



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

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

(11)



1-0030135

(51)^{2020.01} C23C 8/02; C23C 8/80; C23C 8/58;
C21D 1/06; C23C 8/34

(13) B

(21) 1-2017-02764

(22) 15/12/2015

(86) PCT/FR2015/053511 15/12/2015

(87) WO 2016/102813 30/06/2016

(30) 1463252 23/12/2014 FR

(45) 25/11/2021 404

(43) 25/10/2017 355A

(73) H.E.F. (FR)

Zone Industrielle Sud, Rue Benoît Fourneyron, 42160 Andrezieux Boutheon, France

(72) MAGDINIER, Pierre-Louis (FR); DESBOUCHE-JANNY, Marie-Noëlle (FR).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ BỀ MẶT CHI TIẾT THÉP VÀ BỘ PHẬN THÉP THU
ĐƯỢC BỞI PHƯƠNG PHÁP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp xử lý bề mặt chi tiết thép nhằm tạo ra độ chịu mài mòn và độ chịu ăn mòn cao, bao gồm bước thấm nitơ hoặc thấm nitơ cacbon thích hợp để tạo ra lớp hợp chất có độ dày ít nhất là 8 micromet được tạo bởi các nitrua sắt có các pha ϵ và/hoặc γ' , bước oxy hóa thích hợp để tạo ra lớp các oxit có độ dày từ 0,1 đến 3 micromet và bước thấm bằng cách ngâm trong bể thấm trong ít nhất là 5 phút ở nhiệt độ trong phòng, bể này được tạo bởi ít nhất là 70% theo khối lượng, cộng hoặc trừ 1%, của dung môi được tạo bởi hỗn hợp của các hydrocacbon được tạo bởi các alkan từ C9 đến C17, từ 10 đến 30% theo khối lượng, cộng hoặc trừ 1%, của ít nhất là một dầu parafin được tạo bởi các alkan từ C16 đến C32, và ít nhất là một chất phụ gia như chất phụ gia phenol tổng hợp với nồng độ từ 0,01 đến 3% khối lượng, cộng hoặc trừ 0,1%.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp xử lý chi tiết kim loại sắt, cụ thể là thép hoặc hợp kim thép, có tính chịu ăn mòn tốt bằng cách xử lý thấm.

Tổng quát hơn, sáng chế áp dụng cho bất kỳ loại chi tiết cơ khí nào được điều chỉnh để tạo ra chức năng cơ khí trong sử dụng và được yêu cầu phải có độ cứng cao, độ chịu ăn mòn và mài mòn lâu dài. Điều này là cho trường hợp, ví dụ, nhiều chi tiết được sử dụng trong lĩnh vực ô tô hoặc hàng không.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Để cải thiện sự chịu ăn mòn của các chi tiết cơ khí bằng thép, các biện pháp xử lý khác nhau được đề xuất, bao gồm bước thấm nitơ hoặc thấm nitơ cacbon (trong bể muối nóng chảy, hoặc trong môi trường khí), đôi khi tiếp theo là bước oxy hóa và/hoặc gắn lớp hoàn thiện. Đã biết rằng thấm nitơ và thấm nitơ cacbon là các xử lý nhiệt-hóa học để tạo ra nitơ (và tương ứng là nitơ và cacbon) bằng cách kết hợp-khuếch tán: ở bề mặt tạo thành lớp kết hợp được tạo từ các nitrua sắt (có thể có vài pha), trong đó nitơ có mặt bởi sự khuếch tán.

Do đó, tài liệu EP- 0 053 521 đã đề xuất, chủ yếu cho các thanh pit tông trong đó nó được mong muốn để cải thiện độ chịu ăn mòn và/hoặc hệ số ma sát, việc xử lý thấm nitơ cacbon được điều chỉnh để tạo thành lớp pha Epsilon và xử lý hoàn thiện bao gồm phủ lớp pha Epsilon với lớp hoàn thiện được tạo từ nhựa (tài liệu đề cập đến khoảng rất rộng, bao gồm nhựa acrylic, alkyd, maleic este, epoxit, formaldehyt phenolic, polyvinyl-butyrat, polyvinyl clorua, polyamit, poly-imit, polyuretan, silicon, polyvinyl ete và ure-formaldehyt, có lợi với các chất phụ gia độn được chọn từ kẽm phosphat và cromat (để cải thiện tính chịu ăn mòn), và/hoặc silicon, sáp, poly-tetra-flo-etylen, molybden bisulfit, graphit hoặc kẽm

stearat (để làm giảm hệ số ma sát). Không có kết quả chính xác nào được đưa ra; tài liệu chỉ đơn giản nhận định rằng ví dụ tốt là hệ của các nhựa acrylic/epoxit/amin, chứa kẽm stearat hoặc cromat hoặc sáp.

Tài liệu EP - 0 122 762 mô tả phương pháp sản xuất các chi tiết bằng thép chịu ăn mòn, bao gồm bước thấm nitơ (trong pha Epsilon, như trước đây), sau đó oxy hóa bằng khí, sau đó áp dụng vật liệu sáp (Castrol V425) chứa các hydrocacbon béo và xà phòng kim loại nhóm 2a, tốt hơn là xà phòng của canxi và bari. Sự chịu ăn mòn trong điều kiện phun muối là ở mức 250 giờ.

Chủ đơn đã đề xuất phương pháp xử lý hướng đến việc có được khả năng chịu ăn mòn thậm chí tốt hơn.

