



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00116

(22) Data de depozit: 22/02/2018

(41) Data publicării cererii:
29/06/2018 BOPI nr. 6/2018

(71) Solicitant:
• UTTIS INDUSTRIES S.R.L.,
CALEA BUCUREȘTI NR. 20, VIDRA, IF, RO

(72) Inventatori:
• COJOCARU MIHAI OVIDIU,
BD. MIRCEA VODĂ 39H, ET.2, AP.5,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• DRUGĂ LEONTIN NICOLAE,
STR. TELEAJEN NR.46, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• PENCEA ION, STR. EUCALIPTULUI NR.5,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• BRÂNZEI MIHAI, CALEA VĂCĂREȘTI
NR.318, BL.3B, ET.7, AP.32, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• TUDOSE FLORICĂ, STR. COVACI NR.3,
AP.12, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE ALITARE ÎN MEDIU SOLID

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de alitare în mediu solid a suprafețelor produselor metalice din oțeluri carbon, oțeluri aliate, fonte, oțeluri și aliaje inoxidabile, aliaje de titan, aliaje de cupru și altele asemenea, în vederea mării refractarității, a rezistenței la coroziune și la eroziune a acestora. Procedeu conform invenției utilizează un tratament termochimic la o temperatură de minimum 800°C, într-un mediu pulverulent donor de Al, mediul solid pulverulent fiind constituit din 50% componentă activă, realizată prin alierea mecanică a pulberilor de deșeuri feroxidice cu pulberi de Al în proporții echimassice, 48% pulbere de alumina, cu rol de

dispersare și blocare a tendinței de sinterizare a particulelor mediului, și 2% pulbere de clorură de amoniu, cu rol de activator al reacțiilor care conduc la eliberarea Al, de menținere a porozității amestecului pulverulent, dar și de curățare/activare a suprafeței produselor supuse alitării, produsele fiind plasate în cutii metalice etanșate împreună cu amestecul de alitare cu compoziția amintită, încălzite la temperaturi cuprinse în intervalul 800...900°C, cu mențineri izoterme de 4 h, răcite până la 450°C în cuptor și ulterior în aer.

Revendicări: 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MARCI
 Cerere de brevet de invenție
 Nr. a 2018 00116
 Data depozit 22-02-2018

UTTIS INDUSTRIES
 Administrator
 Petruța Drăgă



PROCEDEU DE ALITARE IN MEDIU SOLID

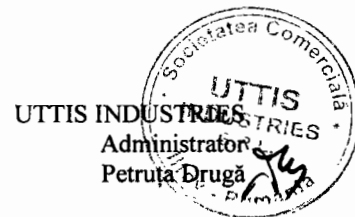
Descrierea invenției

Invenția se referă la un nou procedeu de alitare in mediu solid a suprafețelor produselor metalice din oțeluri carbon,aliate,fonte,oțeluri și aliaje inoxidabile, aliaje de titan, cupru ș.a.,in vederea ridicării refractarității,rezistenței la coroziune și eroziune a acestora. Sunt cunoscute o multitudine de procedee de alitare in medii solide (extrem de frecvent utilizate), lichide(in prezența sau absența curentului electric), in medii gazoase, prin metalizare urmată de recoacere, samd, compozițiile mediilor de alitare fiind de asemenea extrem de diversificate.

[1-Tratat de Știința și Ingineria materialelor metalice, vol V : Tehnologii de procesare finală a materialelor metalice. Ed.AGIR, București, 2011; 2-NS.Poleak "Tehnologia uprocinenia"vol.II,Moskva,1995; 3-Iu.M.Lahtin; B.N.Arzamasov "Himico-termiceskaia obrabotka metallov" Moskva, Metallurghia, 1985; 4- A.N.Minkevici "Tratamentele termochimice ale metalelor și aliajelor" Ed.Tehnică , București, 1968].

Scopul invenției este de accelerare a cineticii procesului de alitare in mediu solid pulverulent,prin utilizarea efectelor termice ale metalotermiei și de reducere a costurilor procesării prin utilizarea in calitate de componentă activă a mediului a materiilor prime reciclate,reprezentate de oxizii fierului proveniți din țundere, aliați mecanic cu pulberea de aluminiu [Suranarayana C "Mechanical alloying and milling" in Progress in Materials Science, vol.46, nr.1-2,2001].

