamknięcia zaworu 9 — tylko pasywowanie. Przy realizacji sposobu na urządzeniu według odmiany pierwszej i trzeciej reguluje się stężenie amoniaku w atmosferze pieca zależnie od żądanych parametrów procesu przez wymianę płynu w zbiorniku 10 lub w generatorze 19. I na tych urządzeniach można również przeprowadzać tylko pasywowanie, gdy zbiornik 10 lub generator 19 napełnione zostaną tylko wodą.

Następnie otwiera się zawór regulacyjny 6 tak daleko, aby poziom roztworu w pipecie 7 utrzymywał się stale na jednakowej wysokości. Obróbkę dyfuzyjną przeprowadza się w temperaturze dobranej w zależności od rodzaju wsadu w zakresie 480—600°C. Po upływie czasu określonego dla uzyskania żądanej grubości warstwy dyfuzyjnej wyłącza się grzanie pieca lub wyjmuje retortę z pieca i po obniżeniu się temperatury pieca lub retorty do 480°C zamyka zawory 9 i 13 i zawór regulacyjny 6, otwiera retortę 2 i wyładowuje wsad.

Sposobem według wynalazku udaje się uzyskać na typowo hartowanych i odpuszczanych narzędziach ze stali szybko tnących różnych gatunków wzbogacanie ich wierzchnich warstw w azot i/lub tlen na drodze dyfuzyjnej. W wyniku tego wzbogacania powstają warstwy dyfuzyjne, przy czym strefa zewnętrzna warstwy wzbogaconej składa się ze związków chemicznych, głównie tlenków lub tlenków i azotków, a strefa wewnętrzna tej warstwy z drobnodispersyjnych wydzieleni faz typu azotków, pozostałych w następstwie dyfuzji.

Dużym osiągnięciem jest umożliwienie podwójnej regulacji składu i grubości warstwy dyfuzyjnej i jej poszczególnych stref, gdyż przez założenie kapilar 8 i 12 o odpowiednim wydatku można zmieniać ilość roztworu wodnego amoniaku doprowadzanego do pieca lub retorty i stężenie amoniaku w tym roztworze, a więc poza czasem zabiegu regulować budowę i grubość warstwy dyfuzyjnej natężeniem przepływu przez piec lub retortę atmosfery roboczej zależnym od ilości roztworu wodnego amoniaku wprowadzanego do pieca lub retorty i stężeniem w atmosferze roboczej amoniaku i produktów jego rozkładu, zależnym od stężenia amoniaku w roztworze.

Osiągane twardości narzędzi obrabianych cieplno-chemicznie sposobem według wynalazku są wyższe od twardości przed obróbką maksimum o 250 jednostek Vickersa przy obciążeniu 5 kG, a żywotność narzędzi zwiększa się, jak to wykazały badania, do 5 razy.

Przykład I. Załadowano do retorty o pojemności 100 dm³ frezy modułowe ze stali o zawartości 0,80% C, 4,5% Cr, 18% W i 1,2% V, reszta Fe i zanieczyszczenia, zamknęto retortę i włączono ogrzewanie.

Zbiornik 10 napełniono handlową wodą amoniakalną, zawierającą wagowo około 30% amoniaku, a zbiornik 14 wodą korzystnie destylowaną. Zało-

żono kapilarę 8 o natężeniu przepływu wody amoniakalnej 1 dm³/h oraz kapilarę 12 o natężeniu przepływu wody 0,2 dm³/h. Po nagrzanu retorty do temperatury 350°C otwarto zawór 9 i zawór 13, w wyniku czego pipeta 7 zaczęła się napełniać mieszaniną wody amoniakalnej i wody w stosunku 5:1. Zawór regulacyjny 6 otwarto tak daleko, aby utrzymać stały poziom mieszaniny w pipecie. Po nagrzanu retorty do 480°C zaczęto liczyć czas obróbki. Po osiągnięciu temperatury 520°C ograniczono intensywność grzania dla utrzymywania tej temperatury bez zmian. Po upływie 1 godziny czasu obróbki wyłączono grzanie pieca, a po osiągnięciu w retorcie temperatury 480°C zamknięto zawory odcinające 9 i 13 oraz zawór regulacyjny 6, otwarto retortę i wyładowano wsad.

