



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

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

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **ARGHIRESCU MARIUS, STR.MOȘOC 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, ȘOS. BUCUREȘTI-TÂRGOVIȘTE NR.22T, A14, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **AVRAM VASILE, STR. AUREL BOTEZ 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 ARIEȘ, NR.3, BL.5B, SC.2, ET.6, AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 125598 B1; V. SOARE, C. GIURGIU, I. SURCEL, M. BURADA, V. I. SOARE, "ELECTROCHEMICAL PROCESS FOR THE MANUFACTURING OF TITANIUM ALLOY MATRIX COMPOSITES", REV. METALURGIJA, NR. 3, VOL. 48, PP. 151-155, 2009; EP 0041841 A1

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



RO 132816 B1

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

5 Este cunoscut, prin documentul **RO 125598 B1**, un procedeu de obținere electro-
chimică a unui material compozit cu matrice metalică din metal sau aliaj metallic ranforsat
7 cu particule ceramice pe bază de zirconium, fier, cupru, din carburi, boruri, nitruri etc, obținut
printr-un process de reducere electrochimică, în electrolit din clorură de calciu topită, a unuia
9 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 curent/ten-
11 siune fiind aleși astfel încât să se evite descompunerea electrolitului. Procedeu include o
fază preliminară de formare a unui catod din pulbere/pulberi de oxid/oxizi ai unuia sau mai
13 multor metale: Ti, Zr, Al, Cu etc. amestecate cu particule de carburi sau/și nitruri ale unor
metale, obținut prin presare și sinterizare la cea 900°C, acest catod fiind fixat într-un suport
15 metallic conectat la polul negative al unei surse de curent, într-o celulă de electroliză care
utilizează un anod din grafit și electrolit din clorură de calciu topită, reducerea electrolitică
17 fiind realizată la o temperatură de 850...950°C, timp de circa 2 h, cu o tensiune de 2,7...3,2 V
și o intensitate a curentului de 10...20 A, corespunzătoare unei distanțe între anod și catod
19 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 circa 30 mm diametru și 5...10 mm înălțime și 40...60%
porozitate.

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

25 Un procedeu similar este prezentat și în documentul **WO 02/066711 A1**, care prezintă
un procedeu de producere a unui metal sau aliaj din material metalifer cu Ti, Si, Ge, Zr, Hf,
27 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
29 clorură de calciu, la parametri electrici care evită descompunerea electrolitului.

31 Mai este cunoscut, prin documentul **EP 0041841** un procedeu pentru recuperarea
unui metal dintr-un material gazdă, în principal din minereu oxidic, în care metalul este
33 prezent sub forma unui prim compus iar materialul gazdă este mai puțin absorbant la micro-
unde decât primul compus menționat, caracterizat prin aceea că materialul gazdă conținând
35 compusul metalic 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
37 componentă sau convertit într-un al doilea compus care este mai ușor de recuperat din mate-
rialul gazdă. Procedeu se poate aplica pentru recuperarea cuprului, molibdenului, rheniului
din minereu oxidic, carbonat hidroxilic, silicat sau minereu de sulfura de cupru, molibden sau
39 rheniu. Minereul menționat poate fi molibdenit, bisulfură de molibden, calcopirită, bornit,
chalcocită, covelină, malachit, azurit, chrysocolla, cuprită sau tenorită.

41 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
43 obținere de sulfat sau oxid, respectiv 300...350°C când compusul este sulfura de cupru sau
oxid de cupru sau circa 600°C când compusul prim este sulfura rheniu sau sulfura de
45 molibden.

47 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.

RO 132816 B1

Mai este cunoscut, prin documentul **RU 2485195**, 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 în matrită, întâi la rece și apoi la cald la 600°C, 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 **CN 1425803C** prezintă un procedeu de electroliză cu sare topită care utilizează un anod din metal unic sau aliaj metalic incluzând 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 metalic 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, fier, cupru etc, din carburi, boruri, nitruri etc, care să permită reducerea timpului de finalizare a procesului și eficientizarea energetică a acestuia.