Trong tài liệu EP - 0 497 663, phương pháp được đề xuất bao gồm bước cho các chi tiết kim loại sắt được thấm nitơ, điển hình là trong bể muối nóng chảy cấu tạo bởi natri, kali và lithi xyanat, sau đó oxy hóa trong bể muối nóng chảy hoặc trong môi trường oxy hóa ion hóa, để thu được lớp nitrua chứa lớp dưới kết đặc sâu và lớp bề mặt có độ xốp được kiểm soát tốt và cuối cùng là bố trí polyme có độ dày nằm khoảng từ 3 đến 20 μm , chứa floretoetylen-propylen (FEP), hoặc thậm chí là polytetrafloretoetylen (PTFE), hoặc thậm chí là các polyme hoặc copolyme của các polyuretan được flo hóa hoặc chứa silic, hoặc của các polyamit-polyimit. Với phương pháp này, các thử nghiệm đã cho thấy rằng sự chịu ăn mòn được cải thiện và cho phép sự tiếp xúc với muối phun (salt spray -SS) trong khoảng thời gian xấp xỉ từ 500 đến 1000 giờ mà không có bất kỳ biểu hiện ăn mòn nào xuất hiện.

Tiếp theo, tài liệu EP - 0 524 037 đã đề xuất phương pháp xử lý trong đó các chi tiết được thấm nitơ tốt hơn là trong bể muối nóng chảy trên cơ sở ion xyanat, sau đó oxy hóa và cuối cùng là thấm bằng sáp kỵ nước. Việc thấm nitơ sau khi oxy hóa dẫn đến tạo thành lớp được tạo bởi lớp dưới kết đặc sâu và lớp bề mặt có độ xốp được kiểm soát tốt. Sáp thấm là hợp chất hữu cơ có khối lượng phân tử cao nằm trong khoảng từ 500 đến 10000 và sức căng bề mặt, ở trạng thái lỏng từ

10 đến 73 mN/m. Góc tiếp xúc giữa pha rắn và lớp bề mặt và sáp trong trạng thái lỏng ở nhiệt độ từ 0 đến 75 độ. Cụ thể hơn, pha rắn được chọn từ các sáp tự nhiên, sáp tổng hợp của polyetylen, polypropylen, và polyeste, và sáp tổng hợp được flo hóa, hoặc các gốc dầu mỏ được cải biến. Dung dịch này có thể đồng thời cải thiện sự chịu ăn mòn và các đặc tính ma sát của các chi tiết kim loại chứa sắt. Các chi tiết được xử lý có độ chịu ăn mòn tốt đối với dòng muối phun tiêu chuẩn kết hợp với đặc tính ma sát tốt.

Patent EP - 0 560 641 mô tả quy trình cải thiện sự chịu ăn mòn và mài mòn của các bộ phận phosphat thép khiến nó có thể có các đặc tính bề mặt cụ thể thu được từ xử lý phosphat hóa trước khi tiến hành thấm nitơ trong bể muối nóng chảy chứa các thành phần chứa lưu huỳnh, việc tiến hành thấm nitơ trong bể muối nóng chảy sau đó được xử lý sulfit hóa, hoặc bằng cách lắng đọng kim loại và sau đó là bước sulfit hóa thông thường. Các giá trị về độ chịu ăn mòn của các chi tiết được xử lý như vậy, sau khi tiếp xúc với dòng muối phun, là từ 900 đến 1200 giờ.

Patent EP - 1 180 552 đề cập đến việc xử lý bề mặt của các bộ phận cơ khí chịu cả ăn mòn và mài mòn có độ nhám có lợi để bôi trơn tốt và nhờ đó việc thấm nitơ được thực hiện bằng cách ngâm trong khoảng từ 500°C đến 700°C các chi tiết trong bể thấm nitơ gồm muối nóng chảy chứa các cacbonat và các xyanat kim loại kiềm trong khoảng cụ thể nhưng không chứa các thành phần chứa lưu huỳnh, sau đó bước oxy hóa được thực hiện trong dung dịch nước oxy hóa dưới 200°C.

Tài liệu WO2012/146839 đề cập đến việc xử lý thấm nitơ dẫn đến độ nhám thích hợp mà không yêu cầu xử lý hoàn thiện; mô tả bể muối nóng chảy để thấm nitơ các chi tiết cơ khí có lượng clorua kim loại kiềm, cacbonat kim loại kiềm và xyanat kim loại kiềm và ion xyanua cụ thể. Sự chịu ăn mòn được đo trong dòng muối phun nằm trong khoảng từ 240 đến 650 giờ.

Cần chú ý rằng thực tế, việc thêm bước hoàn thiện (lắng đọng lớp vecni hoặc sáp, hoặc xử lý phosphat hóa) đối với xử lý thấm nitơ hoặc thấm nitơ cacbon

sau đó oxy hóa các chi tiết cơ khí bằng vật liệu sắt thường giúp khả năng chịu ăn mòn được cải thiện, nhưng lại bao gồm việc tăng kích thước khiến việc thu được kích thước mong muốn ở cuối quy trình xử lý trở lên phức tạp. Hơn nữa, đã thấy rằng việc xử lý hoàn thiện cụ thể trên thực tế khiến các chi tiết được xử lý như vậy có xu hướng truyền ít dầu lên trên các bề mặt tiếp xúc với nó và có xu hướng bắt bụi từ môi trường xung quanh; điều này ít tương thích với bước bổ sung như đúc chồng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục tiêu của sáng chế là giảm bớt các hạn chế này theo cách đơn giản, an toàn, hiệu quả và hợp lý, trong khi thu được khả năng chịu ăn mòn cũng như mài mòn rất cao, tốt hơn là với các bề mặt hiện tại.

