



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00117

(22) Data de depozit: 22/02/2018

(41) Data publicării cererii:
29/06/2018 BOPI nr. 6/2018

(71) Solicitant:
• UTTIS INDUSTRIES S.R.L.,
CALEA BUCUREȘTI NR. 20, VIDRA, IF, RO

(72) Inventatori:
• COJOCARU MIHAI OVIDIU,
BD.MIRCEA VODĂ 39H, ET.2, AP.5,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• DRUGĂ LEONTIN NICOLAE,
STR.TELEAJEN NR.46, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• PENCEA ION, STR.EUCALIPTULUI NR.5,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• BRÂNZEI MIHAI, CALEA VĂCĂREȘTI
NR.318, BL.3B, ET.7, AP.32, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• CIUCĂ SORIN,
STR.AVIATOR POPIȘTEANU NR.1, BL.1,
ET.9, AP.39, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) **PROCEDEU DE NITROCARBURARE, ÎN PARTICULAR -
SULFONITROCARBURARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de îmbogățire a straturilor superficiale ale pieselor metalice realizate din oțeluri aliate sau înalt aliate de scule, cu azot și carbon, prin nitrocarburare, sau cu azot, carbon și sulf, prin sulfonitrocarburare, pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice la uzură a stratului superficial și, respectiv, a rezistenței la gripaj, prin scăderea coeficientului de frecare. Procedeu conform invenției constă în utilizarea unui tratament termochimic la temperatură de minimum 350°C, în mediul solid pulverulent donor de azot, carbon și/sau sulf, mediul solid pulverulent fiind format din 50% carbamidă în amestec cu 48...45% cărbune

activ, utilizat ca mediu de disipare/dispersare a carbamidei în momentul topirii acesteia la 133°C, de stocare și de participant la reacție, cu 2% clorură de amoniu, cu rol de activator, și/sau cu 3% sulf, piesele metalice plasate în cutii metalice de tratament termochimic fiind încălzite în cuptor la temperaturi cuprinse în intervalul 350...590°C, menținute la acest palier termic timp de 3...24 h, în funcție de grosimea stratului, de compoziția fazică și de proprietățile modificate care se doresc a fi obținute.

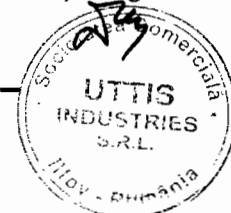
Revendicări: 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MARC
Cerere de brevet de invenție
Nr. *a 2018 00117*
Data depozit *22-02-2018*

8

UTTIS INDUSTRIES
Administrator
Petruța Drugă



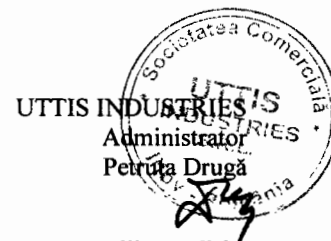
PROCEDEU DE NITROCARBURARE, ÎN PARTICULAR – SULFONITROCARBURARE

Descrierea invenției

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unor gradiente compoziționale pe secțiunea produselor metalice realizate din oțeluri aliate de îmbunătățire, sau inalt aliate de scule, prin îmbogățirea straturilor superficiale simultan cu azot și carbon-**nitrocarburare**, respectiv azot, carbon și sulf -**sulfonitrocarburare**.

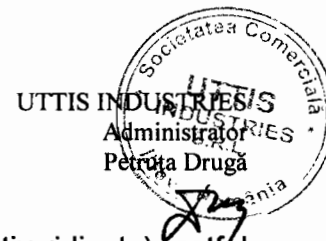
După cum se cunoaște nitrocarburearea și în particular -sulfonitrocarburearea se folosesc pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice la uzură a stratului superficial al unor piese din oțel, sulfonitrocarburearea fiind utilizată în cazul în care se urmărește și majorarea capacității de rodaj, respectiv a rezistenței la gripaj a straturilor superficiale prin scăderea coeficientului de frecare, fără a diminua caracteristicile de rezistență ale stratului dobândite prin saturare superficială cu azot și carbon, (Tratat de Știința și Ingineria materialelor metalice, vol V : Tehnologii de procesare finală a materialelor metalice. Ed. AGIR, București, 2011).

