



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00836**

(22) Data de depozit: **28.10.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.02.2014** BOPI nr. 2/2014

(41) Data publicării cererii:

30.07.2010 BOPI nr. 7/2010

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD. BIRUIȚEI NR. 102,
COMUNA PANTELIMON, IF, RO**

(72) Inventatori:

• **GURGU CONSTANTIN, STR. MĂGURICEA
NR. 21, BL. 8 J, SC. 4, ET. 2, AP. 63,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **SOARE VASILE, BD. THEODOR PALLADY
NR. 29, BL. N3-N3A, SC. A, AP. 9, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **SURCEL IOAN, BD. 1 MAI NR. 16,
BL. 16 S 14, SC. 1, ET. 9, AP. 119, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BURADĂ MARIAN, STR. STRAJA NR. 3,
BL. 62 BIS, SC. 2, AP. 26, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MITRICĂ DUMITRU, STR. MALTOPOL
NR. 8, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

WO 02/066711 A1; US 2007/0029208 A1

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE PRIN PROCES ELECTROCHIMIC
A UNOR MATERIALE COMPOZITE CU MATRICE METALICĂ**



RO 125598 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale compozite cu matrice
metalică din titan sau aliaje de titan, sau cu matrice din alte metale sau aliaje ranforsate cu
3 particule ceramice pe bază de zirconiu, fier, cupru etc., din carburi, nitruri, boruri etc.,
printr-un proces de reducere electrochimică în electrolit clorură de calciu topită a oxidului sau
5 oxizilor metalici ai matricelor, cu tensiuni de descompunere sub cea a oxidului de calciu.

Procedeele cunoscute pentru obținerea materialelor compozite cu matrice din titan
7 sau aliaje de titan și din materiale compozite cu alte matrice metalice cu inserții de particule
se bazează pe faze specifice precum: procesarea în stare solidă prin metalurgia pulberilor
9 pentru compozite „particulate”, utilizând pulberi de metale sau aliaje și pulberi ceramice de
ranforsare, amestecate și prelucrate prin presare, extrudare sau laminare la temperaturi
11 înalte; procesare în stare lichidă prin amestecare - metoda „vortex”, sau prin codepunerea
prin pulverizare a matricei lichide și a particulelor solide de ranforsare, sau prin infiltrare sub
13 presiune a matricei topite în pre-forma presată, poroasă din material de ranforsare;
procesare în stare de vapori prin diferite metode de acoperire a componentelor de ranforsare
15 cu straturi intermediare pentru compatibilizarea îmbinărilor și cu matrice metalice.

Procedeele actuale de obținere a unor compozite cu matrice de titan, Ti-MC și a altor
17 materiale compozite cu matrice metalică-MMC, prezintă o serie de dificultăți și dezavantaje,
între care: numărul mare de etape tehnologice pentru tratarea ranforsării și consolidarea
19 compozitului; procesarea la temperaturi foarte înalte, cu matrice lichidă; prelucrarea dificilă
prin aşchiere în faze intermediare ale proceselor; numărul mare de operații și utilaje
21 specifice, cu consumuri mari de energie; prețul crescut al componentelor de matrice sub
formă de benzi sau table și a ranforsărilor tratate superficial, etc.

23 În stadiu experimental, de cercetare, se află diverse procedee electrochimice de
electro - reducere a oxizilor metalici în electrolit CaCl_2 topit, bazate pe procesul FFC
25 (Fray-Farthing-Chen) Cambridge și pe procesul OS (Ono-Suzuki), cu obținerea titanului și
altor metale sub formă spongioasă, pulverulentă; bazate pe aceleași procese, s-au propus
27 procedee de obținere a unor compuși metalici cu carbon, azot, sulf, oxigen. Procedeele
electrochimice cunoscute, de reducere în săruri topite a oxizilor unor metale cu tensiuni de
29 descompunere sub cea a oxidului de calciu, se referă la obținerea de metale, aliaje metalice
și compuși și nu la materiale compozite cu matrice metalică.

