



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0029794

(51)⁷ C23C 8/50; C23C 8/56

(13) B

(21) 1-2013-03192

(22) 07/03/2012

(86) PCT/FR2012/050479 07/03/2012

(87) WO/2012/146839 01/11/2012

(30) 1152020 11/03/2011 FR

(45) 25/10/2021 403

(43) 25/02/2014 311A

(73) HYDROMECHANIQUE ET FROTTEMENT (FR)

69 Avenue Benoit Fourneyron, 42160 ANDREZIEUX BOUTHEON, FRANCE

(72) CHAVANNE, Hervé (FR); MAURIN-PERRIER, Philippe (FR).

(74) Công ty TNHH VINTELL Sáng chế và thương hiệu (VINTELL CO., LTD.)

(54) BỂ MUỐI NÓNG CHẢY ĐỂ THẨM NITƠ CHI TIẾT CƠ KHÍ LÀM BẰNG THÉP VÀ PHƯƠNG PHÁP THẨM NITƠ

(57) Sáng chế đề cập đến bể muối nóng chảy để thẩm nitơ chi tiết cơ khí làm bằng thép, chủ yếu bao gồm các thành phần sau (hàm lượng được tính theo % trọng lượng): 25% đến 60% clorua kim loại kiềm; 10% đến 40% cacbonat kim loại kiềm; 20% đến 50% xyanat kim loại kiềm; và tối đa 3% ion xyanua (được tạo ra trong quá trình sử dụng bể); trong đó tổng các hàm lượng này là 100%. Tốt hơn nếu bể này chứa 25% đến 30% natri xyanat; 25% đến 30% natri và lithi cacbonat; 40% đến 50% kali clorua, và tối đa 3% ion xyanua (được tạo ra trong quá trình sử dụng bể); tổng các hàm lượng này là 100%.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp thấm nitơ chi tiết cơ khí làm bằng thép.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thuật ngữ chi tiết cơ khí để chỉ chi tiết để đảm bảo chức năng cơ học khi vận hành, nó thường để chỉ rằng các chi tiết này có độ cứng cao, độ bền chống ăn mòn và mài mòn tốt; theo cách không hạn chế, các chi tiết sau có thể được kể đến:

- trục thanh gạt nước,
- cần xy lanh thủy lực hoặc xy lanh khí nén,
- van động cơ đốt trong,
- ống lót khớp nối.

Có nhiều loại thép để chế tạo các chi tiết này, chúng có thể chịu ma sát hoặc ăn mòn ít nhất là ở gần bề mặt của chúng, các loại thép này bao gồm từ thép không hợp kim đến hợp kim không gỉ, cụ thể là hợp kim crom hoặc nicken.

Để tăng cứng bề mặt các chi tiết này, phương pháp xử lý thấm nitơ (đôi khi kèm theo thấm cacbon, trong trường hợp này, thuật ngữ “thấm nitơ-cacbon” thường được sử dụng), là đã biết. Trên thực tế, khái niệm thấm nitơ bao gồm cả việc chỉ thấm nitơ trong bề có hàm lượng xyanua rất thấp (thường là nhỏ hơn 0,5%), cũng như thấm nitơ-cacbon trong trường hợp hàm lượng xyanua cao hơn ngưỡng này. Sau đây, thuật ngữ “thấm nitơ” sẽ được sử dụng cho cả hai dạng xử lý này.

Quá trình thấm nitơ có thể được thực hiện từ pha khí hoặc pha plasma hoặc từ pha lỏng.

Phương pháp thẩm nitơ pha lỏng có ưu điểm là cho phép tăng cứng đáng kể trên độ dày vài micron trong thời gian chỉ vài giờ, nhưng có nhược điểm đáng kể là cần phải sử dụng bể muối nóng chảy chứa xyanua, ở nhiệt độ khoảng 600°C (hoặc thậm chí nhiệt độ cao hơn nữa), kết hợp với xyanat và cacbonat (các cation này là cation kim loại kiềm, như lithi, natri, kali, v.v.). Trong thực tế xyanat phân hủy để tạo ra xyanua, cacbonat và nitơ, do đó nitơ này có thể khuếch tán vào chi tiết cần thẩm nitơ. Do sự tiêu thụ xyanat và bổ sung thêm cacbonat, cần tái sinh bể bằng cách sử dụng chất phụ gia có thể đưa hàm lượng xyanua và xyanat của bể trở về khoảng giá trị bảo đảm hiệu quả của chúng. Sau đây, hàm lượng các thành phần của bể được thể hiện theo tỷ lệ phần trăm trọng lượng.

Như đã biết rõ, việc sử dụng xyanua là nguy hiểm cho công nhân cũng như môi trường, nên trong nhiều thập kỷ đã cố gắng giảm đến mức tối thiểu lượng xyanua cần sử dụng trong các quá trình thẩm nitơ chi tiết cơ khí làm bằng thép trong bể muối nóng chảy.

