



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00261**

(22) Data de depozit: **02/05/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2019** BOPI nr. **5/2019**

(71) Solicitant:  
• **AEG PROGRESIV S.R.L.**,  
STR.NUȚȘOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,  
AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• **MATEESCU ALICE-ORTANSA**,  
STR.ION MIHALACHE NR.187, BL.4, ET.6,  
AP.28, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• **MATEESCU GHEORGHE**,  
STR.NUȚȘOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,  
AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE ÎMBUNĂTĂȚIRE A CALITĂȚILOR  
MECANICE, TRIBOLOGICE, ȘI DE PROTECȚIE  
ALE PIESELOR DIN ANUMITE ALIAJE METALICE,  
PRIN TRATAREA SUPRAFEȚEI ACESTORA ÎN ATMOSFERA  
DESCHISĂ CU UN JET DE PLASMĂ RECE, PRODUS  
DE GAZE CE LE ASIGURĂ NITRURAREA SAU  
CARBONITRURAREA SUPERFICIALĂ**

### (57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu simplu și economic de îmbunătățire a calităților mecanice, tribologice și de protecție ale pieselor realizate din aliaje metalice, prin tratarea suprafețelor acestora în atmosferă deschisă cu jet de plasmă rece, produs de gaze care le asigură nitrurarea sau carbonitrurarea superficială. Procedeu conform invenției determină creșterea durtății, reduce coeficienții de uzură și frecare, și crește rezistența la coroziune și la oxidare ale pieselor realizate din aliajele metalice ale Fe-ului oțel și fontă, Ti sau Zr, prin tratarea suprafețelor acestora în atmosferă deschisă, cu jet de plasmă rece, produs cu azot comercial  $N_2$ , sau cu un amestec format din  $N_2$  și 2...3 gaze, alese în funcție de scopul dorit, dintre următoarele gaze comerciale uzuale:  $H_2$ , Ar,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3OH$  și altele asemenea, care produce în procesul descărcării luminescente, prin disociere și ionizare simplă sau multiplă a gazelor de lucru, ioni de azot  $N^+$ ,  $N_2^+$  și/sau de

carbon  $C^+$ , care difuzează în straturile superficiale ale suprafeței tratate, producând, în funcție de gazele utilizate, nitrurarea sau carbonitrurarea acestora, pentru producerea jetului de plasmă rece în atmosferă deschisă utilizându-se un echipament comercial compus dintr-un dispozitiv de inițiere a plasmelor, o sursă de tensiune pentru producerea și întreținerea plasmelor, și un sistem de dozare cu gaze de lucru pentru inițierea și menținerea plasmelor în dispozitivul de plasmă și pentru extinderea acestora sub forma unui jet de plasmă, de tip disc, inelar sau liniar, în exteriorul ajutorului, iar creșterea adâncimii și a vitezei de nitrurare a suprafețelor tratate se obține prin creșterea semnificativă a duratei de tratament de până la 24 h și prin încălzirea ușoară a piesei tratate până la 400°C.

Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## DESCRIEREA INVENTIEI

**Procedeu de imbunatatire a calitatilor mecanice, tribologice si de protectie ale pieselor din anumite aliaje metalice, prin tratarea suprafetei acestora in atmosfera deschisa cu un jet de plasma rece, produs de gaze ce le asigura nitrurarea sau carbonitrurarea superficiala**

Inventia se refera la un procedeu simplu si economic de imbunatatire a calitatilor **meccanice** (*cresterea duritatii*), **tribologice** (*reducerea coeficientilor de uzura si de frecare*) si **de protectie** (*cresterea rezistentei la coroziune si oxidare termica*) ale pieselor din aliaje metalice ale: Fe (*otel, fonta*), Ti sau Zr, prin tratarea suprafetei acestora in atmosfera deschisa, cu un jet de plasma rece, produs de un gaz comercial ( $N_2$ ) sau de un amestec de  $N_2$  cu 2-3 gaze, alese in functie de scopul dorit, dintre urmatoarele gaze comerciale uzuale:  $H_2$ ; Ar;  $CH_4$ ;  $C_2H_2$ ;  $CO_2$ ;  $CH_3OH$ , etc., ce produce in procesul descarcarii luminiscente, prin disociere si ionizare simpla sau multipla a gazelor de lucru, ioni de azot ( $N^+$ ;  $N_2^+$ ) si/sau de carbon ( $C^+$ ), care difuzeaza in straturile superficiale ale suprafetei tratate, producand (*functie de gazele utilizate*) nitrurarea sau carbonitrurarea acestora.