Nitrocarburearea se realizează prin încălziri sub temperatura de transformare eutectoidă în sistemul Fe-N (590°C), în mod similar nitrurării, în medii gazoase, lichide (cianizarea de joasă temperatură) sau mai puțin frecvent în medii solide pulverulente, rezultatele acestea fiind extrem de apropiate din punct de vedere a compoziției fazice și proprietăților cu cele obținute prin nitrurare; diferența față de nitrurare constă în prezența unui strat subțire de carbonitruri, de câțiva microni, determinat de prezența carbonului adsorbit în suprafață; sulfonitrocarburearea se poate realiza în același domeniu de temperatură cu nitrocarburearea, în medii care pe lângă azot și carbon furnizează și sulf, gama de produse la care se poate extinde aplicarea procesului conținând segmentii de piston, cămășile de cilindru pentru motoare, cuzineții, șamd.



In prezent, atât nitrocarburearea cât și sulfonitrocarburearea în medii solide pulverulente sunt extrem de puțin utilizate, mediile la care se face apel fiind constituite din ferocianuri de potasiu, carbonați de bariu, sodiu sau potasiu, mangal, sau cărbune animal, deci prezentând toxicitate ridicată. Utilizarea carbamidei în procesele de nitrocarbureare în medii solide pulverulente (ureea- utilizată în stare absorbită dintr-o soluție apoasă într-o masă de silicat spongios de mică- vermiculit, conf. US Patent 4,119,444), a condus la rezultate încurajatoare : 50+130μm pentru intervale de menținere de 4+8 ore la temperatura de nitrocarbureare, perioadele de pregătire a mediului pulverulent furnizor de azot fiind totuși lungi (uscarea la 40+45°C, perioade de ordinul 24+48ore) și complexe. Un alt dezavantaj major al soluției propuse în US Patent 4,119,444, legat de utilizarea masei de silicat spongios de mică impregnată cu soluție apoasă de carbamidă, în calitate de componentă activă furnizoare de azot și carbon la temperatura la care se realizează nitrocarburearea, este asociat cu toxicitatea ridicată a mediului în timpul procesării termochimice- dizolvată în apă carbamida prin încălzirea ulterioară la 500+570°C va forma un polimer al acidului cianic HCNO cu toxicitate deosebit de ridicată. În domeniul sulfonitrocarbureării au fost încercări de utilizare a mediilor solide pulverulente compuse din ferocianură de potasiu (10%), grafit (55%) și sulfură de fier (35%), abandonate datorită toxicității și eficienței relativ reduse. Interesul relativ scăzut pentru dezvoltarea procedurii de sulfonitrocarbureare este legat și de faptul că, de cele mai multe ori o creștere în exclusivitate a capacității de rodaj a suprafețelor produselor metalice (fără o modificare a caracteristicilor inițiale de rezistență a straturilor superficiale) este realizată în prezent prin aplicarea singulară a tratamentului termochimic de sulfizare-imbogățire a straturilor superficiale exclusiv cu sulf, la finele tuturor celorlalte procesări, anterior introducerii în exploatare a produsului.

In prezent, ambele variante de procesare termochimică, nitrocarburearea și sulfonitrocarburearea, se realizează preponderent în medii gazoase, sau lichide-topituri de săruri. Acestea din urmă, fac apel frecvent la amestecuri de cianuri și cianți, sau la carbamidă $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (componentă netoxică inițial, dar care ulterior, în topitură, în



prezența carbonaților, generează componente cianice în proporții relativ ridicate), astfel încât gradul de pericolozitate în exploatare devine ridicat.

Problema pe care o rezolvă invenția este de înlocuire a componentei active periculoase a mediului solid pulverulent utilizat în prezent atât la nitrocarburare, cât și la sulfonitrocarburare, ferocianura, cu o componentă nontoxică.

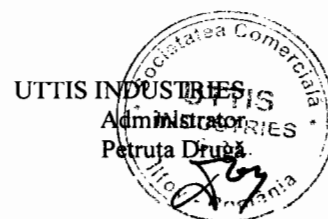
Procedeul de *nitrocarburare*, în particular- *sulfonitrocarburare*, pentru îmbogățirea cu azot și carbon sau și cu sulf a suprafeței unor piese metalice în special din oțel, pentru mărirea rezistenței la uzare a acestora, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că utilizează ca mediul solid pulverulent de tratament termochimic un amestec format din 50% carbamidă în amestec cu 48-45% cărbune activ utilizat ca mediu de disipare/dispersare a carbamidei în momentul topirii acesteia la 133°C, de stocare și de participant la reacție și cu cca 2% clorură de amoniu, cu rol de activator sau și cu cca 3% sulf, piesele metalice plasate în cutii metalice de tratament termochimic fiind încălzite în cuptor la temperatura de 350-590° cu menținere pe palierul termic între 3 și 24 de ore, funcție de grosimea stratului de tratament termochimic ce se dorește a fi obținut.

