



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00133**

(22) Data de depozit: **06/03/2017**

(41) Data publicării cererii:
28/09/2018 BOPI nr. **9/2018**

(71) Solicitant:

• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• ARGHIRESCU MARIUS, STR.MOTOC
NR.4, BL.P 56, SC.1, ET.8, AP.164,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• COSTOIU MIHNEA COSMIN,
STR. COMANDOR EUGEN BOTEZ NR. 21,
SC. 2, ET. 1, AP. 2, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SEMENESCU AUGUSTIN,
SOS. BUCUREȘTI-TÂRGOVIȘTE NR.22T,
A14, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• AVRAM VASILE, STR. AUREL BOTEA,
NR.4, BL.B8, SC.A, ET.6, AP.37, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BURADA MARIAN, STR.STRAJA NR.3,
BL.62 BIS, SC.2, AP.26, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MILITARU NICOLAE GHEORGHE,
STR. PRELUNGIREA GHENCEA NR. 12,
BL. R2, SC. A, ET. 1, AP. 7, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• AMZA CĂTĂLIN GHEORGHE,
STR. PICTOR MIREA G. DEMETRESCU
NR. 14, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• CHIVU OANA-ROXANA,
STR. BAIA DE ARIES, NR.3, BL.5B, SC.2,
ET.6, AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO

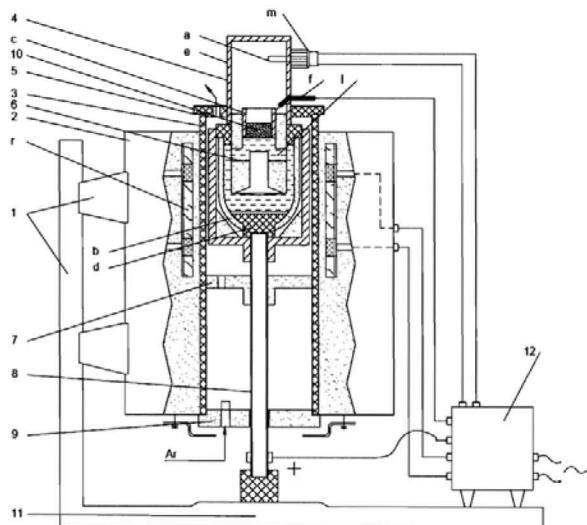
(54) **PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE DE OBȚINERE
ELECTROCHIMICĂ A UNUI MATERIAL COMPOZIT
CU MATRICE METALICĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și la o instalație de obținere a unui material compozit cu matrice metalică. Procedeu conform inventiei constă în electroliza cu electrolit de tip clorură de calciu, utilizând un electrod de tip grafit, precum și un electrod catod, format din pulberi de oxizi adsorbanți de microunde ai metalelor: Ti, V, Al, Cu, amestecate cu particule de carburi/nitruiri metalice, de exemplu, SiC, prin presare și sinterizare la temperatura de 900°C, asupra căruia este aplicat un câmp de microunde cu o putere de 0,5 sau 1 kW, corespunzătoare încălzirii materialului oxidic la minimum 300°C, rezultând un compozit cu matrice metalică, în particular, de tip Ti-Al6-V4 ranforșat cu SiC, cu timp de realizare redus și eficiență energetică ridicată. Instalația conform inventiei este formată dintr-un cuptor (2) electric, în interiorul căruia este plasată o cuvă (6) de electroliză, cu un electrolit (1), un electrod (d) din grafit și un electrod (10) sinterizat, format din pulberi de oxizi metalici adsorbanți de microunde, montat într-un colier (c) metalic, fiind fixat în capacul cuvei (6), electrozi (d și 10) fiind conectați la o sursă de curent continuu a unui distribuitor (12) de curent, precum și un generator (4) de microunde plasat deasupra capacului cuvei (6), pentru activarea electrodului (10).

Revendicări: 4

Figuri: 1



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



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII ŞI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a... 2017 00133
Data depozit ... 06 -03- 2017

30

PROCEDEU SI INSTALATIE DE OBȚINERE ELECTROCHIMICĂ A UNUI MATERIAL COMPOZIT CU MATRICE METALICĂ

ARGHIRESCU Marius, COSTOIU Mihnea Cosmin, SEMENESCU Augustin, AVRAM Vasile, BURADA Marian, MILITARU Nicolae Gheorghe, AMZA Catalin Gheorghe, CHIVU Oana-Roxana

Invenția se referă la un procedeu și o instalatie de obținere electrochimică a unui material compozit cu matrice metalică din metal sau aliaj metallic ranforsat cu particule ceramice.

