



MD 561 Z 2013.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **561** ⁽¹³⁾ **Z**
(51) Int.Cl: *B23H 1/00* (2006.01)
B23H 5/02 (2006.01)
B23H 5/12 (2006.01)
C23C 4/10 (2006.01)
C23C 22/05 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
C08H 6/00 (2010.01)

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

(21) Nr. depozit: s 2012 0031 (22) Data depozit: 2012.02.08	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2012.11.30, BOPI nr. 11/2012
(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; CERNÎȘEVA Natalia, MD; ȘOLTOIAN Nicolae, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de tratament anticoroziv al oțelului**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la procedeele electrice și termochimice de prelucrare a pieselor din oțel și poate fi folosită în industria construcțiilor de mașini și în construcția aparatelor pentru mărirea rezistenței la coroziune a pieselor mașinilor, sculelor și utilajului tehnologic.

Procedeu, conform invenției, constă în aceea că se efectuează alierea prin scânteii electrice a suprafeței piesei din oțel strat cu strat cu durată impulsurilor de 10...2500 μs și frecvența de 1500...25 Hz corespunzător, cu obținerea unei acoperiri, apoi se efectuează tratamentul termochimic anodic al acoperirii obținute timp de 1...5 min într-un electrolit ce

2
conține compuși anorganici ai azotului cu un
5 adaos de 0,5...15 g/l de tanin la tensiunea
dintre electrozi de 150...220 V, densitatea
curentului de 1...20 A/cm² și temperatura
anodului de 600...900°C cu călirea-oxidarea
ulterioară în electrolit. După aceasta piesa se
10 menține timp de 3...5 ore în acid ortofosforic
concentrat și/sau într-o soluție de nitrit de
sodiu cu concentrația de 30...150 g/l la
temperatura de 70...100°C, apoi piesa se spală,
se usucă și porii acoperirii se umplu electrolitic
15 cu material izolant.

Revendicări: 1

MD 561 Z 2013.06.30

(54) Process for anticorrosion machining of steel

(57) Abstract:

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

The process, according to the invention, consists in that it is carried out the layer-by-layer electric-spark alloying of the steel part surface with a pulse duration of 10...2500 μ s, a frequency of 1500...25 Hz correspondingly, with the obtaining of a coating, then it is carried out the anodic thermochemical machining of the obtained coating for 1...5 minutes in an electrolyte containing inorganic nitrogen

2
compounds with the addition of 0.5...15 g/l of tannin at the electrode voltage of 150...220 V, current density of 1...20 A/cm² and anode temperature of 600...900°C with subsequent quenching-oxidation in the electrolyte. After that the part is maintained during 3...5 hours in concentrated phosphoric acid and/or sodium nitrate solution with a concentration of 30...150 g/l at the temperature of 70...100°C, then the part is washed, dried and the coating pores are electrolytically filled with insulating material.

Claims: 1

(54) Способ антикоррозионной обработки стали

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к электрическим и термохимическим способам обработки стальных изделий и может быть использовано в машиностроении и приборостроении для повышения коррозионной стойкости деталей машин, инструментов и технологической оснастки.

Способ, согласно изобретению, состоит в том что осуществляют электроискровое легирование поверхности детали из стали послойно с длительностью импульсов 10...2500 мкс, частотой 1500...25 Гц соответственно, с получением покрытия, затем проводят анодную термохимическую обработку полученного покрытия в течение 1...5 мин в электролите, содержащем не-

2
органические азотистые соединения с добавкой 0,5...15 г/л танина при напряжении на электродах 150...220 В, плотности тока 1...20 А/см² и температуре анода 600...900°C с последующей закалкой-окислением в электролите. После этого деталь выдерживают в течение 3...5 часов в концентрированной ортофосфорной кислоте и/или растворе азотистокислого натрия с концентрацией 30...150 г/л, при температуре 70...100°C, затем деталь промывают, высушивают и электролитически заполняют поры покрытия изоляционным материалом.

П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la procedeele electrice și termochimice de prelucrare a pieselor din oțel și poate fi folosită în industria construcțiilor de mașini și în construcția aparatelor pentru mărirea rezistenței la coroziune a pieselor mașinilor, sculelor și utilajului tehnologic.

5 Se cunoaște un procedeu de aliere cu scânteii electrice a suprafețelor metalelor, eficient la modificarea compoziției chimice și a 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
10 anodului și catodului în straturile superficiale se formează o serie de compuși chimici, proprietățile cărora se pot pronostica. Pe baza introducerii componentelor corespunzătoare de aliere se pot obține aliaje cu o înaltă rezistență la coroziune [1].

