



MD 336 Y 2011.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **336** ⁽¹³⁾ **Y**

(51) Int. Cl.: *C23C 22/13* (2006.01)

C21D 1/06 (2006.01)

C23C 20/00 (2006.01)

C23C 20/06 (2006.01)

C23C 20/08 (2006.01)

C23C 8/50 (2006.01)

C25D 11/02 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului

(21) Nr. depozit: s 2010 0038

(22) Data depozit: 2010.03.03

(45) Data publicării hotărârii de
acordare a brevetului:

2011.02.28, BOPI nr. 2/2011

(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD

(72) Inventatori: PARȘUTIN Vladimir, MD; PARAMONOV Anatolii, MD; PASINCOVSCHI Emil, MD;
COVALI Alexandr, MD

(73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD

(74) Mandatar autorizat: ANSIMOVA Liudmila

(54) **Procedeu de tratare termochimică a pieselor de metal**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la un procedeu de tratare termochimică a pieselor de metal, și poate fi folosită în industria constructoare de mașini și în construcția aparatelor în scopul sporirii rezistenței la coroziune a organelor de mașini, sculelor și echipamentului tehnologic.

Procedeul include încălzirea anodică a piesei într-o soluție apoasă de electrolit, ce

2
conține, g/l: NH_4Cl 60?100, NH_4NO_3 40?60, NaNO_2 8?15, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 10?15, timp de 3?5 min la o tensiune a curentului electric de 150?4200 V și o densitate de 1,0?42,5 A/cm² cu călirea ulterioară a piesei în același electrolit după deconectarea curentului electric.

Revendicări: 1

(54) Process for thermochemical machining of metal parts

(57) Abstract:

¹
The invention relates to a process for thermochemical machining of metal parts and can be used in mechanical engineering and instrument engineering for improving the corrosion resistance of machine parts, tools and production tooling.

The process includes the anode heating of the part in an aqueous electrolyte solution, containing, g/L: NH_4Cl 60...100, NH_4NO_3

²
40...60, NaNO_2 8...15, $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ 10...15, for 3...5 minutes at the current voltage of 150...200 V and the density of 1.0...2.5 A/cm² with subsequent quenching of the part in the same electrolyte after switching off the current.

Claims: 1

(54) Способ термохимической обработки металлических изделий

(57) Реферат:

¹
Изобретение относится к способу химико-термической обработки металлических изделий и может быть использовано в машиностроении и приборостроении для повышения коррозионной стойкости деталей машин, инструмента и технологической оснастки.

Способ включает анодный нагрев изделия в водном растворе электролита, содержащем, г/л: NH_4Cl 60...100, NH_4NO_3

²
40...60, NaNO_2 8...15, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 10...15, в течение 3...5 минут при напряжении тока 150...200 В и плотности 1,0...2,5 А/см² с последующей закалкой изделия в указанном электролите после отключения тока.

П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de tratare termochimică a pieselor de metal, și poate fi folosită în industria constructoare de mașini și în construcția aparatelor în scopul sporirii rezistenței la coroziune a organelor de mașini, sculelor și echipamentului tehnologic.

Este cunoscut că acoperirile metalice electrolitice sunt folosite ca acoperiri decorative (cu aplicarea componentelor rezistenți la coroziune) și pentru recondiționarea suprafețelor uzate ale organelor de mașini. Fierul depus electrolitic posedă o duritate mai mare decât oțelul moale obținut prin metoda metalurgică. Acoperirile cu fier se referă la categoria de acoperiri speciale și sunt folosite pentru recondiționarea dimensiunilor organelor strungurilor și ale mașinilor agricole. Depunerile de fier sunt folosite la lipirea plăcilor din aliaje dure. Însă proprietăți decorative și de protecție aceste depuneri nu posedă, rezistența lor la corosiune este mică, în condiții atmosferice cu umiditate sporită fierul se oxidează. Pentru a mări rezistența la coroziune sunt efectuate încercări de a sedimenta pe ele straturi electrolitice de zinc sau nichel. Dar acest procedeu complică procesul tehnologic, necesitând utilizarea suplimentară a băii și a sursei de alimentare, precum și mărirea semnificativă a duratei de executare a lucrărilor de pregătire și finisare. În afară de aceasta, măbind rezistența la coroziune, acest procedeu conduce la diminuarea proprietăților fizico-mecanice ale depunerilor [1].

Sunt cunoscute procedeele de sporire a rezistenței la coroziune a depunerilor de fier prin alierea lor cu cupru [2] și prin alierea lor cu mangan electroliti multicompoziționali [3]. Însă acest procedeu nu asigură protecția pieselor în unele medii și deseori duc la diminuarea proprietăților fizico-mecanice ale depunerilor.