Vào năm 1974-75, đã đề xuất giải pháp cố gắng giảm đến mức tối thiểu hàm lượng xyanua của bể thẩm nitơ, cụ thể là bằng cách tránh các sản phẩm độc hại ở thời điểm tái sinh bể (FR – 2 220 593 và FR – 2 283 243, hoặc US – 4 019 928, hoặc GB – 1 507 904); trên thực tế các tài liệu này không bình luận gì đặc biệt mà chỉ nêu rằng hàm lượng clorua kiềm có thể lên đến 30% (tuy nhiên không đưa ra ví dụ bất kỳ, đối với quá trình thẩm nitơ, bể chứa trên 5% trọng lượng NaCl và còn chứa 64% kali xyanat, 16% kali cacbonat, 11% natri xyanat và 4% natri xyanua). Các bể có hàm lượng xyanua thấp được cho là cần chủ yếu bao gồm kali hoặc natri xyanat, kali hoặc natri cacbonat, với lượng kali nhiều hơn natri (để có thể làm giảm nhiệt độ của bể muối); mục đích là giảm hàm lượng xyanua tới mức không cao hơn 5%, hoặc thậm chí là 3%); sự giảm hàm lượng xyanua phải được bù lại bằng lượng xyanat; không có sự giải thích cụ thể về vai trò của clorua ngoài thực tế là trong bể thẩm cacbon, bari clorua là dòng nóng chảy.

GB-891 578 công bố năm 1962 đã bộc lộ rằng bể thẩm nitơ-thẩm cacbon có thể chứa clorua kiềm, điều này cho phép có thể tiết kiệm xyanua và xyanat,

là các thành phần có giá cao hơn nhiều, hoặc giảm điểm nóng chảy; tài liệu này đề cập đến bể muối chứa 30% đến 60% xyanua và bộc lộ việc tăng đến mức tối đa lượng n-xyanat so với isoxyanat (trong ví dụ được mô tả không có clorua).

GB – 854 349 công bố năm 1960 cũng bộc lộ bể thấm cacbon (sử dụng ở nhiệt độ từ 800°C đến 950°C) chứa các thành phần theo trọng lượng như sau: 35% đến 82% cacbonat kim loại kiềm, 15% đến 35% xyanua kim loại kiềm, 3% đến 15% silicat kim loại kiềm khan và tối đa 15% clorua kiềm; tài liệu này cho thấy rằng tốt hơn nếu clorua kiềm có mặt, tốt hơn là với lượng tới 10%, tuy nhiên không đưa ra giải thích bất kỳ (dường như sự có mặt của clorua góp phần tạo ra xyanua ở dạng có thể sử dụng). Ngoài ra, GB – 1 052 668 công bố năm 1966 đã bộc lộ bể thấm nitơ-cacbon trong nồi có thành phần nằm trong khoảng đã chọn kỹ, chứa 10 đến 30% xyanat kim loại kiềm và ít nhất 10% xyanua kim loại kiềm, ở nhiệt độ 600°C-750°C; hàm lượng 25% clorua kim loại kiềm được nêu ra với bể ban đầu (ngoài việc chỉ chứa xyanua (25%) và cacbonat), cũng như trong hỗn hợp tái sinh (còn chứa 75% xyanua). GB – 1 185 640 cũng đề xuất việc thực hiện giai đoạn thấm cacbon cùng với giai đoạn ngâm trong thời gian ngắn trong bể chứa xyanua, xyanat, cacbonat và clorua kim loại kiềm (không chỉ ra khoảng hàm lượng của các thành phần này).

Đối với quá trình thấm nitơ thép không gỉ, US – 4 184 899 công bố năm 1980 đề xuất tiến hành xử lý hóa nhiệt sơ bộ trong bể chứa 4% đến 30% xyanua và 10% đến 30% xyanat kết hợp với 0,1% đến 0,5% lưu huỳnh, trước khi xử lý thấm nitơ pha khí. Phần còn lại của các bể xử lý sơ bộ có thể là natri cacbonat hoặc clorua, với các thành phần này không hoạt động trong quá trình xử lý (đối với bể chứa 12% xyanua và 0,3% lưu huỳnh, ở thời điểm bắt đầu, bể này chứa 25% natri cacbonat và 42,7% natri clorua).