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

15 În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeul de mărire a rezistenței la coroziune a oțelului care 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 tratamentul, care constă în încălzirea anodică a piesei timp de 30 s într-un
20 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 curentului electric de 1...15 A/cm², și răcirea ulterioară a piesei la aer [2].

Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că tratamentul termochimic nu influențează continuitatea acoperirii, ca rezultat al tratamentului în pori se formează numai
25 stratul de nitrură, rezistența la coroziune a căruia ar putea fi insuficientă într-un șir de medii agresive, ceea ce duce la corodarea acoperirii, îndepărtarea produselor coroziunii și, astfel, la deteriorarea piesei.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu de mărire a rezistenței la coroziune a oțelului supus alierii prin scânteii electrice, care asigură rezistența
30 necesară la coroziune a metalului în pori.

Problema se soluționează prin aceea că procedeul de tratament anticoroziv al oțelului, conform invenției, constă în alierea prin scânteii electrice a suprafeței piesei din oțel strat cu strat cu durata impulsurilor de 10...2500 μs și frecvența de 1500...25 Hz corespunzător, cu
35 obținerea unei acoperiri. Apoi se efectuează tratamentul termochimic anodic al acoperirii obținute timp de 1...5 min într-un electrolit ce conține compuși anorganici ai azotului cu un adaos de 0,5...15 g/l de tanin la tensiunea dintre electrozi de 150...220 V, densitatea curentului de 1...20 A/cm² și temperatura anodului de 600...900°C cu călirea-oxidarea ulterioară în electrolit. După aceasta piesa se menține timp de 3...5 ore în acid ortofosforic concentrat și/sau într-o soluție de nitrit de sodiu cu concentrația de 30...150 g/l la
40 temperatura de 70...100°C, apoi piesa se spală, se usucă și porii acoperirii se umplu electrolitic cu material izolan.

Rezultatul tehnic al aplicării procedurii constă în mărirea rezistenței la coroziune a pieselor datorită pasivizării metalului de bază în pori și formarea în pori a unui strat de
45 nitruri și tanați care permite de a evita corodarea acoperirii rezistente la coroziune și uzură depuse prin alierea cu scânteii electrice și exfolierea ei.

Exemplu de realizare a invenției

Încercările au fost efectuate în modul următor. Mostrele au fost confecționate din oțel CT.3 (compoziția, % de masă: C – 0,14...0,22, Mn – 0,40...0,65, Si – 0,12...0,30, restul – Fe), în formă de placă cu suprafața de 2 cm².

50 Alierea mostrelor a fost efectuată cu aliaj BK8 (compoziția, % de masă: WC – 92, Co – 8).

Grosimea stratului aplicat a constituit 0,2...0,4 mm. Procesul de depunere a fost realizat în trei etape. La prima etapă prelucrarea a fost efectuată la regimuri fine, durata impulsului de 30 μs și frecvența de 1200...1500 Hz. Ca rezultat, s-a obținut o acoperire cu grosimea de
55 0,1...0,15 mm, cu rugozitate joasă și un număr mic de pori. La a doua etapă prelucrarea s-a efectuat la regimuri mai dure (regim grosier), durata impulsului fiind de 1000 μs și frecvența de 50...100 Hz. S-au obținut acoperiri cu grosimea de 0,15...0,2 mm. La cea de-a treia etapă prelucrarea a fost efectuată din nou la un regim fin, durata impulsului de 30...40

us și frecvența de 1200...1500 Hz. În același timp, acoperirile aplicate anterior s-au netezit, devenind mai omogene și continue.

Este de menționat că pentru aplicarea straturilor mai groase de o calitate bună este necesar de a efectua alierea prin scânteii electrice a suprafeței strat cu strat, alternând regimurile fine și dure.

Tratamentul termochimic anodic al mostrelor a fost efectuat într-un electrolit care conține, g/l: NH_4Cl – 110 și NaNO_3 – 110, cu un adaos de 10 g/l de tanin, la tensiunea de 200 V la electrozi, densitatea curentului de 2 A/cm², temperatura anodului de 750°C, timp de 3 min, urmat de călirea-oxidarea în electrolit.

Apoi mostrele au fost spălate cu apă și introduse în acid ortofosforic concentrat pentru 4 ore și într-o soluție de nitrit de sodiu NaNO_2 cu concentrația de 50 g/l la temperatura de 70°C.

Pentru comparație, mostrele din oțel neprelucrat au fost supuse unui tratament cu acid ortofosforic concentrat sau într-o soluție de nitrit de sodiu cu concentrația de 50 g/l, sau într-o soluție de acid sulfuric de 48% timp de 4 ore.