Để giải quyết vấn đề này, phương pháp xử lý bề mặt chi tiết thép cơ khí đã được thiết kế và phát triển để tạo ra độ chịu mài mòn và ăn mòn cao bao gồm:

- bước thấm nitơ hoặc thấm nitơ cacbon được điều chỉnh để tạo ra lớp kết hợp dày ít nhất là 8 micromet được tạo bởi các sắt nitrua thuộc pha ϵ và/hoặc γ' ,
- bước oxy hóa được điều chỉnh để tạo ra lớp oxit có độ dày nằm trong khoảng từ 0,1 micromet đến 3 micromet và
- bước thấm bằng cách nhúng trong bể thấm trong ít nhất là 5 phút, bể này được tạo bởi ít nhất là 70% theo khối lượng, cộng hoặc trừ 1%, của dung môi được tạo bởi hỗn hợp của các hydrocacbon được tạo từ tập hợp các alkan từ C9 đến C17, từ 10% đến 30% theo khối lượng, cộng hoặc trừ 1%, của ít nhất là một dầu parafin được tạo bởi tập hợp các alkan từ C16 đến C32 và ít nhất là chất phụ gia loại phụ gia phenol tổng hợp với nồng độ nằm trong khoảng từ 0,01% đến 3% theo khối lượng, cộng hoặc trừ 0,1%, ở nhiệt độ môi trường.

Mô tả chi tiết sáng chế

Rõ ràng rằng việc thấm nitơ hoặc thấm nitơ cacbon và oxy hóa đã được tiến hành với hiệu quả đầy đủ để tạo thành các lớp được xác định trên đây, việc

thấm trong bể theo sáng chế mang đến sự cải thiện to lớn về độ chịu ăn mòn so với bể thông thường dựa trên các dầu, axit và rượu. Ngoài ra, đã thấy rằng sau khi xử lý thấm, các chi tiết là khô khi sờ (điều này có nghĩa là không có hiện tượng truyền dầu lên bề mặt đối diện), do đó không có xu hướng bắt bụi từ môi trường xung quanh và khả năng phải trải qua xử lý tiếp theo như đúc chổng.

Do đó có thể nhận ra chi tiết theo sáng chế, thu được bằng phương pháp theo sáng chế, đó là chi tiết thép có độ chịu mài mòn và ăn mòn cao, chứa lớp kết hợp dày ít nhất là 8 micromet, lớp các oxit có độ dày nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3 micromet và lớp thấm là khô khi sờ.

Khái niệm nhiệt độ môi trường không chỉ định nhiệt độ chính xác nhưng thực tế là việc xử lý được thực hiện mà không kiểm soát nhiệt độ (do đó, không cần đun nóng bể hoặc làm lạnh bể), và nó có thể được thực hiện ở nhiệt độ được tạo ra bởi môi trường xung quanh, thậm chí nó thay đổi theo tỷ lệ mà có thể là lớn trong khoảng thời gian một năm, ví dụ ở nhiệt độ từ 15°C đến 50°C.

Tương tự, bước thấm nito/thấm nito cacbon được thực hiện sao cho độ dày của lớp kết hợp thu được là ít nhất là 10 micromet.

Có lợi, nếu chất phụ gia phenol tổng hợp là hợp chất có công thức $C_{15}H_{24}O$.

Cũng có lợi, nếu bể thấm còn chứa ít nhất là một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm canxi hoặc natri sulfonat, phosphit, diphenylamin, kẽm dithiophosphat, nitrit, phosphoramit. Lượng muối phụ gia có lợi nhất nếu ở mức 5%.

Cụ thể hơn, bể tốt hơn là được tạo bởi 90%+/-0,5% theo khối lượng dung môi, 10% +/-0,5% theo khối lượng dầu parafin và từ 0,01% đến không lớn hơn 1%+/-0,1% chất phụ gia phenol tổng hợp có công thức $C_{15}H_{24}O$.

Có lợi, nếu việc thấm được thực hiện bằng cách nhúng trong khoảng thời gian xấp xỉ 15 phút.

Có lợi, nếu sau bước thấm là bước làm khô tự nhiên hoặc làm khô được thúc đẩy bằng cách nung.

Theo phương án có lợi thứ nhất, bước thấm nitơ/thấm nitơ cacbon được thực hiện trong bể muối nóng chảy chứa từ 14% đến 44% theo khối lượng của các xyanat kim loại kiềm ở nhiệt độ từ 550°C đến 650°C trong ít nhất là 45 phút; tốt hơn là, bể thấm nitơ/thấm nitơ cacbon này chứa từ 14% đến 18% theo khối lượng của các xyanat kim loại kiềm. Có lợi là, việc xử lý được thực hiện ở nhiệt độ 590°C trong thời gian từ 90 phút đến 100 phút; theo một phương án biến thể, cũng có lợi nếu việc xử lý thấm nitơ/thấm nitơ cacbon trong các bể muối nóng chảy được thực hiện ở nhiệt độ 630°C trong thời gian xấp xỉ từ 45 phút đến 50 phút.

Theo phương án có lợi, bước thấm nitơ/thấm nitơ cacbon được thực hiện trong môi trường khí ở nhiệt độ từ 500°C đến 600°C chứa amoniac.

