

Invenția se referă la metalurgie, și anume la procedee de durificare a pieselor din oțel, obținute prin deformare plastică, care lucrează în condiții de frecare și ciclice.

Este cunoscut un procedeu de nitrurare a pieselor din oțel, conform căruia pentru a accelera procesul este folosit un catalizator [1].

Dezavantajele acestui procedeu constau în durata mare de realizare, zeci de ore, consum mare de amoniac, foarte dăunător, care este eliminat în atmosferă, totodată stratul nitrurat obținut este relativ mic.

De asemenea, este cunoscut un procedeu de nitrurare a pieselor din oțel, conform căruia, pentru a accelera procesul de nitrurare a oțelului, piesele sunt prealabil supuse deformării plastice. Dislocația structurii formate în urma deformării plastice facilitează accelerarea vitezei nitrurării stratului [2].

Dezavantajele procedurii dat constau în aceea că la nitrurarea pieselor din oțel, stratul obținut în urma deformării plastice nu se păstrează, deoarece, procesul de nitrurare este de lungă durată, ce contribuie la recristalizarea oțelului, care, după cum se cunoaște, este însoțit de o pierdere majoră a stratului ecruisat. Astfel, în limitele acestui procedeu de deformare plastică prealabilă, procesul de nitrurare este puțin accelerat, doar la etapa inițială, ceea ce nu asigură păstrarea, până la finalizarea procesului de recristalizare, a stratului ecruisat, obținut în procesul deformării plastice. De asemenea, acest procedeu are o durată mare de realizare de 20-90 ore și un consum mare de amoniac, foarte dăunător, care este eliminat în atmosferă.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în scurtarea procesului tehnologic, reducerea prețului de cost al produsului, protecția mediului ambiant, mărirea stratului de difuziune fără a micșora proprietățile fizico-mecanice ale produsului prelucrat, sporirea rezistenței la oboseală, uzură și coroziune.

Procedeu de durificare a pieselor din oțel, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include prelucrarea termică, deformarea plastică și nitrurarea. Înainte de nitrurare piesele se încălzesc până la temperatura de 490-540°C, cu menținerea într-o atmosferă inertă timp de 20-30 min. Procesul de nitrurare se realizează ciclic, totodată fiecare ciclu se realizează prin două semicicluri egale după durată, iar durata fiecărui semiciclu constituie 0,5, 1, 1,5 ore. Primul semiciclu include îmbogățirea cu azot, iar al doilea semiciclu include disocierea stratului nitrurat – întreruperea alimentării cu amoniac.

Semiciclurile se pot realiza la temperaturi diferite.

Înainte de nitrurare se poate curăța suprafața nitrurată prin electroliză, mecanic, etc.

Procesul de nitrurare se poate realiza la o temperatură mai joasă decât temperatura transformărilor eutectice.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1 - 5, care reprezintă:

- fig. 1, reprezentarea grafică a dependenței grosimii stratului nitrurat de durata semiciclurilor la etapa de nitrurare și cea de disociere;

- fig. 2, microstructura straturilor de difuziune, a) nitrurare obișnuită de 6 ore, b) nitrurare termo-gazo-ciclică;

- fig. 3, curbele de distribuție a radiației de la atomii azotului, în dependență de îndepărtare de la suprafață;

- fig. 4, nomogramele distribuției azotului pe grosimea stratului azotat pe oțel, 1 – nitrurare obișnuită, 2 – nitrurare gazo-ciclică, 3 – nitrurare termo-gazo-ciclică;

- fig. 5, nomogramele de uzură a oțelului 105MnCrW11 (STAS3611-88), 1 – nitrurare obișnuită, 2 – nitrurare gazo-ciclică, 3 – nitrurare termo-gazo-ciclică (îmbogățire), 4 – nitrurare termo-gazo-ciclică (disociere).

Metalurgia modernă utilizează tehnologia de nitrurare pentru tratarea oțelurilor carbonice și aliate etc., unde fracția de carbon este de 0,3-0,5%. Succesul mare al procedurii poate fi observat atunci când se selectează metalele aliate capabile să producă nitruri cu rezistență ridicată la căldură și duritate. De exemplu, eficacitatea deosebită a procedurii este caracteristică atunci când se utilizează acele structuri în care sunt concentrate aluminiul, moliibdenul, cromul și alte materii prime similare.