Mostrele aliate cu aliajul BK8 și supuse tratamentului termochimic după pasivizare au fost spălate în apă fierbinte și plasate în calitate de catod într-o baie cu soluție de electrolit apos de email B - ФЛ-1199 Э, cu concentrația de 4% la pH 7,4. Procesul de depunere s-a efectuat la o tensiune de 40 V la electrozi și o durată de 100 s. Acoperirea obținută a fost fixată la 180°C timp de 30 min.

Pentru a confirma faptul că aplicarea procedurii rezolvă problema propusă, au fost efectuate încercări comparative, rezultatele cărora sunt prezentate în tabel. Rezistența mostrelor a fost determinată prin valoarea intensității curentului de dizolvare anodică la testări în soluția apoasă ce conține, g/l: NaCl – 7,0 și Na_2SO_4 (anhidru) – 7,0 pentru diferite valori ale potențialelor anodice.

Tabel

Influența tipului de prelucrare asupra intensității curentului de dizolvare anodică

Tipul procedurii de prelucrare	I_a , mA la $\varphi=0$ V	I_a , mA la $\varphi=0,4$ V	I_a , mA la $\varphi=1,2$ V
Oțel neprelucrat	560,0	600,0	640,0
Oțel pasivizat în H_2SO_4	21,2	110,0	-
Oțel pasivizat în NaNO_2	8,1	52,0	136,5
Oțel pasivizat în H_3PO_4	0,0	0,0	3,5
Oțel supus tratamentului termochimic	25,6	38,5	69,4
Oțel aliat cu BK8	21,4	42,5	61,5
Oțel aliat cu BK8 și pasivizat în H_3PO_4	8,3	14,2	24,4
Oțel aliat cu BK8 și pasivizat în NaNO_2	7,3	24,5	46,0
Oțel aliat cu BK8 și supus tratamentului termochimic	12,4	20,1	29,2
Oțel aliat cu BK8, supus tratamentului termochimic și pasivizat în H_3PO_4	5,4	10,6	15,3
Oțel aliat cu BK8, supus tratamentului termochimic și pasivizat în H_3PO_4 și NaNO_2	4,2	7,5	10,1
Oțel aliat cu BK8, supus tratamentului termochimic și pasivizat în H_3PO_4 , cu umplerea electrolitică a porilor	2,0	3,5	5,3

Din datele prezentate în tabel este clar că pasivizarea mostrei din Ct. 3 în acid sulfuric reduce intensitatea curentului de dizolvare anodică de 5,45...26,4 ori. Pasivizarea oțelului în nitrit de sodiu (NaNO_2) reduce și mai mult intensitatea – de 4,7...69,1 ori. Pasivizarea oțelului în acid ortofosforic reduce la maxim coroziunea, la potențialele 0,0 și 0,4 V suprafața este pasivizată complet și curentul lipsește, iar la un potențial de 1,2 V intensitatea curentului de dizolvare anodică se diminuează de 182,9 ori comparativ cu oțelul neprelucrat. Cu toate acestea, pelicula de protecție care acoperă întreaga suprafață a mostrei cu timpul se perforază și pe ea apar focare separate ale coroziunii.

În cazul tratamentului termochimic al mostrei din oțel intensitatea curentului de dizolvare anodică scade de 9,2...21,9 ori datorită formării pe suprafață a stratului de nitrură rezistent la coroziune, pe care este format tanatul de fier.

5 Pe suprafața mostrei din oțel aliată cu aliaj dur BK8, prin impulsuri cu parametrii menționați, se formează o acoperire rezistentă la uzură cu rugozitate scăzută care conține un număr mai mic de pori decât acoperirile obținute prin tehnologia obișnuită. Aceasta duce la diminuarea intensității curentului de dizolvare anodică de 10,4...26,2 ori în comparație cu oțelul neprelucrat, deoarece prin pori ioni agresivi de Cl^- și SO_4^{2-} pătrund într-o măsură mai mică în substratul de oțel și îl corodează nesemnificativ.

10 În cazul alierii suprafeței mostrei cu aliajul BK8 și pasivizării ulterioare a acoperirii obținute în acid ortofosforic concentrat intensitatea curentului de dizolvare anodică este mai mică de 2,5...3,0 ori comparativ cu oțelul doar aliat, datorită pasivizării piesei în porii existenți. Un efect puțin mai mic, de 1,3...2,9 ori, se observă la pasivizarea suprafeței aliate în nitrit de sodiu. Dacă supunem tratamentul termochimic mostra din oțel aliat cu BK8, atunci în comparație cu suprafața aliată, intensitatea curentului de dizolvare anodică se

15 diminuează de 1,7...2,1 ori, datorită formării în pori a unui strat de nitrură concomitent cu tanații. În cazul alierii oțelului cu tratamentul termochimic ulterior și pasivizării în acid ortofosforic intensitatea curentului de dizolvare anodică se diminuează de 4 ori în comparație cu oțelul supus doar alierii.