Otelurile si fontele (*ce sunt aliaje ale fierului-Fe cu carbonul-C sub forma de solutii solide interstitiale ale carbonului in fier, cu un continut de maximum 2,11%-C la otel si 6,7%-C la fonte*) si otelurile inoxidabile (*obtinute din otelurile obisnuite prin adugarea unor procente insemnate de crom-Cr si nichel-Ni si a unor procente reduse din alte metale, precum Mo, Mn, Al, etc.*) constituie clasa de materiale metalice pentru care procedeele de nitrurare si carbonitrurare descrise in aceasta inventie aduc imbunatatiri sensibile ale caracteristicilor mecanice, tribologice si de protectie anticoroziva si antioxidanta, ca si procedeele clasice de nitrurare si carbonitrurare, dar la costuri mult mai reduse. Pentru metalele de tranzitie din grupa a 4-a a Tabelului Periodic al elementelor (*Ti, Zr, Hf*) si pentru aliajele acestora nitrurarea conform inventiei asigura calitati decorative, antiuzura si de protectie imbunatatite.

Se cunoaste ca **nitrurarea termochimica** a materialelor metalice in general, respectiv a otelurilor in particular este un proces clasic de tratare termica si termochimica a suprafetei acestor materiale, in atmosfera de amoniac/ azot si hidrogen etc., in vederea difuziei azotului din spatiul tehnologic (*rezultat in urma disocierii termochimice a gazelor compuse utilizate*) in straturile superficiale ale acestor materiale si combinarii acestuia cu fierul din compozitia tuturor otelurilor, dar si cu alte componente ale aliajului metalic (*solutiei solide*) din compozitia otelurilor inoxidabile (*Fe, Ti, Mo, Cr, Al, Ta, Nb, Zr, etc.*), ce permit realizarea de nitruri stabile chimic si termic ale acestor metale ( $Fe_3N$ ;  $TiN$ ,  $MoN$ ;  $CrN$ ; etc.), care asigura imbunatatirea proprietatilor mecanice, tribologice si anticorozive ale acestora. In cazul in care se foloseste un gaz complex, sau amestec de gaze complexe, care prin disociere termica genereaza atomi de carbon, are loc **carburarea termochimica** a otelurilor [1, 2, 3].

**Nitrurarea in plasma** de amoniac ( $NH_3$ ), azot ( $N_2$ ), azot + argon, azot + argon + hidrogen, etc., a otelurilor, cunoscuta si sub denumirea de **nitrurare ionica** este un process modern de tratare a otelurilor ce se produce sub actiunea descarcarii luminiscente anormale (*glow discharge*), produsa in vid intre piesa metalica cu rol de catod (*polarizat negativ*) si camera tehnologica cu rol de anod (*legat la masa*) si intr-un domeniu de temperaturi de la 500 la 590 °C. Ionii pozitivi de azot, generati in spatiul descarcarii luminiscente, bombardeaza suprafata aliajului otelului si difuzeaza in straturile de suprafata ale acestuia, iar sub actiunea temperaturii se combina cu elementele chimice din compozitia otelului, care produc 2 faze, precum: **faza dura** si fragila  $\varepsilon = FeN_3 \approx Fe_3N$ , (*cu structura cristalina tip hexagon compact-hcp si cu un continut de azot de 8 ... 11 %*) si **faza**  $\gamma = Fe_4N$  (*cu structura cristalina tip cub cu fete centrate-cfc si cu un continut de azot de 5,7 ... 6,1%, dar mai dura si mai putin fragila decat faza  $\varepsilon$* ) [4-6]. In cazul in care in spatiul tehnologic in care se desfasoara plasma se introduce un gaz complex, care prin disociere termochimica si ionizare in plasma genereaza ioni de carbon ( $C^+$ ), se produce **carburarea ionica** a otelurilor, iar daca in spatiul tehnologic se introduc gaze compuse ( $CH_3OH$ ;  $CO_2 + NH_3$ ,  $N_2 + Ar + CO_2$ , etc.) care prin disociere termica si ionizare in plasma genereaza ioni de N si de C se produce **carbonitrurarea ionica** [7- 11].