Una dintre cele mai frecvent utilizate metode de alitare la scară industrială este cea realizată in medii solide pulverulente,acestea fiind constituite dintr-o componentă activă,pulberea de aluminiu sau feroaluminiu,o componentă de dispersare ,cu rol de a bloca tendința de sinterizare a particulelor de pulbere de aluminiu sau feroaluminiu și o a treia,clorura de amoniu,in principal cu rol de activator al reacțiilor care stau la baza saturării superficiale cu aluminiu,dar și de curățare/activare a suprafeței ce urmează a fi



imbogățite cu aluminiu. S-a constatat că, utilizarea pulberii de feroaluminiu în locul celei de aluminiu, în calitate de componentă activă, diminuează tendința de formare a aderențelor pe suprafața produselor supuse procesării și de sinterizare reciprocă a particulelor în volumul amestecului pulverulent, fără a micșora cinetica formării stratului. Amestecurile solide pulverulente utilizate pentru alitare la care se face apel în prezent sunt constituite din pulbere de aluminiu, în proporții de 25+50%, sau feroaluminiu, în proporții de 50% până la 99%, clorură de amoniu 0,5+2%, diferența până la 100% fiind reprezentată de pulberea cu rol de disipare, alumina. După omogenizare, amestecurile sunt turnate în containere/cuții, realizate din tablă de oțel, sau aliaje crom-nichel, astfel încât între piese, respectiv piese și pereții cuțiilor să fie spații (umplute cu amestec solid pulverulent de alitare) de minim 10+20mm, iar între ultimul strat de piese și capacul cuțiilor un strat cu grosimea de 35+40mm. Pentru o bună etanșare a cuțiilor se folosesc capace duble între care se toarnă șpan de fontă, nisip sau amestec epuizat; în capacul exterior se prelucrează câteva orificii cu diametrul de 1+2mm pentru a evita explozia cuțiilor sub acțiunea gazelor rezultate ca urmare a reacțiilor dintre componentele mediului. Temperatura de aluminizare pentru produse din oțel se alege frecvent în limitele 950+1050°C, iar timpul de menținere în corelație cu dimensiunea de strat impusă. Astfel, pentru un mediu compus din 99,5% pulbere de feroaluminiu și 0,5% NH₄Cl, prin menținere izotermă 4ore la o temperatură de 900°C, se poate obține un strat alitat cu o grosime totală de ~100+120μm (~25+30μm/h). Răcirea se realizează o dată cu cuptorul până la 400+500°C și apoi în aer.

Problema tehnică rezolvată de invenție constă în realizarea alitării în mediu solid a unor piese metalice din oțel în mod cât mai economic, utilizând valorificarea unor deșeuri metalifere.

Procedeul de alitare în medii solide pulverulente, conform invenției, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că amestecul pulverulent de alitare este format dintr-o componentă activă pulverulentă conținând aluminiu, o alta componentă de dispersare, cu rol de a bloca tendința de sinterizare a particulelor de pulbere de aluminiu sau feroaluminiu și o a treia, clorura de amoniu, în principal cu rol de activator al reacțiilor care stau la baza saturării cu aluminiu, dar și de curățare/activare a suprafeței ce

UTTIS INDUSTRIES
Administator
Petruța Drăgă



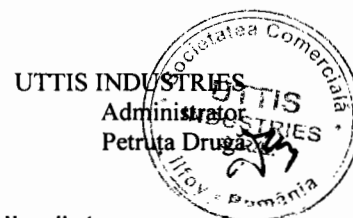
urmează a fi îmbogățite cu aluminiu. Procedul utilizează drept componentă activă un amestec pulverulent submicronic rezultat prin alierea mecanică a deșeurilor feroxidice, obținute în urma procesărilor termice și plastice a semifabricatelor din oțel-carbon nealiat sau slab aliat, cu pulbere de aluminiu în proporții echimase, amestecată cu 48% pulbere de alumina, și 2% clorură de amoniu, piesele metalice din oțel fiind introduse în cutii de tratament termochimic conținând amestecul de alitare menționat și fiind alitate la cca 800°- 900°C cu menținere izotermă de 4ore, urmată de răcirea cu cuptorul până la 450°C, după care cutiile sunt răcite în aer.