Este cunoscut, prin documentul RO125598B1, un procedeu de obținere electrochimică a unui material compozit cu matrice metalică din metal sau aliaj metallic ranforsat cu particule ceramice pe bază de zirconium, fer, cupru, etc., din carburi, boruri, nitruri, etc. obținut printr-un process de reducere electrochimică, în electrolit din clorură de calciu topită, a unuia sau mai multor oxizi metalici. Acest procedeu este aplicabil însă pentru reducerea unor oxizi care au tensiunea de descompunere sub cea a oxidului de calciu, parametrii de current/tensiune fiind aleși astfel încât să se evite descompunerea electrolitului. Procedeul include o fază preliminară de formare a unui catod din pulbere/pulberi de oxid/oxizi ai unuia sau mai multor metale: Ti, Zr, Al, Cu, etc. amestecate cu particule de carburi sau/și nitruri ale unor metale, obținut prin presare și sinterizare la cca 900°C, acest catod fiind fixat într-un support metallic conectat la polul negativ al unei surse de current, într-o celulă de electroliză care utilizează un anod din grafit și electrolit din clorură de calciu topită, reducerea electrolitică fiind realizată la o temperatură de 850—950°C, timp de cca 2 ore, cu o tensiune de 2,7-3,2 V și o intensitate a curentului de 10- 20A, corespunzătoare unei distanțe între anod și catod de 20-40 mm și unui raport al suprafețelor: anod/catod, de 1,5-2,1, anodul fiind realizat în particular în formă de disc de cca 30mm diametru și 5-10 mm înălțime și 40-60% porozitate.

Procedeul prezintă dezavantajul că necesită un timp relativ mare de obținere a materialului compozit cu matrice metalică, un disc compozit de 7,5g fiind obținut în 6-9 ore de funcționare a celulei de electroliză.

Un procedeu similar este prezentat și în documentul WO02/066711 A1, care prezintă un procedeu de producere a unui metal sau aliaj din material metalifer cu Ti, Si, Ge, Zr, Hf, Sm, U, Al, Mg, Nd, Mo, Cr sau/și Nb, sau aliaje ale acestora, care poate conține carburi, nitruri, sulfuri

ale metalului respectiv, prin scoaterea atomilor de O, S, N, C din structura corpului solid metalifer prin electroliză cu o sare metalică topită ca electrolit, în particular- de clorură de calciu, la parametri electrici care evită descompunerea electrolitului.

Mai este cunoscut, prin documentul EP0041841 un procedeu pentru recuperarea unui metal dintr-un material gazdă, în principal- din minereu oxidic, în care metalul este prezent sub forma unui prim compus iar materialul gazdă este mai puțin absorbant la microunde decât primul compus menționat, caracterizat prin aceea că materialul gazdă conținând compusul metallic absorbant de microunde, este supus acțiunii unui flux de microunde în condițiile în care compusul metallic absorbant de microunde poate fi redus la metalul din compoziție sau convertit într-un un al doilea compus care este mai ușor de recuperat din materialul gazdă.

Procedeul se poate aplica pentru recuperarea cuprului, molibdenului, rheniului din minereu oxidic, carbonat hidroxilic, silicat sau minereu de sulfură de cupru, molibden sau rheniu.

Minereul menționat poate fi molibdenit, bisulfură de molibden, calcopirită, bornit, chalcocită, covelină, malachit, azurit, chrysocolla, cuprită sau tenorită.

Când primul compus este o sulfură, acesta este încălzit cu microunde, preferabil-în prezența oxigenului, la o temperatură de cel puțin circa 300 °C, preferabil: 350- 700°C, cu obținere de sulfat sau oxid, respectiv- 300-350°C când compusul este sulfura de cupru sau oxid de cupru sau cca 600 °C când compusul prim este sulfura reniu sau sulfura de molibden.

În altă variantă, materialul gazdă și primul compus sunt supuse la microunde, în prezența unei surse de clor pentru a converti primul compus la o clorură.