Baza teoretică a proceselor de nitrurare și nitro-carburare o constituie stările alotrope ale fierului și carbonului [12 -15], precum și diagramele de stare (*de faze*) Fe-C, Fe-N și Fe-N-C, care sunt într-un proces continuu de modificări, completări și îmbunătățiri [16 - 19].

Se cunoaște că la trecerea din stare solidă în stare lichidă (*la încălzire*) și invers din stare lichidă în stare solidă (*la răcire*) a Fe pur, acesta poate avea numai 3 stări alotrope și anume:

- fierul paramagnetic  $\delta$** , găsit la temperaturi mai mari de 1395 °C, dar mai mici de 1539 °C (*temperatura de topire a Fe pur*) și **fierul paramagnetic  $\alpha$** , găsit la temperaturi mai mari de 727 - 770 °C (*temperatura Curie*), dar mai mici de 910 °C, ambele faze cu structură cristalină de tip Cub cu Volum Centrat /CVC (*Body Centered Cubic/ BCC*).
- fierul austenitic  $\gamma$**  cu structură cristalină de tip Cub cu Fete Centrate /CFC (*sau Face Centered Cubic/ FCC*), găsit la temperaturi cuprinse între 1395 °C și 910 °C.
- fierul magnetic  $\alpha$** , cu structură cristalină de tip Cub cu Volum Centrat /CVC, găsit la temperaturi mai mici de 770 °C.

Conform diagramei de faze Fe-C, oțelurile obișnuite (*cu maxim 2,14% - C*) și fontele sunt soluții solide interstițiale de C în Fe, cu un conținut de C acceptat de maxim 6,7 %, ce se pot găsi, în funcție de temperatura și de conținutul de C dizolvat, numai în următoarele 4 faze:

- faza  $\alpha$  (faza feritică)**, ce constituie o soluție solidă a carbonului dispersat (*dizolvat în proporție de maxim 0,022% în greutate*) în interstițiile din rețeaua cristalină a fierului de tip Cub cu Volum Centrat /CVC și prezintă ductibilitate mare și duritate redusă,
- faza  $\gamma$  (faza austenitică)**, ce constituie o soluție solidă a carbonului dispersat (*dizolvat în proporție de maxim 2,14% în greutate*) în interstițiile din rețeaua cristalină a fierului de tip Cub cu Fete Centrate /CFC (*sau Face Centered Cube/ FCC*),
- faza  $\delta$  (faza feritică)**, stabilă numai la temperaturi înalte (*între 1395 și 1539 °C*), cu conținut redus de C și fără importanță practică.
- faza denumită cementită (*carbura de fier* =  $Fe_3C$ )**, care este un compus chimic stabil al Fe cu C la temperaturi mai mici de 770 °C, cu duritate mare dar fragil (*casant*).

Una din cele mai noi și mai complete forme a diagramei de faze Fe-N și Fe-N-C, ce a fost publicată în 2016, prezintă și fazele de solubilitate ale azotului în oțel, cu formarea de soluții solide (*faze*) de tip  $\alpha + \epsilon$ , unde faza  $\alpha$  este faza feritică a oțelului (*prezentată anterior*), iar faza  $\epsilon$  este faza austenitică a oțelului nitrurat (*faza  $\epsilon = Fe_3N_{1+z}$  este un compus chimic stabil al fierului cu azotul*), faze care apar la temperaturi mai mici de 450 °C, așa cum este și cazul nitrurării și carbonitrurării ce fac obiectul acestei invenții [19].

