



MD 3708 G2 2008.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3708** ⁽¹³⁾ **G2**

(51) Int. Cl.: *C23C 4/08* (2006.01)
C23C 20/06 (2006.01)
C23C 20/08 (2006.01)
C23C 8/50 (2006.01)
C23C 4/12 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2007 0148 (22) Data depozit: 2007.05.23	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.09.30, BOPI nr. 9/2008
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: PARȘUTIN Vladimir, MD; MIHAILOV Valentin, MD; PASINCOVSCHI Emil, MD; AGAFII Vasile, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (74) Reprezentant: ANISIMOVA Liudmila	

(54) **Procedeu de mărire a rezistenței oțelului la coroziune**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la tratamentul termochimic al
pieselor din oțel, poate fi folosită în industria
constructoare de mașini și în construcția aparatelor
pentru mărirea rezistenței la coroziune a pieselor
mașinilor, sculelor și utilajului tehnologic.

Procedeu de mărire a rezistenței oțelului la
coroziune constă în aceea că piesa din oțel mai întâi
se supune alierii cu scantei electrice cu un metal
rezistent la coroziune, cu timpul specific de aliere de
1 min/cm², la un regim cu energia descărcării
electrice în diapazonul 0,3...4,0 J. Apoi se
efectuează tratarea termochimică, care constă în

2
5 încălzirea anodică a piesei timp de 30 s într-un
electrolit, ce conține compuși azotici NH₄Cl 100 g/L
și NH₄OH 50 g/L sau NH₄Cl 110 g/L și NaNO₃ 110
g/L, până la temperatura de 750°C, la tensiunea
dintre electrozi de 150...220 V, cu densitatea
10 curentului electric de 1...15 A/cm², și răcirea
ulterioară a piesei la aer.

Revendicări: 1

15

MD 3708 G2 2008.09.30

MD 3708 G2 2008.09.30

3

Descriere:

Invenția se referă la tratamentul termochimic al pieselor din oțel, poate fi folosită în industria constructoare de mașini și în construcția aparatelor pentru mărirea rezistenței la coroziune a pieselor mașinilor, sculelor și utilajului tehnologic.

5 În procedeul metalurgic tradițional de aliere pentru obținerea aliajelor cu proprietăți anticorrosive și mecanice mai înalte se folosesc de regulă componenți de aliere costisitori și deficitari.

10 Dar, deoarece rezistența la coroziune și uzare a metalelor este determinată îndeosebi de proprietățile straturilor superficiale și celor adiacente lor, alierea metalurgică tradițională a întregului volum al metalului în această situație nu este rațională, deoarece e costisitoare. De aceea, din punct de vedere economic sunt mai raționale procedeele de prelucrare superficială, așa cum ar fi alierea prin scânteii electrice și tratamentul termochimic în soluții apoase de electroliți, care permit de a forma pe suprafața piesei un strat superficial cu proprietăți fizico-mecanice ori anticorrosive mai înalte, decât a bazei.

15 Este cunoscut un procedeu de tratare termochimică a metalelor în electroliți, care permite obținerea unor straturi superficiale ale oțelului, a unor acoperiri ce asigură mărirea rezistenței la uzare, gripare, coroziune și a rezistenței la oboseală. Piesa de prelucrat servește ca anod într-o celulă electrochimică, care conține soluție apoasă a compușilor azotului, iar celula propriu-zisă servește ca catod. În consecință, pe piesă se formează un strat de nitrură cu proprietăți fizico-mecanice și rezistență la coroziune mai înalte în condițiile apropiate de cele atmosferice [1, 2].

20 Dezavantajul procedurii sus-menționate constă în imposibilitatea introducerii mai multor componenți care ar asigura o rezistență la coroziune mai mare în straturile superficiale ale piesei.

25 Se cunoaște de asemenea un procedeu de aliere cu scânteii electrice a suprafețelor metalelor, eficient la modificarea compoziției chimice, stării structurii, fazelor și proprietății straturilor superficiale ale materialelor metalice, bazată pe utilizarea fluxurilor concentrate de energie electrică la trecerea descărcărilor electrice prin impulsuri în mediul gazos și transferul polar al materialului anodului pe suprafața catodului. În urma interacțiunii fazelor lichide ale materialului anodului și ale catodului, în straturile superficiale se formează o serie de compuși chimici, proprietățile cărora se pot pronostica. Pe baza introducerii componenților corespunzători de aliere se pot obține aliaje cu o înaltă rezistență la coroziune [3].

30 Dezavantajele acestui procedeu constau în rugozitatea relativ înaltă și discontinuitatea acoperirii, existența distribuției neuniforme a unor sectoare active ale suprafeței modificate.

Problema pe care o rezolvă invenția este mărirea rezistenței la coroziune a oțelurilor în medii agresive.