Gần đây hơn, cụ thể là US – 4 492 604 công bố năm 1985 đề xuất bể thấm nitơ có hàm lượng xyanua nằm trong khoảng từ 0,01% đến 3%. Tài liệu này cho thấy rằng do tác dụng khử mạnh của xyanua trong bể thấm nitơ ở nhiệt độ khoảng 550°C-650°C, trong khi xyanat có xu hướng giải phóng oxy, bể thấm nitơ có hàm lượng xyanua thấp có xu hướng oxy hóa các lớp thấm nitơ và tạo ra lớp phủ không chấp nhận được. Để tránh nhược điểm này, phải sử dụng

selen với lượng tới 100 ppm, kết hợp với thành phần thích hợp của nôi nấu (không chứa sắt).

Cũng đã đề xuất phương pháp làm tăng cứng các chi tiết chứa sắt (II) bằng cách sử dụng bể chứa hàm lượng clorua cao (EP – 0 919 642 công bố năm 1999), nhưng trên thực tế bể dùng để thấm nito này sẽ cho phép đưa crom (có mặt trong bể cùng với silic oxit, ngoài clorua ra) vào lớp thấm nito đã tạo ra trước đó.

Để thấm nito các chi tiết chứa sắt (II), bể muối nóng chảy được đề xuất theo US – 6 746 546 (công bố năm 2004) chứa xyanat kim loại kiềm và cacbonat kim loại kiềm, cùng với ion xyanat với lượng nằm trong khoảng từ 45% đến 53% (tốt hơn là từ 48% đến 50%), được duy trì ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 750°F đến 950°F, tức là từ 400°C đến 510°C, để tạo ra độ bền chống ăn mòn tốt. Có lợi nếu kim loại kiềm là natri và/hoặc kali (nếu cả hai kim loại này có mặt, tốt hơn nếu tỷ lệ hàm lượng kali với hàm lượng natri là 3,9:1); khi vận hành, bể này chứa từ 1% đến 4% xyanua (không có thông tin chi tiết liên quan đến sự có mặt của các thành phần bất kỳ khác trong bể).

Thậm chí gần đây hơn, để giảm đến mức tối thiểu lượng muối nóng chảy cuốn theo khi thấm nito các chi tiết chứa sắt (II), US – 7 217 327 đề xuất bể thấm nito chủ yếu bao gồm cation Li, Na và K và anion cacbonat và xyanat.

Do đó, dường như các thành phần khác nhau của bể muối nóng chảy đã được đề xuất để cho phép thấm nito các chi tiết chứa sắt (II) mà không sử dụng hàm lượng xyanua đáng kể.

Tuy nhiên, nói chung, cần phải xử lý đánh bóng sau khi xử lý thấm nito với hàm lượng xyanua thấp (thường là nhỏ hơn 3%), do cần có độ nhám thấp, điều này góp phần làm tăng chi phí xử lý (nhân công, thiết bị mài) cũng như làm tăng thời gian xử lý chung.

Độ nhám thấp có thể thu được với bể thấm nito có hàm lượng xyanua cao (trên 5%), nhưng sau thời gian vài giờ (thường là 4 đến 6 giờ), thời gian này có thể là quá dài trên quy mô công nghiệp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đối tượng của sáng chế là bể thấm nitơ có hàm lượng xyanua thấp có thể thấm nitơ chi tiết cơ khí làm bằng sắt hoặc thép trong thời gian tối đa khoảng vài giờ trong khi tạo ra độ nhám rất thấp (do đó không có lỗ xộp đáng kể), nên không cần gia công tinh sau đó (bằng cách mài hoặc đánh bóng), tất cả các điều này đều nhằm làm cho chi phí vừa phải.

Nhằm mục đích này, sáng chế đề xuất bể thấm nitơ chủ yếu bao gồm (hàm lượng được tính theo trọng lượng):

- clorua kim loại kiềm với lượng nằm trong khoảng từ 25% đến 60%,
- cacbonat kim loại kiềm với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 40%,
- xyanat kim loại kiềm với lượng nằm trong khoảng từ 20% đến 50%, và
- tối đa 3% ion xyanua (tạo ra trong quá trình hoạt động),

tổng hàm lượng là 100%.

Mô tả chi tiết sáng chế

Cần lưu ý rằng khoảng thành phần này thường được đưa ra đối với bể mới, nhưng trong thực tế cần cố gắng duy trì các thành phần trong khoảng này càng ổn định càng tốt; do đó, trong thực tế không có ion xyanua trong bể ban đầu, và trong quá trình hoạt động cần duy trì ion xyanua ở mức không quá 3%.

Theo sáng chế, sự có mặt của hợp chất chứa clo với lượng đáng kể (NaCl, KCl, LiCl, v.v..) làm cho có thể thu được các lớp không xộp, không giống bột và do đó khá nhẵn trong quá trình thấm nitơ, sau thời gian xử lý chỉ khoảng hai giờ; do clorua rẻ hơn các thành phần thông thường khác của bể thấm nitơ nên bể theo sáng chế là kinh tế hơn bể chuẩn, trong khi không cần xử lý mài sau đó. Cần nhớ rằng thời gian xử lý tối đa khoảng hai giờ (2 giờ +/- 5 phút) được cho là phù hợp với năng suất yêu cầu trên quy mô công nghiệp.