Se cunoaște de asemenea că titaniul și zirconiu, ca și aliajele acestora au calități mecanice anticorozive și biocompatibile bune și de aceea sunt folosite ca materiale de bază în aplicații biomedicale (*la realizarea implanturilor dentare, protezelor umane, etc.*) iar cercetări recente au demonstrat că nitrurile acestor metale (*TiN și ZrN*) au calități biocompatibile îmbunătățite, având un potențial de corodare în mediul biologic, dar și în alte medii corozive, mult mai redus decât Ti și Zr [20 - 22].

Descarcarea luminiscentă anormală în atmosferă deschisă (*la presiune atmosferică*), sub formă de jet de plasmă rece este o metodă dezvoltată recent și este utilizată în mod uzual la tratarea în special a suprafeței materialelor plastice, dar în continuă dezvoltare și la tratarea materialelor textile pentru a le asigura procese de [23, 24]:

**1-curățare** (*indepartarea gazelor adsorbite pe suprafață, a prafului și a reziduurilor organice sau anorganice*);

**2-sterilizare** (*distrugerea contaminanților microbieni depuși pe suprafață*);

**2-pulverizare** (*indepartarea straturilor atomice superficiale ale suprafeței tratate, atunci când se utilizează un gaz de bombardament greu, precum argonul*);

**4-activare** (*creșterea temporară a energiei de suprafață, respectiv a proprietăților hidrofile*);

**5-functionalizare** (*transformarea chimica a suprafetei prin crearea de compusi chimici cu elementele chimice din compozitia suprafetei tratate, atunci cand se lucreaza cu gaze care produc in descarcare ioni de azot si oxigen ce sunt puternic reactivi chimici*);

**6-depunere** (*depunerea de material cu proprietati hidrofobe, atunci cand se utilizeaza gaze de lucru polimerizabile, pornind de la monomeri gazoși, precum: tetrafluorura de carbon/ tetrafluorometan/  $CF_4$ ; hexafluorpropilena/  $C_3F_6$ ; hexametyldisiloxan/  $C_6H_{12}Si_2O$* ).

Problema tehnica pe care o rezolva inventia se refera la elaborarea unui proces tehnologic economic de nitrurare sau carbonitrurare a suprafetei materialelor metalice (*aliaje ale Fe, Ti, Zr*) cu rol de imbunatatire a proprietatilor mecanice (*duritate*), tribologice (*coeficient de frecare si rata de uzura*) si de protectie (*rezistenta la oxidare si la coroziune*) ale acestora, prin utilizare in atmosfera deschisa a unui jet de plasma rece, de tip circular (*disc*), inelar sau liniar, produs de dispozitive comerciale de generare a plamei reci (*Diener Electronics GmbH, Plasmatreat GmbH, Cold Plasma Industrie, Enercon Industries Corporation, etc.*) cu gaze de lucru care prin disociere si ionizare, in descarcare luminiscenta, genereaza ioni de azot (*pentru nitrurare*), sau ioni de azot si carbon (*pentru carbonitrurare*), ce produc nitrurarea Ti, Zr si aliajelor din Ti si Zr sau nitrurarea si carbonitrurarea aliajelor metalice din Fe (*oteluri standard si oteluri inoxidabile, fonte*), prin procese fizice si fizico-chimice de adsorbtie, absorbtie, difuzie si chemisorbtie.

O alta problema tehnica pe care o rezolva inventia se refera la folosirea procesului de nitrurare cu jet de plasma in atmosfera deschisa a pieselor din Ti/ Zr sau din aliajele lor pentru imbunatatirea caracteristicilor decorative si de protectie (*la oxidare/ coroziune*) ale acestora.

Conform inventiei pentru producerea jetului de plasma rece in atmosfera deschisa (*la presiune atmosferica*) se utilizeaza un echipament comercial compus dintr-un dispozitiv de initiere a plamei (*torta de plasma*); o sursa de tensiune pentru producerea si intretinerea plamei si un sistem de dozare cu gaze de lucru pentru initierea si mentinerea plamei in dispozitivul (*torta*) de plasma si pentru extinderea acesteia sub forma unui jet de plasma, de tip: disc, inelar sau liniar, in exteriorul ajutorului (*in atmosfera*).

