



MD 2959 C2 2006.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **2959** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) **Int. Cl.: C23C 20/00** (2006.01)
C23C 20/06 (2006.01)
C23C 20/08 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2004 0161 (22) Data depozit: 2004.06.29	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2006.01.31, BOPI nr. 1/2006
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD (72) Inventatori: PARȘUTIN Vladimir, MD; PASINCOVSCHI Emil, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de prelucrare a pieselor din oțel pentru obținerea stratului
superficial anticorrosiv**

(57) **Rezumat:**

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

Procedeu de prelucrare a pieselor din oțel
pentru obținerea stratului superficial anticorrosiv
include tratamentul termochimic, care constă în
încălzirea anodică a piesei într-un electrolit, ce

2
conține compuși azotici, și răcirea ei până la
5 temperatura mediului ambiant. Încălzirea anodică a
piesei în electrolit se efectuează până la tempera-
tura de 720...750°C cu menținerea ei la această
temperatură timp de 3...7 min, iar răcirea piesei se
efectuează prin cufundarea ei în soluția apoasă a
10 nitritului de sodiu cu concentrația de 10...30 g/l.

Revendicări: 1

MD 2959 C2 2006.01.31

MD 2959 C2 2006.01.31

3

Descriere:

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

5 Este cunoscut procedeul de tratament termochimic al metalelor la încălzirea în electrolit, care este realizat în condițiile procesului anodic în soluțiile apoase ale electrolitului ce conține acid azotic, clorură de amoniu și glicerină [1]. Dezavantajele acestui procedeu sunt prezența componentei nocive – acidul azotic și formarea nesemnificativă pe suprafața tratată a peliculei de oxizi, care mărește rezistența la coroziune a pieselor confecționate din oțel.

10 O soluție optimă este nitrurarea în electrolit [2]. Procesul nitrurării este realizat în condițiile încălzirii anodice în electroliti, care conțin compuși ai azotului: 1) $\text{NH}_4\text{Cl}(10\%) + \text{NH}_4\text{OH}(5\%)$; și 2) $\text{NH}_4\text{Cl}(11\%) + \text{NH}_4\text{NO}_3(11\%)$. Răcirea pieselor se efectuează sau în electrolit după decuplarea curentului, sau în aer. Concomitent cu difuzia azotului în straturile superficiale ale piesei are loc și formarea peliculei de oxizi pe suprafața ei datorită oxidării la temperatură înaltă în vaporii soluției apoase a electrolitului. Însă pelicula formată are grosimea mică și o continuitate nesatisfăcătoare, ceea ce micșorează rezistența la coroziune a pieselor.

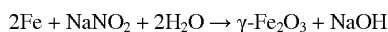
15 Problema pe care o rezolvă invenția constă în sporirea rezistenței la coroziune a pieselor prelucrate oxidându-le suplimentar.

Procedeul de prelucrare a pieselor din oțel pentru obținerea stratului superficial anticorrosiv include tratamentul termochimic, care constă în încălzirea anodică a piesei într-un electrolit, ce conține compuși azotici, și răcirea ei până la temperatura mediului ambiant. Încălzirea anodică a piesei în electrolit se efectuează până la temperatura de $720...750^\circ\text{C}$ cu menținerea ei la această temperatură timp de $3...7$ min, iar răcirea piesei se efectuează prin cufundarea ei în soluția apoasă a nitritului de sodiu cu concentrația de $10...30$ g/l.

Această procedură nu numai mărește grosimea stratului format de oxizi, dar și îmbunătățește continuitatea lui, ceea ce conduce la o sporire semnificativă a proprietăților anticorrosive ale pieselor prelucrate.