Przeprowadzone badania mikrograficzne wykazały, że grubość strefy warstwy dyfuzyjnej zawierającej związki chemiczne wynosi 2 mikrometry, a strefy wewnętrznej warstwy zawierającej wydzielenie azotków — również 2 mikrometry. Twardość powierzchni narzędzi wzrosła średnio o 50 jednostek Vickersa przy obciążeniu 5 kG, a poza tym narzędzia otrzymały ciemne dekoracyjne zabarwienie.

Przykład II. Proces obróbki cieplno-chemicznej przeprowadzono na tego samego rodzaju narzędziach, według przykładu I z tym, że zawór 13 pozostał zamknięty, a retortę zasilano tylko wodą amoniakalną i czas obróbki wynosił 3,25 godziny.

W tych warunkach strefa zewnętrzna warstwy miała grubość 5 mikrometrów, a strefa wewnętrzna 10 mikrometrów. Twardość wzrosła średnio o 70 jednostek Vickersa przy obciążeniu 5 kG.

Przykład III. Proces przeprowadzono zgodnie z przykładem I, z tym że zawór 9 pozostał zamknięty, a retortę zasilano jedynie wodą destylowaną ze zbiornika 14.

W tych warunkach powstała jedynie warstwa dyfuzyjna tlenków, przy czym jej grubość wynosiła 3 mikrometry. Twardość tak obrabianych narzędzi nie zwiększyła się, natomiast powierzchnia ich nabrała ciemnego efektywnego zabarwienia, a narzędzia wykazywały zwiększoną odporność na zatarcie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób azotowania i/lub pasywowania wyrobów metalowych, zwłaszcza narzędzi ze stali szybko tnących, **znamienny tym**, że wyroby metalowe azotuje się i/lub pasywuje równocześnie, w atmosferze gazowej, zawierającej amoniak i parę wodną oraz produkty ich rozkładu, wytwarzanej z roztworu wodnego amoniaku albo w tym samym piecu, w którym przeprowadza się obróbkę cieplno-chemiczną, korzystnie w retorcie w nim umieszczonej, albo w oddzielnym generatorze.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że budowę i grubość warstwy azotowanej i jednocześnie pasywowanej reguluje się przez zmianę stężenia amoniaku w roztworze wodnym od 0 do zawartości odpowiadającej granicznej rozpuszczalności amoniaku w wodzie.