Pentru a se asigura nitrurarea suprafetelor de otel/ fonta, tratate cu jet de plasma la presiunea atmosferica, se foloseste conform inventiei azotul comercial ( $N_2$ ) care, prin ionizari simple sau multiple in descarcarea luminiscenta, produce ioni de azot ( $N^+$ ,  $N_2^+$ ), ce difuzeaza in straturile superficiale ale materialului tratat si se combina cu metalele care au  $\Delta G/mol < 0$  la  $T < 100^\circ C$ , conform Diagramei Ellingham pentru nitruri [25] si care permite realizarea de nitruri stabile chimic si termic, precum:  $Fe_3N$ /  $Fe_4N$ ;  $TiN$ ,  $MoN$ ;  $AlN$ ;  $CrN$ ;  $VN$ ,  $Mg_3N_2$ , etc.

Atunci cand se doreste o usoara curatare (*indepartare*) a contaminantilor organici sau anorganici (*precum oxizii de fier/  $Fe_2O_3$ , produse pe suprafata otelurilor de oxigenul din aerul atmosferic*) de pe suprafata materialului metalic ce urmeza a fi tratat, azotul este combinat usor cu argon comercial, in proportie de 1 ... 5 %, iar cand se doreste si o crestere a vitezei de nitrurare precum si o reducere a influentei negative a oxigenului remanent pe suprafata de tratat se adauga si hidrogen (*pe langa azot si argon*), in proportie de 1 ... 5 %.

Cresterea adancimii de nitrurare, precum si a vitezei de nitrurare a suprafetelor tratate se poate obtine atat prin cresterea semnificativa a duratei de tratament (*pana la 24 ore*), cat si prin incalzirea usoara a piesei tratate pana la temperaturi inferioare proceselor de oxidare sau de recristalizare a materialului tratat, in atmosfera deschisa.

Pentru a se asigura carbonitrurarea suprafetelor din otel tratate cu jet de plasma la presiunea atmosferica, se foloseste conform inventiei otel ce contine pe langa Cr, Ni, Mo, etc, ce faciliteaza nitrurarea lor si metale ce permit carburarea acestora la temperatura scazuta, conform Diagramei Ellingham pentru carburi (*au  $\Delta G/mol < 0$  la  $T < 100^\circ C$* ), precum Ti si V [26], iar ca gaze de lucru se utilizeaza azotul comercial ( $N_2$ ), combinat, in proportie de 40 pana la 90 %, cu un gaz complex precum:  $CH_3OH$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO_2$  (*eventual si 1-5 % Ar*), care prin disociere si ionizare simpla sau multipla in descarcare luminiscenta produce in final ioni de carbon ( $C^+$ ) care difuzeaza in straturile superficiale ale suprafetei tratate si se combina chimic cu metalele din compozitia aliajului, producand si carburarea acestuia.

Avand in vedere ca la utilizarea gazelor complexe pot apare si gaze toxice in procesul de disociere si ionizare (*de ex. CO*), carbonitrurarea trebuie sa aiba loc in spatii bine ventilate.

Nitrurarea si carbonitrurarea cu jet de plasma la presiune atmosferica asigura pieselor tratate imbunatatirea urmatoarelor **caracteristici functionale esentiale**: duritate; rata de uzura; coeficient de frecare; rezistenta la oxidare termica si la coroziune in diferite medii.

Avantajele esentiale al procedeului descris in aceasta inventie sunt date de desfasurarea procesului de nitrurare sau carbonitrurare in atmosfera deschisa (*la presiune atmosferica*), ce permite repararea sau imbunatatirea proprietatilor mecanice, tribologice si de protectie a unor piese din aliaje metalice ale fierului (*otel obisnuit sau inoxidabil, fonte*) la locul de utilizare sau de productie al acestora, precum si de simplitatea si costul redus al echipamentului, al gazelor de lucru si al procesului de nitrurare sau de carbonitrurare.

Nitrurarea cu jet de plasma la presiune atmosferica a pieselor din Ti si Zr precum si din aliajele lor le asigura acestora imbunatatirea calitatilor mecanice, tribologice, de protectie si de biocompatibilitate, dar si calitati decorative superioare prin producerea TiN si ZrN, cu calitati biocompatibile, anticorozive, tribologice si decorative, certificate.