Cea mai apropiată soluție este procedeul de tratare termochimică a suprafeței oțelului la încălzirea anodică în soluții apoase ce conțin azot, %: 1) NH_4Cl -10 și NH_4OH -5; 2) NH_4Cl 11 și NH_4NO_3 11. Răcirea se efectuează sau în electrolit după decuplarea curentului, sau la aer. În aceste condiții are loc saturarea stratului superficial cu azot și formarea nitrurilor și a peliculei de oxizi pe el în rezultatul oxidării la temperaturi înalte a suprafeței în vaporii soluției de electrolit. Cu toate acestea stratul de nitruri obținut este neomogen și de o grosime insuficientă, pelicula de oxizi are o grosime mică și o continuitate insuficientă, ceea ce diminuează rezistența la coroziune a pieselor [4].

Problema pe care o rezolvă invenția propusă este sporirea rezistenței la coroziune prin amplificarea stratului superficial de nitruri al piesei și formarea unei pelicule compacte și continuă de oxizi, precum și îmbunătățirea adeziunii acoperirii cu materialul de bază (piesa).

Problema se soluționează prin aceea că procedeul de tratare termochimică a pieselor de metal include încălzirea anodică a piesei într-o soluție apoasă de electrolit, ce conține, g/l: NH_4Cl 60...100, NH_4NO_3 40...60, NaNO_2 8...15, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 10...15, timp de 3...5 min la o tensiune a curentului electric de 150...200 V și o densitate de 1,0...2,5 A/cm² cu călirea ulterioară a piesei în același electrolit după deconectarea curentului electric.

Rezultatul tehnic al invenției constă în saturarea suplimentară cu azot a stratului superficial și formarea nitrurilor, majorarea continuității peliculei de oxizi și a proprietăților de protecție a ei la călirea în electrolitul ce conține nitrit de sodiu, ce conduce la sporirea semnificativă a proprietăților anticorozive ale piesei prelucrate.

Datorită componenței electrolitului are loc o sporire suplimentară a concentrației azotului în stratul superficial al piesei cu formarea nitrurilor. Electrolitul în zona din jurul anodului începe a fierbe și este îndepărtat de la piesă de o peliculă continuă de vaporii și gaze. Degajarea energiei sursei este localizată în această peliculă, iar o parte a ei se consumă la încălzirea anodului, temperatura căruia poate fi reglată lent în intervalul 400...950°C prin schimbarea tensiunii. În aceste condiții prezența compuşilor azotului în soluție conduce la crearea concentrației necesare a elementului de difuziune în peliculă, adsorbția lui la suprafața anodului și difuzia în stratul superficial al piesei. Prezența în peliculă a vaporilor de apă duce la oxidarea la temperaturi înalte a suprafeței piesei și la formarea pe ea a peliculei inițiale de oxizi. La finele procesului curentul este întrerupt, pelicula de vaporii și gaze se sparge și piesa incandescentă este învăluită de electrolitul rece. Ca rezultat are loc călirea și concomitent oxidarea suprafeței în electrolitul ce conține nitrit de sodiu.

MD 336 Y 2011.02.28

4

Procesul este realizat în modul următor. Tratamentului au fost supuse mostre din oțel 45 (componența, % de masă: C – 0,42...0,5; Cr – 0,25; Ni – 0,25; Mn – 0,5...0,8; Si – 0,17...0,37; P – 0,035; restul fier) cu diametrul de 10 mm și înălțimea de 25 mm. Inițial pe suprafața mostrelor se aplică acoperiri galvanice din electrolit cu clorură pentru acoperiri cu fier ce conține: clorură Fe(II) ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) – 400 g/l și acid clorhidric HCl până la pH = 1,0 ...1,2. Ca anod servește o placă din oțel cu conținut redus de carbon. Pentru obținerea acoperirilor cu o adeziune înaltă de metalul de bază, mostrele după curățare, degresare cu calciu sodat și purjare cu apă sunt supuse prelucrării anodice în electrolitul pentru acoperiri cu fier la densitatea curentului anodic $i_a = 50...60 \text{ A/dm}^2$ și temperatura de 60°C timp de 1 minut cu purjarea ulterioară cu apă fierbinte de 60°C. Depunerea se efectuează la densitatea curentului catodic $i_k = 10 \text{ A/dm}^2$. La finele procesului de depunere mostrele sunt spălate cu apă fierbinte.