Procedul are următoarele avantaje:

- utilizarea mediilor solide de alitare care conțin componente rezultate prin alierea mecanică a pulberilor feroxidice, provenite din măcinarea țunderelor de prelucrare termică și plastică a semifabricatelor din oțeluri nealiat cu conținuturi reduse în carbon, sau slab aliat și a pulberilor de aluminiu, în proporții echimase, permite reducerea prețului de cost al operației de alitare prin utilizarea deșeurilor feroxidice, reintroduse în circuitul economic;
- posibilitatea realizării unei omogenizări avansate amestecurilor solide pulverulente utilizate la alitare, prin utilizarea unor componente care conțin elemente cu densități foarte diferite, fierul și aluminiul și care sunt obținute prin aliere mecanică;
- posibilitatea unui control mult mai riguros al concentrației aluminiului în suprafața produselor alitate, aspect ce conduce la absența necesității unei recoaceri ulterioare alitării în vederea redistribuirii aluminiului în strat.

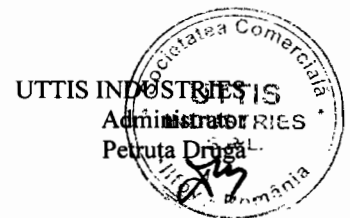
Invenția este prezentată pe larg în continuare printr-un exemplu de realizare.

Procedul de alitare conform invenției aduce modificări în ceea ce privește natura componentei active de alitare, fără a interveni în etapele pregătitoare ale amestecului solid pulverulent, sau în modul de împachetare a pieselor în mediile solide pulverulente. Conform invenției, pulberile de aluminiu sau feroaluminiu, utilizate în prezent frecvent în calitate de componente furnizoare de aluminiu, sunt înlocuite cu un amestec pulverulent submicronic realizat prin alierea mecanică a pulberilor deșeurilor feroxidice, cu pulberea de aluminiu în proporții echimase. Se urmărește ca în acest fel să se reintroducă în circuitul economic o importantă categorie de deșeuri și să se valorifice efectul termic al



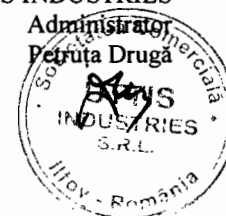
reacțiilor metalotermice care se produc între componentele pulberii aliate mecanic utilizată drept componentă activă în procesul de alitare a produselor metalice, asigurându-se în acest fel o intensificare a cineticii acestuia.

Problema a fost rezolvată în felul următor : țunderile rezultate prin procesarea termică și deformarea plastică la cald a semifabricatelor din oțeluri, în special a celor nealiate cu conținuturi reduse în carbon, după sortare magnetică au fost supuse unei fragmentări inițiale în mori cu bile, 2-3ore (funcție de dimensiunile inițiale), la turații ale morilor $\sim 0,8$ din turația lor critică (102rot/min pentru o moară cu un volum de 1,5l), după care amestecate în proporții echimase cu pulbere de aluminiu (granulație sub $100\mu\text{m}$) și supuse alierii mecanice în mori cu bile cu energii de $\sim 10\text{J/rotație}$, timp îndelungat (30ore, la turații ale morilor de 85% din turația lor critică). A rezultat o pulbere submicronică, reprezentând componenta activă a amestecului de alitare, care ulterior a fost amestecată și omogenizată (20+30min) într-un amestecător cu tambur cu pulberea de alumină (48%), și cu cea de clorură de amoniu (2%) ; după degresare, probele realizate din fier tehnic pur (ARMCO) au fost impachetate în amestecul solid pulverulent de alitare, în cutii din oțel închise cu capace duble din oțel, între care s-a turnat nisip (în capacul exterior au fost realizate câteva orificii de 1-2mm pentru a se asigura evitarea posibilei explozii a cutiei sub acțiunea gazelor rezultate), și încălzite în acest fel până la temperatura de alitare, 900°C ; menținerea izotermă a fost de 4ore, urmată de răcirea cu cuptorul până la 450°C , după care cutiile au fost răcite în aer. Investigațiile EDS pe probele din fier tehnic pur (ARMCO) alitate în aceste condiții , au scos în evidență o concentrație a aluminiului de $\sim 33\%$ masă în zonele superficiale ale stratului alitat, la adâncimi de $5-7\mu\text{m}$, respectiv $11,7\%$ masă la $65\mu\text{m}$ de suprafață. Dimensiunea totală a stratului alitat, realizată în aceste condiții a fost de $\sim 128\mu\text{m}$ (viteza de alitare $\sim 32\mu\text{m/h}$), comparativ cu $100+120\mu\text{m}$ ($\sim 25+30\mu\text{m/h}$) obținută în aceleași condiții de procesare , dar în medii convenționale, care conțin feroaluminii în proporție de 99,5%. Concentrația aluminiului în zonele superficiale ale stratului alitat este de $\sim 33\%$, în cazul alitării la $900^{\circ}\text{C}/4\text{ore}$ în amestec solid pulverulent conținând 50% pulbere obținută prin alierea mecanică, comparativ cu $\sim 38+40\%$ obținută în aceleași condiții de procesare , dar în medii care conțin feroaluminii (99,5%) în calitate de componentă activă. Analizele