25 Piesa tratată servește drept anod în electrolizorul, care conține soluție apoasă a compușilor de azot. La tensiunile de $100...220$ V și intensitatea curentului de zeci de A/dm^2 electrolitul din jurul anodului începe să fiarbă și este îndepărtat de la piesă prin formarea unei pelicule de vaporii și gaze. Conductibilitatea peliculei se bazează pe emisia de ioni ai electrolitului și transferul lor la anod sub acțiunea câmpului electric. Degajarea energiei sursei este localizată în pelicula de vaporii și gaze, o parte a căreia se consumă la încălzirea anodului, temperatura căruia poate fi lent reglată în intervalul $400...950^\circ\text{C}$ prin varierea tensiunii. Prezența compușilor de azot în soluție conduce la formarea concentrației necesare a componentului de difuzie în peliculă, absorbirea lui pe suprafața anodului și difuzia lui în straturile superficiale ale metalului. Iar prezența vaporilor de apă în peliculă conduce la oxidarea la temperatură înaltă a suprafeței metalului și formarea pe ea a peliculei inițiale de oxizi.

30 După extragerea piesei din soluție fără a întrerupe curentul electric, decuplarea tensiunii și introducerea piesei incandescente în soluția de NaNO_2 , are loc oxidarea ei, creșterea suplimentară și compactarea peliculei de oxizi pe suprafața piesei datorită proprietăților de oxidare ale ionului NO_2^- .



Exemplu de realizare a invenției

40 Mostre din oțel 45 cu diametrul de 30 mm și înălțimea de 25 mm au fost supuse tratamentului în electroliti ce conțin: 1) $11\% \text{NH}_4\text{Cl} + 11\% \text{NH}_4\text{NO}_3$ (electrolit 11/11); 2) $10\% \text{NH}_4\text{Cl} + 5\% \text{NH}_4\text{OH}$ (electrolit 10/5). Mostra îndeplinea funcția de anod, tensiunea dintre electrozi era de $190...200$ V, intensitatea curentului de $1...2,5$ A/cm^2 , temperatura piesei de $720...750^\circ\text{C}$. Durata tratamentului era de $3...5$ minute. La sfârșitul tratamentului piesa sub curent este extrasă din electrolit, decuplată de la curent și introdusă în baia cu soluția de nitrit de sodiu (mediul de răcire) până ce temperatura mostrei se egalează cu temperatura mediului de răcire. În acest timp are loc oxidarea suplimentară a suprafeței.

Încercările de coroziune în soluția de $0,05$ M Na_2SO_4 (tab.1 și 2) au demonstrat că oxidarea suplimentară a mostrelor în soluția de nitrit de sodiu (pentru ambele soluții ale electrolitelor de tratament) micșorează curenții dizolvării anodice la potențialul $\varphi = -0,1$ V (ca exemplu, concentrația $\text{NaNO}_2 = 20\%$) de $5,6$ ori, iar la potențialul $\varphi = 0,1$ V – mai mult de 18 ori. Totodată viteza de corodare se micșorează după oxidarea suplimentară în soluția de NaNO_2 cu concentrația 30 g/l la încercările de 8 ore de $3,0...3,2$ ori (tratament în electrolitul 10/5) și de $2,6...2,8$ ori (tratament în electrolitul 11/11), timp de 24 ore – de $4,0...4,2$ ori (tratament în electrolitul 10/5) și de $4,1...4,4$ ori (tratament în electrolitul 11/11), timp de 72 ore – de $5,2...5,7$ ori (tratament în electrolitul 10/5) și de $7,0...7,4$ ori (tratament în electrolitul 11/11). Este evident, că micșorarea maximă a vitezei de corodare se observă în cazul oxidării în soluția de NaNO_2 cu concentrația înaltă. Ca concluzie, utilizarea soluției de NaNO_2 cu concentrația mai mică decât 10 g/l nu permite de a obține rezultatele preconizate, iar soluția cu concentrația mai mare decât 30 g/l modifică însuși mecanismul oxidării, ceea ce din punct de vedere ecologic este riscant.

55 În așa mod, invenția propusă permite de a mări considerabil rezistența la coroziune a organelor de mașini, sculelor și utilajului tehnologic, de a spori fiabilitatea lor neutilizând acoperiri costisitoare.