31 De exemplu, documentul **WO 02/066711 A1** prezintă un procedeu de producere a unui metal
sau a unui aliaj din material metalifer cu Ti, Si, Ge, Zr, Hf, Sm, U, Al, Mg, Nd, Mo, Cr sau/și
33 Nb sau aliaje ale acestora, care poate conține oxizi, carburi, sulfuri sau nitruri ale metalului
respectiv, prin scoaterea atomilor de O, S, N, C din structura corpului solid metalifer prin
35 electroliză în o celulă de electroliză ce include o sare topită ca electrolit, în care impuritățile
se dizolvă, în particular, CaCl_2 , corpul solid metalifer fiind utilizat drept catod, parametrii de
37 curent/tensiune fiind aleși astfel încât se evită descompunerea electrolitului prin evitarea
depunerii cationilor la catod, transportarea materialului anodic spre catod este prevenită. În
39 particular, se poate obține aliaj Ti-Al plecând de la TiO_2 și Al_2O_3 . Materialul metalifer catodic
este distribuit în jurul unui/unor conductori inerti chimic la temperatură înaltă, fiind sinterizat
41 în aer la 850...950°C, anodul fiind din grafit, temperatura de electroliză fiind de circa 950°C,
tensiunea fiind între 1,75 și 3,3 V, și intensitatea de curent mai mare de 1 A, aplicată
43 minimum 2 h.

De asemenea, documentul **US 2007/0029208 A1** prezintă un procedeu și o instalație
45 de purificare a unor metale prin reducere a unor oxizi ai acestora prin electroliză cu electrolit
din o sare topită, în particular-din CaCl_2 cu 5% CaO la 900°C, folosind drept catod oxid de
47 titan, TiO_2 , presat și sinterizat la 1450°C, pentru a produce un corp poros și cu anod din
grafit, electroliza fiind realizată la o tensiune de 3 V timp de 8 h.

RO 125598 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în prevederea unor elemente tehnice specifice unui procedeu de producere a unui metal sau a unui aliaj din material metalifer cu Ti, Zr, Fe, Cu, sau aliaje ale acestora, prin electroliză cu CaCl ₂ , folosind catod din oxizi ai acestor metale în amestec cu particule de carburi, nitruri etc., astfel încât din materialul catodic de după electroliză să se obțină un material compozit cu matrice metalică.	1 3 5
Procedeul conform invenției, de obținere prin proces electrochimic a unor materiale compozite cu matrice metalică, rezolvă această problemă tehnică printr-o fază preliminară de formare a unui catod din pulberi oxizi metalici și particule de carburi sau nitruri ale unor metale, prin presare și sinterizare la o temperatură în jur de 900°C și o fază de producere a unui metal sau a unui aliaj din material metalifer cu Ti, Zr, Al, Cu sau a unor aliaje ale acestora, utilizând catodul solid menționat și un anod de grafit superdens, prin electroliză în o celulă de electroliză cu CaCl ₂ topită ca electrolit, la 850...950°C cu o tensiune de 2,7...3,2 V timp de minimum 2 h, la o intensitate de curent de 10...20 A, corespunzătoare unei distanțe anod-catod de 20 ÷ 40 mm și unui raport al suprafețelor anod/catod de 1,5...2,1. Pentru obținerea materialului compozit final, un număr de catozi post-reducere, constituind precursori de compozit, formați din matrice metalică ranforsată cu particule ceramice de carburi, nitruri, boruri sau/și alte particule dure din componența catodului inițial, fiind consolidați preferabil sub formă de bară prin presarea în matriță cu forța de 200...300 kN și sinterizare la 0,7...0,9 din temperatura de topire a metalului sau aliajului de matrice.	7 9 11 13 15 17 19
În particular, catodul poate fi în formă de disc sinterizat.	
Invenția prezintă următoarele avantaje:	21
- se utilizează materii prime mai ieftine (oxizi metalici, compuși fără tratamente de acoperiri);	23
- procedeul implică un număr mic de operații, cu durate reduse și cu consumuri energetice scăzute;	25
- procedeul permite obținerea de materiale compozite cu o distribuție foarte omogenă a particulelor de ranforsare ceramice în matricea metalică;	27
- se obține o stabilitate înaltă a îmbinării matrice - armătură datorită procesului <i>in situ</i> , premisă a unor caracteristici fizico - mecanice înalte.	29
Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu figura, care reprezintă schița celulei de electroliză.	31
Procedeul propus pentru obținerea unui material compozit cu matrice metalică și inserții de particule ceramice, printr-un proces de electrochimie utilizând ca electrolit clorura de calciu topită cu adaos de 3 ÷ 5% oxid de calciu, constă în esență în electroreducerea amestecului de oxizi ai metalelor care constituie matricea în care se introduc inițial și particulele de ranforsare ceramice, inerte în proces. Se obține un material compozit - precursor sub formă de burete, care este prelucrat ulterior pentru consolidare structurală și realizarea formei finale. De exemplu, pentru obținerea materialului compozit - aliaj Ti-Al ₆ -V ₄ /SiC _{particule} , se prepară un amestec de pulberi de oxizi de Ti, Al și V și de pulbere de SiC și prin proces electrochimic se reduc oxizii și rezultă un precursor compozit spongios, parțial sinterizat, alcătuit din metale (aliaj metalic) și particule de ranforsare de SiC. Prin compactare și sinterizare ulterioară, se obține produsul compozit în forma finală.	33 35 37 39 41
Procedeul conform invenției are ca fundament procesele electrochimice de reducere a oxizilor metalelor ce alcătuiesc matricea compozitului, exprimate prin reacții caracteristice care sunt prezentate în continuare. Sunt subliniate speciile dizolvate în electrolit.	43 45
$\text{CaO} = \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}; \quad 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 (\text{gaz}) + 2\text{e}$	
$y \text{Ca}^{2+} + \text{Me}_x\text{O}_y = x\text{M} + y\text{CaO}$	47
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	
$y\text{Ca} + \text{Me}_x\text{O}_y = x\text{M} + y\text{CaO}$	49