prin difracție de raze X a pulberii rezultate prin alierea mecanică a pulberilor feroxidice cu pulberea de aluminiu ,a produșilor rezultați in urma reducerii metalotermice a unui asemenea amestec și a fazelor generate de saturarea cu aluminiu in aceste condiții de mediu a unor matrici de fier pur, au condus la concluzia că aluminidele fierului care se regăsesc in produsul alitat sunt rezultatul unei succesiuni de procese inițiate in mediul de reacție/alitare in timpul reacției aluminotermice și care au ca precursori aluminidele fierului generate de reacția metalotermică;descompunerea acestora devine posibilă ca urmare a căldurii generate de desfășurarea reacției metalotermice,rezultatul fiind aluminiul care saturează nemijlocit suprafața produsului,dacă se găsește in proximitatea acesteia,sau indirect,prin intermediul clorurilor sale, formate in prezența vaporilor de acid clorhidric rezultați prin descompunerea clorurii de amoniu,cloruri care se descompun la nivelul suprafeței catalitice a produsului. Efectul termic deosebit al reacției aluminotermice generează pe lângă condițiile necesare descompunerii aluminidelor fierului, rezultate ca urmare a reacției oxizilor fierului cu aluminiul , și o creștere considerabilă a temperaturii mediului de reacție ,consecința fiind posibilitatea reducerii temperaturii sursei externe de încălzire. Experimental prin scăderea temperaturii de alitare la 800°C, s-a constatat o diminuare a vitezei de alitare in amestecurile solide pulverulente conținând 50% componentă activă obținută prin aliere mecanică la ~ 12 μm/h,in condițiile unei mențineri a activității mediului deosebit de ridicate chiar in această situație-concentrația aluminiului in zona de suprafața a stratului atinge valori de ~35%masă.

UTTIS INDUSTRIES

Administrator
Petruța Drugă

Revendicări

1.Procedeu de alitare in medii solide pulverulente, vizând imbogățirea cu aluminiu a zonelor superficiale a produselor metalice in vederea creșterii refractarității, rezistenței la coroziune și eroziune a acestor zone utilizând un tratament termochimic la o temperatură de minim 800°C,intr-un mediu solid pulverulent donor de aluminiu,**caracterizat prin aceea că:**

mediul solid pulverulent este constituit din 50%componentă activă, realizată prin alierea mecanică a pulberilor de deșeuri feroxidice cu pulberi de aluminiu in proporții echimolice,48% pulbere de alumină,cu rol de dispersare și blocare a tendinței de sinterizare a particulelor mediului și 2% pulbere de clorură de amoniu,cu rol de activator al reacțiilor care conduc la eliberarea aluminiului,de menținere a porozității amestecului pulverulent,dar și de curățare/activare a suprafeței produselor supuse alitării,piesele fiind plasate in cutii metalice etanșate,in amestecul de alitare cu compoziția amintită,incălzite la 800+900°C,cu mențineri izoterme de 4 ore,urmate de răciri până la 450°C cu cuptorul și ulterior in aer;