MD 2959 C2 2006.01.31

4

Tabelul 1

Influența modului de tratament asupra curenților dizolvării anodice în soluția de 0,05 M Na₂SO₄ (la numărator - electrolitul 11/11, la numitor - 10/5)

5

Metoda tratamentului	$I_a, A/m^2$ $\varphi=0,1 B$	$I_a, A/m^2$ $\varphi=0,1 B$
Neprelucrat	168	308
Cu oxidarea suplimentară în soluția de NaNO ₂ de 10%	19,2/20,79	22,3/23,6
Cu oxidarea suplimentară în soluția de NaNO ₂ de 20%	10,2/11,05	15,4/16,3
Cu oxidarea suplimentară în soluția de NaNO ₂ de 30%	8,4/9,05	11,6/12,26

Tabelul 2

Influența modului de tratament și timpului încercărilor asupra vitezei de corodare a mostrelor (la numărator – 10 g/l NaNO₂, la numitor – 30 g/l NaNO₂)

10

Electrolit	Modul de răcire	Viteza de corodare, $k, g/m^2 \cdot 24 h$		
		8 h	24 h	72 h
10/5	in electrolit	24,35	8,64	5,76
	in NaNO ₂	8,05/7,5	2,15/2,05	1,1/1,01
11/11	in electrolit	16,45	7,72	6,3
	in NaNO ₂	6,41/5,95	1,9/1,76	0,9/0,85

(57) Revendicare:

15

Procedeu de prelucrare a pieselor din oțel pentru obținerea stratului superficial anticorrosiv, care include tratamentul termochimic, care constă în încălzirea anodică a piesei într-un electrolit, ce conține compuși azotici, și răcirea ei până la temperatura mediului ambiant, **caracterizat prin aceea că** încălzirea anodică a piesei în electrolit se efectuează până la temperatura de 720...750°C cu menținerea ei la această temperatură timp de 3...7 min, iar răcirea piesei se efectuează prin cufundarea ei în soluția apoasă a nitritului de sodiu cu concentrația de 10 ... 30 g/l.

20

(56) Referințe bibliografice:

- SU 969 761 1982.10.30
- V.G. Ревенко, Г.П. Чернова, В.В. Паршутин, Н.Л. Богдашкина, Н.Д. Томашов, П.Н. Белкин, Е.А. Пасинковский. Влияние параметров процесса азотирования в электролите на защитные свойства конверсионных покрытий. Защита металлов, 1988, № 2, с. 204 – 210

Șef Secție:

NEKLIUDOVA Natalia

Examinator:

COJOCARU Ala

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2004 0161	
(22) Data depozit: 2004.06.29	
(51) ⁸ : C23C 20/00 (2006.01) C23C 20/06 (2006.01) C23C 20/08 (2006.01) (54) Titlul : Procedeu de prelucrare a pieselor din oțel pentru obținerea stratului superficial anticorosiv (71) Solicitantul : INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: tratament termochimic, strat anticorosiv b) limba engleză: thermochemical treatment, anticorrosion layer	
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)	
Int. Cl. ⁷ C 23 C 20/00	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
V.G. Ревенко, Г.П. Чернова, В.В. Паршутин, Богдашкина Н.Л., Томашов Н.Д., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. Влияние параметров процесса азотирования в электролите на защитные свойства конверсионных покрытий. Защита металлов, 1988, № 2. С. 204 – 210.	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	
MD Perioada: 1993-2004 brevete, cereri BI, cereri MU, certificate MU. EA Perioada: 1996-2004 brevete, cereri BI. SU Perioada: 1972-1993 (pe suport hartie); brevete, certificate ESP@CENET - WORLDWIDE (WO, EP, CH, DE, GB, FR, US, JP...) brevete, cereri BI.	

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A A	1. SU969 761 1982.10.30 2. В.Г. Ревенко, Г.П. Чернова, В.В. Паршутин, Богдашкина Н.Л., Томашов Н.Д., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. Влияние параметров процесса азотирования в электролите на защитные свойства конверсионных покрытий. Защита металлов, 1988, № 2. С. 204 – 210.	1 1
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		☐ 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	2005.11.07
Examinatorul	COJOCARU Ala