RO 125598 B1

1 Reacțiile electrochimice și chimice sunt posibile deoarece oxidul de calciu CaO este
2 solubil în electrolitul CaCl₂ până la circa 20% molar la 850°C, iar calciul metalic (Ca) este
3 solubil în același electrolit până la circa 4% molar.

4 Procedul conform invenției înlătură unele dintre dezavantajele procedeelelor
5 cunoscute, prin aceea că: este necesar un număr mic de operații până la obținerea
6 materialului compozit precursor, cu consumuri energetice și de manoperă reduse; utilizează
7 ca materii prime pentru matrice oxizi în loc de metale; utilizează ca elemente de ranforsare
8 particule ceramice fără tratamente suplimentare de acoperiri.

9 Materia primă principală este formată din pulberi de oxizi ai elementelor care
10 constituie matricea (oxizi de Ti, Zr, Fe, Cu etc.) și pulberi de materiale ceramice (carburi,
11 nitruri, boruri etc.), cu granulații de 0,2 ÷ 500 μm și cu purități de minimum 99%.

12 Electrolitul este format din CaCl₂ anhidră și CaO de puritate tehnică.

13 Un catod sub formă de disc se confecționează din amestecul de pulberi din oxidul
14 sau amestecul de oxizi ai metalului/metalelor (aliajului) care constituie matricea și din
15 particulele ceramice, prin următoarele operații: - dozarea pulberilor conform calculelor
16 stoichiometrice privind compoziția compozitului, pentru un amestec de 10 ÷ 20 g;
17 omogenizarea amestecului; presarea sub formă de disc cu diametrul de 20 ÷ 30 mm,
18 înălțimea de 5 ÷ 10 mm și porozitatea de 40 ÷ 60%; sinterizarea discului catodic, pentru
19 conferirea unei rezistențe mecanice suficiente la manipulări, la temperaturi de ordinul 700
20 ÷ 1.200°C, cu durate de 2 ÷ 10 h. Anodul celulei este din grafit superdens, de formă
21 cilindrică, cu canale care permit evacuarea ușoară a gazelor anodice (a oxigenului) degajate
22 în timpul procesului de electro-reducere.

23 Parametrii principali ai procesului electrochimic sunt: temperatura de lucru: 850 ÷
24 950°C; tensiunea aplicată: U = 2,7 ÷ 3,2 V, în etapa a doua; intensitatea curentului: I = 10
25 ÷ 20 A. Distanța anod-catod este de 20 ÷ 40 mm, iar raportul suprafețelor anod/catod este
26 1,5 ÷ 2/1.

27 După procesul electrochimic, discurile catodice, care reprezintă precursori de
28 compozit, sunt sub formă de burete, alcătuit din particule metalice parțial sinterizate de
29 metale ale matricei, și particule ceramice de ranforsare îmbinate în matrice. Pentru
30 consolidarea compozitului sub formă de bară, un număr de precursori de compozit se
31 presează în matrită cu forța de 200 ÷ 300 kN și apoi se sinterizează la temperaturi
32 corespunzătoare metalului sau aliajului de matrice. Celula de electroliză pentru obținerea de
33 materiale compozite cu matrice metalică prin reducere electrochimică are cuva confecționată
34 dintr-un creuzet ceramic 1, rezistent la temperaturi înalte și la acțiunea corozivă a
35 electrolitului topit. Catodul 2, format din amestecul presat - sinterizat de pulberi de oxid (oxizi)
36 metalic(i) și particule de compuși ceramici de ranforsare, este fixat de un suport metalic al
37 catodului 4 prin sertizare.