Etapele tehnologiei.

Etapa pregătitoare, tratarea cu azot și finisarea finală a stratului de suprafață din oțel și aliaje se realizează prin mai multe faze:

1. Prelucrarea mecanică de semidegrosare a pieselor.
2. Pregătirea pieselor prin tratament termic, în timpul căreia se realizează întărirea la temperaturi înalte. În interiorul pieselor se obține o rezistență caracteristică. Încălzirea se realizează sub influența temperaturilor ridicate, până la 940°C. Ulterior, piesele sunt lăsate să se răcească în ulei sau apă, la temperatura de 600-700°C, care este suficientă pentru a obține o duritate crescută.
3. Finisare suprafețelor prin rectificare sau prelucrare fină.
4. Este important să se prevadă o serie de măsuri de precauție pentru acele suprafețe, care se cer a fi supuse nitrurării îmbogățite cu azot și cele care trebuie să fie protejate de la nitrurare (în procesul de prelucrare a suprafețelor, pe ele se aplică, de exemplu, un strat de sticlă lichidă sau staniu, prin electroliză de o grosime nu mai mare de 0,015 mm. Acest lucru face posibilă formarea unei pelicule subțiri, impermeabile la azot.
5. Mecanismul de tratare cu azot a pieselor din oțel, reprezintă un proces clasic, care constă în încălzirea treptată într-o sobă a pieselor până la o anumită temperatură, menținerea până la o durată de timp în funcție de grosimea stratului nitrurat și răcirea pieselor, totodată are loc alimentarea cu amoniac în sobă cu piesele. Procedeu se realizează în soba închisă emetic la o temperatură de cca 500-600°C. Piesele se aranjează într-un container, introdus în sobă. Se crește treptat temperatura de care este nevoie, totodată dintr-o butelie în sobă se difuzează sub presiune amoniac, care se caracterizează prin capacitatea sa de disociere sub influența unei anumite

temperaturi și, având în molecula sa azot, se descompune. Mecanismul de nitrurare poate fi descris prin următoarea formulă: $2\text{NH}_3 \rightarrow 6\text{H} + 2\text{N}$.

Ca rezultat, un strat de nitruți se formează pe suprafața pieselor din oțel, pentru care este caracteristică o duritate specială. După finisarea procedurii, soba se răcește împreună cu fluxul de amoniac. Aceste acțiuni stabilesc efectul asupra durității stratului pieselor și previn oxidarea suprafeței, iar grosimea stratului de nitruță atinge 0,3-0,6 mm.

Formarea stratului de azot se realizează conform unei scheme complexe, totuși, prin cercetări ample, metalurgii 1-au studiat în modul cel mai detaliat și au constatat că în aliaj au apărut următoarele faze:

- soluție solidă de Fe_3N cu un conținut de azot (N) de 8,0-11,2%;
- soluție solidă de Fe_4N cu un conținut de azot (N) de 5,7-6,1%;
- soluție de azot (N) în α -fier.

În cazul în care procesul se desfășoară la temperatura de 591°C , acest lucru permite să observăm o altă fază în α -fier. Când se atinge limita de saturație, apare o altă fază. Descompunerea eutectoidă produce 2,35% de azot (N).

Asupra procesului de nitrurare influențează următorii factori:

- regimul de temperatură;
- presiunea gazului;
- prelungirea nitrurării.

6. Ultima fază este cea de finisare a suprafeței nitrurate. Ca rezultat al acțiunii tratamentului, suprafața devine mai rugoasă și se cere a fi lustruită.

Exemplu concret de utilizare a procedurii de durificare a pieselor din oțel.

De exemplu, tehnologia clasică prevede un singur ciclu care include încălzirea, menținerea și răcirea, acest proces poate dura până la 90 de ore, dacă avem nevoie de un strat de 0,6 mm.