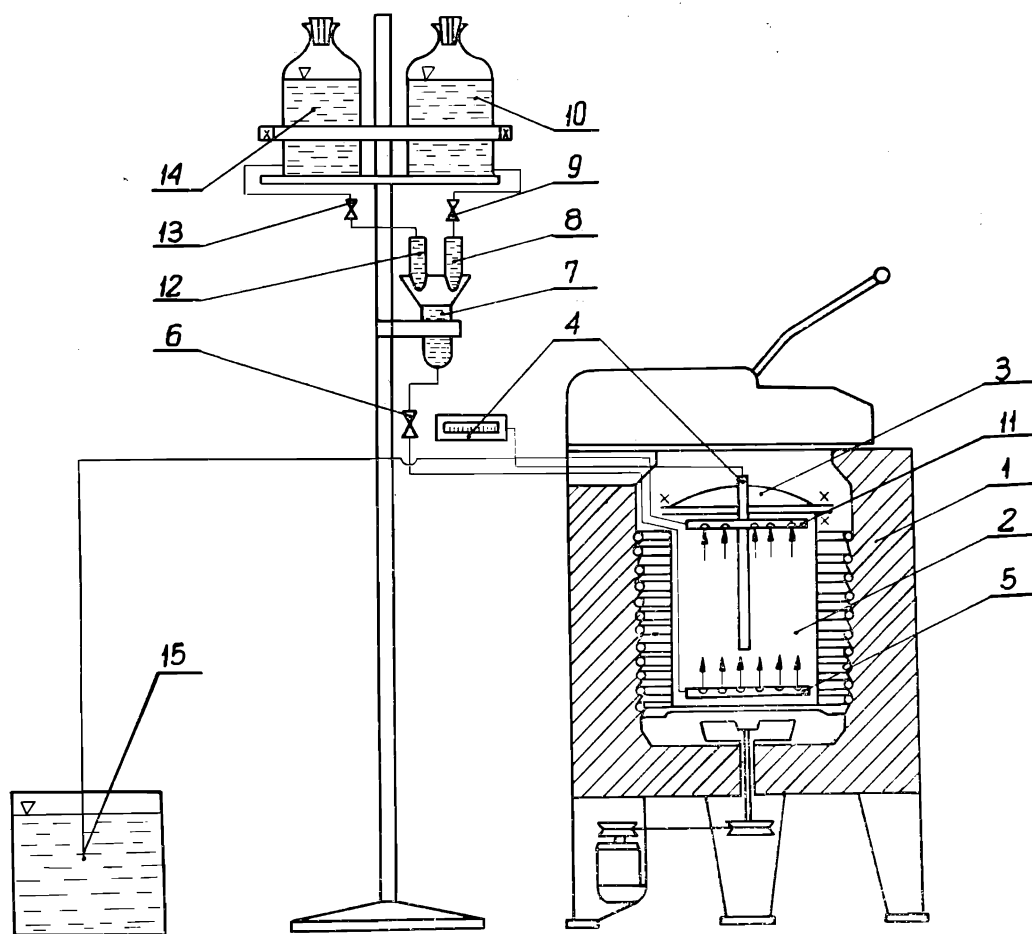


Fig. 1

Errata

na stronach 5 i 6 podano mylną klasyfikację
jest: Kl. 18c, 1/00 i MKP C21d, 1/00
powinno być: Kl. 48b, 9/14 i MKP C23c 9/14