Cần lưu ý rằng, trong bể sử dụng trước đây, đã đề xuất việc kết hợp xyanat và cacbonat với clorua trong bể thấm nitơ, kể cả khi chúng hầu như không chứa xyanua, nhưng clorua (vai trò của nó chưa được ghi nhận trong quá trình thấm nitơ) không xuất hiện trong thực tế ở hàm lượng cao hơn 10-15% khi không có mặt xyanua (hoặc khi hàm lượng ion xyanua thấp, thường là nhỏ

hơn hoặc bằng 3%). Ngoài ra, không tài liệu nào gợi ý sự liên quan nhỏ nhất giữa sự có mặt của clorua và độ nhám cuối.

Có lợi nếu clorua kim loại kiềm là lithi, natri và/hoặc kali clorua, tương ứng với các hợp chất clorua đã được chứng minh là hiệu quả trong khi có chi phí vừa phải và không yêu cầu các điều kiện xử lý khắc khe.

Có lợi nếu hàm lượng clorua nằm trong khoảng từ 40% đến 50%, tốt hơn là ít nhất bằng 45% ($\pm 2\%$, hoặc thậm chí $\pm 1\%$). Khoảng hàm lượng này được cho là dẫn tới khả năng thấm nitơ tốt và độ nhám thấp trong thời gian hợp lý.

Cần hiểu rằng:

- hàm lượng xyanat phải đủ để cho phép thấm nitơ,
- hàm lượng cacbonat phải không quá cao đến mức có nguy cơ ngăn chặn các phản ứng hóa học dẫn tới sự thấm nitơ.

Do đó, cũng có lợi nếu hàm lượng xyanat nằm trong khoảng từ 20% đến 40%, hoặc thậm chí từ 20% đến 35%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20% đến 30%. Thậm chí có lợi hơn nếu hàm lượng này nằm trong khoảng từ 25% đến 40%, hoặc thậm chí 25% đến 35%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25% đến 30%. Hợp chất xyanat này có thể là natri xyanat (hoặc kali xyanat).

Cũng có lợi nếu hàm lượng cacbonat kim loại kiềm nằm trong khoảng từ 20% đến 30%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25% đến 30%. Hợp chất cacbonat này có thể là natri, kali và/hoặc lithi cacbonat; có thể có lợi nếu chúng là hỗn hợp của natri và lithi cacbonat.

Do đó, đặc biệt có lợi nếu bể muối nóng chảy chủ yếu bao gồm các thành phần sau ($\pm 2\%$, hoặc thậm chí $\pm 1\%$):

- 25% đến 30% natri xyanat,
- 25% đến 30% natri và lithi cacbonat,
- 40% đến 50% kali clorua,
- tối đa 3% ion xyanua (tạo ra trong quá trình hoạt động),

tổng các hàm lượng này là 100%.

Tốt hơn nếu bể muối nóng chảy chủ yếu bao gồm các thành phần sau ($\pm 2\%$, hoặc thậm chí $\pm 1\%$) trước khi tạo ra xyanua tới mức tối đa 3%:

- 28% natri xyanat,

- 22% natri cacbonat,
- 5% lithi cacbonat,
- 45% kali clorua,

thành phần này được chứng minh là thỏa hiệp rất tốt giữa động học quá trình thấm nitơ, giá cả của hỗn hợp tạo thành bể, sự thay đổi độ nhám trên bề mặt của các chi tiết được xử lý, điểm nóng chảy, và nguy cơ cuốn theo muối trên bề mặt của các chi tiết được xử lý. Chắc chắn là trong quá trình hoạt động, thành phần này có thể thay đổi ở mức không đáng kể nếu các phản ứng xảy ra (cụ thể là tạo ra ion xyanua, hàm lượng của nó được duy trì ở mức tối đa 3%).

Sáng chế còn đề xuất phương pháp thấm nitơ chi tiết cơ khí làm bằng sắt hoặc thép, theo đó các chi tiết này được ngâm trong bể có thành phần nêu trên, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 530°C đến 650°C trong thời gian tối đa 4 giờ.

Tốt hơn nếu các chi tiết được ngâm trong bể ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 570°C và 590°C trong thời gian tối đa 2 giờ.

Trong thực tế, thời gian xử lý thấm nitơ theo cách chuẩn là khoảng 90 phút, nhưng cần hiểu rằng thời gian xử lý này phụ thuộc vào bản chất và/hoặc vị trí của các chi tiết; do đó, thời gian có thể nằm trong khoảng từ 30 phút đối với van hoặc thép để chế tạo dụng cụ, đến 4 giờ khi cần thấm nitơ cho độ dày đáng kể (các lớp có độ dày vài chục micromet), hoặc trong trường hợp thép hợp kim. Tuy nhiên, có lợi nếu sáng chế được thực hiện với thời gian xử lý là khoảng 60 đến 120 phút.

