



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00205**

(22) Data de depozit: **04/04/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2020** BOPI nr. **6/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2017 BOPI nr. **10/2017**

(73) Titular:
• **ELSSA LABORATORY S.R.L.**,
STR. CRINULUI, NR.26, PITEȘTI, AG, RO

(72) Inventatori:
• **ANDREI VICTOR AUREL**,
STR. CRINULUI, NR.34, PITEȘTI, AG, RO;
• **MALINOVSKI VIOREL**, *STR.EXERCİȚIU,*
BL.D 21, SC.B, ET.1, AP.5, PITEȘTI, AG,
RO;

• **ALBU GHEORGHE**, *STR. MUNTENIA,*
BL.M5, SC.C, AP.7, MIOVENI, AG, RO;

• **BORASCU DUMITRU MIHAIL**,
STR. EXERCİTIU, BL.B4, SC.C, AP.17,
PITEȘTI, AG, RO;

• **COACA ELISABETA LAURA**,
STR. EUGEN IONESCU, NR.2, BL.A8,
AP.12, PITEȘTI, AG, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US6197178 B1; WO2011003178 A1

(54) **INSTALAȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA
DE STRATURI PROTECTOARE LA COROZIUNE PE OȚEL
CARBON, PRIN OXIDARE ÎN PLASMĂ ELECTROLITICĂ**



RO 132201 B1

1 Invenția se referă la o instalație destinată tratamentelor în plasmă electrolitică, și la un
2 procedeu pentru obținerea de straturi protectoare la coroziune pe oțel carbon, prin oxidare în
3 plasmă electrolitică.

4 Electroliza soluțiilor apoase la tensiuni ridicate, însoțită de fenomene de descărcare în
5 plasmă la interfața solid/electrolit, este un domeniu dinamic al ingineriei suprafeței; procesele
6 de electroliză asistată de plasmă stau la baza unui grup de tehnici electrochimice de tratare a
7 suprafețelor componentelor tehnologice, în scopul îmbunătățirii performanțelor în condiții de
8 funcționare, măririi timpului de viață și reducerii cheltuielilor de producție. Scopul modificării
9 controlate a suprafeței poate fi micșorarea coroziunii, reducerea pierderilor de energie prin
10 frecare, reducerea uzurii, realizarea unei izolări termice sau electrice.

11 Proba care urmează a fi tratată este plasată ca electrod de lucru, fie anod, fie catod,
12 într-o baie electrolitică având compoziție adecvată, tehnicile de tratare fiind clasificate în tehnici
13 anodice și catodice, în funcție de polaritatea aplicată probei tratate [1].

14 Se cunoaște că o componentă esențială a unei instalații este sursa de putere. În general
15 pentru un tip de tratament cu plasmă electrolitică se folosește o sursă dedicată. Se utilizează
16 diferite tipuri de surse: continue, în pulsuri - monopolare sau bipolare. În cazul utilizării unei
17 surse în pulsuri bipolară, polaritatea electrodului de lucru se schimbă continuu, tehnica de
18 tratare fiind considerată anodică sau catodică în funcție de polaritatea în care puterea curentului
19 bipolar aplicat este mai mare.

20 Oxidarea în plasmă electrolitică este procesul de obținere a unor straturi protectoare pe
21 suprafața unui material electroconductor, aflat într-un electrolit, într-un regim de tensiune înaltă,
22 care asigură prezența microdescărcărilor electrice locale, și deplasarea acestora pe suprafață,
23 la polarizarea anodică.

24 Procesul de oxidare în plasmă electrolitică se desfășoară în patru etape: etapa oxidării
25 anodice tradiționale, etapa descărcării electrice în scânteie, etapa descărcării electrice în
26 microarc și etapa descărcării electrice în arc [1].

27 În etapa de oxidare anodică tradițională se formează pe suprafața substratului metalic
28 un film de oxid poros, esențial pentru transformarea procesului de oxidare anodică în proces
29 de descărcare electrică în scânteie. Când tensiunea depășește tensiunea critică de străpungere
30 (U_{sc}), descărcarea electrică în avalanșă are loc în porii stratului de oxid de pe.

31 În etapele doi și trei mecanismele de apariție a microdescărcărilor electrice și de
32 creștere a stratului de oxid se bazează pe următoarele ipoteze: străpungerea electrică a fazei
33 de vapori și gaze, care se formează în porii străpunși ai stratului; transportul plasmei la
34 suprafața canalelor microdescărcărilor electrice; desfășurarea în paralel a următoarelor
35 procese: interacțiunea exotermă a oxidanților cu suprafața fundului canalelor microdescărcărilor
36 electrice, urmată de oxidarea atomilor componentelor metalice ale aliajului care se evaporă;
37 depunerea pe suprafața stratului, și atragerea în canalele microdescărcărilor electrice a oxizilor,
38 după transformările plasmochimice și termochimice ale componentelor electrolitului. Datorită
39 acestor procese compoziția și structura straturilor de oxizi formate diferă semnificativ,
40 comparativ cu cele ale straturilor obținute în etapa de oxidare anodică tradițională, iar
41 proprietățile acestora se îmbunătățesc considerabil.

42 În ultima etapă apar descărcări electrice puternice care produc distrugerea stratului.
43 Această etapă nu favorizează obținerea straturilor.

44 Procesul de oxidare în plasmă electrolitică prezintă următoarele avantaje:

- 45 - obținerea unor straturi cu proprietăți mecanice superioare: duritate, rezistență la uzură;
- 46 - aderență la substratul metalic, rezistență la îmbătrânire, dielectrice, termice etc.;
- 47 - nu se produc modificări ale proprietăților mecanice ale substratului;
- se pot prelucra piese cu forme geometrice complexe sau cu dimensiuni mari;