Procedeu revindicat prevede următoarele faze: înainte de nitrurare piesele se încălzesc până la temperatura de $490-540^\circ\text{C}$, cu menținerea într-o atmosferă inertă timp de 20-30 min; procesul de nitrurare se realizează ciclic, fiecare fiind realizat prin două semicicluri, care include îmbogățirea cu azot și disocierea stratului nitrurat, și anume, menținerea timp de 0,5 ore în atmosfera cu amoniac sub presiune, oprirea alimentării cu amoniac timp de 0,5 ore, menținerea timp de 1 oră în atmosfera cu amoniac sub presiune, oprirea alimentării cu amoniac timp de 1 oră, menținerea timp de 1,5 ore în atmosfera cu amoniac sub presiune, oprirea alimentării cu amoniac timp de 1,5 ore, și răcirea; în total procesul dat durează 6 ore.

Nitrurării a fost supus oțelul aliat 105MnCrW11 produs de ARMCO (denumire prescurtată a firmei americane American Rolling Mill Corporation), probele cărora au fost supuse cercetării la uzură. Prelucrarea standard pentru oțeluri de acest tip – cu călire și revenire joasă, pot fi durificate prin nitrurare, deoarece, acest tip de prelucrare chimico-termică permite sporirea rezistenței la uzură, la temperaturi înalte și la coroziunea pieselor.

Nitrurarea gazo-ciclică și termo-gazo-ciclică s-a realizat pe o instalație experimentală, care include sistemul de control și de menținere a temperaturii în spațiul de lucru a sobei, sistemul de alimentare cu gaz, controlul consumului și valorii de disociere a amoniacului, curățirii și uscării gazului, două supape electromagnetice pentru gaze, controlate și dirijate la comandă, cu posibilitatea în regim automat de a acționa asupra parametrilor tehnologici în timpul realizării procesului de nitrurare.

Factorul, care a accelerat procesul de îmbogățire cu azot, este coeficientul de difuzie, care, după cum se cunoaște, este influențat de temperatură și de ingredientul de concentrare. De aceea, pentru a accelera procesul de îmbogățire cu azot și posibilitatea de reglare a acestuia, se utilizează procesul de nitrurare în loc de tratarea izotermică la o nitrurare obișnuită prin fluxul de gaz.

Intervalul de temperaturi a fost determinat în corespundere cu diagrama de fier-carbon, unde există puncte critice, care împart domeniul în faze după conținut. Alegerea corectă a intervalului de temperaturi pentru procesul de nitrurare este o condiție pentru cercetarea influenței gazo-ciclice și termo-gazo-ciclice asupra procesului de nitrurare. De aceea, intervalul de temperaturi a fost selectat astfel, încât procesul de îmbogățire cu azot, primul semiciclu, să se desfășoare mai jos de temperatura transformărilor eutectoide, conform diagramei stării „fier-azot”, adică la o temperatură mai joasă de 591°C . La cercetarea probelor nitrurate temperatura s-a aflat în limitele de $490-540^\circ\text{C}$. Apoi a fost realizată disocierea stratului nitrurat, al doilea semiciclu, unde se întrerupe alimentarea cu amoniac, iar presiunea în sobă rămânând constantă pentru o perioadă de timp.

Limita de sus a procesului de nitrurare a constituit 620°C .

Valoarea disocierii amoniacului în fiecare prim semiciclu a fost verificată la fiecare 15-20 min cu ajutorul unui dispozitiv special. La temperatura de 520°C , valoarea de disociere cu amoniac a constituit 25-30%, iar la temperatura de 620°C – 40-45%. La fiecare al doilea semiciclu, valoarea de disociere cu amoniac a crescut și a constituit 68-70% la temperatura de 520°C , și 94-98% la temperatura de 620°C .

Cercetările microstructurii oțelului aliat după nitrurare s-a realizat cu ajutorul unui microscop "VEGA TS 5130", iar repartizarea azotului pe adâncimea de nitrurare a fost verificată prin scanare cu ajutorul unui analizor spectral cu raze X. Cercetarea la rezistența de uzură s-a realizat pe o instalație, care modelează procesul de așchiere.