20 Cu toate acestea, cel mai mare efect pozitiv se observă la tratamentul combinat, alierea cu BK8, tratamentul termochimic și pasivizarea în acid ortofosforic, urmată de umplerea electrolitică a porilor. În acest caz, intensitatea curentului de dizolvare anodică în comparație cu suprafața neprelucrată a oțelului scade de 120...280 de ori, în comparație cu suprafața doar aliată – de 10,7...12,1 ori, iar în comparație cu suprafața supusă alierii, tratamentul termochimic și pasivizării în acid ortofosforic – de 2,7...3,0 ori.

25 Astfel, procedeul elaborat permite mărire semnificativă a rezistenței la coroziune a acoperirilor obținute prin aliere cu scânteii electrice datorită măririi continuității lor și diminuării considerabile a coroziunii porilor existenți.

30

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Томашов Н., Чернова Г. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. Москва, Металлургия, 1986, с. 329
2. MD 3708 F1 2008.09.30

(57) Revendicări:

Procedeu de tratament anticoroziv al oțelului, care constă în aceea că se efectuează alierea prin scânteii electrice a suprafeței piesei din oțel strat cu strat cu durată impulsurilor de 10...2500 μs și frecvența de 1500...25 Hz corespunzător, cu obținerea unei acoperiri, apoi se efectuează tratamentul termochimic anodic al acoperirii obținute timp de 1...5 min într-un electrolit ce conține compuși anorganici ai azotului cu un adaos de 0,5...15 g/l de tanin la tensiunea dintre electrozi de 150...220 V, densitatea curentului de 1...20 A/cm^2 și temperatura anodului de 600...900°C cu călirea-oxidarea ulterioară în electrolit, după care piesa se menține timp de 3...5 ore în acid ortofosforic concentrat și/sau într-o soluție de nitrit de sodiu cu concentrația de 30...150 g/l la temperatura de 70...100°C, apoi piesa se spală, se usucă și porii acoperirii se umple electrolitic cu material izolanț.

Șef Secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LEVÎTCHI Svetlana

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii	
(21) Nr. depozit: s 2012 0031	(32) Data de prioritate recunoscută:
(22) Data depozit: 2012.02.08	Raport de documentare internațională: ☐ da
(54) Titlul: Procedeu de tratament anticoroziv al oțelului	
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	
(51) (Int.Cl): Int.Cl: B23H 1/00 (2006.01) C23C 22/05 (2006.01) B23H 5/02 (2006.01) C23C 22/83 (2006.01) B23H 5/12 (2006.01) C08H 6/00 (2010.01) C23C 4/10 (2006.01)	
II. Condiții de unitate a invenției:	☒ satisface ☐ nu satisface
Note:	
III. Revendicări: claritatea, susținerea de descriere	☒ satisface ☐ nu satisface
Note:	
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare)	
MD (Documentare Invenții (inclusiv cereri nepublicate)) - a) Int.Cl: B23H 1/00 B23H 5 C23C 4/10 C23C 22 C08H6/00 b) termeni caracteristici în limba română: „aliere prin scantei electrice”, electroeroziune, „aliere strat cu strat”, „tratare termochimică”, „încălzire anodică”, oțel, coroziune, tanin EA, CIS (Eapatis) SU: a) Int.Cl: B23H 1/00 B23H 5 C23C 4/10 C23C 22 C08H6/00 b) termeni caracteristici în limba rusă: «электроискровое легирование», «последующее легирование», «электроэрозионная обработка», «анодная термохимическая обработка», «анодный нагрев», сталь, коррозия, танин	
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate	
1. Томашов Н., Чернова Г. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. Москва, Металлургия, 1986, с. 329 2. Гитлевич А., Михайлов В., Парканский Н., Ревуцкий В. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев, Штиинца, 1985, с. 3-4	

VI. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	SU 1087566 A1 1984.04.23	1
A	SU 461161 A1 1975.02.25	1
A	SU 969761 A1 1982.10.30	1
A	MD 164 Z 2010.03.31	1
A	MD 1053 G2 1998.10.31	1
A	MD 192 Z 2010.04.30	1
A	MD 336 Z 2011.02.28	1
A	MD 2959 C2 2006.01.31	1
A	MD 3974 C2 2009.11.30	1
A, D	Томашов Н., Чернова Г. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. Москва, Металлургия, 1986, с. 329	1
A, D, C	MD 3708 F1 2008.09.30	1
* 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 evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția	
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fu 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 fu 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 inainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri	
Data finalizării documentării 2012.09.07		
Examinator		LEVITCHI Svetlana