Theo phương án có lợi thứ ba, bước thấm nitơ/thấm nitơ cacbon được thực hiện môi trường ion (plasma) trong môi trường chứa ít nhất là nitơ và hydro ở áp suất thấp.

Có lợi, nếu bước oxy hóa được thực hiện trong bể muối nóng chảy chứa các hydroxit, các nitrat và các cacbonat kim loại kiềm.

Theo phương án đặc biệt có lợi, bể oxy hóa của muối nóng chảy chứa các nitrat kim loại kiềm, các cacbonat kim loại kiềm và các hydroxit kim loại kiềm. Trong trường hợp này, có lợi nếu bước oxy hóa được thực hiện ở nhiệt độ từ 430°C đến 470°C trong 15 đến 20 phút.

Theo phương án có lợi khác, bước oxy hóa được thực hiện trong bể chứa nước chứa các hydroxit kim loại kiềm, các nitrat kim loại kiềm, và các cacbonat kim loại kiềm. Trong trường hợp này, có lợi nếu bước oxy hóa được thực hiện ở nhiệt độ từ 110°C đến 130°C trong 15 đến 20 phút.

Theo phương án khác, bước oxy hóa được thực hiện trong môi trường khí cho hầu hết các chi tiết được cấu thành bởi hơi nước, ở nhiệt độ từ 450° đến 550° trong thời gian từ 30 đến 120 phút.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ưu tiên khác nhau được đưa từ các thử nghiệm khác nhau được thực hiện, bằng các ví dụ minh họa không giới hạn.

Cụ thể hơn, các thử nghiệm này được thực hiện bằng cách kết hợp một số quy trình xử lý thấm nitơ hoặc thấm nitơ cacbon, đã biết thực chất, và một số xử lý thấm. Các thử nghiệm được thực hiện trên các chi tiết kim loại sắt có các vùng nhẵn và các cạnh sắc. Cụ thể hơn, các thử nghiệm được thực hiện trên các trục có rãnh của thép tôi và thép nền XC45, có vùng nhẵn và vùng ren.

Tổng cộng năm quy trình xử lý thấm nitơ hoặc thấm nitơ cacbon được thử nghiệm. Ba trong số các quy trình xử lý này là xử lý trong bể muối nóng chảy, NITRU1 đến NITRU3, tương ứng với các ví dụ về thấm nitơ cacbon phù hợp với xử lý thấm nitơ cacbon được bộc lộ bởi EP – 1 180 552 với:

- * quy trình xử lý NITRU1 nằm trong vùng dưới của nhiệt độ ưu tiên và thời gian xử lý trung bình ưu tiên (từ 45 phút đến 50 phút),

- * quy trình xử lý NITRU2 nằm trong cùng vùng dưới của nhiệt độ ưu tiên nhưng với thời gian xử lý tối đa (ngoài vùng ưu tiên, đó là, từ 90 phút đến 100 phút) và

- * quy trình xử lý NITRU3 nằm trong vùng trên của nhiệt độ ưu tiên với thời gian xử lý trung bình ưu tiên (từ 45 phút đến 50 phút). Các thông số của các xử lý này được đưa ra trong Bảng 1 dưới đây.

	Lượng CN theo % (theo khối lượng)	Lượng CNO theo % (theo khối lượng)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian xử lý (phút)	Độ dày lớp xử lý (micromet)
NITRU 1	11 đến 3	14 đến 18	590	≥ 45	< 8
NITRU 2	11 đến 3	14 đến 18	590	≥ 90	> 8
NITRU 3	11 đến 3	14 đến 18	630	≥ 45	> 8

Tổng quát hơn, có thể lưu ý rằng quy trình xử lý NITRU1 tạo ra lớp kết hợp có độ dày nhỏ hơn 8 micromet, trong khi quy trình xử lý NITRU2 và NITRU3 khiến độ dày của lớp vượt ngưỡng này, và thậm chí tốt hơn là ít nhất 10 micromet kỹ thuật. Có thể sẽ là không cần thiết, trong thực tế, phải tìm để vượt mức 25 micromet, sao cho phạm vi hiệu quả của độ dày nằm trong khoảng từ 10 đến 25 micromet.

Nhìn chung, các quy trình xử lý này tương ứng với việc xử lý trong bể muối nóng chảy chứa từ 14% đến 44% theo khối lượng của các xyanat kim loại kiềm (tốt hơn là từ 14% đến 18%) ở nhiệt độ từ 550°C đến 650°C (tốt hơn là, từ 590°C đến 630°C) trong ít nhất là 45 phút (có thể sẽ không hữu dụng nếu lâu hơn 120 phút, hoặc thậm chí 90 phút).

Một quy trình xử lý khác trong số các quy trình xử lý này là việc xử lý thông thường trong môi trường khí, NITRU4 (nhằm cho độ dày lớp kết hợp ít nhất là 8 μm và có lợi nếu trong khoảng từ 10 đến 25 μm), và quy trình xử lý khác trong số các quy trình xử lý này là việc xử lý thông thường trong môi trường ion

(plasma), NITRU5 (nhằm cho độ dày lớp kết hợp ít nhất là 8 μm và có lợi nếu trong khoảng 10 và 25 μm).

Cụ thể hơn, quy trình xử lý NITRU4 trong môi trường khí được thực hiện trong lò ở nhiệt độ từ khoảng 500 đến 600°C trong môi trường khí quyển được kiểm soát chứa amoniac. Thời gian xử lý được thiết lập để đảm bảo độ dày lớp kết hợp là ít nhất là 8 micromet, tốt hơn là lớn hơn 10 micromet.