Sáng chế còn đề cập đến chi tiết cơ khí làm bằng sắt hoặc thép được thấm nitơ theo phương pháp nêu trên, cụ thể là các chi tiết không có vết của quá trình xử lý đánh bóng cơ học sau đó như mài (cụ thể là không bị các vết xước nhỏ do mài).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, các thành phần của bể thử nghiệm được so sánh với bể chuẩn không theo sáng chế (các bể chuẩn là giống nhau đối với các ví dụ khác nhau).

Ví dụ 1 (theo sáng chế)

Mẫu được làm bằng thép tôi loại C45, thép này có thể được sử dụng để chế tạo trục thanh gạt nước, cần xy lanh thủy lực hoặc xy lanh khí nén, hoặc ống lót khớp nối, được xử lý như sau.

Các mẫu này được khử dầu mỡ trong dung dịch kiềm, rửa trong nước, sau đó nung sơ bộ đến 350°C .

Tiếp đó, chúng được ngâm trong bể muối nóng chảy được duy trì ở nhiệt độ 580°C trong 60 phút và chứa các thành phần sau:

- 28% natri xyanat,
- 22% natri cacbonat, và
- 45% kali clorua
- 5% lithi cacbonat.

Sau đó, các mẫu được thấm nitơ này được rửa bằng nước.

Các mẫu giống nhau được xử lý giống nhau, chỉ khác là quá trình xử lý thấm nitơ được thực hiện trong 60 phút ở nhiệt độ 580°C trong bể thấm nitơ chuẩn (không theo sáng chế) chủ yếu bao gồm các thành phần sau:

- 58% natri xyanat,
- 36% kali cacbonat, và
- 6% lithi cacbonat

Trong cả hai trường hợp, lớp sắt nitrua tạo ra có độ dày $10 \pm 1 \mu\text{m}$.

Đã phát hiện được rằng mẫu có độ nhám ban đầu $R_a = 0,2$ micromet sẽ có độ nhám $R_a = 0,52$ micromet sau khi xử lý trong bể chuẩn nhưng $R_a = 0,25$ micromet sau khi xử lý trong bể theo sáng chế, tức là độ nhám cao hơn một chút so với độ nhám ban đầu.

Hỗn hợp theo ví dụ này của sáng chế dường như làm tăng tính ổn định của bề theo thời gian, cụ thể là về lượng xyanua.

Tiếp đó, các mẫu được thấm nitơ theo cách này được oxy hóa trong bể muối nóng chảy chứa cacbonat, hydroxit và nitrat của kim loại kiềm. Mục đích của quá trình oxy hóa này là làm thụ động hóa bề mặt của lớp nitrua bằng cách tạo ra lớp sắt oxit có độ dày từ 1 đến $3 \mu\text{m}$. Sau khi oxy hóa, các chi tiết được ngâm trong dầu để bảo vệ chống ăn mòn (chứa chất ức chế ăn mòn) như với quá trình thấm nitơ thông thường.

Độ bền chống ăn mòn của mẫu được xử lý theo sáng chế (được xác định trên 10 chi tiết theo phương pháp phun muối trung tính theo tiêu chuẩn ISO 9227) nằm trong khoảng từ 150 đến 250 giờ.

Độ bền chống ăn mòn của mẫu được xử lý trong bể chuẩn (được xác định trên 10 chi tiết theo phương pháp phun muối trung tính theo tiêu chuẩn ISO 9227) nằm trong khoảng từ 120 đến 290 giờ.

Do đó, quá trình thấm nito các chi tiết chứa sắt (II) được thực hiện theo sáng chế làm cho có thể thu được độ bền chống ăn mòn tương đương với độ bền thu được khi thấm nito trong bể chuẩn, trong khi cải thiện độ nhám bề mặt so với khi xử lý trong bể chuẩn.

Ví dụ 2 (không theo sáng chế)

Các mẫu thép tôi loại C45 đã chuẩn bị như nêu trên được thấm nito trong 1 giờ ở nhiệt độ 590°C trong bể chứa các thành phần sau:

- 20% clorua kim loại kiềm (NaCl, KCl)
- 40% natri xyanat
- 30% kali cacbonat
- 10% lithi cacbonat

Trong cả hai trường hợp, lớp tạo ra có độ dày 10 +/- 1µm.

Đã phát hiện được rằng mẫu có độ nhám ban đầu $R_a = 0,2$ micromet, sau khi xử lý trong bể này có $R_a = 0,48$ micromet so với $R_a = 0,52$ micromet sau khi xử lý trong bể chuẩn.