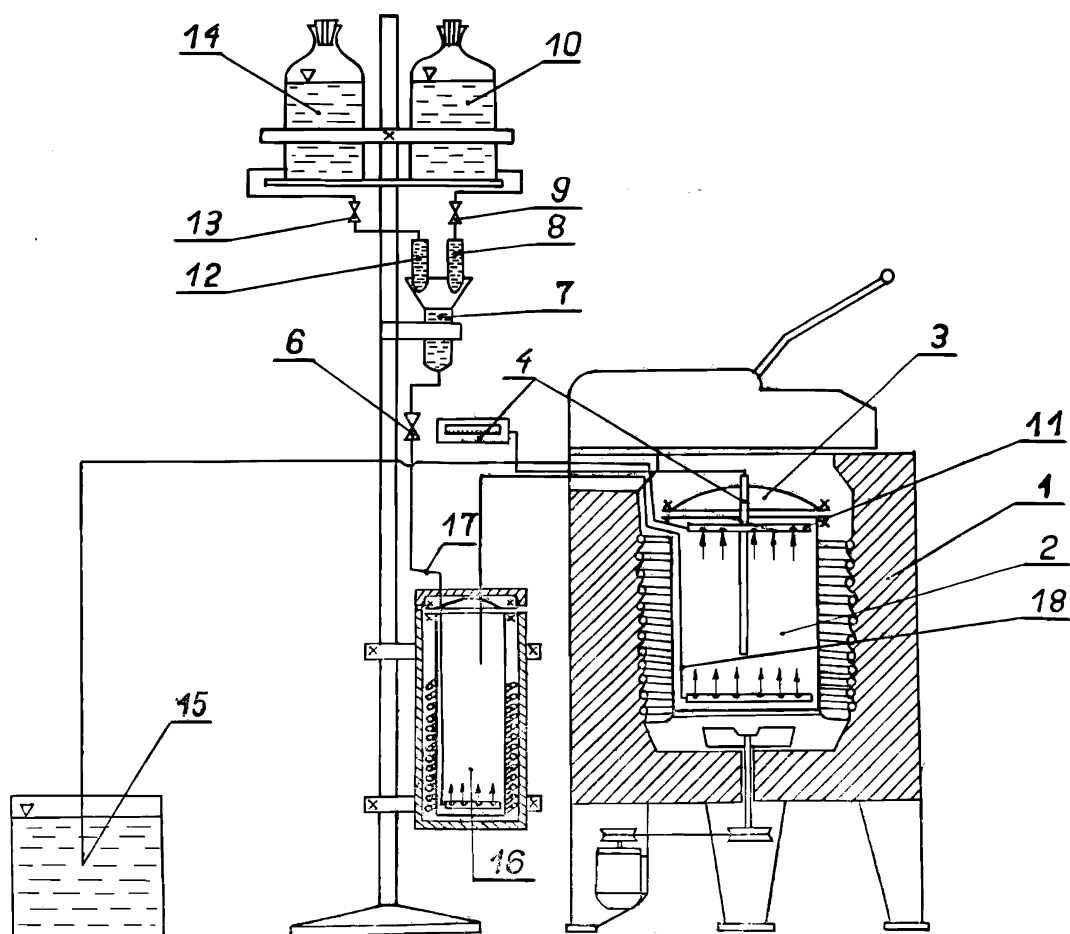


Fig. 2

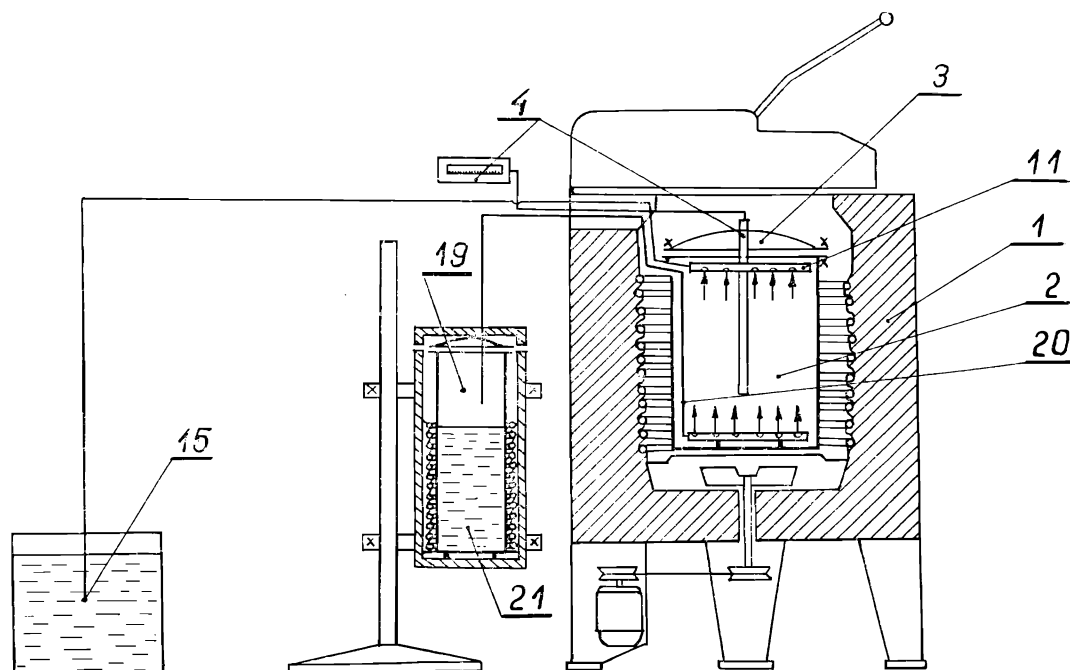


Fig. 3