RO 132201 B1

- suprafețe de producție mai mici și micșorarea duratei procesului tehnologic, deoarece acesta nu necesită o pregătire minuțioasă a suprafeței pieselor (obligatorie pentru alte metode de depunere a straturilor);	1 3
- echipamentul este simplu și ușor de operat;	
- metoda este ecologică, deoarece se folosesc electroliți alcalini și nu sunt implicate emisii de noxe, respectând condițiile de protecție a mediului cu privire la tehnologiile de modificare a suprafețelor.	5 7
Proprietățile straturilor obținute prin oxidare în plasmă electrolitică depind de o serie de parametri. Compoziția electrolitului, regimul electric de oxidare și materialul suportului influențează semnificativ compoziția, structura și proprietățile straturilor obținute. Compoziția electroliților influențează, în principal, proprietățile chimice ale stratului depus, iar regimul electric de oxidare determină în mare măsură proprietățile fizice ale stratului depus (duritate, porozitate, rezistență la uzură, rezistență la coroziune etc.).	9 11 13
Cele mai multe aplicații ale tratamentelor prin oxidare în plasmă electrolitică se referă la obținerea de straturi superficiale cu proprietăți speciale pe metale cu proprietăți redresoare (Al, Ti, Mg, Zr etc.) și aliajele acestora; în cazul acestora filmul poros de oxid, esențial pentru transformarea procesului de oxidare anodică în proces de descărcare electrică în scânteie, se formează pe suprafața lor în etapa de oxidare anodică tradițională, prin oxidarea substratului. Pentru aceste metale și aliaje straturile de oxid depuse electrochimic posedă o conducție unidirecțională sau asimetrică în sistemul metal - oxid - electrolit.	15 17 19
În cazul unor metale de mare interes tehnologic, cum sunt oțelul carbon, fierul, cuprul, nichelul etc., stratul de oxid poros nu se formează prin oxidarea substratului. În cazul oțelului carbon și a fierului, una dintre metodele folosite pentru obținerea stratului poros de oxid este formarea pe suprafață a oxidului de aluminiu (Al_2O_3) sau a dioxidului de siliciu (SiO_2), prin descompunerea în plasmă electrolitică a soluțiilor apoase de electrolit care conțin aluminat de sodiu ($NaAlO_2$) sau silicat de sodiu (Na_2SiO_3).	21 23 25
Astfel, metoda de obținere a straturilor anticorozive pe oțel carbon, dezvoltată de Gnedenkov S. V. și colaboratorii [2], include oxidarea în plasma electrolitică în regim bipolar, în soluție apoasă bazică de electrolit, care conține 25...30 g/l Na_2SiO_3 și 15...20 g/l Na_2CO_3 . Au fost tratate probe de oțel carbon St3 (99,29% Fe, 0,40% Mn, 0,17% Si, 0,14% C - procente masice).	27 29 31
În procesul de oxidare componenta anodică a tensiunii crește de la 20 V până la 310 V, componenta catodică este constantă și egală cu 25...30 V, raportul duratei dintre componenta anodică și componenta catodică este egal cu 2:1, iar frecvența impulsurilor bipolare este de 150 Hz. Rezultatul: creșterea rezistenței la coroziune a straturilor.	33 35
Intensitatea curenților de coroziune ce caracterizează proprietățile anticorozive ale straturilor a fost determinată din curbele de polarizare potențiodinamică (metoda pantelor Tafel) în soluție 0,5 M NaCl. Prin tratamente cu durate de ordinul 10...20 min s-au obținut filme cu grosimi de aproximativ 25 μm și densități de curent de coroziune de ordinul a 3 $\mu A/cm^2$.	37 39
Metoda folosită de S. A. Karpushenkov și colaboratorii, prezentată în lucrarea referitoare la acoperiri de tip ceramic de oxid de aluminiu pe Fe prin oxidare în plasmă electrolitică [3], include oxidarea în plasmă electrolitică în soluție apoasă 0,1 M $NaAlO_2$ + 0,05 M NaOH a unor eșantioane de oțel-carbon (0,35% C, 0,8% Mn, $\leq 0,05\%$ S și $\leq 0,05\%$ P - procente masice), folosind o sursă de tensiune continuă.	41 43
În acest mod, s-au obținut, prin aplicarea unor tensiuni în domeniul 320...360 V timp de 10 min, acoperiri ceramice poroase de 4...15 μm . Intensitatea curenților de coroziune ce caracterizează proprietățile anticorozive ale straturilor, determinată din curbele de polarizare potențiodinamică (metoda pantelor Tafel), a fost în cazul aplicării tensiunii de 320 V, 32 $\mu A/cm^2$ și în cazul tensiunii de 360 V, 19 $\mu A/cm^2$, comparativ cu 86 $\mu A/cm^2$, în cazul probei netratate.	45 47 49

RO 132201 B1

1 Metoda folosită de Y. Wang și colaboratorii, prezentată în lucrarea referitoare la acoperiri
de tip ceramic pe oțel carbon Q235 prin oxidare în plasmă electrolică [4], include oxidarea în
3 plasmă electrolică în soluție apoasă de electrolit: 10 g/l NaAlO_2 ; 1,5 g/l H_2NaPO_4 a unor
eșantioane de oțel-carbon Q235, folosind o sursă de curent unipolară, în pulsuri cu frecvența
5 de 2000 Hz și timpi de tratare de 10, 20 și 30 min. S-au obținut acoperiri ceramice poroase cu
grosime de aproximativ 120 μm , compuse din FeAl_2O_4 , Fe_3O_4 și o cantitate mică de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$,
7 care asigură viteze de coroziune cu un ordin de mărime mai mic decât în cazul probelor
netratate.

9 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unei stabilități a
procesului de oxidare în plasmă electrolică.

11 Instalația destinată tratamentelor în plasmă electrolică, conform invenției, cuprinde o
sursă de tensiune trifazată, care asigură condiții optime pentru tratamente prin oxidare în
13 plasmă electrolică, și care cuprinde: un modul de alimentare cu tensiune trifazată, un modul
al transformatoarelor de sincronizare, un modul de comandă în fază a tiristoarelor, un modul
15 de alimentare cu tensiuni stabilizate a circuitului de comandă în fază a tiristoarelor, un modul
pentru reglarea amplitudinilor celor trei faze, un transformator trifazat în stea, ridicător de
17 tensiune, o punte redresoare trifazată necomandată, și un modul de schimbare a polarităților
impulsurilor aplicate pe probă, sursa de tensiune fiind alimentată de la rețeaua de curent electric
19 trifazat de 380 V, și având o putere de 15 KW, tensiunea la ieșirea din sursă fiind în impulsuri
unipolare, având formă aproximativ sinusoidală, amplitudinea impulsurilor fiind cuprinsă între
21 0 V și 700 V, cu o frecvență de 150 Hz și rată de umplere de 20...50%.

23 Procedeu de obținere de straturi protectoare la coroziune pe oțel carbon, prin oxidare
în plasmă electrolică, în conformitate cu invenția, folosește instalația destinată tratamentelor
în plasmă electrolică, conform invenției, ce are la intrare un semnal sinusoidal fără distorsiuni,
25 și la ieșire un semnal în impulsuri, având formă aproximativ sinusoidală, procedeu care constă
în:

27 - oxidarea în plasmă electrolică în electroliți conținând 7, respectiv, 8,2 g/l NaAlO_2 și 2 g/l
 NaOH , în regim potențiosstatic, la tensiunea de 350 V, respectiv, 250 V, pentru o durată a
29 procesului de 5 min, respectiv, 10 min; într-un electrolit conținând 15 g/l NaAlO_2 în regim
potențiosstatic la 250 V, pentru o durată a procesului de 5, respectiv, 8 min; oxidarea în plasmă
31 electrolică într-un electrolit conținând 20 g/l NaAlO_2 la 250 V, durata procesului fiind de 5 min;

33 - formarea de straturi ceramice poroase cu grosimi de 3...5 mm, compuse din oxizi
policristalini $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ și $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, în condițiile în care, odată cu creșterea duratei
procesului, crește și grosimea stratului de oxid și concentrația fazei policristaline $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ care
35 asigură creșterea rezistenței la coroziune.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

37 - utilizarea și întreținerea instalației este simplă și nu necesită personal cu calificare
înalță;

39 - obținerea unor straturi care conferă rezistență foarte bună la coroziune, fără a afecta
proprietățile mecanice ale substratului;

41 - preț de cost scăzut datorită folosirii unor suprafețe de producție mici, și micșorarea
duratei procesului tehnologic, deoarece acesta nu necesită o pregătire minuțioasă a suprafeței
43 pieselor (obligatorie pentru alte metode de depunere a straturilor);

45 - procedeu este ecologic, deoarece se folosesc electroliți alcalini, și nu sunt implicate
emisii de noxe, respectându-se condițiile de protecție a mediului cu privire la tehnologiile de
modificare a suprafețelor.

