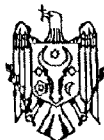




MD 614 Z 2013.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **614** ⁽¹³⁾ **Z**
(51) Int.Cl: *C23C 8/50* (2006.01)
C23C 22/13 (2006.01)
C23C 22/18 (2006.01)
C23C 22/62 (2006.01)
C23C 22/67 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
C21D 1/60 (2006.01)
C07C 337/06 (2006.01)

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

(21) Nr. depozit: s 2012 0096 (22) Data depozit: 2012.07.03	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2013.03.31, BOPI nr. 3/2013
(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 (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de prelucrare termochimică a pieselor din oțel**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la un procedeu de pre-
lucrare termochimică 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.

Procedeul, conform invenției, include
încălzirea anodică a piesei într-o soluție apoasă
ce conține NH_4Cl , NH_4NO_3 și suplimentar
tiosemicarbazidă $\text{H}_2\text{N-CS-NH-NH}_2$, timp de
1...6 min. Călireă ulterioară a piesei se

2
5 efectuează într-o soluție apoasă ce conține
monofosfat de zinc $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sulfat
de nichel NiSO_4 , sulfat de mangan MnSO_4 ,
10 acid fosforic H_3PO_4 , nitrat de sodiu NaNO_3 și
nitrit de sodiu NaNO_2 , la temperatura de
20...40°C timp de 1...20 min. După aceasta se
15 efectuează pasivizarea piesei într-o soluție
apoasă ce conține hidroxid de sodiu NaOH și
bicromat de potasiu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, la temperatura de
85...90°C timp de 1...5 min.

Revendicări: 1

MD 614 Z 2013.10.31

(54) Process for chemicothermal treatment of steel products

(57) Abstract:

1 The invention relates to a process for chemicothermal treatment of steel products and can be used in mechanical engineering and instrument engineering for increasing the corrosion resistance of machine parts, tools and tooling.

The process, according to the invention, comprises the anode heating of the product in an aqueous solution containing NH_4Cl , NH_4NO_3 and additionally thiosemicarbazide $\text{H}_2\text{N-CS-NH-NH}_2$, during 1...6 min. The subsequent quenching of the product is carried

2 out in an aqueous solution containing zinc monophosphate $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nickel sulphate NiSO_4 , manganese sulphate MnSO_4 , phosphoric acid, H_3PO_4 , sodium nitrate NaNO_3 and sodium nitrite NaNO_2 , at the temperature of 20...40°C during 1...20 min. Afterwards, it is carried out the passivation of the product in an aqueous solution containing sodium hydroxide NaOH and potassium bichromate $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, at the temperature of 85...90°C during 1...5 min.

Claims: 1

(54) Способ химико-термической обработки стальных изделий

(57) Реферат:

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

Способ, согласно изобретению, включает анодный нагрев изделия в водном растворе, содержащем NH_4Cl , NH_4NO_3 и дополнительно тиосемикарбазид $\text{H}_2\text{N-CS-NH-NH}_2$, в течение 1...6 мин. Последующую закалку изделия осуществляют в водном растворе, содержащем монофосфат

2 цинка $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сульфат никеля NiSO_4 , сульфат марганца MnSO_4 , фосфорную кислоту H_3PO_4 , натрий азотнокислый NaNO_3 и натрий азотистокислый NaNO_2 , при температуре 20...40°C в течение 1...20 мин. После этого осуществляют пассивирование изделия в водном растворе, содержащем гидроксид натрия NaOH и бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, при температуре 85...90°C в течение 1...5 мин.

П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de prelucrare termochimică 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 Este cunoscut un procedeu de prelucrare termochimică a suprafeței oțelului prin încălzire anodică a piesei în soluții apoase de electroliți, care conțin compuși ai azotului, % mas.: 1) NH_4Cl 10 și NH_4OH 5; 2) NH_4Cl 11 și NH_4NO_3 11, la densitatea curentului de 1...2 A/cm^2 și tensiunea de 150...220 V. În procesul nitrurării electrolitul din apropierea nemijlocită a anodului începe să fiarbă și se separă de piesă printr-o peliculă compactă de
10 vapori și gaze. O parte din energie este consumată pentru încălzirea anodului (piesei) cu posibilitatea reglării lente a temperaturii în limitele 400...950°C. Ca rezultat are loc difuzia azotului în stratul de suprafață a oțelului cu formarea nitrurilor. Răcirea piesei se efectuează sau în electrolit după deconectarea curentului, sau în aer, datorită căreia pe suprafață se formează o peliculă de oxizi. Acest tratament duce la o anumită sporire a rezistenței la
15 coroziune a pieselor [1].

Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că stratul de nitrură obținut este neomogen și de o grosime insuficientă, iar pelicula de oxizi are o grosime mică, neuniformă și o continuitate nesatisfăcătoare. În plus, ea are o aderență slabă cu suprafața piesei, ceea ce duce la fărâmițarea acesteia și la diminuarea rezistenței la coroziune a pieselor din oțel.