Điều này dẫn đến kết luận là hàm lượng clorua quá thấp không thể làm giảm đáng kể độ nhám cuối của các chi tiết so với bể chuẩn (không theo sáng chế).

Ví dụ 3 (không theo sáng chế)

Bể được chuẩn bị chứa các thành phần sau:

- 65% natri clorua
- 25% kali xyanat
- 10% kali cacbonat.

Bể này được chứng minh là không thể sử dụng trong công nghiệp do điểm nóng chảy của nó cao hơn 600°C , điều này sẽ ngăn cản việc xử lý thấm nitơ bất kỳ trong pha ferit (phần lớn các chi tiết thường được thấm nitơ trong pha ferit, tức là ở nhiệt độ thấp hơn 600°C). Chỉ có thể thấm nitơ trong pha austenit, nhưng chỉ ở nhiệt độ trên 630°C và với lượng muối cuốn theo cao (độ nhớt của bể cao), điều này là bất lợi về mặt kinh tế.

Ví dụ 4 (theo sáng chế)

Khi xử lý các mẫu thép tôi loại C45 trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 1, nhưng trong bể chứa các thành phần sau:

- 35% natri xyanat
- 20% natri cacbonat
- 20% kali cacbonat
- 25% kali clorua

có thể đạt được độ nhám cuối $R_a = 0,28\mu\text{m}$ so với $R_a = 0,52\mu\text{m}$ trong bể chuẩn (không theo sáng chế), trên bề mặt của các lớp thấm nitơ có độ dày 10 ± 1 micromet.

Mặc dù độ nhám là thỏa mãn, thành phần này dường như có độ nhớt cao hơn so với thành phần của Ví dụ 1, dẫn đến lượng muối tiêu thụ cao hơn.

Độ xốp của các lớp nitrua thu được theo sáng chế là nhỏ hơn 5%, trong khi độ xốp của các lớp nitrua thu được với bể chuẩn nằm trong khoảng từ 25 đến 35%.

Ví dụ 5 (không theo sáng chế)

Bể được chuẩn bị chứa các thành phần sau:

- 45% kali clorua
- 10 % natri xyanat
- 45% natri cacbonat.

Bể này được cho là không thể sử dụng để xử lý thấm nitơ do nhiệt độ đường lỏng của nó cao hơn 600°C . Cần nhớ rằng nhiệt độ đường lỏng là nhiệt độ mà bắt đầu từ đó bể nóng chảy hoàn toàn và có thành phần đồng nhất (khác

với điểm nóng chảy là nhiệt độ mà bắt đầu từ đó bề bắt đầu chuyển sang dạng lỏng, có thể theo một số giai đoạn).

Như đã giải thích trong ví dụ 3, bề này không thể được sử dụng có lợi trong công nghiệp do không thể xử lý pha ferit bất kỳ và lượng muối cuốn theo ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 600 đến 650°C là rất lớn.

Ví dụ 6 (theo sáng chế)

Khi xử lý các mẫu thép tôi loại C45 trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 1 nhưng trong bể chứa các thành phần sau:

- 45% kali clorua
- 30% natri xyanat
- 25% natri cacbonat

có thể cho phép thu được độ nhám cuối $Ra = 0,25\mu\text{m}$ như trong Ví dụ 1, tức là cao hơn một chút so với độ nhám ban đầu $Ra = 0,2\mu\text{m}$, so với $Ra = 0,52\mu\text{m}$ trong bể chuẩn (không theo sáng chế).

Lớp sắt nitrua tạo ra trong bể theo sáng chế là thuộc loại ϵ (Fe_{2-3}N) và có độ xốp nhỏ hơn 5% (xác định bằng cách soi kính hiển vi quang học) và có độ cứng $840 \pm 40 \text{ HV}_{0,01}$.

Lớp sắt nitrua tạo ra trong bể chuẩn (không theo sáng chế) là thuộc loại ϵ (Fe_{2-3}N) và có độ xốp nằm trong khoảng từ 25 và 35% (xác định bằng cách soi kính hiển vi quang học) và có độ cứng $700 \pm 40 \text{ HV}_{0,01}$. Độ cứng biểu kiến thấp hơn của các lớp thu được với bể chuẩn được giải thích bằng độ xốp cao hơn của chúng. Trên thực tế, đã biết rõ rằng sự có mặt của lỗ xốp (tức là lỗ rỗng) làm giảm độ bền của các lớp đối với sự xuyên qua của mũi đột để xác định độ cứng.

Trong cả hai trường hợp, lớp tạo ra có độ dày $10 \pm 1\mu\text{m}$.