RO 132201 B1

Se dă în continuare un exemplu de realizarea invenției în legătură cu fig. 1...9, ce reprezintă:	1
- fig. 1, schema bloc a instalației pentru tratamente în plasmă electrolică, ce face obiectul invenției:	3
- fig. 2, schema bloc a sursei de tensiune folosită la instalația conform invenției;	5
- fig. 3, schema bloc a modulului de comandă în fază a tiristoarelor, a sursei de tensiune de la fig. 2;	7
- fig. 4, schema electrică a modulului de comandă în fază a tiristoarelor, a sursei de tensiune de la fig. 2;	9
- fig. 5, schema electrică a modulului pentru reglarea amplitudinilor tensiunilor celor trei faze a sursei de tensiune de la fig. 2;	11
- fig. 6, schema bloc a instalației frigorifice de răcire a cuvei de electroliză din componența instalației pentru tratamente în plasmă electrolică, ce face obiectul invenției;	13
- fig. 7, schema instalației de recirculare și răcire suplimentară a electrolitului din componența instalației pentru tratamente în plasmă electrolică, ce face obiectul invenției;	15
- fig. 8 a, b, oscilogramele impulsurilor pentru valorile efective ale tensiunii de 50 V și 350 V, în cazul funcționării în gol;	17
- fig. 9 a, b, oscilogramele impulsurilor pentru valorile efective ale tensiunii de 50 V și 350 V, în cazul funcționării în sarcină.	19
Dacă procesul de oxidare în plasmă electrolică are loc prin aplicarea unei tensiuni continue, atunci el este foarte sensibil față de valoarea tensiunii aplicate, iar intervalul pentru care are loc procesul de descărcare electrică în scânteie și în microarc este foarte îngust. Dacă tensiunea aplicată se abate puțin față de valorile din acest interval, atunci procesul încetează sau trece în descărcare electrică în arc, și stratul depus se distruge.	21
Procesul este mult mai stabil dacă se aplică pe probă impulsuri de tensiune unipolare. În acest caz procesul de descărcare electrică în scânteie și în microarc se desfășoară stabil într-un interval de tensiuni mult mai mare, atingând valori care permit obținerea de straturi groase. Realizarea unor descărcări electrice în microarc de scurtă durată, datorită impulsurilor de tensiune, împiedică trecerea acestora în descărcări electrice în arc, nu permite distrugerea termică a straturilor depuse și formarea în acestea a defectelor.	23
Instalația pentru tratamente în plasmă electrolică ce face obiectul invenției conține următoarele (vezi schema bloc din fig. 1):	25
- o sursă de tensiune reglabilă 1.1 în impulsuri unipolare, cu frecvența de 150 Hz;	27
- o instalație de răcire 1.6 formată dintr-un agregat frigorific racordat la (un schimbător de căldură) o serpentină confecționată din țevă de cupru $\Phi = 10$ mm, plasată în interiorul unei cuve din oțel inox de dimensiuni 40 cm x 40 cm x 30 cm (cua exterioară), în care se introduce apă distilată sau antigel;	29
- o cuvă de electroliză 1.3 din oțel inox de dimensiuni 15 cm x 15 cm x 20 cm (cua interioară), plasată în cuva exterioară în interiorul serpentinei din țevă de cupru;	31
- o instalație de recirculare și răcire suplimentară a electrolitului, nefigurată, formată din cuva de electroliză, un schimbător de căldură confecționat din țevă de inox $\Phi = 10$ mm, plasat în cuva exterioară 1.2 , și o pompă;	33
- un modul de comandă 1.4 a deplasării probei în cuva de electroliză;	35
- un modul de schimbare a polarității impulsurilor aplicate pe probă 1.5 .	37
Toate comenzile sunt dispuse pe panoul frontal al instalației pentru oxidare în plasmă electrolică, și sunt semnalate luminos prin intermediul becurilor.	39
	41
	43
	45

RO 132201 B1

1 Elementul de noutate al acestei instalații este sursa de tensiune cu caracteristici
speciale.

3 Schema bloc a sursei de tensiune este prezentată în fig. 2.

Aceasta este compusă din următoarele module:

5 1. modulul de alimentare cu tensiune trifazată 380 V c.a. **2.1**;

2. modulul transformatoarelor de sincronizare **2.2**;

7 3. modulul de comandă în fază a tiristoarelor **2.3**;

4. modulul de alimentare cu tensiuni stabilizate a circuitului de comandă în fază a
9 tiristoarelor **2.4**;

5. modulul pentru reglarea amplitudinilor celor trei faze **2.5**;

11 6. transformatorul trifazat în stea, ridicător de tensiune **2.6**;

7. puntea redresoare trifazată necomandată **2.7**.

13 *Particularități ale sursei de tensiune*

Sursa de tensiune **1.1** este alimentată la rețeaua de curent electric trifazat (380 V) și are
15 puterea de 15 KW. Tensiunea la ieșirea din sursă este în impulsuri unipolare, având forma
aproximativ sinusoidală. Această formă, în comparație cu forma dreptunghiulară, asigură o
17 creștere mai lentă a frontului impulsurilor de tensiune, fapt care favorizează desfășurarea
procesului de oxidare în plasmă electrolitică. Amplitudinea impulsurilor este cuprinsă între 0 și
19 700 V, frecvența este de 150 Hz și rata de umplere variază între 20 și 50%, în funcție de regimul
folosit pentru realizarea proceselor de descărcare electrică în scânteie și în microarc. Valoarea
21 efectivă a intensității maxime a curentului electric prin baia de electroliză este de 30 A.

Pentru comanda în fază a tiristoarelor se folosesc circuite integrate 555 în locul circui-
23 tului integrat β A145. Folosirea acestor circuite integrate permite asigurarea unei stabilități mult
mai mari în funcționarea sursei de tensiune folosite pentru tratamente în plasmă electrolitică (în
25 cazul apariției unor curenți parazitari). Frecvența impulsurilor de comandă a tiristoarelor **T1***,
T2*, **T3*** produse de generatorul de impulsuri **2.3** realizat cu circuitul integrat 555 este mult mai
27 mare decât a oscilatorului din circuitul integrat β A145, iar forma acestora este dreptunghiulară.
Aceste caracteristici asigură o funcționare promptă a tiristoarelor, în comparație cu comanda
29 în fază a tiristoarelor, realizată cu circuitul integrat β A145.

Întreținerea sursei **1.1** nu necesită personal cu calificare înaltă.

31 Schema bloc a modulului de comandă în fază a tiristoarelor este prezentată în fig. 3, iar
schema electrică a acestui modul este prezentată în fig. 4.

33 Modulul se compune din trei etaje identice **3.1**, **3.2**, **3.3**, care comandă fiecare câte un
tiristor pe fiecare fază R, S, T. Unghiul de comandă (α) al tiristoarelor se reglează cu ajutorul
35 potențiometrului P_{c-da} **3.4**.

Comanda în fază a tiristoarelor **4.1** se realizează cu circuite integrate 555. Prezentăm
37 principiul de funcționare al schemei din fig. 4 pentru una dintre faze.

Între SR și 0 V se aplică tensiunea alternativă de la secundarul transformatorului de
39 sincronizare **Tr1** (vezi fig. 2), care este în fază cu tensiunea alternativă aplicată pe tiristorul
corespunzător. Această tensiune se aplică pe baza tranzistorului **T1** prin dioda **D1** și rezistorul
41 **R2**. Joncțiunea dintre dioda **D1** și rezistorul **R2** este legată la masă (0 V) prin rezistorul **R1**.

În starea inițială tranzistorul **T1** este închis și tranzistorul **T2** este deschis, iar conden-
43 satorul **C2** nu se încarcă.

La aplicarea tensiunii alternative de la transformatorul de sincronizare pe baza
45 tranzistorului **T₁**, acesta se deschide în momentul apariției pe baza lui a semialternanței pozitive,
și conduce în intervalul de timp corespunzător acestei semialternanțe ($\Delta t = 10$ ms).