Avantajele utilizării mediilor solide pulverulente care conțin carbamidă utilizate pentru realizarea procesărilor termochimice de nitrocarburare, respectiv sulfonitrocarburare, sunt următoarele:

-reprezintă variante tehnologice deosebit de comode, deoarece nu necesită utilaje sofisticate, cu grade ridicate de mecanizare sau automatizare, componentele utilizate fiind ușor accesibile ;

- absența toxicității atât în momentul inițial, al formării amestecurilor cât și în timpul exploatarea acestora, la temperatura de procesare termochimică;

-cinetică de realizare a straturilor similară celei asigurate de mediile gazoase și net superioară celei înregistrate la procesarea în medii solide care conțin ferocianați sau masă de silicat spongios de mică impregnată cu soluție apoasă de carbamidă;

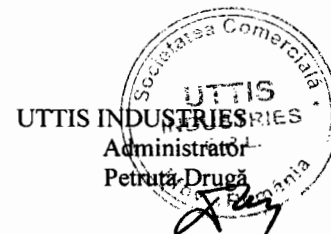


-posibilitatea asigurării desfășurării procesului la temperaturi mult mai reduse comparativ cu cele uzuale, cu până la 150°C, situație convenabilă în cazul produselor realizate din oțeluri la care temperatura de revenire este coborâtă (sub 500°C);

Invenția este prezentată pe larg în continuare.

Procedeele conform invenției, de nitrocarburare/sulfonitrocarburare, realizează îmbogățirea cu azot, carbon sau și sulf a suprafeței unor piese metalice prin utilizarea carbamidei, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, care se va regăsi nu solubilizată în apă și apoi prinsă într-o masă de silicat spongios de mică, ci alături de o altă componentă –cărbunele activ-cu funcție triplă, de disipare/ dispersare a carbamidei în momentul topirii acesteia (133°C), de stocare și participant la reacție, respectiv clorura de amoniu, cu rol activ în formarea azotului, în activarea suprafeței și-n menținerea porozității amestecului pulverulent; adaosul de sulf nativ, sau a unei alte componente furnizoare de sulf, asigură noului mediu utilizat pentru realizarea nitrocarburării capacitatea de a asigura și saturarea cu sulf a straturilor superficiale, deziderat specific sulfonitrocarburării.

Conform invenției, pulberile de ferocianură de potasiu, sau masă de silicat spongios de mică impregnată cu carbamidă dizolvată în apă, utilizate în mod frecvent în calitate de componente furnizoare de azot și carbon atât la nitrocarburare cât și la sulfonitrocarburare, sunt înlocuite cu pulbere, sau granule de carbamidă (50%), care se regăsesc alături de pulberea de carbon activ (48%, în cazul nitrocarburării și 45% în cel al sulfonitrocarburării), clorură de amoniu, 2% și pulberea de sulf nativ, 3% în cazul sulfonitrocarburării. După omogenizare, amestecurile sunt turnate în containere/cutii, realizate din tablă de oțel, sau aliaje crom-nichel, astfel încât între piese, respectiv piese și pereții cutiilor să fie spații (umplute cu amestec solid pulverulent de nitrocarburare) de minim 10+20mm, iar între ultimul strat de piese și capacul cutiilor un strat cu grosimea de minim 35+40mm. Pentru o bună etanșare a cutiilor se folosesc capace duble între care se toarnă șpan de fontă, nisip sau amestec epuizat; în capacul exterior se prelucrează câteva orificii cu diametrul de 1+2mm pentru a evita explozia cutiilor sub acțiunea gazelor rezultate ca urmare a reacțiilor dintre componentele mediului. Temperatura de nitrocarburare, respectiv sulfonitrocarburare se alege frecvent