Procesul de tratare cu jet de plasma a suprafetei pieselor din otel si fonta, pentru nitrurarea sau carbonitrurarea acestora, precum si a pieselor din Ti, Zr si Hf sau din aliaje ale acestora pentru nitrurarea lor se pot desfasura:

- a) cu mentinerea fixa a piesei de tratat si deplasarea manuala pe directii x-y a jetului de plasma la distanta de 0,5-1,5 cm de suprafata tratata. Aceasta metoda utilizeaza echipamente de mica putere pentru producerea jetului de plasma de tip disc sau inelar si este convenabila pentru piese cu geometrie complicata si pentru lucrari experimentale.
- b) cu mentinerea fixa a jetului de plasma la distanta de 0,5-1,5 cm de suprafata tratata si miscarea automata pe directii x-y a piesei de tratat, pentru ca jetul de plasma sa baleieze intreaga suprafata. Aceasta metoda utilizeaza echipamente de putere mare pentru producerea jetului de plasma de tip liniar, este foarte convenabila pentru piese de dimensiuni mari si cu suprafata plana si poate asigura o productivitate foarte mare.

Durata de tratament a suprafetelor tratate cu jet de plasma in atmosfera deschisa, depinde de natura procesului care se urmareste (*nitrurare sau carbonitrurare*) si de proprietatile care se urmaresc a fi imbunatatite (*mecanice, tribologice sau anticorozive*) si poate fi stabilita in mod practic numai prin experimentari de procese tehnologice, obtinute prin varierea **parametrilor de proces (tehnologici) esentiali** (*tipul gazelor de lucru utilizate; distanta jetului de plasma fata de piesa tratata; durata de mentinere a plamei pe unitatea de suprafata*), urmata de verificarea si masurarea prin metode uzuale/ standardizate a caracteristicilor functionale esentiale prezentate anterior. Se estimeaza ca durata de tratament poate incepe de la ordinul minutelor pe unitatea de suprafata (*pentru punerea in evidenta a unor imbunatatiri de pana la 5% a caracteristicilor functionale esentiale*) si pate ajunge pana la ordinul orelor pe unitatea de suprafata (*ca si in cazul tratamentelor clasice de nitrurare sau carbonitrurare*) pentru a se atinge valorile maxime ale caracteristicilor functionale esentiale.

Piese metalice tratate cu jet de plasma se incalzesc in timpul procesului foarte putin fata de temperatura mediului ambient (*sub 20 °C*), dar pentru a creste usor viteza proceselor de nitrurare sau carbonitrurare se poate creste temperatura piesei tratate, prin incalzire suplimentara, pana la temperaturi de maxim 300-400 °C, care nu produc modificari structurale ale aliajelor din Fe (*otelurilor si fontelor*) si nici aliajelor de Ti sau Zr.

Procedeul nitrurarii cu jet de plasma in atmosfera deschisa asigura rezultate bune in special in cazul tratarii otelurilor inoxidabile uzuale, precum otelurile austenitice: **304/ 304L** - simboluri AISI, respectiv 1.4301/ 1.4307 - simboluri EN (*cu: 8 ... 12 %-Ni si 18 ... 20% - Cr; 0.08 sau 0.03 %-C*); **316/ 316L**, respectiv 1.4401/1.4404 (*cu: 10 ... 14 % - Ni; 16 ... 18 % - Cr; 2 ... 3 % Mo; 0.08 sau 0.03 %-C*); **316Ti** (*cu: 10 ... 14 % - Ni; 16 ... 18 % - Cr; 2 ... 3 % - Mo; 0,0 ... 0.7 % - Ti; 0.08 respectiv 0.03 % - C*), etc., la care pe langa nitrura de fier ( $Fe_3N$ ) se produc si alti compusi chimici (*nitruri*), precum: NiN, CrN, TiN,  $Mo_2N$ , AlN, ZrN, etc., ce imbunatatesc proprietatile mecanice, tribologice si de protectie ale otelurilor inoxidabile.

