



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00117**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/11/2020** BOPI nr. **11/2020**

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

(73) Titular:
• **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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RU 2003128356 A; CN 103866333 A

(54) **PROCEDEU DE NITROCARBURARE CU SAU FĂRĂ SULF,
ÎN MEDIU SOLID PULVERULENT, A UNOR PRODUSE
METALICE**



1 Invenția se referă la un procedeu de nitrocarburare cu sau fără sulf, în mediu solid
2 pulverulent, a unor produse metalice, cu realizarea unor gradiente compoziționale pe secțiunea
3 produselor metalice realizate din oțeluri aliate de îmbunătățire, sau înalt aliate de scule, prin
4 îmbogățirea straturilor superficiale simultan cu azot și carbon, prin nitrocarburare, respectiv- cu
5 azot, carbon și sulf, prin sulfonitrocarburare.

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

13 Nitrocarburarea se realizează prin încălziri sub temperatura de transformare eutectoidă
14 în sistemul Fe-N (590°C), în mod similar nitruării, în medii gazoase, lichide (cianizarea de joasă
15 temperatură) sau- mai puțin frecvent, în medii solide pulverulente, rezultatele acesteia fiind
16 extrem de apropiate din punct de vedere a compoziției fazice și al proprietăților cu cele obținute
17 prin niturare; diferența față de niturare constă în prezența unui strat subțire de carbonitruiri, de
18 câțiva microni, determinat de prezența carbonului adsorbit în suprafață. Sulfonitrocarburarea
19 se poate realiza în același domeniu de temperatură cu nitrocarburarea, în medii care pe lângă
20 azot și carbon furnizează și sulf, gama de produse la care se poate extinde aplicarea procesului
21 conținând segmentii de piston, cămășile de cilindru pentru motoare, cuzineții, ș.a.m.d.

22 În prezent, atât nitrocarburarea cât și sulfonitrocarburarea în medii solide pulverulente
23 sunt extrem de puțin utilizate, mediile la care se face apel fiind constituite din ferocianuri de
24 potasiu, carbonați de bariu, sodiu sau potasiu, mangal, sau cărbune animal, deci prezentând
25 toxicitate ridicată. Utilizarea carbamidei în procesele de nitrocarburare în medii solide
26 pulverulente (ureea utilizată în stare absorbită dintr-o soluție apoasă într-o masă de silicat
27 spongios de mică - vermiculit, conform **US 4,119,444**), a condus la rezultate încurajatoare:
28 50÷130 μm pentru intervale de menținere de 4÷8 ore la temperatura de niturocarburare,
29 perioadele de pregătire a mediului pulverulent furnizor de azot fiind totuși lungi (uscarea la
30 40÷45°C, perioade de ordinul 24÷48 ore) și complexe. Un alt dezavantaj major al soluției
31 propuse în **US 4,119,444**, legat de utilizarea masei de silicat spongios de mică impregnată cu
32 soluție apoasă de carbamidă în calitate de componentă activă furnizoare de azot și carbon la
33 temperatura la care se realizează nitrocarburarea, este asociat cu toxicitatea ridicată a mediului
34 în timpul procesării termochimice: dizolvată în apă, prin încălzirea ulterioară la 500÷570°C
35 carbamida va forma un polimer al acidului cianic, HCNO, cu toxicitate deosebit de ridicată. În
36 domeniul sulfonitrocarburării au fost încercări de utilizare a mediilor solide pulverulente
37 compuse din ferocianură de potasiu (10%), grafit (55%) și sulfură de fier (35%), abandonate
38 datorită toxicității și eficienței relativ reduse. Interesul relativ scăzut pentru dezvoltarea proce-
39 deului de sulfonitrocarburare este legat și de faptul că, de cele mai multe ori, o creștere în
40 exclusivitate a capacității de rodaj a suprafețelor produselor metalice (fără o modificare a carac-
41 teristicilor inițiale de rezistență a straturilor superficiale) este realizată în prezent prin aplicarea
42 singulară a tratamentului termochimic de sulfizare- îmbogățire a straturilor superficiale exclusiv
43 cu sulf, la finele tuturor celorlalte procesări, anterior introducerii în exploatare a produsului.

44 În prezent, ambele variante de procesare termochimică, nitrocarburarea și
45 sulfonitro-carburarea, se realizează preponderent în medii gazoase sau lichide-topituri de săruri.
46 Acestea din urmă fac apel frecvent la amestecuri de cianuri și cianți, sau la carbamidă
47 -CO(NH₂)₂- (componentă netoxică inițial, dar care ulterior, în topitură, în prezența carbonaților,
48 generează componente cianice în proporții relativ ridicate), astfel încât gradul de pericolozitate
49 în exploatare devine ridicat.

RO 132662 B1

Prin documentul **RU 2003128356 A/2015**, este cunoscut un procedeu de tratament termochimic al unor produse metalice, pentru rezistență la uzură, prin carbonitridare în pastă care conține, în procente masice, 50-55% pulbere de carbamidă și 50-45% pulbere de cărbune activ, carbonitrurarea fiind efectuată timp de 4 ore în cuptor la temperatura de 550°C. De asemenea, documentul **CN 103866333 A/2014** prezintă un procedeu de nitrocarburare a unei matrițe din oțel Cr12MoV prin dispunerea matriței într-o cutie metalică, introducerea acesteia într-un cuptor cu menținere 2 ore la 200°C și 4-8 ore la o temperatură de 560-580°C, cu adăugarea unei cantități mici de trioxid de crom pentru catalizarea reacției realizată având ca agenți de niturare cărbune activ și uree, în proporție de 3:2, cu răcire ulterioară în ulei rece până la temperatura camerei.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unui tratament termochimic de nitrocarburare în mediu solid pulverulent a unor piese metalice din oțel în mod ecologic și cât mai economic dar cu menținerea fiabilității piesei tratate termochimic, prin înlocuirea componentei active periculoase a mediului solid pulverulent utilizat în prezent atât la nitrocarburare cât și la sulfonitrocarburare: ferocianura, cu o componentă nontoxică.