Mostrele cu depunerile galvanice aplicate sunt introduse în baia pentru tratamentul termochimic. Piesa de prelucrat servește ca anod în electrolizorul ce conține soluție apoasă a compușilor de azot. La tensiunea la electrozi de 150...200 V și densitatea curentului de 1...2,5 A/cm^2 , (timpul prelucrării 3...5 minute) electrolitul în zona din jurul anodului, după cum s-a menționat mai sus, începe a fierbe și este îndepărtat de la piesă de o peliculă continuă de vapori și gaze. Degajarea energiei sursei este localizată în această peliculă de vapori și gaze, iar o parte a ei se consumă la încălzirea anodului, temperatura căruia poate fi reglată lent în intervalul 400...950° C prin schimbarea tensiunii. În aceste condiții prezența compușilor azotului în soluție conduce la crearea concentrației necesare a elementului de difuzie în peliculă, adsorbția lui la suprafața anodului și difuzia în stratul superficial al piesei. Prezența în peliculă a vaporilor de apă conduce la oxidarea la temperaturi înalte a suprafeței piesei și formarea pe ea a peliculei inițiale de oxizi. La finele procesului curentul este întrerupt, pelicula de vapori și gaze se sparge și piesa incandescentă este învăluită de electrolitul rece. Ca rezultat are loc călirea și concomitent oxidarea suprafeței în electrolitul ce conține nitrit de sodiu, mărirea suplimentară a grosimii și majorarea continuității peliculei de oxizi.

Tratamentul termochimic a fost efectuat la tensiunea de 180 V și densitatea curentului $i_a = 2,0 \text{ A/cm}^2$ (timpul tratamentului 4 minute) în electrolitul ce conține, g/l: NH_4Cl - 80, NH_4NO_3 - 50, NaNO_2 - 10, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - 15, restul H_2O .

Încercările la coroziune a mostrelor s-au efectuat în soluție 0,05 M de Na_2SO_4 .

Încercările au demonstrat (vezi tabelul), că acoperirile electrolitice au o rezistență sporită la coroziune în comparație cu oțelul inițial datorită absenței în ele a carburii de fier activă electrochimic. Totodată, curenții dizolvării anodice se diminuează de la 34,07 până la 20,2 mA/cm^2 , potențialul coroziunii se apropie de partea pozitivă cu 340 mV, iar viteza coroziunii la încercările timp de 8 ore se micșorează de la 26,0 până la 21,01 $\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ ore}$.

Electrolitul propus conduce la deplasarea potențialului coroziunii oțelului de la -0,073 până la -0,026 V în comparație cu cea mai apropiată soluție, la diminuarea curenților dizolvării anodice de la 8,02 până la 5,1 A/cm^2 și la micșorarea vitezei coroziunii în condițiile încercărilor timp de 8 ore de la 17,1 până la 14,2 $\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ ore}$. Totodată, microduritatea suprafeței crește de la 4120 până la 5500 mPa, ceea ce demonstrează prezența unei cantități mai mari de nitruri în stratul superficial în comparație cu cea mai apropiată soluție.

Tratamentul termochimic a acoperirilor electrolitice de fier în electrolitul propus în comparație cu cea mai apropiată soluție conduce la deplasarea potențialului coroziunii de la +0,225 până la +0,310 mV, micșorează curenții dizolvării anodice aproape de 3 ori, de la 6,15 până la 2,7 mA/cm^2 , și diminuează viteza coroziunii în condițiile încercărilor timp de 24 ore de la 5,3 până la 3,1 $\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ ore}$. Aceasta are loc datorită numărului mare de nitruri formate în stratul superficial al mostrei și a peliculei de oxizi mai compactă și continuă formată pe suprafața mostrei la călire.

MD 336 Y 2011.02.28

5

Tabel

- 5 Valoarea potențialului coroziunii φ_{cor} , densitatea curentului dizolvării anodice i_a și viteza coroziunii k la încercările mostrelor din oțel 45 supuse prelucrării: la numărător date ce se referă la electrolitul din cea mai apropiată soluție, la numitor datele referitoare la electrolitul propus în invenția solicitată.

Mostra	φ_{cor} , V	i_a , mA/cm ² pentru $\varphi=+0,3$ V	Viteza coroziunii k , g/m ² · 24 ore		
			8 ore	24 ore	72 ore
Oțel fără acoperire și tratament	- 0,440	34,07	26,0	16,0	10,4
Oțel fără acoperire, nitrat	$\frac{- 0,073}{- 0,026}$	$\frac{8,02}{5,1}$	$\frac{17,1}{14,2}$	$\frac{8,3}{7,2}$	$\frac{4,3}{2,7}$
Oțel acoperit cu fier, nenitrurat	$\frac{+ 0,100}{+ 0,150}$	20,2	21,01	12,4	8,2
Oțel acoperit cu fier și nitrurat	$\frac{+ 0,255}{+ 0,310}$	$\frac{6,15}{2,7}$	$\frac{13,6}{9,2}$	$\frac{5,3}{3,1}$	$\frac{6,3}{4,2}$