## Bibliografie

1. David Pye, *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*, 2003 ASM International, [www.asminternational.org](http://www.asminternational.org)
2. E.J. Mittemeijer, *Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing*, ASM Handbook, Volume 4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Process, [http://www.is.mpg.de/14343245/mittemeijer\\_](http://www.is.mpg.de/14343245/mittemeijer_)
3. Nitriding - Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Nitriding>
4. T. Liapina si altii,  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N formation upon annealing  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N: A Powder Diffraction study using Synchrotron Radiation, <http://elib.uni-stuttgart.de/11682/6601?locale=en>
5. Holger Göhring si altii,  $\alpha+\epsilon$  Two-Phase Equilibrium in the Fe-N-C System: Experimental Investigations and Thermodynamic Calculations, [link.springer.com/article/10.1007/s11661-016-3605-5](http://link.springer.com/article/10.1007/s11661-016-3605-5)
6. О. В. Соболев si altii, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО ПОДХОДА ПРИ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОВОГО И ИОННОГО АЗОТИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ, [www.pse.scpt.org.ua/rus/journal/2\\_15/11.pdf](http://www.pse.scpt.org.ua/rus/journal/2_15/11.pdf),
7. Jan Elwart, Ralph Hunger, Bodycote, ASM International, Product code: ZASMHBA0005791, *Plasma (Ion) Nitriding and Nitrocarburizing of Steels*
8. T. Balusamy et al, Materials Characterization, Volume 85, November 2013, Pag. 38–47, Plasma nitriding of AISI 304 stainless steel: Role of surface mechanical attrition treatment
9. Wang Liand, Applied Surface Science, Volume 211, Issues 1–4, 30 April 2003, Pages 308–314, Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma.
10. F.Z. Bouanis si altii, Radiofrequency cold plasma nitrided carbon steel: Microstructural & micromechanical characterizations, Material Chemistry & Physics 127 (2011) 329-334,
11. MESSER, Vario-Nitro-Carb - o noua procedura de nitruare cu aplicare sigura, <http://www.messer.ro/Aplicatii/Metalurgie/varionitrocarb.pdf>.
12. Allotropes of iron - Wikipedia, [https://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes\\_of\\_iron](https://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_iron)
13. Allotropy – ASM International, [www.asminternational.org/documents/.../4dd80ec4-657d-4f41-ab0b-37aaf035038a](http://www.asminternational.org/documents/.../4dd80ec4-657d-4f41-ab0b-37aaf035038a)
14. Allotropes of carbon - Wikipedia, [https://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes\\_of\\_carbon](https://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_carbon)
15. Structure of carbon allotropes, Enciclopedia britanica, <https://www.britannica.com/science/carbon-chemical-element/Structure-of-carbon-allotropes>.
16. John Chipman, *Thermodynamics and Phase Diagram of the Fe-c System*, Metallurgical Transactions, Volume 3, January 1972-55
17. The Iron-Iron Carbide Phase Diagram, [www.me.uprm.edu/sundaram/inme%204007/INME4007-8.ppt](http://www.me.uprm.edu/sundaram/inme%204007/INME4007-8.ppt)
18. Iron-Carbon Phase Diagram (a review) see Callister Chapter 9 and 10 <https://web.utk.edu/~prack/MSE%20300/FeC.pdf>
19. Holger Göhring si altii, *Thermodynamics of the Fe-N and Fe-N-C Systems: The Fe-N and Fe-N-C Phase Diagrams Revised*, Metallurgical and Material Transactions A, Volume 47A, Dec. 2016, 6173-6186, <http://link.springer.com/article/10.1007/s11661-016-3731-0>.
20. Guocheng Wand and Hala Zreiqat, *Functional Coatings or Films for Hard-Tissue Applications*, Materials 2010, 3, 3994-4050 manuscripts; doi: 10.3390/ma3073994, <https://www.mdpi.com/journals/materials>.
21. A.K. Mukherjee and J.W. Martin, *Hardening of a molybdenum-zirconium alloy by nitride dispersions*, Journal of the Less Common Metals, Volume 3, Issue 3, June 1961, Pages 216-220, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022508861900625#>
22. H.J. Rack, J.I. Qazi, *Titanium alloys for biomedical applications*, Materials Science and Engineering C 26 (2006) 1269 – 1277, <https://www.researchgate.net/profile/>
23. Diener Elektronik GmbH, *Atmospheric pressure plasma*, <https://www.plasma.com/en/>
24. Plasmatreat GmbH, *Open Air Plasma Technology*, <https://www.plasmatreat.com/>
25. Ellingham Diagram for Selected Nitrides, [http://showard.sdsmt.edu/MET320/Handouts/EllinghamDiagrams/Ellingham\\_v22\\_Macro.pdf](http://showard.sdsmt.edu/MET320/Handouts/EllinghamDiagrams/Ellingham_v22_Macro.pdf)
26. Ellingham Diagram for Selected Carbides, <https://www.intechopen.com/books/advances-in-ceramics-synthesis-and-characterization-processing-and-specific-applications/reinforcement-of-austenitic-manganese-steel-with-timo-carbide-particles-previously-synthesized-by-sh>