Tehnologia termo-gazo-ciclică de nitrurare se bazează pe alternanța periodică a semiciclurilor de îmbogățire (saturație) la nitrurare prin fluxul de gaz și de disociere a stratului nitrurat cu posibilitatea maximală de micșorare a proprietății de saturație atmosferică. Totodată, intensificarea suplimentară are loc pe contul realizării procesului în

două semicicluri – la primul semiciclu de nitrurare termo-gazo-ciclică are loc procesul de îmbogățire cu azot, iar cel de-al doilea semiciclu de disociere a stratului nitrurat, și se realizează la temperaturi diferite.

Această tehnologie asigură o reglare efectivă a structurilor fazelor stratului de difuzie, cu ajutorul unui nou parametru tehnologic – durata semiciclului – care permite reducerea consumului de gaz pe contul utilizării maxime la fiecare volum de consum a gazului la etapa de îmbogățire cu azot. Totodată, se îmbunătățesc cerințele față de ecologie, care sunt îndeplinite față de procesele chimico-termice de prelucrare, prin reducerea gazelor dăunătoare eliberate în mediul ambiant.

La modificarea temperaturii în regimul ciclic în strat au loc transformări periodice de faze, prin trecerea din domeniul temperaturilor joase, mai joase de temperaturile transformărilor eutectoide (591°C), unde este prezentă perlita îmbogățită cu azot, în domeniul austenitei stabile, și invers. Aceste transformări sunt însoțite de mărunțirea granulelor în strat și corespunzător facilitează procesul de difuzie, care are loc în două sau mai multe faze cu diferite volume și rețele cristaline; creșterea lungimii hotarelor și corespunzător, sporirea părții difuziei la hotar, care are loc destul de activ.

Pentru o accelerare suplimentară a procesului de nitrurare s-a folosit factorul de modificare a volumului, în aliajul fier-azot la transformarea eutectoidă, și anume la formarea perlităi îmbogățită cu azot, procesul de nitrurare este însoțit de creșterea volumului, adică termodinamic provoacă unul pe altul. Toți acești factori motivează accelerarea procesului de îmbogățire cu azot și conduc la sporirea intensificării difuziei azotului și creșterea grosimii stratului nitrurat.

Timpul total al procesului de nitrurare a constituit 6 ore. Fiecare ciclu s-a realizat prin două semicicluri, egale după durată, totodată durata fiecărui semiciclu a constituit 0,5, 1 și 1,5 ore.

La primul semiciclu are loc procesul de îmbogățire a suprafeței cu azot. După cum se știe, intensiv se formează zona cu nitruri, procesul cel mai activ are loc în primele jumătate de oră, o oră. De aceea durata semiciclurilor corespunde numai sectoarelor active de îmbogățire.

La al doilea semiciclu are loc procesul de disociere a stratului nitrurat, unde se întrerupe alimentarea cu amoniac și are loc procesul de disociere a stratului nitrurat, deoarece, concentrația de azot scade practic la zero, iar azotul molecular este pasiv față de fier.

Zona cu nitruri este compusă din faze metastabile, în care azotul este activ și capabil la difuzie. Ca rezultat se formează un gradient sporit la hotarele zonei cu nitruri și a zonei nitrurate interne (fig. 2), astfel are loc egalarea concentrației, adică are loc scurgerea azotului predominant în adâncimea stratului de metal, accelerând procesul formării stratului. Acest ciclu se repetă de mai multe ori. Ca rezultat azotul se „pompează” în adâncimea metalului. Repetarea multiplă a acestor cicluri față de nitrurarea obișnuită conduce la formarea straturilor de difuzie mai groase față de o nitrurare obișnuită la aceleași temperaturi cu flux continuu de amoniac.

Creșterea grosimii totale a stratului nitrurat se supune dependentei parabolice, datorită zonei de nitrurare internă, ZNI (fig. 1). La creșterea duratei semiciclurilor, grosimea stratului se micșorează, fapt legat de procesul de disociere a stratului nitrurat la a doua etapă a ciclului.