- 10 În concluzie putem menționa, că invenția propusă permite de a mări considerabil rezistența la coroziune a acoperirilor galvanice cu fier și sporește resursele de lucru ale lor.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Петров Ю. Н., Гурьянов Г. В., Бобанова Ж. И. Электролитическое осаждение железа. Ю. Н. Петров, Г. В. Гурьянов, Ж. И. Бобанова. Кишинев, 1990, с. 4
2. Сидельникова С. П. Электроосаждение сплава железо-марганец из кремнефтористого электролита. Электронная обработка материалов, 1999, №3, с.10-16
3. Ревенко В. Г., Паршутин В. В., Козлова Т. В., Шкурпело А. И.. Получение электролитических сплавов железо-медь. Электронная обработка материалов, 1992, №4, с. 18-22
4. Ревенко В. Г., Паршутин В. В., Береза В. В., Шкурпело А. И., Жданова Л. И., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А., Чернова Г. П., Богданкина Н. Л. Влияние азотирования на электрохимическое и коррозионное поведение сплавов железа. Коррозия и защита металлов. Кишинев, Штиинца, 1992, с. 5-31

(57) Revendicări:

Procedeu de tratare termochimică a pieselor de metal, care include încălzirea anodică a piesei într-o soluție apoasă de electrolit, ce conține, g/l: NH₄Cl 60?100, NH₄NO₃ 40?60, NaNO₂ 8?15, CO(NH₂)₂ 10?15, timp de 3?5 min la o tensiune a curentului electric de 150?200 V și o densitate de 1,0?2,5 A/cm² cu călirea ulterioară a piesei în același electrolit după deconectarea curentului electric.

Șef Secție:

COLESNIC Inesa

Examinator:

BANTAȘ Valentina

Redactor:

LOZOVANU Maria

AGENTIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA INTELECTUALA A REPUBLICII MOLDOVA

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii	
(21) Nr. depozit: s 2010 0038 (22) Data depozit: 2010.03.03 (54) Titlul: Procedeu de tratare termochimică a pieselor de metal (71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (51) (Int.Cl): Int. Cl.: C23C 22/13 (2006.01) C21D 1/06 (2006.01) C23C 20/00 (2006.01) C23C 20/06 (2006.01) C23C 20/08 (2006.01) C23C 8/50 (2006.01) C25D 11/02 (2006.01)	
II. Condiții de unitate a invenției:	? satisface ☐ nu satisface
Note:	
III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere	
Note:	? satisface ☐ nu satisface
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare)	
MD (Documentare Invenții (inclusiv cereri nepublicate)) - 1994-2010; Int. Cl.: C23C 22/13 (2006.01) C21D 1/06 (2006.01) C23C 20/00 (2006.01) C23C 20/06 (2006.01) C23C 20/08 (2006.01) C23C 8/50 (2006.01) C25D 11/02 (2006.01) Tratarea termochimică a pieselor de metal, rezistență la coroziune, conținutul electrolitului, nitrurare EA, CIS (Eapatis) – 1996-2010 ; Int. Cl.: C23C 22/13 (2006.01) C21D 1/06 (2006.01) C23C 20/00 (2006.01) C23C 20/06 (2006.01) C23C 20/08 (2006.01) C23C 8/50 (2006.01) C25D 11/02 (2006.01)	
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate	
VI. Documente considerate a fi relevante	

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	SU908563 A1 1982.02.28	
A	SU935246 A1 1982.06.15	
A	SU1006145 A1 1983.03.23	
A	SU1007888 A1 1983.03.30	
A	SU1018839 A1 1983.05.23	
A	SU1007889 A1 1983.03.30	
A	SU1440636 A1 1988.11.30	
A	MD 192 Y 2010.04.30	
A	MD 68 Z 2009.08.31	
A	MD 208 Y 2010.05.31	
A	MD 3077 C2 2006.06.30	
A	MD 3122 C2 2006.08.31	
A	MD 3288 C2 2007.04.30	
A	MD 3289 C2 2007.04.30	
A	MD 3316 C2 2007.05.31	
A	MD 3457 G2 2007.12.31	
A	MD 3481 G2 2008.01.31	
A	MD 3489 C2 2008.01.31	
A, D	Электролитическое осаждение железа. / Ю. Н. Петров и др. Кишинев, 1990, с. 4.	
A, D	Сидельникова С. П. Электроосаждение сплава железо-марганец из кремнефтористого электролита.// Электронная обработка материалов, 1999, №3, с.10-16.	
A, D	Ревенко В. Г., Паршутин В. В., Козлова Т. В. и др. Получение электролитических сплавов железо-медь.// Электронная обработка материалов, 1992, №4, с. 18-22.	
A, C	Ревенко В. Г., Паршутин В. В., Береза В. В. и др. Влияние азотирования на электрохимическое и коррозионное поведение сплавов железа.// Коррозия и защита металлов. Кишинев, 1992, с. 5-31.	

* categoriile speciale ale documentelor citate:

A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri

Data finalizării documentării 2010.12.16

Examinator Bantaș Valentina