Đối với quy trình xử lý NITRU5, quy trình xử lý này được thực hiện trong môi trường ion (plasma) trong hỗn hợp chứa ít nhất là nitơ và hydro, ở áp suất thấp (áp suất nhỏ hơn áp suất khí quyển, điển hình là nhỏ hơn 0,1 atm (0,01 MPa)). Thời gian xử lý được thiết lập để đảm bảo độ dày lớp kết hợp là ít nhất là 8 micromet, tốt hơn là ít nhất là 10 micromet.

Trên đây, độ dày lớp xử lý được chỉ ra không tính đến lớp khuếch tán (cho nitơ cũng như cho cacbon).

Theo các quy trình xử lý thấm nitơ/thấm nitơ cacbon khác nhau này, các lớp kết hợp khác nhau đã thu được:

- cùng với các nitrua trong pha ϵ (Fe_{2-3}N), hoặc nitrua trong các pha ϵ và γ' ($\text{Fe}_{2-3}\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}$) với các bể muối NITRU1 đến NITRU3.
- nitrua trong các pha ϵ và γ' ($\text{Fe}_{2-3}\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}$) với xử lý trong pha khí NITRU4,
- nitrua trong các pha ϵ và γ' ($\text{Fe}_{2-3}\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}$) với xử lý trong pha plasma NITRU5.

Chỉ có các quy trình xử lý NITRU2 đến NITRU5 thu được độ dày lớp kết hợp ít nhất là 8 micromet, có lợi là từ 10 đến 25 micromet.

Đối với mỗi quy trình xử lý trong 5 quy trình xử lý thấm nitơ NITRU1 đến NITRU5, ba loại xử lý oxy hóa được thực hiện:

- 1) Oxy hóa “Loại 1” (hoặc Ox1), trong môi trường ion lỏng chứa NaNO_3 (trong khoảng từ 35 đến 40% theo khối lượng), các carbonat (của Li, K, Na) (trong khoảng từ 15 đến 20% theo khối lượng), NaOH (trong khoảng từ 40 đến 45% theo khối lượng) – nhiệt độ 450°C – thời gian xử lý là 15 phút.
- 2) Oxy hóa “loại 2” (hoặc Ox2), trong môi trường nước chứa KOH (trong khoảng từ 80% đến 85% theo khối lượng), NaNO_3 (trong khoảng từ 10% đến 15% theo khối lượng) và NaNO_2 (trong khoảng từ 1 đến 6% theo khối lượng) – nhiệt độ 120°C – thời gian xử lý là 15 phút.
- 3) Oxy hóa “loại 3” (hoặc Ox3), trong môi trường khí (xử lý trong hơi nước) – nhiệt độ 500°C – thời gian xử lý là 60 phút.

Các oxy hóa Ox1 và Ox2 về cơ bản lần lượt tương ứng với sự oxy hóa trong bể muối và với sự oxy hóa bằng nước trong tài liệu EP1180552 nêu trên, trong đó các thông số xử lý cho xử lý thấm nitơ cacbon (NITRU5) và oxy hóa Ox3, trong môi trường ion hóa, về cơ bản tương ứng với Ví dụ 9 của tài liệu EP0497663.

Các bước oxy hóa được thực hiện để thu được các lớp oxy hóa có độ dày nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3 micromet.

Cuối cùng, sau khi tiến hành oxy hóa, hai loại xử lý thấm được tiến hành.

- 1) Bước thấm mới được gọi là “thấm 1” (hoặc Imp1) trong bể chủ yếu chứa dung môi ($90\% \pm 0,5\%$ theo khối lượng) được tạo bởi hỗn hợp của các hydrocacbon được tạo thành từ tập hợp các alkan từ C9 đến C17, $10\% \pm 0,5\%$ theo khối lượng, dầu parafin được tạo thành từ tập hợp các alkan từ C16 đến C32 và trong khoảng từ 0,1% đến $1\% \pm 0,1\%$ chất phụ gia phenol tổng hợp có công thức $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$. Bước thấm này

được thực hiện bằng cách nhúng ngập trong xấp xỉ 15 phút, sau đó là làm khô tự nhiên hoặc làm khô được thúc đẩy bằng nung.

2) Bước thấm thông thường được gọi là “thấm 2” (hoặc Imp2), trong bể chủ yếu chứa dầu (trong khoảng từ 60 đến 85% theo khối lượng), axit (trong khoảng từ 6 đến 15% theo khối lượng) và etanol (trong khoảng từ 1 đến 5% theo khối lượng). Bước thấm này được thực hiện bằng cách nhúng ngập trong xấp xỉ 15 phút, sau đó là làm khô tự nhiên hoặc làm khô được thúc đẩy bằng nung.

Bằng cách kết hợp các loại oxy hóa và các loại thấm, 8 quy trình xử lý đã được xác định, được biểu thị là từ 1 đến 8, theo bảng sau (không có bước oxy hóa gọi là “Ox0”).

	Loại oxy hóa	Loại thấm
Xử lý 1	Ox1	Imp2
Xử lý 2	Ox1	Imp1
Xử lý 3	Ox2	Imp2
Xử lý 4	Ox2	Imp1
Xử lý 5	Ox3	Imp2
Xử lý 6	Ox3	Imp1
Xử lý 7	Không có oxy hóa (Ox0)	Imp2
Xử lý 8	Không có oxy hóa (Ox0)	Imp1

Các mẫu được chuẩn bị bằng cách kết hợp các quy trình xử lý 1 đến 8 này với các xử lý thấm nito/thấm nito cacbon nêu trên. Các thử nghiệm chịu ăn mòn được thực hiện theo tiêu chuẩn ISO 9227 (2006) trong điều kiện phun muối. Các kết quả được tóm tắt trong bảng dưới đây: Đối với mỗi thử nghiệm, tối thiểu 10 chi tiết được thử nghiệm. Thời gian (biểu thị theo giờ) tương ứng với sự thiếu bất kỳ dấu vết ăn mòn nào trên 100% các chi tiết.