35 Procedeul înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că piesa din oțel mai întâi se supune alierii cu scanteii electrice cu un metal rezistent la coroziune, cu timpul specific de aliere de 1 min/cm², la un regim cu energia descărcării electrice în diapazonul 0,3...4,0 J. Apoi se efectuează tratarea termochimică, care constă în încălzirea anodică a piesei din oțel în decurs de 30 s într-un electrolit ce conține compuși azotici NH₄Cl 100 g/L și NH₄OH 50 g/L sau NH₄Cl 110 g/L și NaNO₃ 110 g/L, până la temperatura de 750°C, la o tensiune dintre electrozi de 150...220 V, cu intensitatea curentului electric de 1...15 A/cm², și răcirea ulterioară a piesei la aer.

40 Rezultatul constă în introducerea prin alierea cu scânteii electrice în straturile superficiale ale oțelului a unor componenți rezistenți la uzare și micșorarea rugozității, lichidarea sectoarelor active ale suprafeței modificate, umplerea porilor cu oxizi și formarea stratului de nitrură pe toată suprafața tratată termochimic, datorită căruia se mărește rezistența la coroziune a pieselor în medii agresive.

45 Alegerea energiei de aliere cu scânteii electrice depinde de proprietățile materialului aplicat, în primul rând de temperatura de topire și de viteza de aplicare. Pentru fiecare material aplicat energia se alege empiric în diapazonul arătat. Energia mai joasă de 0,3 J nu are sens de a fi utilizată, deoarece în acest caz nu va fi asigurată topirea suficientă a electrodului și acoperirea va fi neînsemnată sau lipsă. Energia mai mare de 4,0 J de asemenea nu poate fi utilizată, deoarece în acest caz metalul electrodului se va topi mai mult decât este necesar, ceea ce ar conduce la împrăștierea metalului în afara suprafeței de prelucrat în formă de picături de metal topit, la oxidarea lui suplimentară și, ca rezultat, la o acoperire poroasă și necalitativă.

50 Procedeul de mărire a rezistenței oțelului la coroziune constă în aceea că piesa din oțel mai întâi se supune alierii cu scanteii electrice cu un metal rezistent la coroziune, cu timpul specific de aliere de 1 min/cm², la un regim cu energia descărcării electrice în diapazonul 0,3...4,0 J. Apoi se efectuează tratarea termochimică, care constă în încălzirea anodică a piesei timp de 30 s într-un electrolit ce conține compuși azotici NH₄Cl 100 g/L și NH₄OH 50 g/L (electrolitul 10/5) sau NH₄Cl 110 g/L și NaNO₃ 110 g/L (electrolitul 11/11), până la temperatura de 750°C, la o tensiune dintre electrozi de 150...220 V, cu intensitatea curentului electric de 1...15 A/cm² și răcirea ulterioară a piesei la aer.

MD 3708 G2 2008.09.30

4

La acești parametri ai tratamentului termochimic, electrolitul în zona de lângă anod fierbe și se separă de piesă printr-o peliculă neîntreruptă de vapori, conductibilitatea efectuându-se prin descărcări electrice. Proeminențele suprafeței piesei supuse alierii prin scânteii electrice se nivelează, iar locurile active ale anodului se dizolvă. Degajarea energiei sursei se localizează în pelicula de vapori, o parte din ea se consumă pentru încălzirea anodului, temperatura căruia se poate regla prin schimbarea tensiunii în intervalul 450...950°C. Prezența compușilor azotului în electrolit conduce la crearea concentrației necesare a componentului de saturație (a azotului) în învelișul din jurul anodului și difuzia lui în metal. Pe suprafața piesei și în pori se formează stratul de nitruură, rezistența căruia la coroziune este mai înaltă decât a componentilor acoperirii formate la alierea prin scânteii electrice. În același timp, prezența în zona din jurul anodului a vaporilor de apă conduce la oxidarea la temperaturi înalte a suprafeței oțelului și la formarea pe ea a unei pelicule inițiale de oxid.

După tratamentul termochimic piesa este scoasă din electrolizor și răcită la aer, în urma căruia oțelul se oxidează considerabil și pe suprafața lui se formează pelicula secundară – o peliculă de oxid mai densă. Toate aceste operații conduc la formarea pe suprafața modificată a unui strat cu o rezistență mai înaltă la coroziune, ceea ce se vede din datele tabelului.

Influența tipului de prelucrare asupra intensității curentului electric de dizolvare în soluții:

Numărător – electrolitul 11/11, numitor – electrolitul 10/5.

20

Tipul procedurii de prelucrare	I, A/m ² la $\phi = -0,1$ V	I, A/m ² la $\phi = 0,1$ V
0,5 M Na ₂ SO ₄ Oțel neprelucrat	168	308
Oțel cu acoperire cu scanteii electrice cu crom	60,5	180
Oțel după tratamentul termochimic	59,1/62,4	165/173
Oțel după alierea cu scânteii electrice cu crom și tratamentul termochimic ulterior	37,2/40,0	128/132
0,5 M NaCl Oțel neprelucrat	190	337
Oțel cu acoperire cu scanteii electrice cu crom	71,2	210
Oțel după tratamentul termochimic	64,0/66,7	191/198

Pentru încercări au fost luate două medii lichide:

1) 0,05 M de soluție a Na₂SO₄ (simularea coroziunii în condiții atmosferice);

2) 0,5 M de soluție a NaCl cu o agresivitate sporită.