## REVENDICARILE INVENTIEI

**Procedeu de imbunatatire a calitatilor mecanice, tribologice si de protectie ale pieselor din anumite aliaje metalice, prin tratarea suprafetei acestora in atmosfera deschisa cu un jet de plasma rece, produs de gaze ce le asigura nitrurarea sau carbonitrurarea superficiala**

1. Procedeu simplu si economic de imbunatatire a proprietatilor mecanice, tribologice si de protectie a fontelor si otelurilor, dar in special a otelurilor ioxidabile ce contin Ni, Cr, Ti, Mo, Zr, etc., **caracterizat prin aceea ca** prin tratarea acestora in atmosfera deschisa, cu un jet de plasma rece, produsa cu azot comercial, sau cu un amestec de azot cu argon (1-3%), sau de azot + argon (1-2%) + hidrogen (1-2%), timp de 1 - 24 ore, se produce: cresterea duritatii, reducerea coeficientului de frecare, reducerea coeficientului de uzura, cresterea rezistentei la oxidare termica sau cresterea rezistentei la coroziune in diverse medii corozive a fontelor si otelurilor, ca urmare a nitrurarii superficiale a acestora prin producerea de compusi chimici stabili (*nitruri*):  $\text{Fe}_3\text{N}$ ;  $\text{NiN}$ ,  $\text{CrN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$ , etc., ce produc imbunatatirea proprietatile mecanice, tribologice si de protectie ale acestora.
2. Procedeu simplu si economic de imbunatatire a proprietatilor mecanice, tribologice si de protectie a otelurilor speciale, care pe laga Cr, Ni, Mo, Al, etc., contin si V, Ti, Mn, etc., **caracterizat prin aceea ca** prin tratarea acestora in atmosfera deschisa, cu un jet de plasma rece, produsa cu un amestec de azot (+ argon (1-2%) + unul din urmatoarele gaze ce contine carbon ( $\text{CH}_4$ ;  $\text{C}_2\text{H}_2$ ;  $\text{CO}_2$ ;  $\text{CH}_3\text{OH}$ , etc, in proportie de 9-10 %), timp de 1 - 24 ore, se produce: cresterea duritatii, reducerea coeficientului de frecare, reducerea coeficientului de uzura, cresterea rezistentei la oxidare termica sau cresterea rezistentei la coroziune in diverse medii corozive, ca urmare a carbonitrurarii superficiale a acestora.
3. Procedeu simplu si economic de imbunatatire a proprietatilor mecanice, tribologice, de protectie, decorative si de biocompatibilitate ale pieselor din titan si zirconiu, precum si din aliajele acestora, **caracterizat prin aceea ca** prin tratarea acestora in atmosfera deschisa, cu un jet de plasma rece, produsa cu azot comercial, sau cu un amestec de azot cu argon (1-3%), sau de azot + argon (1-2%) + hidrogen (1-2%), se produce: cresterea duritatii, reducerea coeficientului de frecare, reducerea coeficientului de uzura, cresterea rezistentei la oxidare termica sau cresterea rezistentei la coroziune in mediul coroziv biologic, ca urmare a nitrurarii superficiale a acestora.