



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00116**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/11/2020** BOPI nr. **11/2020**

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

(73) Titular:
• **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;

• **TUĐOȘE FLORICĂ**, **STR.COVACI NR.3,**
AP.12, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
I. G. CĂRȚIȘ, **"TRATAMENTE**
TERMOCHIMICE", ED. FACLA, PP.178-180,
TIMIȘOARA, 1988; CN 105671482 A;
CN 104694874 A

(54) **PROCEDEU DE ALITARE ÎN MEDIU SOLID PULVERULENT
A UNOR PRODUSE METALICE**



RO 132665 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de alitare în mediu solid a suprafețelor unor pro-
3 duse metalice din oțeluri carbon sau aliate, oțeluri și aliaje inoxidabile, fonte, aliaje de titan,
cupru ș.a., în vederea creșterii refractarității, rezistenței la coroziune și eroziune a acestora.

5 Sunt cunoscute o multitudine de procedee de alitare în medii solide (extrem de
frecvent utilizate), lichide (în prezența sau absența curentului electric), în medii gazoase, prin
7 metalizare urmată de recoacere, etc., compozițiile mediilor de alitare fiind de asemenea
extrem de diversificate, (**“Tratat de știința și ingineria materialelor metalice”, vol. V,**
9 **“Tehnologii de procesare finală a materialelor metalice”, Ed. AGIR, București, 2011;**
11 **N. S. Poleak "Tehnologia uprocinenia" vol. II, Moskva, 1995; I. M. Lahtin; B. N.**
Arzamasov, "Himico-termiceskaia obrabotka metallov", Moskva, Metallurghia, 1985;
A. N. Minkevici, "Tratamentele termochimice ale metalelor și aliajelor", Ed. Tehnică,
București, 1968).

13 Scopul invenției este de accelerare a cineticii procesului de alitare în mediu solid
pulverulent, prin utilizarea efectelor termice ale metalotermiei și de reducere a costurilor
15 procesării prin utilizarea în calitate de componentă activă a mediului a materiilor prime
reciclate, (**Suranarayana C, "Mechanical alloying and milling", Progress în Materials**
17 **Science, vol.46, nr.1-2, 2001).**

19 Una dintre cele mai frecvent utilizate metode de alitare la scară industrială este cea
realizată în medii solide pulverulente, acestea fiind constituite dintr-o componentă activă:
21 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,
23 clorura de amoniu, în 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 îmbogățite
25 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
27 produselor supuse procesării și de sinterizare reciprocă a particulelor în volumul amestecului
pulverulent, fără a micșora cinetica formării stratului.

29 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
31 de 50% până la 99%, clorură de amoniu 0,5-5-2%, diferența până la 100% fiind reprezentată
de pulberea cu rol de disipare, alumina. După omogenizare, amestecurile sunt turnate în
33 containere/cutii, realizate din tablă de oțel, sau aliaje crom-nichel, astfel încât între piese,
respectiv între piese și pereții cutiilor, să fie spații (umplute cu amestec solid pulverulent de
35 alitare) de minim 10÷20 mm, iar între ultimul strat de piese și capacul cutiilor- un strat cu
grosimea de 35÷40 mm. Pentru o bună etanșare a cutiilor se folosesc capace duble între
37 care se toarnă șpan de fontă, nisip sau amestec epuizat; în capacul exterior se prelucrează
câteva orificii cu diametrul de 1÷2 mm pentru a evita explozia cutiilor sub acțiunea gazelor
39 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
41 corelație cu dimensiunea de strat impusă. Astfel, pentru un mediu compus din 99,5% pulbere
de feroaluminiu și 0,5% NH₄Cl, prin menținere izotermă de 4 ore la o temperatură de 900°C,
43 se poate obține un strat alitat cu o grosime totală de ~100÷120 μm (~25÷30 μm/h).

45 Un procedeu de alitare în mediu solid pulverulent bazat pe constatările anterioare
este realizat prin introducerea pieselor de alitat într-un amestec de alitare constituit din
47 feroaluminiu, maxim 2% clorură de amoniu și 20÷60% pulbere de alumină, încălzire la
860°÷1000°C cu normalizare timp de 4÷5 ore; Răcirea se realizează o dată cu cuptorul până
la 400÷500°C și apoi în aer, (**Ioan Gh. Cârțiș, "Tratamente termochimice", Ed. Facla,**
Timișoara, 1988, p. 178÷180).