Mai este cunoscut, prin documentul RU2485195, un procedeu de formare a unui compozit cu matrice metalică cu metal din grupul care conține cupru, nichel, aur, argint, și particulele de consolidare alese dintre: nanodiamant, carbura de siliciu, carbura de tungsten, carbura de bor, carbura de zirconiu, oxidul de siliciu, oxidul de aluminiu, oxidul de zirconiu, nitrura de titan , nitrura de zirconiu și nitrura de bor. Granulele obținute sunt compactate, astfel încât se formează un anod solubil. Compozitul este format pe catod prin transferul electrochimic al materialului compozit de anod solubil la catod, într-o baie galvanică conținând electrolit , compozitul fiind separat pe cale mecanică de catod, fracțiunea volumetrică a particulelor de durificare depășind de 1.05-4 ori numărul lor în compozitul cu matrice metalică obținut.

De asemenea, documentul CN1425803 prezintă un procedeu de electroliză cu sare topită care utilizează un anod din metal unic sau aliaj metalic inclusiv Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Cu și Ag și aliaje ale acestora, amestecat cu oxid metallic: oxid de aluminiu sau alt oxid de metal, anodul înlocuind anozii consumabili din carbon, în mod economic și mai puțin poluant.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unor faze de procedeu de obținere a unui material compozit cu matrice metalică, din metal sau aliaj metallic ranforsat cu particule ceramice, prin electroliză cu o sare topită, utilizând un electrod din pulberi de oxizi amestecate cu particule ceramice pe bază de zirconium, fer, cupru, etc., din carburi, boruri, nitruri, etc., care să permită reducerea timpului de finalizare a procesului și eficientizarea energetică a acestuia.

Procedeul conform invenției rezolvă această problemă tehnică prin aceea că, la punerea în funcțiune a instalației de electroliză, asupra electrodului din pulberi sinterizate este aplicat un flux de microunde care facilitează și accelerează procesul de descompunere a oxizilor metalici, absorbanți de microunde și permite reducerea temperaturii până aproape de temperatura de topire a clorurii de calciu ($772-775^{\circ}\text{C}$), precum și a timpului de finalizare a procesului și a puterii electrice consummate, respectiv- a densității de curent pentru procesul de electroliză.

Mai concret, procedeul include o fază preliminară de formare a unui electrod sinterizat: catod sau anod, din pulbere/pulberi de oxid/oxizi absorbanți de microunde ai unuia sau mai multor metale: Ti, Zr, Al, Cu, etc., amestecate cu particule de carburi sau/și nitruri ale unor metale, obținut prin presare și sinterizare la cca 900°C , electrodul formatat fiind fixat într-un suport metallic și conectat la polul negativ sau pozitiv al unei surse de current, într-o celulă de electroliză care utilizează un al doilea electrod și un electrolit dintr-o sare topită a unui metal. Pentru eficientizare energetică și reducerea timpului de finalizare a procesului, electrodul sinterizat este supus în timpul procesului de electroliză acțiunii unui flux de microunde de putere adecvată, corespunzătoare încălzirii electromagnetice a materialului oxidic la minim 300°C , reducerea electrolitică fiind realizată la o temperatură apropiată de temperatura de topire a electrolitului.

Când electrodul sinterizat este utilizat drept catod, electrolitul poate fi din clorură de calciu topită, iar când electrodul sinterizat este utilizat drept anod, acesta poate conține optional și pulberi metalice, iar electrolitul este o substanță din grupul metalelor: Cu, Ni, Au, Ag, etc.

corespondentă metalului din anodul utilizat ca electrod consumabil, care este depus electrolytic la catod și separat mecanic ulterior.

Invenția este prezentată pe larg în continuare în legătură și cu figura, care reprezintă schematic instalația de realizare a procedeului.