RO 132201 B1

Prin creșterea tensiunii de comandă (U_{c-da}) cu ajutorul potențiometrului P_{c-da} de la -32 V, la un moment dat condensatorul C_2 începe să se încarce. Când tensiunea pe condensator ajunge la valoarea $\frac{2}{3}V_+ = 8V$ circuitul integrat 555 (**U1**) comută ieșirea (3) în starea logică 0. Tranzistorul **T3** iese din conducție și pune în funcțiune generatorul de impulsuri realizat cu circuitul integrat 555 (**U2**). Generatorul comandă în impulsuri tranzistorul **T4**, care, prin intermediul transformatorului de impulsuri **Ti1**, comandă deschiderea tiristorului **T1***.

În momentul în care, pe baza tranzistorului **T1**, se aplică de la transformatorul de sincronizare semialternanța negativă, tranzistorul **T1** iese din conducție și condensatorul C_2 se descarcă prin tranzistorul **T2**. În momentul în care tensiunea pe condensatorul C_2 ajunge la valoarea $\frac{1}{3}V_+ = 4V$ ieșirea circuitului integrat 555 (**U1**) trece în starea logică 1, tranzistorul **T3** resetează generatorul de impulsuri (**U2**), și tiristorul **T1*** nu mai lucrează.

În momentul apariției pe baza tranzistorului **T1** a următoarei semialternanțe pozitive, procesele descrise mai sus se repetă.

Dioda **D3** montată între colectorul tranzistorului **T1** și baza tranzistorului **T2** permite comutarea promptă a tranzistorului **T1**, deoarece tensiunea de aproximativ 0,5 V aplicată pe joncțiunea colector-emitor (capabilă să deschidă tranzistorul **T2**) este compensată de tensiunea de aproximativ 0,5 V de pe diodă. În acest caz, pe baza tranzistorului **T2** se aplică tensiunea de 0 V.

Modulul pentru reglarea amplitudinilor tensiunilor celor trei faze

Este format din trei circuite identice, care conțin câte o diodă (100 A/1200 V) și un tiristor (100 A/100 V) (vezi fig. 5): pentru faza **R** dioda **D1** și tiristorul **T1***; pentru faza **S** dioda **D2** și tiristorul **T2***; pentru faza **T** dioda **D3** și tiristorul **T3***.

În semialternanțele pozitive, atunci când tiristoarele **T1***, **T2*** și **T3*** nu conduc, diodele **D1**, **D2** și **D3** nu permit trecerea semialternanțelor pozitive, și la ieșiri nu există tensiune. În momentul în care unul dintre tiristoare conduce, va conduce dioda ce are potențialul negativ cel mai mare.

În semialternanțele negative, tiristoarele **T1***, **T2*** și **T3*** nu conduc, iar diodele **D1**, **D2** și **D3**, fiind conectate în primarul transformatorului ridicător de tensiune, nu conduc deoarece pe anozii diodelor potențialul este egal cu 0 V.

Transformatorul trifazat, realizat în conexiune stea-stea, este ridicător de tensiune și asigură la ieșire tensiunile 3 x 450 V. Înfășurările primarului și secundarului sunt executate din sârmă de cupru $\Phi = 2,5$ mm, și asigură o putere maximă în secundar de 15 KW. Numărul de spire pentru cele trei înfășurări ale primarului este egal cu 330, iar pentru cele trei înfășurări ale secundarului este egal cu 390.

Puntea redresoare trifazată este de tip MDS la 100 A și 1600 V.

Modulul de schimbare a polarității impulsurilor unipolare aplicate pe probă are rolul de a inversa polaritatea impulsurilor care se aplică între pereții băii de electroliză și probă.

Instalația frigorifică de răcire a cuvei de electroliză (vezi fig. 6) este formată din patru aparate componente principale: compresorul **6.2**, condensatorul **6.1**, ventilul de laminare **VL** și vaporizatorul. Compresorul folosit în instalație este de tip Cubigel MX21TB VE01, de putere 1,35 KW. Ventilul de laminare este tubul capilar din cupru 1. Vaporizatorul este serpentina din cupru aflată în apa din cuva de răcire **1.2**. Freonul (R404A) aflat la temperatură redusă, sub cea a mediului ambiant, în timp ce își schimbă starea de agregare, răcește apa aflată în cuva **1.2**.

RO 132201 B1

1 Valoarea temperaturii apei din cuva 1.2 se reglează cu ajutorul termostatului instalației
frigorifice de răcire.

3 Schema instalației de recirculare și răcire suplimentară a electrolitului este prezentată
în fig. 7. Instalația este formată din cuva de electroliză 2, o serpentină confecționată din țevă
5 de inox și o pompă care asigură recircularea electrolitului din cuvă prin serpentină. Serpentina
este plasată în interiorul cuvei de răcire 1.2 (cuva exterioară 1.2) și asigură răcirea suplimentară
7 a electrolitului la trecerea prin aceasta. Prin recircularea electrolitului se asigură agitarea și
omogenizarea lui în cuva de electroliză. Temperatura electrolitului este măsurată cu regulatorul
9 digital de temperatură TTM + J4, folosind un termocuplu model K (NiCr-Ni).

11 Metoda pentru obținerea de straturi protectoare la coroziune pe oțel carbon folosește
descompunerea în plasmă electrolitică a soluțiilor apoase de electrolit care conțin aluminat de
sodiu (NaAlO_2) sau silicat de sodiu (Na_2SiO_3), pentru obținerea stratului poros, esențial pentru
13 transformarea procesului de oxidare anodică în proces de descărcare electrică în scânteie.

15 Procedeu pentru obținerea de straturi protectoare la coroziune pe oțel carbon, care
folosește instalația descrisă mai sus, este caracterizat prin oxidarea în plasmă electrolitică în
17 electrolitul conținând 7...20 g/l NaAlO_2 cu sau fără adaos de 2 g/l NaOH, la tensiuni în domeniul
250...350 V, durata procesului fiind în domeniul 5...10 min. Procedeu presupune aplicarea unor
19 pulsuri de tensiune unipolare de formă aproximativ sinusoidală, generate de sursa instalației
conform invenției, și parcurgerea următoarelor etape:

21 - etapa oxidării anodice tradiționale, în cadrul căreia valoarea efectivă a tensiunii de
operare este crescută lent la o valoare selectată în domeniul 250...350 V; în cursul acestei
23 etape se formează pe suprafața substratului metalic un film de oxid poros, esențial pentru
transformarea procesului de oxidare anodică în proces de descărcare electrică în scânteie;

25 - etapa microdescărcărilor electrice în scânteie și în arc, caracterizată prin păstrarea
constantă a valorii selectate a tensiunii, curentul nedeșășind $1,25 \text{ A/cm}^2$; în cursul acestei etape
27 au loc procese complexe: străpungerea electrică a fazei de vapori și gaze, care se formează
în porii străpunși ai stratului; transportul plasmei la suprafața canalelor microdescărcărilor
29 electrice; interacțiunea exotermă a oxidanților cu suprafața fundului canalelor microdescărcărilor
electrice, urmată de oxidarea atomilor componentelor metalice ale aliajului care se evaporă;
31 depunerea pe suprafața stratului și atragerea în canalele microdescărcărilor electrice a oxizilor,
după transformările plasmochimice și termochimice ale componentelor electrolitului. Datorită
33 acestor procese compoziția și structura straturilor de oxizi formate diferă semnificativ comparativ
cu cele ale straturilor obținute în etapa de oxidare anodică tradițională, iar proprietățile acestora
se îmbunătățesc considerabil;

35 - etapa finală - scăderea brusc la zero a tensiunii aplicate, pentru a evita intrarea în
regimul de descărcare în arc ce duce la distrugerea stratului protector format.