Đã trở lên rõ ràng rằng việc xử lý thấm 1 không dẫn đến bất kỳ biến đổi kích thước nào. Hơn nữa, bề mặt của các chi tiết là khô khi sờ; điều này cho thấy rằng bề mặt của các chi tiết này không có xu hướng bắt bụi và cũng cho thấy rằng các chi tiết này tương thích với xử lý tiếp theo như đúc chồng.

	Không có thấm nito	NITRU 1	NITRU 2	NITRU 3	NITRU 4	NITRU 5
Xử lý 1 Ox1+Imp2	96 giờ	360 giờ	912 giờ	792 giờ	384 giờ	72 giờ
Xử lý 2 Ox1+Imp1	96 giờ	960 giờ	1368 giờ	1368 giờ	1008 giờ	576 giờ
Xử lý 3 Ox2+Imp2	96 giờ	312 giờ	576 giờ	792 giờ	504 giờ	72 giờ
Xử lý 4 Ox2+Imp1	96 giờ	360 giờ	1056 giờ	1056 giờ	720 giờ	360 giờ
Xử lý 5 Ox3+Imp2	96 giờ	192 giờ	456 giờ	552 giờ	312 giờ	24 giờ
Xử lý 6 Ox3+Imp1	96 giờ	264 giờ	888 giờ	792 giờ	552 giờ	72 giờ
Xử lý 7 Ox0+Imp2	96 giờ	96 giờ	456 giờ	384 giờ	48 giờ	48 giờ
Xử lý 8 Ox0+Imp1	96 giờ	120 giờ	504 giờ	624 giờ	360 giờ	336 giờ

Bảng này trước hết là thể hiện quy trình xử lý thấm mới (thấm 1 – các quy trình xử lý được đánh số chẵn) đem lại sự cải thiện thấy rõ tương ứng với trường hợp thấm thông thường (thấm 2 – quy trình xử lý đánh số lẻ).

Có thể cần lưu ý rằng việc xử lý oxy hóa-thấm có ý nghĩa ít quan trọng khi không có xử lý thấm nitơ/thấm nitơ cacbon (độ chịu ăn mòn duy trì ở 96 giờ, trong cột thứ nhất).

Quy trình xử lý NITRU5 có xu hướng cho thấy rằng quy trình xử lý thấm 2 (thông thường) dẫn đến sự chịu ăn mòn thấp hơn so với trường hợp không có bất kỳ sự thấm nitơ nào.

Ưu điểm của thấm loại 1 có thể thấy đặc biệt trong trường hợp thấm nitơ cacbon NITPU5 vì, với trường hợp oxy hóa 3 (trong môi trường khí – các quy trình xử lý 5 và 6), sự cải thiện là gấp ba lần đối với sự chịu ăn mòn (tăng khoảng năm mươi giờ) tương ứng với trường hợp thấm thông thường; tuy nhiên, đây là trường hợp trong đó sự oxy hóa có hiệu quả đặc biệt tiêu cực.

Trong tất cả các trường hợp NITRU5 khác, độ tăng độ chịu ăn mòn là ít nhất 200 giờ. Do đó, trong trường hợp NITRU5 kết hợp với oxy hóa trong môi trường nước (oxy hóa 2 – quy trình xử lý 3 và 4) hoặc không có oxy hóa (quy trình xử lý 7 và 8), quy trình xử lý thấm mới này dẫn đến độ tăng độ chịu ăn mòn là 300 giờ; trong trường hợp NITRU5 kết hợp với oxy hóa trong môi trường ion lỏng (oxy hóa 1 – quy trình xử lý 1 và 2), mức tăng thậm chí là 500 giờ.

Về xử lý NITRU1, có thể cần phải lưu ý rằng hiệu quả có lợi của quy trình xử lý thấm mới tồn tại nhưng vừa phải, bao gồm theo phần trăm, so với thấm thông thường (quy trình xử lý 3 đến 8, mặc dù vậy khả năng chống lại sự ăn mòn, theo giá trị tuyệt đối, là tốt hơn so với NITRU5). Tuy nhiên, độ tăng rất lớn có thể thấy được, là 600 giờ, trong trường hợp oxy hóa trong môi trường ion (quy trình xử lý 1 và 2), với sự chịu ăn mòn tiến gần ngưỡng 1000 giờ. Đường như có thể suy

ra rằng điều kiện lớp kết hợp dày ít nhất 8 micromet có thể được giảm đi trong trường hợp oxy hóa loại 1.

Khi xem xét đến quy trình xử lý NITRU4 cũng dẫn đến cùng kết luận đối với quy trình xử lý NITRU5 mà không có oxy hóa (quy trình xử lý 7 và 8). Mặt khác, thấy rằng độ tăng ít nhất là 200 giờ đối với sự chịu ăn mòn trong trường hợp oxy hóa loại 2 (môi trường lỏng – quy trình xử lý 3 và 4) và loại 3 (trong môi trường khí – quy trình xử lý 5 và 6). Tuy nhiên, độ tăng rất đáng chú ý quan sát thấy trong trường hợp oxy hóa loại 1 (oxy hóa trong môi trường ion ở nhiệt độ cao – quy trình xử lý 1 và 2), vì sự chịu ăn mòn được cải thiện gần 600 giờ trong khi vượt ngưỡng là 1000 giờ.