Ví dụ 7 (theo sáng chế)

Các mẫu làm bằng thép loại C45 được gia công bằng cách chôn nguội, tiếp đó nhúng cao tần, có độ nhám ban đầu $Ra = 0,74\mu\text{m}$, được thấm nito (sau khi chuẩn bị tương tự như Ví dụ 1) trong hai giờ ở nhiệt độ 590°C trong bể

giống như trong Ví dụ 1 chứa các thành phần sau:

- 28% natri xyanat
- 22% natri cacbonat
- 45% kali clorua
- 5% lithi cacbonat

Lớp có độ dày $20 \pm 1\mu\text{m}$ được tạo ra có độ nhám cuối $R_a = 0,79\mu\text{m}$. Để so sánh, các mẫu giống nhau được xử lý trong thời gian như nhau là hai giờ, trong bể chuẩn (không theo sáng chế) có lớp có độ nhám cuối $R_a = 1,23\mu\text{m}$ đối với độ dày $17 \pm 1\mu\text{m}$.

Độ xốp của các lớp nitrua thu được theo sáng chế nằm trong khoảng từ 5 và 10%, trong khi độ xốp của các lớp nitrua thu được với bể chuẩn nằm trong khoảng từ 55 và 65%. Đã biết rằng thép đã được chôn nguội có mức độ hóa cứng do biến dạng cao, điều này có ảnh hưởng có hại đến độ xốp của các lớp (mức độ hóa cứng do biến dạng càng cao, các lớp này càng xốp). Phương pháp theo sáng chế làm cho có thể thu được các lớp có độ xốp thấp, thậm chí đối với thép có mức độ hóa cứng do biến dạng cao.

Tiếp đó, các mẫu được thấm nitơ theo cách này được oxy hóa trong bể muối nóng chảy chứa cacbonat, hydroxit và nitrat của kim loại kiềm. Mục đích của quá trình oxy hóa này là làm thụ động hóa bề mặt của lớp nitrua bằng cách tạo ra lớp sắt oxit có độ dày 1 đến $3\mu\text{m}$. Sau khi oxy hóa, các chi tiết được ngâm trong dầu để bảo vệ chống ăn mòn (chứa chất ức chế ăn mòn) như thông thường đối với quá trình thấm nitơ.

Độ bền chống ăn mòn (được xác định trên 10 chi tiết theo phương pháp phun muối trung tính theo tiêu chuẩn ISO 9227) của mẫu được xử lý theo sáng chế nằm trong khoảng từ 310 đến 650 giờ.

Độ bền chống ăn mòn (được xác định trên 10 chi tiết theo phương pháp phun muối trung tính theo tiêu chuẩn ISO 9227) của mẫu được xử lý trong bể chuẩn nằm trong khoảng từ 240 đến 650 giờ.

Ví dụ 8 (theo sáng chế)

Các mẫu làm bằng thép loại 42CrMo4 được tôi và ram, tiếp đó mài, có độ nhám ban đầu $Ra = 0,34\mu\text{m}$ được thấm nitơ (sau khi chuẩn bị tương tự như Ví dụ 1) theo cách giống như trong Ví dụ 7, tức là trong hai giờ ở nhiệt độ 590°C trong bể giống như trong Ví dụ 1, chứa các thành phần sau:

- 28% natri xyanat
- 22% natri cacbonat
- 45% kali clorua
- 5% lithi cacbonat

Lớp sắt nitrua có độ dày $16 \pm 1\mu\text{m}$ được tạo ra có độ nhám cuối $Ra = 0,44\mu\text{m}$. Để so sánh, các mẫu giống nhau được xử lý trong hai giờ trong bể chuẩn (không theo sáng chế) có lớp sắt nitrua có độ nhám cuối $Ra = 0,85\mu\text{m}$ trong trường hợp độ dày của lớp bằng $14 \pm 1\mu\text{m}$.

Lớp sắt nitrua tạo ra trong bể theo sáng chế là thuộc loại ϵ (Fe_{2-3}N) và có độ xốp nhỏ hơn 5% (xác định bằng cách soi kính hiển vi quang học) và có độ cứng $1020 \pm 40 \text{HV}_{0,01}$.

Lớp sắt nitrua tạo ra trong bể chuẩn là thuộc loại ϵ (Fe_{2-3}N) và có độ xốp nằm trong khoảng từ 30 và 40% (xác định bằng cách soi kính hiển vi quang học) và có độ cứng $830 \pm 40 \text{HV}_{0,01}$. Độ cứng biểu kiến thấp hơn của các lớp thu được với bể chuẩn được giải thích bằng độ xốp cao hơn của chúng. Trên thực tế, đã biết rõ rằng sự có mặt của lỗ xốp (tức là lỗ rỗng) làm giảm độ bền của các lớp đối với sự xuyên qua của mũi đột sử dụng để xác định độ cứng.