38 Se dă în continuare un exemplu de realizare a procedului.

39 Materialul compozit care urmează a fi realizat este de tipul aliaj de titan Ti-Al6-V4 cu
40 10% greutate inserții de particule de ranforsare de SiC.

41 Pentru obținerea unui disc de material precursor de compozit cu greutatea de circa
42 7,5 g, sub formă de disc spongios alcătuit din particule metalice de Ti, Al, V (aliaj) și particule
43 de SiC, conform invenției, se efectuează operațiile descrise în continuare. Se cântăresc
44 cantitățile de pulberi: 8 g TiC₂, 0,6 g Al₂O₃, 0,4 g V₂O₅ și 1,0 g SiC, cu granulații de 5 ÷
45 10 μm, care se omogenizează timp de 30 ÷ 60 min, și apoi se presează în matrită la
46 presiunea de 6 ÷ 10 kN. Catodul presat - sinterizat, sub formă de disc cu dimensiunile: φ30
47 x 5 mm și având porozitatea de 40 ÷ 60%, se montează în celula de electroliză. Se introduce
electrolitul sub formă de pulbere din CaCl₂ anhidră, în cantitate de circa 300 g în celulă.

RO 125598 B1

Procesul de electroreducere a oxizilor metalici se desfășoară în atmosferă de argon, cu următorii parametri: temperatura de lucru 850°C; distanța anod - catod 20 mm; tensiunea de 3,0 ÷ 3,2 V cu durată de 6 ÷ 9 h. Catodul redus este sub formă de disc spongios, alcătuit din particule metalice parțial sinterizate de Ti, Al, V, care înglobează particule de SiC; după extragere din suportul catodului și după spălare cu apă, pentru îndepărtarea clorurii de calciu reziduale infiltrată în pori, discul precursor de compozit are greutatea de circa 7,5 g. 1
3
5

Pentru obținerea materialului compozit Ti-Al6-V4 /10 % SiC particule, sub formă de bară (sau disc) cu greutatea de circa 15 g, diametrul de circa 30 mm și grosimea de 5 ÷ 6 mm, două discuri de material precursor se presează în matriță, cu o forță de circa 250 kN. Ulterior, compozitul se sinterizează în atmosferă de argon, la 1100°C cu o durată a tratamentului de 12 ÷15 h. 7
9
11

RO 125598 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere prin proces electrochimic a unor materiale compozite cu matrice metalică, incluzând o fază preliminară de formare a unui catod din pulberi de oxizi metalici și particule de carburi sau/și nitruri ale unor metale, prin presare și sinterizare la o temperatură în jur de 900°C, și o fază de producere a unui metal sau a unui aliaj din material metalifer cu Ti, Zr, Al, Cu sau a unor aliaje ale acestora, utilizând catodul solid menționat și un anod de grafit superdens, prin electroliză într-o celulă de electroliză cu CaCl₂ topită ca electrolit, la 850...950°C, cu o tensiune de 2,7...3,2 V, timp de minimum 2 h, **caracterizat prin aceea că** electroliza menționată este realizată la o intensitate de curent de 10...20 A, corespunzătoare unei distanțe anod-catod de 20 ÷ 40 mm și unui raport al suprafețelor anod/catod de 1,5...2,1, pentru obținerea materialului compozit final, un număr de catozi post-reducere, constituind precursori de compozit, formați din matrice metalică ranforsată cu particule ceramice de carburi, nitruri, boruri sau/și alte particule dure din componența catodului inițial, fiind consolidați preferabil sub formă de bară prin presarea în matrită cu forța de 200...300 kN și sinterizare la 0,7...0,9 din temperatura de topire a metalului sau aliajului de matrice.

11

13

15

17

19

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru electroliză, utilizează un catod în formă de disc sinterizat cu diametrul de 30 mm, înălțimea de 5 ÷ 10 mm, și porozitatea 40 ÷ 60%, fixat de suportul metalic al catodului prin sertizare.

(51) Int.Cl.

C25C 3/08 (2006.01),

C25C 3/26 (2006.01),

C25C 5/04 (2006.01),

C04B 35/71 (2006.01)