Khi xem xét quy trình xử lý thấm nito/thấm nito cacbon trong các bể muối nóng chảy trong đó có chú ý để thu được độ dày lớp kết hợp ít nhất là 8 micromet (hoặc thậm chí là 10 micromet), đã thấy rằng việc xử lý thấm mới này dẫn đến mức chịu ăn mòn đặc biệt cao.

Trong trường hợp không có oxy hóa, việc xử lý thấm mới đem lại sự cải thiện, đặc biệt đáng kể trong trường hợp NITRU3.

Khi có sự oxy hóa, sự cải thiện độ chịu ăn mòn là, đối với trường hợp oxy hóa loại 2 và 3 (quy trình xử lý 3 đến 6) ít nhất là 250 giờ trong trường hợp quy trình xử lý NITRU3 và thậm chí là 450 giờ trong trường hợp quy trình xử lý NITRU2. Với trường hợp oxy hóa loại 2 (quy trình xử lý 3 và 4), độ chịu ăn mòn vượt ngưỡng 1000 giờ đã thu được.

Với trường hợp oxy hóa loại 1 (đặc biệt là 1 và 2), độ tăng do việc xử lý thấm mới là cao đáng ngạc nhiên, vì là 456 giờ với NITRU2 và thậm chí là 576 giờ với NITRU3 để thu được ngưỡng đặc biệt cao là 1370 giờ.

Do đó, có thể thấy rằng:

- Việc xử lý thấm mới này mang lại sự cải thiện đối với sự chịu ăn mòn so với xử lý thấm thông thường, bất kể quy trình xử lý thấm nito/thấm nito cacbon và oxy hóa là gì.
- Sự cải thiện này là đặc biệt đáng chú ý và dẫn đến các giá trị độ chịu ăn mòn đặc biệt cao đối với các quy trình xử lý thấm nito cacbon trong bể muối dẫn đến độ dày của kết hợp ít nhất là 8 micromet (NITRU2 và NITRU3), tốt hơn là từ 10 đến 25 micromet,
- Sự cải thiện này là đặc biệt đáng chú ý và dẫn đến các giá trị độ chịu ăn mòn đặc biệt cao đối với các quy trình xử lý thấm nito cacbon trong bể muối (NITRU1 đến NITRU3) hoặc trong pha khí (NITRU4) trong trường hợp oxy hóa trong bể muối nóng chảy (loại 1),
- Sự cải thiện này dẫn đến mức chịu ăn mòn đặc biệt cao bằng cách kết hợp xử lý thấm nito cacbon trong bể muối dẫn đến độ dày lớp là ít nhất là 8 micromet (NITRU2 và NITRU3) và oxy hóa loại 1 hoặc 2, đặc biệt trong trường hợp oxy hóa trong bể muối (loại 1).

Các kết quả trên đây được đo ở vùng nhẵn của mẫu.

Việc đo ở các vùng gồ ghề đại diện (vùng ren trong trường hợp này) cũng chỉ ra rằng các kết quả tốt hơn là đạt được với các quy trình xử lý oxy hóa trong môi trường lỏng 1 và 2, kết hợp với thấm loại 1 và với thấm nito cacbon trong bể muối dẫn đến lớp kết hợp là ít nhất là 8 micromet, NITRU2 và NITRU3.

Trong khi xử lý thấm mới tạo ra các kết quả tuyệt vời, tương ứng với NITRU2 và NITRU3, với sự oxy hóa trong môi trường lỏng, trên các bề mặt nhẵn, dường như là trên các vùng mà không nhẵn, các quy trình xử lý thấm mới này tạo ra kết quả rất tốt đối với hai loại thấm nito cacbon này, tốt hơn một chút với NITRU3 so với NITRU2.

Tóm lại, các kết quả trên đây chỉ ra rằng việc xử lý thấm trong bể 1 có hiệu quả hiệp đồng đáng ngạc nhiên với các quy trình xử lý thấm nito/thấm nito cacbon NITRU2 và NITRU3 sao cho xử lý thấm nito/thấm nito cacbon sau đó được oxy hóa loại 1 hoặc 2, sự tối ưu dường như đạt được khi xử lý oxy hóa là loại 1.

Mức độ tăng đối với sự chịu ăn mòn thấy được đối với sự kết hợp của bể thấm 1 với các quy trình xử lý thấm nito/thấm nito cacbon trong các bể muối nóng chảy dẫn đến các lớp kết hợp dày hơn 8 micromet (NITRU2 và NITRU3) và quy trình xử lý oxy hóa 1 trong bể muối nóng chảy thu được từ sự hiệp đồng đáng ngạc nhiên giữa các loại xử lý này là vẫn chưa hiểu được.

Chế phẩm thấm cụ thể được xem xét trong các thử nghiệm trở thành chế phẩm thông thường hơn, nghĩa là bể được tạo bởi ít nhất là 70% theo khối lượng, cộng hoặc trừ 1%, của dung môi được tạo bởi hỗn hợp của các hydrocacbon được tạo từ tập hợp các alkan từ C9 đến C17, 10% đến 30% theo khối lượng, cộng hoặc trừ 1%, của ít nhất là một dầu parafin được tạo thành từ tập hợp các alkan từ C16 đến C32 và ít nhất là một phụ gia thuộc loại phụ gia phenol tổng hợp ở nồng độ nằm trong khoảng từ 0,01% đến 3% theo khối lượng, ở nhiệt độ môi trường.