Conform inventiei, după o fază preliminară de formare a unui electrod: catod sau anod, din pulbere/pulberi de oxid/oxizi absorbanți de microunde ai unuia sau mai multor metale: Ti, Zr, Al, Cu, etc., amestecate cu particule de carburi sau/și nitruri ale unor metale, obținut prin presare și sinterizare la cca 900°C, acest electrod este fixat într-un support metallic conectat la polul negativ sau pozitiv al unei surse de curent, într-o celulă de electroliză care utilizează un alt doilea electrod, de regulă- din grafit sau alt material electroconducțiv adecvat și electrolit din o sare topită a unui metal, în particular-din clorură de calciu, reducerea electrolytică fiind realizată la o temperatură egală sau apropiată de temperatură de topire a electrolitului, electrodul din pulberi sinterizate fiind sub acțiunea unui flux de microunde de putere adecvată, corespunzătoare încălzirii electromagnetice a materialului oxidic la minim 300°C.

În cazul utilizării clorurii de calciu ca electrolit, electrodul din pulberi sinterizate este utilizat drept catod și electroliza poate fi realizată cu participarea microundelor la 780—800°C , timp de mai puțin de două ore, cu o tensiune de 2,7-3 V și o intensitate a curentului de 8-10 A, corespunzătoare unei distanțe între anod și catod de 20-40 mm și unui raport al suprafețelor: anod/catod, de 1,5-2,1, catodul fiind realizat în particular în formă de disc de cca 30mm diametru și 5-10 mm înălțime și 40-60% porozitate, compozitul obținut prin eliberarea oxigenului fiind de asemenea un produs poros.

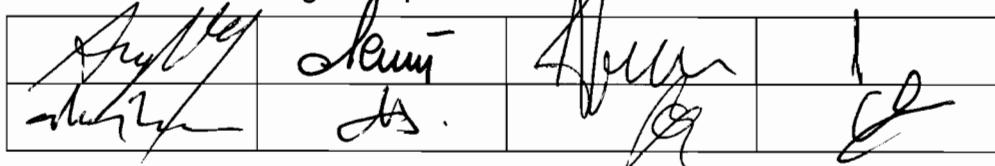
În cazul utilizării electrodului din pulberi sinterizate drept anod, electrodul poate fi realizat și din amestec de pulberi metalice și oxizi metalici și electrolitul este o substanță din grupul metalelor: Cu, Ni, Au, Ag, etc. corespondentă metalului din anodul utilizat care este un electrod consumabil, metalul extras electrolytic și cu ajutorul microundelor din acesta fiind depus la catod, împreună cu particule durifiante, catodul fiind realizat de preferință din carbon, stratul metallic depus fiind separat mecanic de catodul carbonic.

În această variantă, simultan cu acțiunea microundelor este posibilă aplicarea pe anod a unui potențial pozitiv de înaltă tensiune, în mod continuu sau pulsatoriu, pentru facilitarea ruperii legăturilor interatomice: Metal- Oxigen ale oxizilor din anodul sinterizat prin creșterea ratei de extragere de electroni de legătură prin acțiunea combinată a câmpului electric și a câmpului de microunde, cunoscut fiind că acțiunea combinată a celor două câmpuri este eficientă din punct

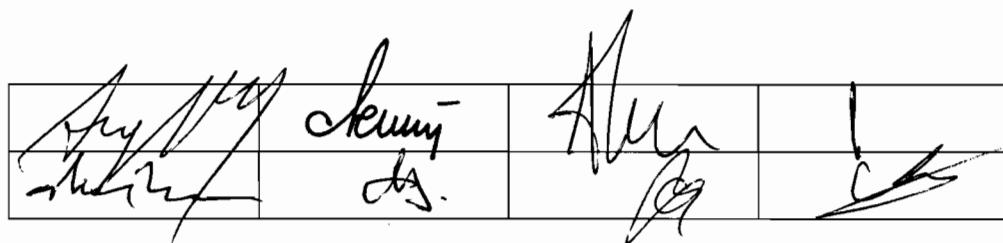
de vedere energetic, fiind utilizată în particular și la amorsarea descărcărilor electrice în gaze și la producerea plasmei reci sau calde.