RO 132665 B1

Mai este cunoscut, prin documentul **CN 105671482 A/2016**, un procedeu de aluminizare în mediu pulverulent pentru o suprafață de aliaj cu temperatură înaltă pe bază de nichel, mediul de aluminizare fiind compus din: 35-50% pulbere de aluminiu, 2-5% clorură de amoniu, 3,5-4,5% oxid de litiu și restul alumină, aluminizarea fiind realizată într-un rezervor de sigilat în care piesele sunt încălzite la 750°-900°C timp de 8 ore, răcirea fiind realizată cu cuptorul. 1
3
5

De asemenea, documentul **CN 104694874 A/2015**, prezintă un procedeu de alitare a unei conducte din oțel carbon cu un amestec de pulbere care cuprinde în principal: 50% Al, 4% NH₄Cl și 46% Al₂O₃, la 1000°C cu menținere timp de 6 ore, apoi răcirea și curățarea probei de oțel aluminizat formată. 7
9

Problema tehnică rezolvată de invenție constă în realizarea unei alitări fiabile în mediu solid pulverulent a unor piese metalice din oțel în mod cât mai economic, utilizând valorificarea unor deșeuri metalifere. 11
13

Procedeu 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 altă 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 urmează a fi îmbogățite cu aluminiu. 15
17
19

Procedeu utilizează drept componentă activă un amestec pulverulent submicronic rezultat prin alierea mecanică a unor deșeuri feroxidice, obținute în urma procesărilor termice și plastice a semifabricatelor din oțel-carbon nealiate sau slab aliate, cu pulbere de aluminiu în proporții echimasice, amestecată cu 48% pulbere de alumină 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 circa 800°-900°C cu menținere izotermă de 4 ore urmată de răcirea cu cuptorul până la 450°C, după care cutiile sunt răcite în aer. 21
23
25

Procedeu are următoarele avantaje: 27

- utilizarea mediilor solide de alitare care conțin componente rezultate prin alierea mecanică a pulberilor feroxidice, provenite din măcinarea tunderelor de prelucrare termică și plastică a semifabricatelor din oțeluri nealiate cu conținuturi reduse în carbon sau slab aliate și a pulberilor de aluminiu, în proporții echimasice, permite reducerea prețului de cost al operației de alitare prin utilizarea unor deșeurilor feroxidice, reintroduse astfel în circuitul economic; 29
31
33

- posibilitatea realizării unei omogenizări avansate a 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; 35

- 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. 37
39

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

Procedeu 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 impachetare a pieselor în mediile solide pulverulente. Conform invenției, pulberile de aluminiu sau feroaluminiu, utilizate în mod frecvent în calitate de componente furnizoare de aluminiu, sunt înlocuite cu un amestec pulverulent submicronic realizat prin alierea mecanică a unor pulberi de deșeuri feroxidice cu pulberea de aluminiu, în proporții echimasice. 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 41
43
45
47

RO 132665 B1

1 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
3 cineticii acestuia.

Problema a fost rezolvată în felul următor:

5 Tunderele rezultate prin procesarea termică și deformarea plastică la cald a semi-
fabricatelor din oțeluri, în special a celor nealiate cu conținuturi reduse în carbon, după
7 sortare magnetică au fost supuse unei fragmentări inițiale în mori cu bile, 2-3 ore (funcție de
dimensiunile inițiale), la turații ale morilor de ~0,8 din turația lor critică (102 rot/min pentru o
9 moară cu un volum de 1,5 l), după care sunt amestecate în proporții echimasice cu pulbere
de aluminiu (granulație sub 100 μm) și supuse alierii mecanice în mori cu bile cu energii de
11 ~10 J/rotație, timp îndelungat (30 ore, la turații ale morilor de 85% din turația lor critică). A
rezultat o pulbere submicronică, reprezentând componenta activă a amestecului de alitare,
13 care ulterior a fost amestecată și omogenizată (20÷30 min) într-un amestecător cu tambur
cu pulberea de alumina (48%) și cu cea de clorură de amoniu (2%); după degresare, probele
15 realizate din fier tehnic pur (ARMCO) au fost împachetate în amestecul solid pulverulent de
alitare, în cutii din oțel închise cu capace duble din oțel, între care s-a turnat nisip (în capacul
17 exterior au fost realizate câteva orificii de 1-2 mm pentru a se asigura evitarea posibilei
explozii a cutiei sub acțiunea gazelor rezultate) și încălzite în acest fel până la temperatura
19 de alitare, de 900°C; menținerea izotermă a fost de 4 ore, fiind urmată de răcirea cu cuptorul
până la 450°C, apoi cutiile au fost răcite în aer. Investigațiile EDS pe probele din fier tehnic
21 pur (ARMCO) alitate în aceste condiții, au scos în evidență o concentrație a aluminiului de
~33% procente masice în zonele superficiale ale stratului alitat, la adâncimi de 5÷7 μm,
23 respectiv 11,7% procente masice la 65 μm de suprafață. Dimensiunea totală a stratului alitat
realizată în aceste condiții a fost de ~128 μm (viteza de alitare ~32 μm/h), comparativ cu
25 100÷120 μm (~25÷30 μm/h) obținută în aceleași condiții de procesare dar în medii
convenționale care conțin feroaluminii în proporție de 99,5%. Concentrația aluminiului în
27 zonele superficiale ale stratului alitat este de ~33%, în cazul alitării la 900°C timp de 4 ore
în amestec solid pulverulent conținând 50% pulbere obținută prin alierea mecanică,
29 comparativ cu ~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
31 pulberii rezultate prin alierea mecanică a pulberilor feroxidice cu pulberea de aluminiu, a
produșilor rezultați în urma reducerii metalotermice a unui asemenea amestec și a fazelor
33 generate de saturarea cu aluminiu în aceste condiții de mediu a unor matrici de fier pur, au
condus la concluzia că aluminidele fierului care se regăsesc în produsul alitat sunt rezultatul
35 unei succesiuni de procese inițiate în mediul de reacție/alitare în timpul reacției aluminotermice
și care au ca precursori aluminidele fierului generate de reacția metalotermică;
37 descompunerea acestora devine posibilă ca urmare a căldurii generate de desfășurarea
reacției metalotermice, rezultatul fiind aluminiul care saturează nemijlocit suprafața produ-
39 sului, dacă se găsește în proximitatea acesteia, sau indirect, prin intermediul clorurilor sale,
formate în prezența vaporilor de acid clorhidric rezultați prin descompunerea clorurii de
41 amoniu, cloruri care se descompun la nivelul suprafeței catalitice a produsului. Efectul termic
deosebit al reacției aluminotermice generează pe lângă condițiile necesare descompunerii
43 aluminidelor fierului, rezultate ca urmare a reacției oxizilor fierului cu aluminiul și o creștere
considerabilă a temperaturii mediului de reacție, consecința fiind posibilitatea reducerii
45 temperaturii sursei externe de încălzire. Experimental, prin scăderea temperaturii de alitare
la 800°C, s-a constatat o diminuare a vitezei de alitare în amestecurile solide pulverulente
47 conținând 50% componentă activă obținută prin aliere mecanică la ~12 μm/h, în condițiile
unei mențineri a activității mediului deosebit de ridicate chiar în acesta situație-concentrația
49 aluminiului în zona de suprafața a stratului atinge valori de ~35% masă.

RO 132665 B1

Revendicare

1

Procedeu de alitare în mediu solid pulverulent a unor produse metalice, în vederea creșterii refractarității și rezistenței la coroziune și eroziune, printr-un tratament termochimic realizat prin introducerea produselor metalice într-un mediu solid pulverulent constituit din pulbere fero-aluminoasă, maxim 2% clorură de amoniu și cca 50% pulbere de alumină, încălzire la peste 800°C în cutii metalice și menținere izotermă timp de minim 4 ore, **caracterizat prin aceea că**, pulberea fero-aluminoasă utilizată este obținută prin alierea mecanică a unor pulberi de deșeuri feroxidice cu pulberi de aluminiu în proporție echimasică și constituie 50% din mediul solid pulverulent de alitare care mai conține 2% pulbere de clorură de amoniu și 48% pulbere de alumină, iar parametrii de tratament termochimic optimizați sunt: încălzire la 800-900°C, menținere izotermă timp de 4 ore și răcire cu cuptorul până la 450°C și apoi în aer.

13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 484/2020