20 În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeul de prelucrare termochimică a pieselor din oțel, care include încălzirea anodică a piesei până la temperatura de 400...950°C, timp de 3...5 min, într-un electrolit ce conține, g/L: NH_4Cl 40...60, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,05...0,10, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{HCl}$ 0,1...1,0, apă – restul, la o tensiune a curentului de 100...220 V și o densitate de 1,0...2,5 A/cm^2 , după care piesa se călește într-o soluție
25 apoasă ce conține 50...100 g/L de hidroxid de sodiu. Datorită acestui procedeu în stratul superficial al piesei se diminuează conținutul de carbon și se formează stratul de nitrură și o peliculă de oxid destul de compactă [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că stratul de protecție conține numai nitruri și peliculă de oxizi, ceea ce nu întotdeauna permite obținerea rezistenței la coroziune
30 necesare a suprafeței.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în sporirea rezistenței la coroziune a pieselor și formarea unei pelicule de pasivizare suplimentare, subțiri, compacte și cu o adeziune bună cu suprafața stratului de fosfați, care protejează de coroziune.

35 Problema se rezolvă prin aceea că procedeul de prelucrare termochimică a pieselor din oțel include încălzirea anodică a piesei într-o soluție apoasă de electrolit, ce conține, g/L: NH_4Cl 110, NH_4NO_3 110 și suplimentar tiosemicarbazidă $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ 0,1...1,0, timp de 1...6 min, iar călirea ulterioară a piesei se efectuează într-o soluție apoasă, ce conține, g/L: monofosfat de zinc $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5...12, sulfat de nichel NiSO_4 1...6, sulfat de mangan MnSO_4 0,8...6, acid fosforic H_3PO_4 13...30, nitrat de sodiu NaNO_3 2...6,
40 nitrit de sodiu NaNO_2 0,1...0,3, la temperatura de 20...40°C timp de 1...20 min. După aceasta se efectuează pasivizarea piesei într-o soluție apoasă, ce conține, g/L: hidroxid de sodiu NaOH 3...7 și bicromat de potasiu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 15...25, la temperatura de 85...90°C timp de 1...5 min.

45 Rezultatul tehnic al aplicării procedurii este mărirea rezistenței la coroziune a pieselor datorită creării pe suprafața stratului de nitruri a stratului de fosfați insolubili de fier, mangan și zinc și formării pe ele a unei pelicule de pasivizare subțiri și continue.

Exemplu de realizare a invenției

Probele au fost confecționate din oțel Ct.3 (compoziție, % mas.: 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 cm^2 .

50 Tratamentul termochimic anodic a fost efectuat într-un electrolit, care conține, g/L: NH_4Cl 110 și NH_4NO_3 110, în care au fost introduse suplimentar 0,5 g/L de tiosemi-carbazidă $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, tensiunea la electrozi de 200 V, densitatea curentului de 2 A/cm^2 , temperatura anodului de 750°C timp de 5 min.

- 5 După deconectarea de la curent a piesei-electrod aceasta a fost transferată imediat într-o baie cu soluție apoasă de electrolit, ce conține, g/L: $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8, NiSO_4 4, MnSO_4 3, H_3PO_4 18, NaNO_3 4, nitrit de sodiu NaNO_2 0,2, la temperatura de 30°C timp de 1...20 min. Apoi piesa-electrod a fost spălată și pasivizată în soluție apoasă, ce conține, g/L: NaOH 5, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20, la temperatura de 90°C timp de 4 min.

Tabel

- 10 Influența tipului de prelucrare asupra intensității curentului de dizolvare anodică (mA) în soluția apoasă, g/L: NaCl 7,0 și Na_2SO_4 7,0

Tipul 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
Cr. 3, neprelucrat	560,0	600,0	640,0
Cr.3, după prelucrarea termochimică în electrolit, g/L: NH_4Cl 110 și NH_4NO_3 110	25,6	38,5	69,4
Cr. 3, după prelucrarea termochimică conform celei mai apropiate soluții	17,1	25,8	46,3
Cr. 3, după prelucrarea termochimică în electrolitul propus	7,4	11,2	20,1
Cr. 3, după prelucrarea termochimică în electrolitul propus + călirea în electrolitul propus	4,8	7,3	13,1
Cr. 3, după prelucrarea termochimică în electrolitul propus + călirea în electrolitul propus + pasivizarea în electrolitul propus	3,2	4,1	8,7

- 15 Din datele prezentate în tabel este clar că oțelul neprelucrat este cel mai nerezistent pentru toate valorile potențialului. Prelucrarea termochimică în electrolitul, ce conține NH_4Cl 110 g/L și NH_4NO_3 110 g/L, reduce intensitatea curentului de dizolvare anodică de 9,2...21,88 ori. După tratamentul termochimic conform celei mai apropiate soluții intensitatea curentului de dizolvare anodică la potențialul de 0,0 V se reduce de aproape 1,5 ori. Totodată, prelucrarea doar în electrolitul propus reduce intensitatea curentului de dizolvare anodică la potențialul de 0,0 V de 2,31 ori (de la 17,1 până la 7,4 mA). Mai mult
- 20 sporesc rezistența la coroziune a oțelului alte două procese propuse: călirea și pasivizarea, la potențialul de 0,0 V, de exemplu, intensitatea curentului de dizolvare anodică respectiv a scăzut până la 4,8 și 3,2 mA, adică, în comparație cu cea mai apropiată soluție la potențialele 0,0 V și 0,4 V intensitatea curentului de dizolvare anodică a scăzut de 5,3 și, respectiv, de 6,3 ori.