Instalația de obținere electrochimică a unui material compozit cu matrice metalică prin proceful conform invenției se compune dintr-un support 1 cu placă de bază 11, al unui cuptor electric 2 format dintr-un tub ceramic 3 încălzit de niște rezistențe electrice r și având un capac superior 5 și un capac inferior 9, în interiorul tubului ceramic 2 fiind introdusă o celulă de reducere electrochimică 6 compusă dintr-o cuvă b cu pereți refractari, preferabil din carbonitrură de Si, cu o căptușelă metalică, în care se introduce un electrolit I adecvat, tip sare a unui metal, în interiorul căruia, la baza cuvei, se află plasat un electrod d din grafit sau alt material electroconducțiv și termorezistent adecvat, susținut de o țeavă electroconducțivă 8 trecută prin centrul unui disc de ghidaj 7 și prin centrul capacului inferior 9 al tubului ceramic 3, prin care este conectat electric electrodul d, folosit ca anod, într-o primă variantă. La suprafața electrolitului, în contact cu acesta, este plasat un electrod sinterizat 10 care are în componență material oxidic și particule dure tip carburi sau/și nitruri, electrodul sinterizat 10 fiind montat într-un colier metașic c de lățime dublă, triplă sau cvadruplă față de grosimea electrodului sinterizat 10 care se fixează în partea inferioară a acesteia, marginea superioară a colierului metallic c fiind fixată într-un orificiu correspondent din centrul capacului cuvei 6 și fiind conectată electric printr-un cablu f cu izolație ceramică, la o priză de current continuu a unui distribuitor de current 12, la care este conectată și țeava electroconducțivă 8.. Deasupra capacului peretele cuvei 6, în capacul superior 5 al tubului ceramic 3, este fixat un ghid de microunde e cu magnetron m cu antenă a, formând un generator de microunde 4, preferabil, de 2,45GHz, și putere de 0,5÷2 kW, ghidul de undă e fiind dimensionat correspondent frecvenței magnetronului m, de exemplu: cu secțiunea de cca 60x120 cmp., microundele produse de generatorul 4 acționând asupra electrodului sinterizat 10.

Într-un exemplu particular de realizare a procefului, s-a prevăzut utilizarea unui cuptor electric , cu rezistență , de putere $P \approx 15 \text{ kw} / 380V$, alimentat prin intermediul unui controller digital cu precizia de $\pm 1^\circ\text{C}$ și cu tub ceramic cu diametrul de 100 mm și lungime = 500 mm, care poate fi etanșat prin intermediul unor capace din aluminiu prevăzute cu ștuțuri pentru introducere de gaz inert, creuzetul instalației fiind din carbonitrură de siliciu sau aluminiu cu diametrul de 75 mm, înălțime = 100 mm și grosime = 5 mm, cu fundul găurit și prevăzut cu contact electric metallic de fixare a unui anod din grafit superdens.



Pentru obținerea unui disc de cca 7,5 g din material precursor de composit Ti-Al6-V4 ramforsat cu SiC, alcătuit din particule metalice din Ti, Al, V și particule de SiC, după cântărirea cantităților de pulbere de TiC (8g), Al_2O_3 , (0,6g), V_2O_5 , (0,4g) și SiC (1g), cu granulația de 5-10 μm și omogenizarea lor, se realizează presarea+ sinterizarea amestecului de pulberi în matriță, realizându-se un catod de cca 30mm diametru și 5 mm grosime care se fixează într-un colier circular din tablă metalică electroconducțivă, și apoi în capacul cuvei, după ce aceasta a fost în prealabil umplută cu minim 300 g pulbere din CaCl_2 , care este topită sub acțiunea radiației calorice a cuptorului, scufundarea în electrolitul topit a marginii inferioare a colierului c fiind realizată până la contactul suprafeței inferioare a catodului sinterizat cu electrolitul topit, după care se pune sub tensiune circuitul electric de electroliză, fără activarea generatorului de microunde 4. După finalizarea procesului de producere a compositului, se determină timpul de electroliză și consumul specific de energie electrică, apoi se repetă experimentul cu un catod identic și aceeași parametric energetici de electroliză dar cu activarea și a generatorului de microunde 4, ales inițial de 0,5kW sau de 1kW , cu determinarea timpului de realizare a compositului și a consumului energetic și se compară parametrii, calculându-se randamentul conversiei energetice în cele două cazuri și eficiența relativă a procedeului conform invenției.