in limitele 500+590°C, iar timpul de menținere in corelație cu dimensiunea de strat impusă. Incălzirea cutiilor s-a realizat o dată cu cuptorul, iar răcirea deasemenea cu cuptorul până la ~250+ 300°C și apoi in aer. In aceste condiții, pentru un mediu compus din 50% CO(NH₂)₂, 48% Cactiv și 2% NH₄Cl prin menținere izotermă 24 ore la o temperatură de 560°C, se poate obține pe probe din fier tehnic pur (ARMCO) un strat nitrocarburat cu o grosime totală de ~1080 μm (~45 μm/h). Viteza de saturare cu azot și carbon realizată in aceste noi condiții de mediu, se dovedește a fi cu mult mai mare decât cea asigurată de nitrocarburarea in mediu de silicat spongios de mică impregnat cu soluție apoasă de carbamidă, conf US Patent 4,119,444, aceasta nedepășind 16 μm/h. In cazul sulfonitrocarburării probelor din fier tehnic pur (ARMCO) realizată intr-un amestec solid pulverulent omogen, conținând 50% CO(NH₂)₂, 45% Cactiv, 2% NH₄Cl și 3% S la 560°C/24 ore, se obține o grosime totală de strat de ~800 μm, viteza de saturare superficială fiind de ~33 μm/h. Analizele prin microscopie electronică SEM coroborate cu rezultatele investigațiilor EDS a straturilor nitrocarburate rezultate pe probe din fier tehnic pur (ARMCO), procesate in medii care conțin 50% CON₂H₄; 48% Cactiv și 2% NH₄Cl, 24 ore la 560°C indică prezența azotului până la adâncimi de peste 1 mm (~1080 μm), la ~28 μm de suprafață inregistrându-se ~7,09% masă iar la ~90 μm ~1,6% masă, straturile totale fiind de aproximativ două ori mai mari comparativ cele obținute pe aceleași matrici in condițiile nitrurării gazoase convenționale. S-a constatat experimental că, o scădere a temperaturii de nitrocarburare până la 350°C, deci până la temperaturi oricum peste temperatura de topire a carbamidei, păstrează potențialul de nitrurare al acesteia la un nivel ridicat, rezultatele experimentale pe probe din fier tehnic pur nitrocarburate 3 ore la 350°C in amestecuri pulverulente solide cu compoziția menționată anterior confirmând aceasta : concentrații ale azotului de ~4,32% masă la 1,25 μm de suprafață și de ~1,42% masă la 7,5 μm de suprafață in raport cu aceasta. Analizele EDS pe probe din fier tehnic pur sulfonitrocarburate la 560°C/24 ore au indicat concentrații maxime ale azotului in zonele superficiale ale stratului, la 1-2 μm de suprafață, de ~16% at și o concentrare puternică a sulfului de până la 34,2% at S, pentru



ca la $\sim 12 \mu\text{m}$ să scadă la $\sim 2,2\%$ at S iar azotul la $\sim 7,2\%$ at N .Carbonul in zonele adiacente suprafeței, la adâncimi de 1-2 μm , atinge concentrații de $\sim 2,5\%$ masă.

UTTIS INDUSTRIES

Administrator

Petruța Drugă

UTTIS

INDUSTRIES

S.R.L.

Ifov, România

Revendicări

1. Procedeu de nitrocarburare/sulfonitrocarburare, pentru îmbogățirea cu azot și carbon sau și cu sulf a suprafeței unor produse metalice în special din oțel, pentru mărirea rezistenței la uzare a acestora, sau după caz și a rezistenței la gripaj, utilizând un tratament termochimic la temperatură de minim 350°C în mediu solid pulverulent donor de azot, carbon sau și sulf, **caracterizat prin aceea că,**

mediul solid pulverulent de tratament termochimic este format din 50% carbamidă în amestec cu 48-45% cărbune activ utilizat ca mediu de disipare/dispersare a carbamidei în momentul topirii acesteia la 133°C, de stocare și de participant la reacție, și cu cca 2% clorură de amoniu, cu rol de activator sau și cu cca 3% sulf, piesele metalice plasate în cutii metalice de tratament termochimic fiind încălzite în cuptor la temperaturi în domeniul 350-590°C, cu menținere pe palierul termic între 3 și 24 de ore, funcție de grosimea stratului cu compoziție fazică și proprietăți modificate ce se dorește a fi obținut.

2. Procedeu de nitrocarburare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că,** mediul solid pulverulent de tratament termochimic este format din 50% carbamidă în amestec cu cca. 48% cărbune activ și cu cca 2% clorură de amoniu.

3. Procedeu de nitrocarburare/sulfonitrocarburare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că,** pentru îmbogățirea și cu sulf a suprafeței piesei metalice de tratat, mediul solid pulverulent de tratament termochimic este format din 50% carbamidă în amestec cu cca. 45% cărbune activ, cu cca 2% clorură de amoniu și cu cca 3% sulf.