- 25 Astfel, invenția propusă permite mărirea considerabilă a rezistenței la coroziune a pieselor din oțel și a fiabilității lor.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Паршутин В., Ревенко В., Пасинковский Е., Шкурпело А., Житару Р. Влияние способа ввода азота на электрохимическое, коррозионное поведение и физико-механические свойства модифицированных поверхностей сталей. Электронная обработка материалов, 2004, № 4, с. 14-33
2. MD 192 Y 2010.04.30

(57) Revendicări:

Procedeu de prelucrare termochimică a pieselor din oțel, care include încălzirea anodică a piesei într-o soluție apoasă de electrolit ce conține compuși anorganici ai azotului și călirea ulterioară a piesei într-o altă soluție apoasă, **caracterizat prin aceea că** încălzirea anodică se efectuează timp de 1...6 min într-o soluție apoasă ce conține, g/L: NH_4Cl 110, NH_4NO_3 110 și suplimentar tiosemicarbazidă $\text{H}_2\text{N-CS-NH-NH}_2$ 0,1...1,0, iar călirea ulterioară a piesei se efectuează într-o soluție apoasă ce conține, g/L: monofosfat de zinc $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5...12, sulfat de nichel NiSO_4 1...6, sulfat de mangan MnSO_4 0,8...6, acid fosforic H_3PO_4 13...30, nitrat de sodiu NaNO_3 2...6, nitrit de sodiu NaNO_2 0,1...0,3, la temperatura de 20...40°C timp de 1...20 min, după care se efectuează pasivizarea piesei într-o soluție apoasă ce conține, g/L: hidroxid de sodiu NaOH 3...7 și bicromat de potasiu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 15...25, la temperatura de 85...90°C timp de 1...5 min.

Șef Secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LEVÎTCHI Svetlana

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: s 2012 0096 (32) Data de prioritate recunoscută: (22) Data depozit: 2012.07.03 Raport de documentare internațională: ☐ da (71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (54) Titlul: Procedeu de prelucrare termochimică a pieselor din oțel		
II. Clasificarea obiectului invenției: (51) Int.Cl: <i>C23C 8/50</i> (2006.01) <i>C23C 22/13</i> (2006.01) <i>C23C 22/18</i> (2006.01) <i>C23C 22/62</i> (2006.01) <i>C23C 22/67</i> (2006.01) <i>C23C 22/83</i> (2006.01) <i>C21D 1/60</i> (2006.01) <i>C07C 337/06</i> (2006.01)		
III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative) MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta): a) Int.Cl: <i>C23C 8/50 C23C 22 C21D 1/60 C07C 337/06</i> b) termeni caracteristici în limba română: „prelucrare termochimică”, „încălzire anodică”, tiosemicarbazidă, călire, pasivizare, oțel, coroziune EA, CIS (Eapatis), SU: a) Int.Cl: <i>C23C 8/50 C23C 22 C21D 1/60 C07C 337/06</i> b) termeni caracteristici în limba rusă: «химико-термическая обработка», «анодный нагрев», тиосемикарбазид, закалка, пассивирование, сталь, коррозия		
IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
Паршутин В., Ревенко В., Пасинковский Е., Шкурпело А., Житару Р. Влияние способа ввода азота на электрохимическое, коррозионное поведение и физико-механические свойства модифицированных поверхностей сталей. Электронная обработка материалов, 2004, № 4, с.14-33		
V. Documente considerate a fi relevante		
Categorია*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 336 Z 2011.02.28	1
A	MD 2959 C2 2006.01.31	1
A	MD 3708 F1 2008.09.30	1

A	MD 3606 F1 2008.05.31	1
A	SU 621799 A1 1978.08.30	1
A	SU 1640203 A1 1991.04.07	1
A	SU 1650767 A1 1991.05.23	1
A	SU 461161 A1 1975.02.25	1
A	SU 1087566 A1 1984.04.23	1
A	SU 969761 A1 1982.10.30	1
A, D	Паршутин В., Ревенко В., Пасинковский Е., Шкурпело А., Житару Р. Влияние способа ввода азота на электрохимическое, коррозионное поведение и физико-механические свойства модифицированных поверхностей сталей. Электронная обработка материалов, 2004, № 4, с. 14-33	1
A, D, C	MD 192 Y 2010.04.30	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 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 2013.01.10		
Examinator		LEVITCHI Svetlana