37 Prin procedeu descris se formează straturi ceramice poroase cu grosimi de la 3 μm la
25 μm , compuse din oxizi policristalini $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$., $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\theta$ și $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$; cu creșterea
39 duratei procesului crește grosimea stratului de oxid, și crește concentrația fazei policristaline
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, care asigură creșterea rezistenței la coroziune, ajungându-se la viteze de coroziune
41 cu 2 ordine de mărime mai mici în cazul probelor tratate față de cele netratate. Forma aproxi-
mativ sinusoidală a pulsurilor, în comparație cu forma dreptunghiulară, asigură o creștere mai
43 lentă a frontului impulsurilor de tensiune, fapt care favorizează desfășurarea procesului de
oxidare în plasmă electrolitică, prin asigurarea unui regim stabil de descărcare în microarc pe
45 un domeniu mai larg de tensiuni, fiind posibile durate mai mari ale procesului de oxidare în
microarc, deci obținerea unor straturi protectoare mai groase.

RO 132201 B1

În continuare se va prezenta exemple de utilizare a instalației a cărei schemă bloc este prezentată în fig. 1, pentru stabilirea experimentală prin teste succesive a compoziției electrolitului, a condițiilor de polarizare și a timpului de tratare care optimizează comportarea la coroziune a materialelor tratate.

Au fost supuse tratamentului eșantioane de oțel carbon S235 JR - similar oțelului St 3 studiat de Gnedenkov S. V. și colaboratorii [2], și oțelului carbon Q235 studiat de Wang și colaboratorii [4].

Straturile protectoare obținute prin oxidare în plasmă electrolică au fost caracterizate, din punct de vedere al structurii și compoziției, prin metalografie, difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj SEM și EDS), spectroscopie de fotoelectroni excitați cu raze X (XPS). Analiza de fază prin difracție cu radiații X a fost efectuată cu difractometrul RIGAKU Ultima IV, folosind radiația CuK_α .

Analiza SEM și EDS a suprafeței straturilor și în secțiunea transversală a acestora a fost efectuată în cazul exemplului 1 cu echipamentul Hitachi 5000, în cazul exemplului 2 cu echipamentul FEI Quanta 3D FEG, iar în cazul exemplului 3 cu echipamentul TESCAN VEGA II LMU. Analizele XPS au fost realizate cu spectrometrul de electroni PHI Quantera SXM, utilizându-se radiația monocromatizată Al K_α (1486,6 eV).

Comportarea la coroziune a fost evaluată prin teste electrochimice realizate cu sistemul PAR 2273: intensitățile curenților de coroziune ce caracterizează proprietățile anticorozive ale straturilor au fost determinate din curbele de polarizare potențiodinamică (metoda pantelor Tafel) în soluție 0,5 M NaCl.

Exemplul 1

Compoziția electrolitului: soluție apoasă conținând 8,2 g/l NaAlO_2 și 2 g/l NaOH.

Condiții de polarizare: tensiunea de operare a fost crescută lent la valoarea efectivă de 250 V, fiind păstrată la această valoare 10 min, după care tensiunea a fost scăzută brusc la zero, densitatea de curent nu a depășit $1,25 \text{ A/cm}^2$, temperatura băii electrolitice a fost păstrată sub 40°C ; s-a obținut un strat ceramic poros cu grosimea de 10 μm , compus din oxizi policristalini.

Analiza de fază calitativă a spectrului de difracție a pus în evidență existența fazelor: Al_2O_3 - α (JCPDS 89-7715), Al_2O_3 - γ (JCPDS 50-741), Al_2O_3 -theta (JCPDS 86-1410) și Fe- α (JCPDS 87-721) - substratul. Oxizii de fier Fe_2O_3 și Fe_3O_4 sunt prezenți în strat în concentrații foarte mici.

În fig. 8 sunt comparate diagramele de polarizare pentru proba netratată și proba tratată 10 min.

Rezultatele obținute prin metoda pantelor Tafel sunt:

- pentru proba netratată: potențialul de coroziune $E (I = 0) = -524 \text{ mV}$ și densitatea de curent de coroziune $i_{\text{corr}} = 113,35 \mu\text{A/cm}^2$;

- pentru proba tratată 10 min: potențialul de coroziune $E (I = 0) = -510 \text{ mV}$ și densitatea de curent de coroziune $i_{\text{corr}} = 1,15 \mu\text{A/cm}^2$.

Exemplul 2

Compoziția electrolitului: soluție apoasă conținând 7 g/l NaAlO_2 și 2 g/l NaOH.

Condiții de polarizare: tensiunea de operare a fost crescută lent la valoarea efectivă de 350 V (amplitudinea pulsurilor $U_{\text{amp}} = 61 \text{ OV}$, factorul de umplere $n = 65\%$), fiind păstrată la această valoare timp de 5 min, după care tensiunea a fost scăzută brusc la zero, densitatea de curent nu a depășit $1,25 \text{ A/cm}^2$, temperatura băii electrolitice a fost păstrată sub 40°C . S-au obținut straturi ceramice poroase cu grosimi de la 8 μm la 10 μm .

RO 132201 B1

1 Analiza de fază calitativă a spectrului de difracție a pus în evidență existența fazelor:
Al₂O₃-α (JCPDS 89-7715), Al₂O₃-γ (JCPDS 50-741), Al₂O₃-theta (JCPDS 86-1410) și Fe-α
3 (JCPDS 87-721) - substratul. Oxizii de fier Fe₂O₃ și Fe₃O₄ sunt prezenți în strat în concentrații
foarte mici.

5 Rezultatele obținute prin metoda pantelor Tafel sunt:

7 - pentru proba netratată: potențialul de coroziune E (I = 0) = -524 mV și densitatea de
curent de coroziune $i_{\text{corr}} = 113,35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$;

9 - pentru proba tratată 5 min: potențialul de coroziune E (I = 0) = -520 mV și densitatea
de curent de coroziune $i_{\text{corr}} = 2,29 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Exemplul 3

11 Compoziția electrolitului: soluție apoasă conținând 15 g/l NaAlO₂.

13 Condiții de polarizare: tensiunea de operare a fost crescută lent la valoarea efectivă de
250 V (amplitudinea pulsurilor $U_{\text{ampl}} = 510 \text{ V}$, factorul de umplere $\eta = 41\%$), fiind păstrată la
15 această valoare toată durata procesului, după care tensiunea a fost scăzută brusc la zero, den-
sitatea de curent nu a depășit 1,25 A/cm², temperatura băii electrolitice a fost păstrată sub 40°C,
17 aplicând tratamentul de oxidare în plasmă electrolitică pentru două durate ale procesului de
oxidare în microarc: 5 min și 8 min. Analiza de fază calitativă a spectrului de difracție a pus în
19 evidență existența fazelor: Al₂O₃-α (JCPDS 89-7715), Al₂O₃-γ (JCPDS 50-741), Al₂O₃-theta
(JCPDS 86-1410) și Fe-α (JCPDS 87-721) - substratul. Oxizii de fier Fe₂O₃ și Fe₃O₄ sunt pre-
zenți în strat în concentrații foarte mici.

21 Cu creșterea duratei procesului crește grosimea stratului de oxid și concentrația
fazei policristaline Al₂O₃-α care asigură creșterea rezistenței la coroziune, fapt confir-
23 mat de rezultatele obținute prin metoda pantelor Tafel.