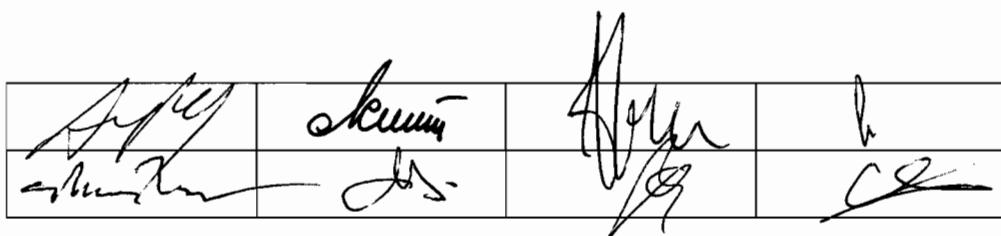


A rectangular grid consisting of four columns and three rows. The first column contains a handwritten signature. The second column contains the word "semnat" above a handwritten signature. The third column contains a handwritten signature. The fourth column is empty.

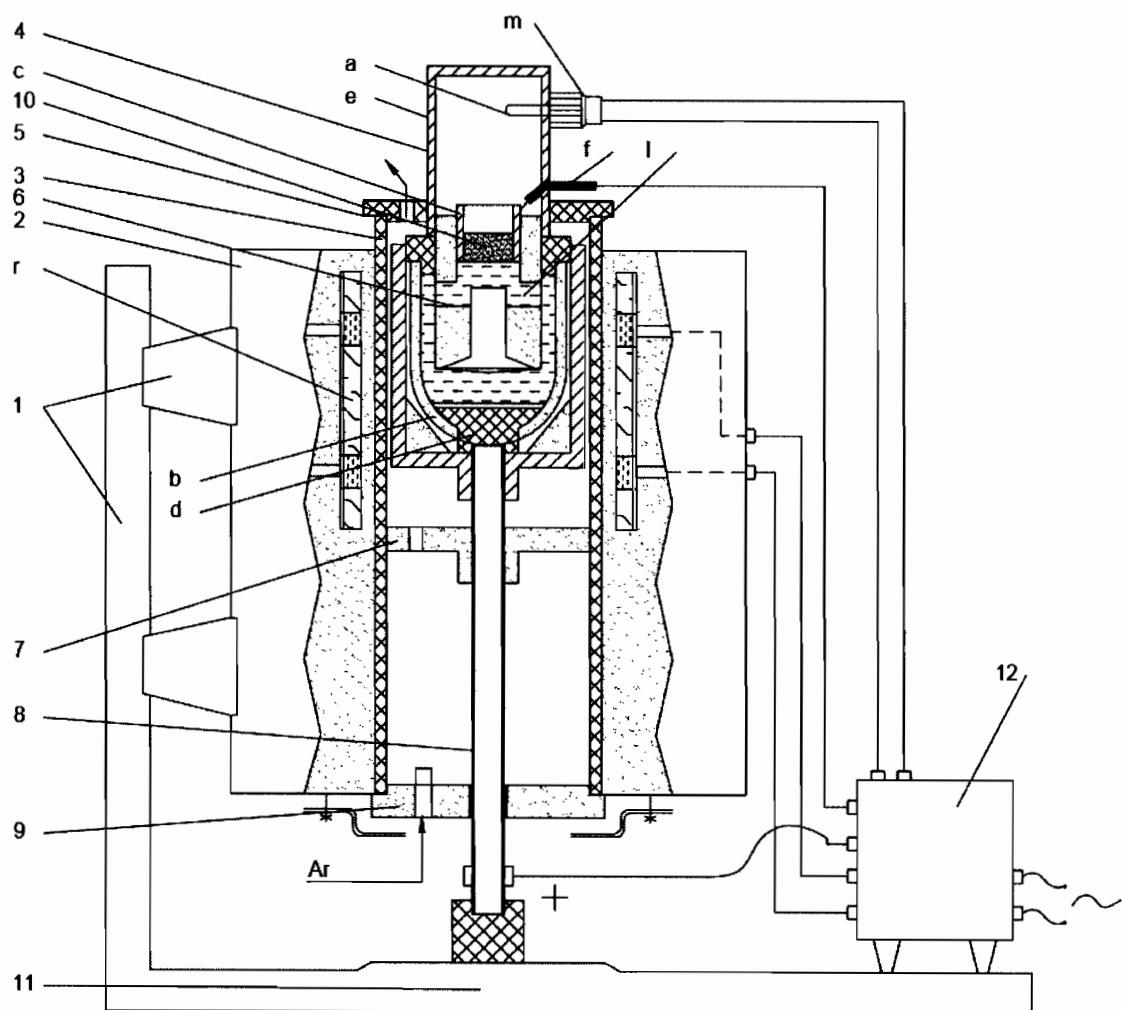
REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere electrochimică a unui material compozit cu matrice metalică, incluzând o fază preliminară de formare a unui electrod sinterizat: catod sau anod, din pulbere/pulberi de oxid/oxizi absorbanți de microunde ai unuia sau mai multor metale: Ti, Zr, Al, Cu, etc., amestecate cu particule de carburi sau/și nitruri ale unor metale, obținut prin presare și sinterizare la cca 900°C și fixarea electrodului formatat într-un support metallic conectat la polul negativ sau pozitiv al unei surse de current, într-o celulă de electroliză care utilizează un alt doilea electrod, din grafit sau alt material electroconducțiv adecvat și un electrolit dintr-o sare topită a unui metal, **caracterizat prin aceea că**, pentru eficientizare energetică și reducerea timpului de finalizare a procesului, electrodul sinterizat este supus în timpul procesului de electroliză acțiunii unui flux de microunde de putere adecvată, corespunzătoare încălzirii electromagnetice a materialului oxidic la minim 300°C , reducerea electrolitică fiind realizată la o temperatură egală sau apropiată de temperatura de topire a electrolitului.
2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, electrodul sinterizat este utilizat drept catod iar electrolitul este din clorură de calciu topită, electroliza fiind realizată la o temperatură a băii electrolitice de 780—800°C , cu o tensiune de 2,7-3 V și o intensitate a curentului de 8-10 A, corespunzătoare unei distanțe între anod și catod de 20-40 mm și unui raport al suprafețelor: anod/catod, de 1,5-2,1, pentru un catod de cca 30mm diametru și 5-10 mm înălțime și cu un flux de microunde produs de un magnetron de 1kW .
3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, electrodul sinterizat este utilizat drept anod și conține optional și pulberi metalice, iar electrolitul este o substanță din grupul metalelor: Cu, Ni, Au, Ag, etc. corespondentă metalului din anodul utilizat ca electrod consumabil, care este depus electrolitic la catod și separat mecanic ulterior.
4. Instalație de obținere electrochimică a unui material compozit cu matrice metalică , compusă dintr-un cuptor electric (2) cu rezistențe electrice (r), în interiorul căruia se află plasată o cuvă (6) de electroliză cu pereți refractari și căpușeală metalică la exterior, în care se află un electrolit (l) adecvat, tip sare a unui metal și în interiorul căreia se află plasat un electrod (d) din grafit sau alt