La compararea nitrurării termo-gazo-ciclică și a nitrurării obișnuite se observă o creștere bruscă a stratului total, poate fi văzută din microstructuri (fig. 2) după acele caracteristici ale fazelor - γ' din diagrama fier-carbon. Totodată, grosimea totală crește mai ales pe contul zonei de nitrurare internă (ZNI), care crește aproximativ de 6 ori, iar cea de nitruri - de cca 2 ori față de nitrurarea obișnuită.

Despre creșterea intensității procesului prezintă și curbele distribuției radiației de la atomii azotului (fig. 3) – pe măsura îndepărtării de la suprafață, conținutul de azot în strat se mărește și atinge valoarea maximă mai ales în adâncimea lui. Evident că, caracterul de repartitie a azotului pe grosimea stratului nitrurat în probele cercetate are același caracter și sunt caracterizate prin aceea că conținutul maximal de azot este foarte lent și se află nu pe suprafața probelor, care se află în contact cu mediul de îmbogățire, ci în interiorul zonei de nitruri, adică la o distanță de la suprafața probelor. Totodată, luând în considerare valoarea intensității de reflectare a liniilor, putem remarca, că, mai întâi, grosimea stratului cu conținut sporit de azot crește cu trecerea de la nitrurare obișnuită la cea termo-gazo-ciclică, în al doilea rând, intensitatea caracterului de radiație, și corespunzător conținutul de azot în zona de nitruri, după nitrurarea termo-gazo-ciclică, este evident mai mare, în comparație cu nitrurarea obișnuită.

Din nomogramele distribuției azotului pe grosimea stratului azotat a probelor din oțel (fig. 4) se vede, că pe suprafața pieselor, care se află în contact cu atmosfera de îmbogățire cu azot, consumul de azot nu este ridicat și constituie cca 3,5-4,8% din masă. Pe măsura de îndepărtare de la suprafața pieselor, conținutul de azot în strat crește și atinge o valoare maximală, pentru nitrurarea obișnuită, conținutul de azot ajunge maxim până la 8,5%, iar la cea termo-gazo-ciclică – până la 12%. Aceasta indică faptul că, nitrurarea în condițiile procesului termo-gazo-ciclic este mai intensivă. Totodată, conținutul maximal de azot la curba lui de distribuție pe grosimea stratului este foarte lentă și se deplasează în adâncimea stratului la trecerea din nitrurarea obișnuită spre cea termo-gazo-ciclică, fapt ce poate fi explicat prin intensificarea procesului de disociere a stratului nitrurat în adâncimea piesei.

Măsurarea microdurității a arătat că: la nitrurarea termo-gazo-ciclică, care se realizează în 6 ore, putem obține aceeași duritate a suprafeței cum și la nitrurarea obișnuită, cu o durată de 25-30 ore, adică durata de nitrurare s-a redus de cca 4-5 ori.

Astfel, modificând doar un singur parametru – durata semiciclului, pe suprafața produsului durificat, putem obține straturi cu structuri fazice diferite la o corelare corespunzătoare a proceselor de îmbogățire cu azot și disociere. Prin urmare, putem utiliza acest proces de nitrurare pentru a-l regla, obținând fazele necesare pe suprafața produsului în

funcție de condițiile necesare de exploatare. De exemplu, la nitrurarea termo-gazo-ciclică a oțelului 105MnCrW11 este rațional pe suprafața piesei supuse nitrurării de a obține simultan faza γ' , dură și plastică, dar nu faza ϵ , fragilă. În cazul dat este necesar de a finaliza nitrurarea la etapa de disociere, și nici cum la etapa de îmbogățire cu azot. Nomogramele uzurii probelor din oțel 105MnCrW11 după nitrurarea obișnuită gazo-ciclică și nitrurarea termo-gazo-ciclică sunt prezentate în figura 5.

Punem remarca, că în urma cercetărilor realizate s-a stabilit, că uzura minimală corespunde nitrurării termo-gazo-ciclice, care se finalizează cu etapa de disociere, la care durata semiciclului a constituit 0,5 ore. Uzura probelor este de cca 2,5 ori mai mică, față de nitrurarea obișnuită, explicată prin faptul că, pe suprafața formată la disociere se formează faza γ' , dar nu faza ϵ .