Rezultatele obținute prin metoda pantelor Tafel sunt:

25 - pentru proba tratată 5 min: potențialul de coroziune E (I = 0) = -513 mV și densitatea
de curent de coroziune $i_{\text{corr}} = 2,43 \mu\text{A}/\text{cm}^2$;

27 - pentru proba tratată 8 min: potențialul de coroziune E (I = 0) = -508 mV și densitatea
de curent de coroziune $i_{\text{corr}} = 2,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Exemplul 4

29 Compoziția electrolitului: soluție apoasă conținând 20 g/l NaAlO₂.

31 Condiții de polarizare: tensiunea de operare a fost crescută lent la valoarea efectivă de
250 V (amplitudinea pulsurilor $U_{\text{ampl}} = 510 \text{ V}$, factorul de umplere $\eta = 41\%$), fiind păstrată la
33 această valoare timp de 5 min, după care tensiunea a fost scăzută brusc la zero, densitatea de
curent nu a depășit 1,25 A/cm², temperatura băii electrolitice a fost păstrată sub 40°C.

35 S-au obținut straturi ceramice poroase cu grosimi de ~25 μm.

37 Analiza de fază calitativă a spectrului de difracție a pus în evidență existența fazelor
policristaline: Al₂O₃-α (JCPDS 89-7715), Al₂O₃-γ (JCPDS 50-741), Al₂O₃-theta (JCPDS 86-1410)
și Fe-α (JCPDS 87-721) - substratul. Oxizii de fier Fe₂O₃ și Fe₃O₄ sunt prezenți în strat în
39 concentrații foarte mici.

Rezultatele obținute prin metoda pantelor Tafel sunt:

41 - pentru proba netratată: potențialul de coroziune E (I = 0) = -524 mV și densitatea de
curent de coroziune $i_{\text{corr}} = 113,35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$;

43 - pentru proba tratată 5 min: potențialul de coroziune E (I = 0) = -506 mV și densitatea
de curent de coroziune $i_{\text{corr}} = 0,94 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Observații experimentale

45 Dacă pentru concentrațiile de 7 g/l și de 8,2 g/l de NaAlO₂, adăugarea a 2 g/l de NaOH
47 favorizează procesul PEO, pentru concentrațiile de 15 g/l și 20 g/l de NaAlO₂, prin adăugarea
a 2 g/l de NaOH procesul PEO este imposibil de realizat.

RO 132201 B1

La concentrațiile de 15 g/l și 20 g/l durata de formare a stratului barieră este considerabil mai mică (~1 min) decât în electroliții care conțin 7 g/l, respectiv, 8,2 g/l de NaAlO_2 și 2 g/l de NaOH (~5 min). 1
3

Concluzie

Rezultatele obținute arată că oxidarea în plasmă electrolitică în electroliți conținând 7...20 g/l NaAlO_2 cu/fără adaos de 2 g/l NaOH, la valori efective ale tensiunii în domeniul 250...350 V, durata procesului fiind cuprinsă în intervalul 5...10 min, conduce la formarea de straturi ceramice poroase cu grosimi de la 3 μm la 25 μm , compuse din oxizi policristalini Al_2O_3 - α , Al_2O_3 - γ , Al_2O_3 -theta și în concentrații mici oxizi de fier (Fe_2O_3 și Fe_3O_4). Creșterea duratei procesului duce la creșterea grosimii stratului de oxid și la creșterea concentrației a fazei policristaline Al_2O_3 - α care asigură creșterea rezistenței la coroziune. Viteza de coroziune este cu 2 ordine de mărime mai mică în cazul probelor tratate față de cele netratate. Rezultatul obținut este superior rezultatelor citate în literatură [2-4]. Cel mai performant este tratamentul din exemplul 4, care conduce la cel mai eficient strat protector, cu consum minim de resurse (timpul necesar etapei de formare a stratului barieră necesar intrării în regim de descărcare în microarc este de 1 min, iar valoarea efectivă a tensiunii aplicate pe probă este de 250 V). 5
7
9
11
13
15

Bibliografie

1. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, "*Plasma electrolysis for surface engineering*", Surface and Coatings Technology 122 (1999)73-93. 19
21
2. Patent RU 2392360/2009 (2010). 23
3. S. A. Karpushenkov, G. L. Shchukin, A. L. Belanovich, V. P. Savenko, A. I. Kulak, „*Plasma electrolytic ceramic-like aluminum oxide coatings on iron*”, J Appl Electrochem (2010) 40:365-374. 25
4. Y. Wang, Z. Jiang, Z. Yao, "*Preparation and properties of ceramic coating on Q235 carbon steel by plasma electrolytic oxidation*", Current Applied Physics 9 (2009)1067-107. 27

RO 132201 B1

Revendicări

1
3
5
7
9
11
13
15
17
19
21
23
25
27
29
31
33
35
37
39
41
43
45

1. Instalație pentru tratamente în plasmă electrolică, alcătuită din:
- instalația de răcire formată dintr-un agregat frigorific (6.1) racordat la o serpentină (6.2) confecționată din țevă de cupru, plasată în interiorul unei cuve exterioare (6.3) din oțel inox, în care se introduce apă distilată sau antigel;
 - cuva interioară de electroliză (1.3) din oțel inox, plasată în cuva exterioară în interiorul serpentinei din țevă de cupru;
 - instalația de recirculare și răcire suplimentară a electrolitului, formată din cuva de electroliză, schimbătorul de căldură confecționat din țevă de inox, plasat în cuva exterioară, și o pompă; și
 - modulul de comandă a deplasării probei în cuva de electroliză, **caracterizată prin aceea că** mai conține o sursă (1.1) de tensiune reglabilă în impulsuri unipolare cu frecvența de 150 Hz, cu transformator ridicător de tensiune, în configurație stea, alcătuită din:
 - un modul de alimentare cu tensiune trifazată 380 V c.a (2.1);
 - un modul al transformatoarelor de sincronizare (2.2);
 - un modulul de comandă în fază a tiristoarelor (2.3);
 - un modul de alimentare cu tensiuni stabilizate a circuitului de comandă în fază a tiristoarelor (2.4);
 - un modul pentru reglarea amplitudinilor celor trei faze (2.5);
 - un transformator trifazat în stea, ridicător de tensiune (2.6);
 - o punte redresoare trifazată necomandată (2.7);
- și care are următoarele particularități:
- este alimentată la rețeaua de curent electric trifazat (380 V), și are puterea de 15 KW;
 - tensiunea la ieșirea din sursă este în impulsuri unipolare, având forma aproximativ sinusoidală;
 - amplitudinea impulsurilor este cuprinsă între 0 V și 700 V, frecvența este de 150 Hz și rata de umplere variază între 20 și 50%, în funcție de regimul folosit pentru realizarea proceselor de descărcare electrică în scânteie și în microarc;
 - valoarea efectivă a intensității maxime a curentului electric prin baia de electroliză este de 30 A;
 - se folosesc circuite integrate care permit asigurarea unei stabilități mult mai mari în funcționarea sursei de tensiune (1.1), în cazul apariției unor curenți parazitari, pentru comanda în fază a tiristoarelor; și
 - forma impulsurilor de comandă a tiristoarelor (4.2) este dreptunghiulară.
2. Procedeu pentru obținerea de straturi protectoare la coroziune pe oțel carbon în electrolitul conținând 7...20 g/l NaAlO₂ cu sau fără adaos de 2 g/l NaOH la tensiuni în domeniul 250...350 V, durata procesului fiind în domeniul 5...10 min, aplicarea unor pulsuri de tensiune unipolare de formă aproximativ sinusoidală, generate de sursa (fig. 2) de tensiune folosită de instalația de la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** acesta constă în parcurgerea următoarelor etape:
- oxidarea anodică în cadrul căreia valoarea efectivă a tensiunii de operare este crescută lent la o valoare selectată în domeniul 250...350 V, în cursul acestei etape formându-se pe suprafața substratului metalic un film de oxid poros, esențial pentru transformarea procesului de oxidare anodică în proces de descărcare electrică în scânteie;