Ví dụ 9 (theo sáng chế)

Các mẫu thép tôi loại C45 có độ nhám ban đầu $Ra = 0,20\mu\text{m}$ được chuẩn bị và được thấm nitơ như trong Ví dụ 1, tức là trong 1 giờ ở nhiệt độ 580°C trong bể chứa các thành phần sau:

- 28% natri xyanat
- 22% natri cacbonat
- 45% kali clorua
- 5% lithi cacbonat

Lớp có độ dày $10 \pm 1\mu\text{m}$ được tạo ra có độ nhám cuối $R_a = 0,25\mu\text{m}$. Để so sánh, các mẫu giống nhau được xử lý trong ba giờ trong bể chuẩn hoạt động với hàm lượng xyanua cao (5,2%) có lớp có độ nhám cuối $R_a = 0,27\mu\text{m}$ trong trường hợp độ dày của lớp bằng $7 \pm 1\mu\text{m}$.

Do đó, dường như với độ nhám cuối như nhau, mặc dù thời gian xử lý dài hơn, độ dày của các lớp thu được trong bể chuẩn có hàm lượng xyanua cao là nhỏ hơn độ dày của các lớp thu được trong bể theo sáng chế. Điều này được giải thích bằng thực tế là ngoài việc gây ô nhiễm hơn, bể có hàm lượng xyanua cao còn gây thấm cacbon, tức là cacbon sẽ khuếch tán cùng với nitơ vào trong thép. Cacbon và nitơ sẽ cạnh tranh trong quá trình khuếch tán do chúng chiếm cùng vị trí trong mạng lưới tinh thể sắt. Do đó, sự có mặt của cacbon sẽ làm hạn chế sự khuếch tán của nitơ, dẫn đến tạo ra lớp mỏng hơn.

Như nêu trên, các thành phần nêu trong các ví dụ nêu trên tạo thành bề mới, việc chỉ ra hàm lượng của ion xyanua được quy định áp dụng khi bể hoạt động, khi tính đến các phản ứng liên quan đến quá trình thấm nitơ (sau đó, cần giữ cho thành phần này càng ổn định càng tốt).

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Bể muối nóng chảy để thấm nitơ chi tiết cơ khí làm bằng thép, chủ yếu bao gồm các thành phần sau (hàm lượng được tính theo trọng lượng):

- 25% đến 60% clorua kim loại kiềm,
 - 10% đến 40% cacbonat kim loại kiềm, và
 - 20% đến 50% xyanat kim loại kiềm,
 - tối đa 3% ion xyanua,
- tổng hàm lượng là 100%.

2. Bể muối nóng chảy theo điểm 1, trong đó clorua kim loại kiềm là lithi, natri và/hoặc kali clorua.

3. Bể muối nóng chảy theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hàm lượng clorua kim loại kiềm nằm trong khoảng từ 40% đến 50%.

4. Bể muối nóng chảy theo điểm 3, trong đó hàm lượng clorua kim loại kiềm ít nhất bằng 45%.

5. Bể muối nóng chảy theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó hàm lượng xyanat kim loại kiềm nằm trong khoảng từ 20% đến 40%.

6. Bể muối nóng chảy theo điểm 5, trong đó hàm lượng xyanat kim loại kiềm nằm trong khoảng từ 25% đến 30%.

7. Bể muối nóng chảy theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó hàm lượng cacbonat kim loại kiềm nằm trong khoảng từ 20% đến 30%.

8. Bể muối nóng chảy theo điểm 7, trong đó hàm lượng cacbonat kim loại kiềm nằm trong khoảng từ 25% đến 30%.

9. Bể muối nóng chảy theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bể này chủ yếu bao gồm các thành phần sau:

- 25% đến 30% natri xyanat,
- 25% đến 30% natri và lithi cacbonat,
- 40% đến 50% kali clorua,
- tối đa 3% ion xyanua,

tổng các hàm lượng này là 100%.

10. Bể muối nóng chảy theo điểm 9, trong đó trước khi tạo ra ion xyanua với lượng tối đa 3%, bể này chủ yếu bao gồm các thành phần sau:

- 28% natri xyanat,
- 22% natri cacbonat,
- 5% lithi cacbonat,
- 45% kali clorua.

11. Phương pháp thấm nitơ chi tiết cơ khí làm bằng sắt hoặc thép, trong đó các chi tiết này được ngâm trong bể có thành phần nêu trên, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 530°C đến 650°C trong thời gian tối đa 4 giờ.

12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó các chi tiết được ngâm trong bể ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 570°C đến 590°C trong thời gian tối đa 2 giờ.

13. Chi tiết cơ khí làm bằng thép được thấm nitơ thu được bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 11 và 12, trong đó chi tiết này không có vết bất kỳ của việc xử lý đánh bóng cơ học tiếp theo như mài.