Lượng dung môi tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80% đến 90% theo khối lượng, tương tự, lượng dầu parafin tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10% đến 20% theo khối lượng. Tập hợp các alkan của dung môi tốt hơn là từ C9 đến C14.

Các kết quả trên đây đã thu được trên cơ sở các mẫu thép XC45, nhưng trong khả năng của người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực để điều chỉnh các thông số xử lý theo vật liệu được sử dụng, và theo bản mô tả được bộc lộ trên đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp xử lý bề mặt chi tiết thép để tạo ra độ chịu mài mòn và độ chịu ăn mòn cao bao gồm:

- bước thấm nitơ hoặc thấm nitơ cacbon được điều chỉnh để tạo ra lớp kết hợp dày ít nhất là 8 micromet được tạo bởi các sắt nitrua thuộc pha ϵ và/hoặc γ' ,

- bước oxy hóa được điều chỉnh để tạo ra lớp oxit có độ dày từ 0,1 đến 3 micromet và

- bước thấm bằng cách nhúng trong bể thấm trong ít nhất là 5 phút, bể này được tạo bởi ít nhất là 70% theo khối lượng, cộng hoặc trừ 1%, của dung môi được tạo bởi hỗn hợp của các hydrocacbon được tạo ra từ tập hợp các alkan từ C9 đến C17, từ 10% đến 30% theo khối lượng, cộng hoặc trừ 1%, của ít nhất là một dầu parafin được tạo bởi tập hợp các alkan từ C16 đến C32 và ít nhất là một chất phụ gia loại phụ gia phenol tổng hợp với nồng độ nằm trong khoảng từ 0,01% đến 3% theo khối lượng, cộng hoặc trừ 0,1%, ở nhiệt độ môi trường.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất phụ gia phenol tổng hợp là hợp chất có công thức $C_{15}H_{24}O$.

3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó bể thấm được tạo bởi 90% $\pm$ 0,5% theo khối lượng dung môi, 10% $\pm$ 0,5% theo khối lượng dầu parafin và từ 0,01% đến nhỏ hơn 1% $\pm$ 0,1%, của chất phụ gia phenol tổng hợp có công thức $C_{15}H_{24}O$.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó bể thấm còn bao gồm ít nhất là một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm canxi hoặc natri sulfonat, phosphit, diphenylamin, kẽm dithiophosphat, nitrit, phosporamit.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó sau bước ngâm là bước làm khô tự nhiên hoặc làm khô được thúc đẩy bằng cách nung.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó bước thấm nitơ hoặc thấm nitơ cacbon được thực hiện trong bể muối nóng chảy chứa từ 14% đến 44% theo khối lượng của các xyanat kim loại kiềm ở nhiệt độ từ 550°C đến 650°C trong ít nhất là 45 phút.
7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó bể thấm nitơ/thấm nitơ cacbon chứa từ 14% đến 18% theo khối lượng của các xyanat kim loại kiềm.
8. Phương pháp theo điểm 6 hoặc điểm 7, trong đó việc xử lý thấm nitơ/thấm nitơ cacbon được thực hiện ở nhiệt độ 590°C trong thời gian từ 90 đến 100 phút.
9. Phương pháp theo điểm 6 hoặc điểm 7, trong đó việc xử lý thấm nitơ/thấm nitơ cacbon được thực hiện ở nhiệt độ 630°C trong thời gian xấp xỉ từ 45 đến 50 phút.
10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó bước thấm nitơ cacbon được thực hiện trong môi trường khí có nhiệt độ từ 500°C đến 600°C chứa amoniac.
11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó bước thấm nitơ hoặc thấm nitơ cacbon được thực hiện trong môi trường ion tạo thành plasma, bao gồm ít nhất là nitơ và hydro ở áp suất thấp.
12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó bước thấm nitơ hoặc thấm nitơ cacbon được thực hiện sao cho tạo thành lớp kết hợp dày ít nhất là 10 micromet.
13. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12, trong đó bước oxy hóa được thực hiện trong bể muối nóng chảy chứa các nitrat kim loại kiềm, các cacbonat kim loại kiềm và các hydroxit kim loại kiềm.
14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó bước oxy hóa được thực hiện ở nhiệt độ từ 430°C đến 470°C trong thời gian từ 15 đến 20 phút.

15. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12, trong đó bước oxy hóa được thực hiện trong bể chứa nước chứa các hydroxit kim loại kiềm, các nitrat kim loại kiềm, và các cacbonat kim loại kiềm.

16. Phương pháp theo điểm 15, trong đó bước oxy hóa được thực hiện ở nhiệt độ từ 110°C đến 130°C trong thời gian từ 15 đến 20 phút.

17. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12, trong đó bước oxy hóa được thực hiện cho hầu hết các chi tiết trong môi trường khí được cấu thành bởi hơi nước, ở nhiệt độ từ 450°C đến 550°C trong thời gian từ 30 đến 120 phút.

18. Bộ phận thép có độ chịu mài mòn và độ chịu ăn mòn cao thu được bởi phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 17, bộ phận thép này bao gồm lớp kết hợp dày ít nhất là 8 micromet, lớp oxit có độ dày nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3 micromet và lớp thấm là khô khi sờ.