RO 132201 B1

- microdescărcarea electrică în scântee și în arc, caracterizată prin păstrarea constantă a valorii selectate a tensiunii, curentul nedepășind $1,25 \text{ A/cm}^2$, în cursul acestei etape având loc: străpungerea electrică a fazei de vapori și gaze, care se formează în porii străpuși ai stratului; transportul plasmei la suprafața canalelor microdescărcărilor electrice, interacțiunea exotermă a oxidanților cu suprafața fundului canalelor microdescărcărilor electrice, urmată de oxidarea atomilor componentelor metalice ale aliajului care se evaporă, depunerea pe suprafața stratului și atragerea în canalele microdescărcărilor electrice a oxizilor, după transformările plasmochimice și termochimice ale componentelor electrolitului, formându-se straturi ceramice poroase cu grosimi de la $3 \mu\text{m}$ la $25 \mu\text{m}$, compuse din oxizi policristalini $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\theta$ și $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$; 1
3
5
7
9
- scăderea bruscă la zero a tensiunii aplicate, pentru a evita intrarea în regimul de descărcare în arc, ce duce la distrugerea stratului protector format. 11

RO 132201 B1

(51) Int.Cl.

C25D 11/02 (2006.01);

C25D 11/06 (2006.01);

H02M 5/10 (2006.01)

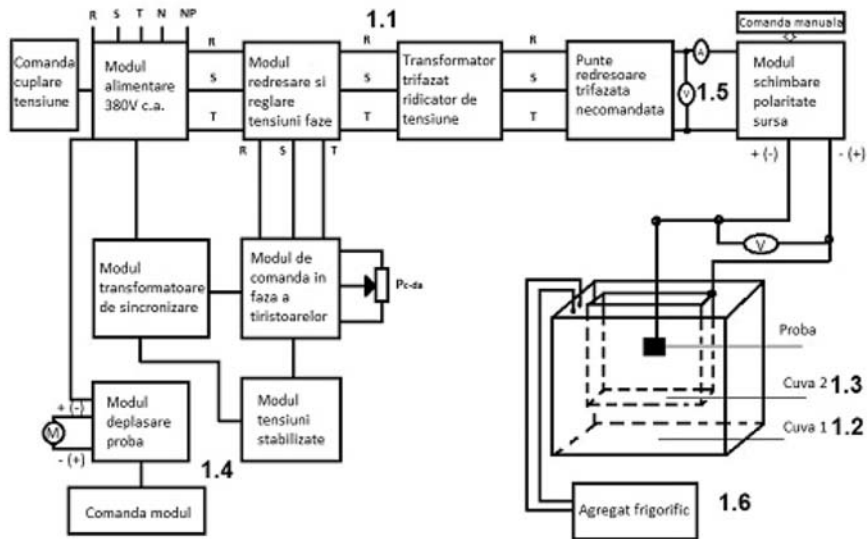


Fig. 1

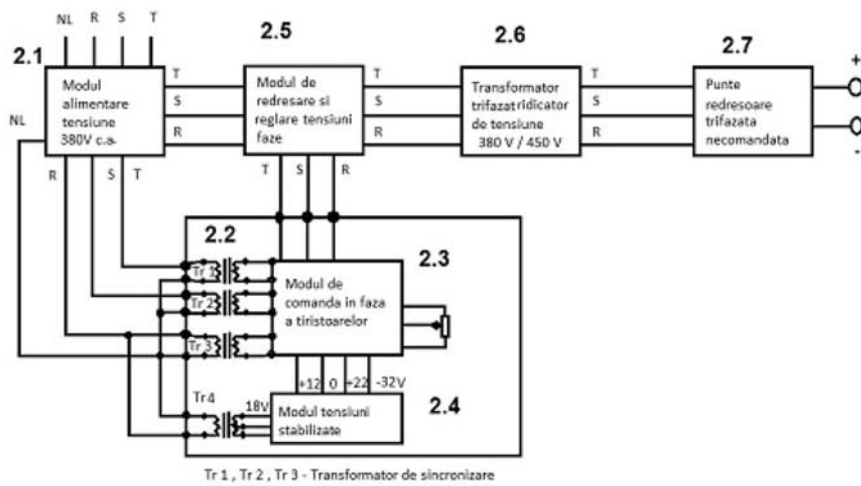


Fig. 2

RO 132201 B1

(51) Int.Cl.

C25D 11/02 (2006.01);

C25D 11/06 (2006.01);

H02M 5/10 (2006.01)

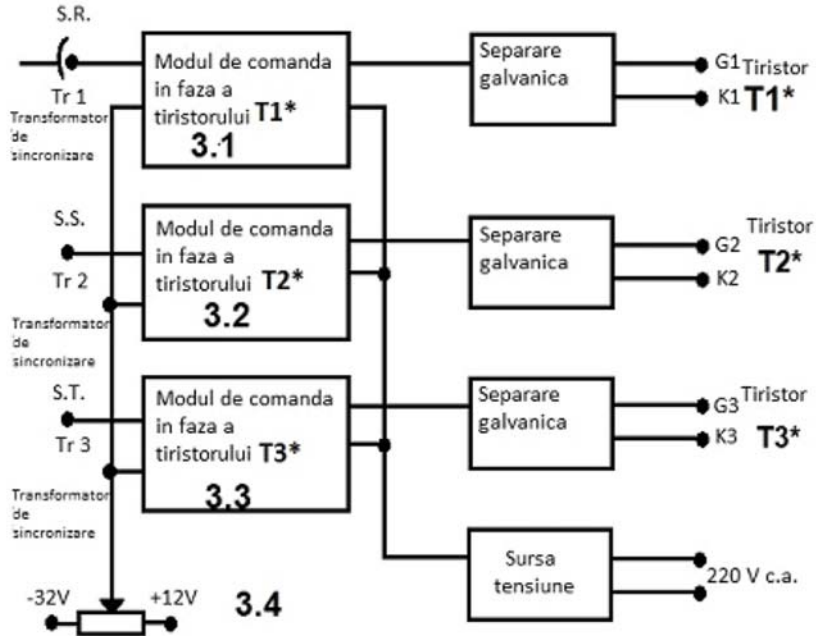


Fig. 3

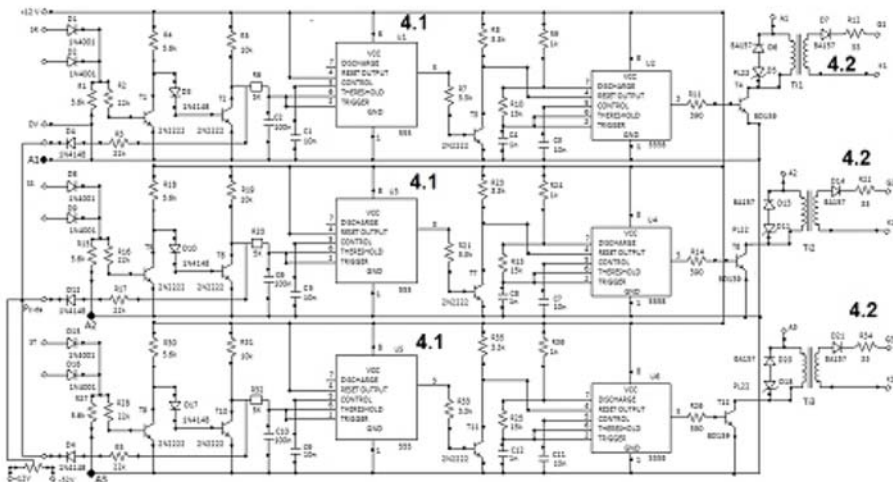


Fig. 4

(51) Int.Cl.