Procedeu 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 mediu solid pulverulent de tratament termochimic un amestec format din 50% carbamidă și 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 circa 2% clorură de amoniu, cu rol de activator sau și cu circa 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 procedurii conform invenției, rezultate prin utilizarea unor medii solide pulverulente care conțin carbamidă, 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;

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

- oferă posibilitatea 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.

Procedeu 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.

RO 132662 B1

1 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
3 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
5 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,
7 amestecurile sunt turnate în containere/cutii realizate din tablă de oțel sau aliaje crom-nichel,
astfel încât între piese, respectiv între piese și pereții cutiilor, să fie spații (umplute cu amestec
9 solid pulverulent de nitrocarburare) de minim 10÷20 mm, iar între ultimul strat de piese și
capacul cutiilor- un strat cu grosimea de minim 35÷40 mm. Pentru o bună etanșare a cutiilor se
11 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÷2 mm pentru a evita explozia cutiilor sub
13 acțiunea gazelor rezultate ca urmare a reacțiilor dintre componentele mediului. Temperatura
de nitrocarburare, respectiv- sulfonitrocarburare, se alege frecvent în limitele 500÷590°C, iar
15 timpul de menținere se alege în corelație cu dimensiunea de strat impusă. Încălzirea cutiilor s-a
realizat o dată cu cuptorul, iar răcirea- de asemenea cu cuptorul până la ~250÷300°C și apoi
17 în aer. În aceste condiții, pentru un mediu compus din 50% CO(NH₂)₂, 48% C activ și 2% NH₄Cl
prin menținere izotermă 24 ore la o temperatură de 560°C, se poate obține pe probe din fier
19 tehnic pur (ARMCO) un strat nitrocarburat cu o grosime totală de ~1080 μm (~45μm/h). Viteza
de saturare cu azot și carbon realizată în aceste noi condiții de mediu, se dovedește a fi cu mult
21 mai mare decât cea asigurată de nitrocarburarea în mediu de silicat spongios de mică
impregnat cu soluție apoasă de carbamidă, conform **US 4,119,444**, aceasta nedepășind
23 16 μm/h. În cazul sulfonitrocarburării probelor din fier tehnic pur (ARMCO) realizată într-un
amestec solid pulverulent omogen, conținând 50% CO(NH₂)₂, 45% C activ, 2% NH₄Cl și 3% S la
25 560°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
27 investigațiilor EDS ale straturilor nitrocarburate rezultate pe probe din fier tehnic pur (ARMCO),
procesate în medii care conțin 50% CON₂H₄; 48% C activ și 2% NH₄Cl, timp de 24 ore la 560°C,
29 indică prezența azotului până la adâncimi de peste 1 mm (~1080 μm), la ~28 μm de suprafață
înregistrându-se ~7,09% masă iar la ~90 μm ~1,6% masă, straturile totale fiind de aproximativ
31 două ori mai mari comparativ cele obținute pe aceleași matrici în condițiile nitrurării gazoase
convenționale. S-a constatat experimental că o scădere a temperaturii de nitrocarburare până
33 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
35 tehnic pur nitrocarburate 3 ore la 350°C în amestecuri pulverulente solide cu compoziția
menționată anterior confirmând aceasta: concentrații ale azotului de ~4,32% masă la 1,25 μm
37 de suprafață și de ~1,42% masă la 7,5 μm de suprafață în raport cu aceasta. Analizele EDS pe
probe din fier tehnic pur sulfonitrocarburate la 560°C/24 ore au indicat concentrații maxime ale
39 azotului în 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 ~12 μm să scadă la ~2,2%
41 at. S iar azotul la ~7,2% at. N. Carbonul în zonele adiacente suprafeței, la adâncimi de 1-2 μm,
atinge concentrații de ~2,5% masă.

1. Procedeu de nitrocarburare în mediu solid pulverulent a unor produse metalice, în vederea creșterii rezistenței la uzură și gripaj a acestora, printr-un tratament termochimic realizat prin introducerea produselor metalice într-un mediu solid pulverulent de nitrocarburare constituit din minim 45% pulbere de cărbune activ și 50% carbamidă, încălzire în cuptor la circa 550°C în cutii metalice și menținere izotermă un timp mai mare de 3 ore, **caracterizat prin aceea că**, mediul solid pulverulent de nitrocarburare mai cuprinde circa 2% pulbere de clorură de amoniu cu rol de activator sau și circa 3% sulf, iar parametrii de tratament termochimic optimizați sunt: încălzire în domeniul 350-590°C, cu menținere izotermă timp de 3÷24 ore, funcție de grosimea stratului depus termochimic și proprietățile dorite pentru acesta. 11
2. Procedeu de nitrocarburare în mediu solid pulverulent, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, mediul pulverulent de tratament termochimic este format din 50% carbamidă în amestec cu circa 48% cărbune activ și circa 2% clorură de amoniu. 13
3. Procedeu de nitrocarburare în mediu solid pulverulent, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru îmbogățirea și cu sulf a suprafeței produselor metalice tratate, mediul pulverulent de tratament termochimic este format din 50% carbamidă în amestec cu circa 45% cărbune activ, cu circa 2% clorură de amoniu și cu circa 3% sulf. 17