material electroconducțiv și termorezistent adecvat și un electrod sinterizat (10) care are în compoziție material oxidic și particule dure tip carburi sau/și nitruri și care este conectat electric la o sursă de tensiune de curent continuu, la care este conectat și electrodul (d), caracterizată prin aceea că, electrodul sinterizat (10) este plasat la suprafața electrolitului (l), montat într-un colier (e) fixat în capacul cuvei (6) introdusă în interiorul unui tub ceramic (3) introdus în cuporul electric (2) și având un capac superior (5) și un capac inferior (9), electrodul (d) din grafit fiind plasat la baza cuvei (6) și fiind susținut de o țeavă electroconducțivă (8) trecută prin centrul unui disc de ghidaj (7) și prin centrul capacului inferior (9) al tubului ceramic (3), prin care electrodul (d) este conectat electric la prize de curent continuu a unui distribuitor de curent (12), iar deasupra capacului peretele cuvei (6), în capacul superior (5) al tubului ceramic (3) este fixat un ghid de microunde (e) cu magnetron (m) cu antenă (a), formând un generator de microunde (4), preferabil, de 2,45GHz, și putere de 0,5÷2 kW.



Four handwritten signatures or initials are placed in four separate rectangular boxes arranged horizontally. The first signature on the left appears to be 'Andrei' followed by 'Balan'. The second signature in the middle appears to be 'Mihai' followed by 'D.' or 'D.S.'. The third signature on the right appears to be 'Hector' followed by 'G.' or 'G.S.'. The fourth signature on the far right appears to be 'C.' or 'C.S.'



[Handwritten signatures and initials in four boxes]