C25D 11/02 (2006.01);

C25D 11/06 (2006.01);

H02M 5/10 (2006.01)

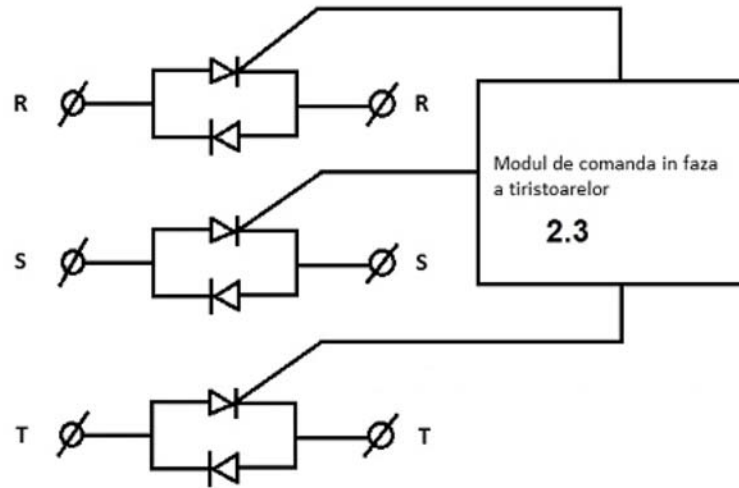


Fig. 5

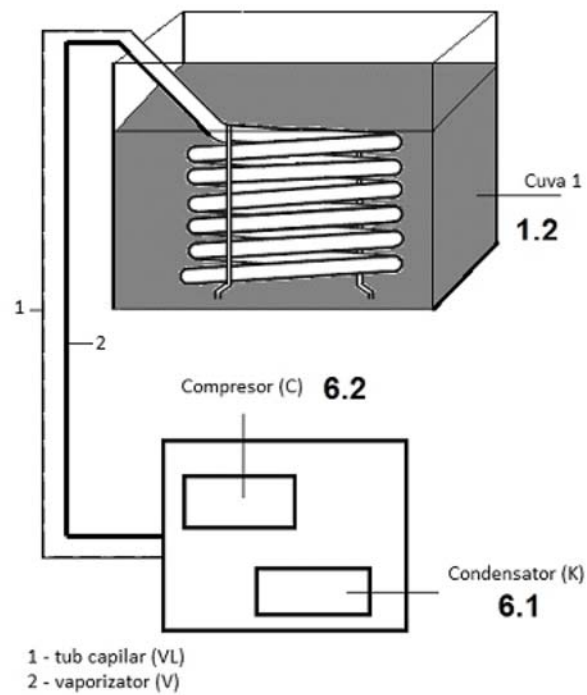


Fig. 6

(51) Int.Cl.

C25D 11/02 (2006.01);

C25D 11/06 (2006.01);

H02M 5/10 (2006.01)

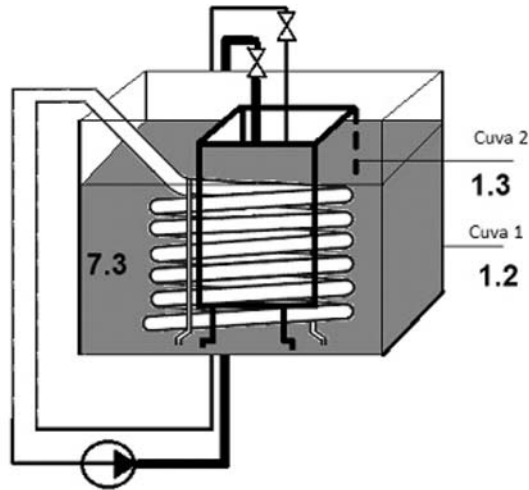
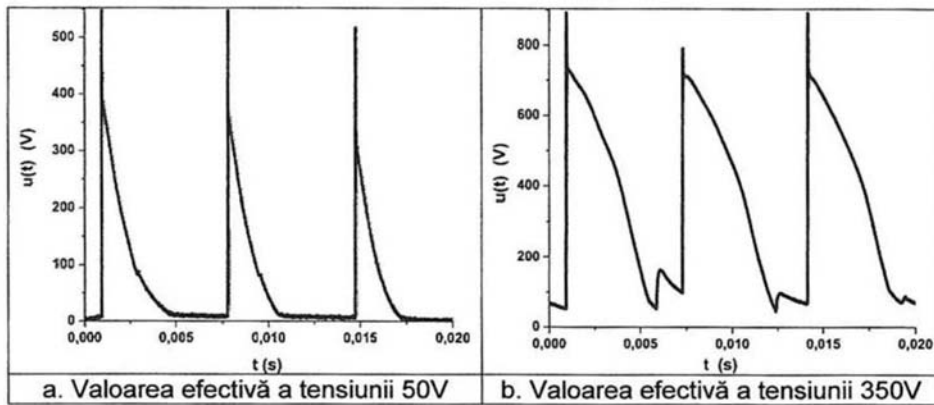


Fig. 7



Valoarea efectivă a tensiunii (V)	Valoarea amplitudinii impulsului (V)	Rata de umplere (%)
50	350	14,3
100	450	16,4
150	525	22,9
200	575	31,6
250	650	40,0
300	675	40,5
350	710	50,0
400	730	58,3
450	740	57,1
500	740	63,9

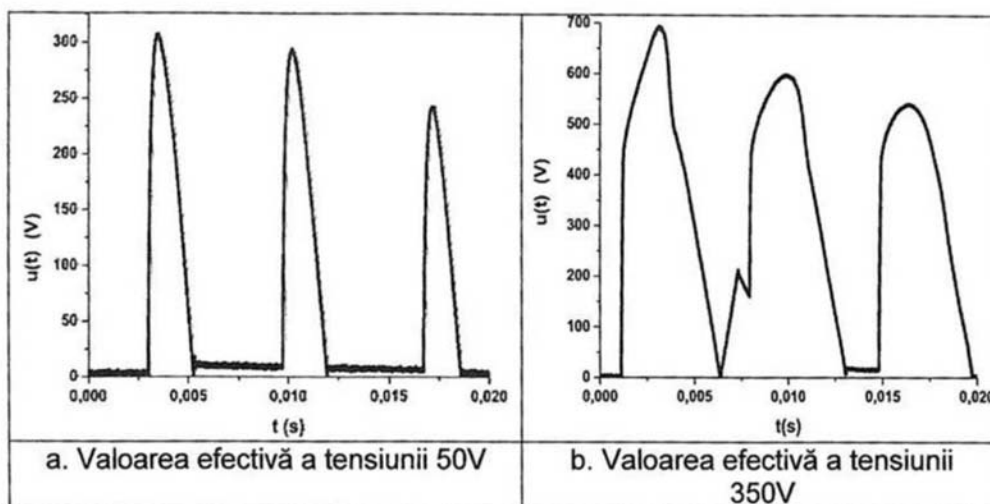
Fig. 8

(51) Int.Cl.

C25D 11/02 (2006.01);

C25D 11/06 (2006.01);

H02M 5/10 (2006.01)



Valoarea efectivă a tensiunii (V)	Valoarea amplitudinii impulsului (V)	Rata de umplere (%)
50	270	22,2
100	350	25,0
150	400	32,4
200	475	39,5
250	510	46,7
300	550	55,6
350, 0minute	600	54,8
350, 3minute	610	57,1
350, 5minute	610	55,6

Fig. 9



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 272/2020