În urma încercărilor s-a constatat că oțelul neprelucrat este la fel de instabil în ambele soluții. Alierea cu scânteii electrice a oțelului cu crom micșorează cu 64 % viteza de coroziune în soluția de 0,05 M a Na₂SO₄ la $\phi = -0,1$ V și cu 42 % la $\phi = 0,1$ V. Tratamentul termochimic al oțelului micșorează viteza de coroziune în aceeași soluție corespunzător cu 64,8...62,9 % și cu 47,4...43,8 (în dependență de soluția de nitruură). În comparație cu oțelul netratat, alierea cu scânteii electrice a oțelului cu crom și tratamentul termochimic ulterior micșorează viteza de coroziune cu 76,2...81,9% la $\phi = -0,1$ V și cu 57,1...58,4 9% la $\phi = 0,1$ V.

Așadar, invenția propusă permite a mări substanțial rezistența la coroziune a pieselor mașinilor și a spori durata de funcționare a acestora, fără a utiliza oțeluri aliate scumpe și acoperiri costisitoare.

35

MD 3708 G2 2008.09.30

5

(57) Revendicări:

5 Procedeu de mărire a rezistenței oțelului la coroziune, care constă în aceea că piesa din oțel mai
intai se supune alierii cu scantei electrice cu un metal rezistent la coroziune, cu timpul specific de
aliere de 1 min/cm^2 , la un regim cu energia descărcării electrice în diapazonul $0,3 \dots 4,0 \text{ J}$, apoi se
efectuează tratarea termochimică, care constă în încălzirea anodică a piesei din oțel în decurs de 30 s,
intr-un electrolit, ce conține compuși azotici NH_4Cl 100 g/L și NH_4OH 50 g/L sau NH_4Cl 110 g/L și
 NaNO_3 110 g/L, până la temperatura de 750°C , la o tensiune dintre electrozi de $150 \dots 220 \text{ V}$, cu
densitatea curentului electric de $1 \dots 15 \text{ A/cm}^2$, și răcirea ulterioară a piesei la aer.
10

(56) Referințe bibliografice:

1. Паршутин В.В., Ревенко В.Г., Пасиновский Е.А., Шкурпело А.И., Жигару Р.П. Влияние способа ввода азота на электрохимическое, коррозионное поведение и физико-механические свойства модифицированных поверхностей сталей. Электронная обработка материалов, 2004, № 4. с. 14-33
2. Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л., Паршутин В.В. и др. Электрохимическое и коррозионное поведение стали 40X, азотированной в «электролитной плазме». Защита металлов, 1984, № 3. с. 406-411
3. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев, 1985

Șef Secție:

SĂU Tatiana

Examinator:

GULPA Alexei

Redactor:

UNGUREANU Mihail

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2007 0148	(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 2007.05.23	(86) Cerere internațională PCT:
<p>(51) : Int.Cl: <i>C23C 20/00</i> (2006.01) <i>C23C 20/06</i> (2006.01) <i>C23C 20/08</i> (2006.01)</p> <p>Alți indici de clasificare:</p> <p>(54) Titlul : Procedeu de mărire a rezistenței oțelului la coroziune</p> <p>(71) Solicitantul : INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</p> <p>Termeni caracteristici :</p> <p>a) limba română: procedeu, coroziune a oțelului</p> <p>b) limba engleză: process, steel corrosive</p>	
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)	
Int. Cl. ⁷ C 23 C 20/00; C 23 C 20/06; C 23 C 20/08;	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
<p>1. Паршутин В.В., Ревенко В.Г., Пасиновский Е.А., Шкурпело А.И., Житару Р.П. Влияние способа ввода азота на электрохимическое, коррозионное поведение и физико-механические свойства модифицированных поверхностей сталей. Электронная обработка материалов, 2004, № 4. с. 14-33</p> <p>2. Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л., Паршутин В.В. и др. Электрохимическое и коррозионное поведение стали 40X, азотированной в «электролитной плазме». Защита металлов, 1984, № 3. с. 406-411</p> <p>3. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев, 1985</p>	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	
<p>MD Perioada: 1993-2006.01 brevete, cereri BI, cereri MU, certificate MU.</p> <p>EA Perioada: 1996-2006.01 brevete, cereri BI.</p> <p>SU Perioada: 1972-1993 (pe suport hartie); brevete, certificate</p>	

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 2959 B1 2006.01.31	1
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
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 evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării 2008.07.01		
Examinatorul GULPA Alexei		