Procedeu 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, absorbantți de microunde și permite reducerea temperaturii până aproape de temperatura de topire a clorurii de calciu (772...775°C), precum și a timpului de finalizare a procesului și a puterii electrice consumate, respectiv a densității de curent pentru procesul de electroliză.

Procedeu de obținere electrochimică a unui material compozit cu matrice metalică, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că, include o fază preliminară de formare a unui electrod sinterizat: catod sau anod, din pulbere/pulberi de oxid/oxizi absorbantți 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 cea 900°C și fixarea electrodului formatat într-un suport metalic conectat la polul negativ sau pozitiv al unei surse de curent, într-o celulă de electroliză care utilizează un al doilea electrod, din grafit sau alt material electroconductiv adecvat și un electrolit dintr-o sare topită a unui metal, iar 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 minimum 300°C, reducerea electrolitică fiind realizată la o temperatură egală sau 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 opțional și pulberi metalice, iar electrolitul este o substanță din grupul metalelor: Cu, Ni, Au, Ag etc, corespunzătoare metalului din anodul utilizat ca electrod consumabil, care este depus electrolitic la catod și separat mecanic ulterior, iar tratarea cu flux de microunde se realizează în faza de formare a electrodului prin presare în matrită a ansamblului de pulberi oxidice și metalice sau de oxizi aliați mecanic cu un metal, pentru înlocuirea etapei de presare la cald specifică a unui procedeu de acest tip precum cel descris în documentul **RU 2485195**.

RO 132816 B1

1 Invenția este prezentată pe larg în continuare în legătură și cu fig. 1, care reprezintă schematic instalația de realizare a procedului.

3 Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției:

5 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 cea 900°C, acest electrod este fixat într-un suport metalic conectat la polul negativ sau pozitiv al unei surse de curent, într-o celulă de electroliză care utilizează un al doilea electrod, de regulă din grafit sau alt material electroconductiv adecvat și electrolit din o sare topită a unui metal, în particular din clorură de calciu, reducerea electrolitică fiind realizată la o temperatură egală sau apropiată de temperatura 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 minimum 300°C.

15 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 circa 30 mm diametru și 5...10 mm înălțime și 40...60% porozitate, compozitul obținut prin eliberarea oxigenului fiind de asemenea un produs poros.

21 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 electrolitic și cu ajutorul microundelor din acesta fiind depus la catod, împreună cu particule durifiante, catodul fiind realizat de preferință din carbon, stratul metalic depus fiind separat mecanic de catodul carbonic.

27 În această variantă de procedeu, în timpul electrolizei, 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. Opțional sinterizarea la cald a amestecului granular de formare a electrodului consumabil poate fi realizată și în cazul în care electrodul consumabil este din oxizi absorbanți de microunde în amestec cu carburi sau/și nitruri, ca în cazul primei variante.

35 Instalația de obținere electrochimică a unui material compozit cu matrice metalică prin procedeu conform invenției se compune dintr-un suport **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 căptușeală metalică, în care se introduce un electrolit **l** adecvat, tip sare a unui metal, în interiorul căruia, la baza cuvei, se află plasat un electrod **d** din grafit sau alt material electroconductiv și termorezistent adecvat, susținut de o țevă electroconductivă **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 metalic **c** de lățime dublă, triplă sau cvadruplă față de grosimea

RO 132816 B1

electrodului sinterizat **10** care se fixează în partea inferioară a acesteia, marginea superioară a colierului metallic **c** fiind fixată într-un orificiu corespunzător din centrul capacului cuvei **6** și fiind conectată electric printr-un cablu **f** cu izolație ceramică, la o priză de curent continuu a unui distribuitor de curent **12**, la care este conectată și țeava electroconductivă **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 2,45 GHz, și putere de 0,5...2 kW, ghidul de undă **e** fiind dimensionat corespunzător frecvenței magnetronului **m**, de exemplu: cu secțiunea de circa 60 x 120 cm., microundele produse de generatorul **4** acționând asupra electrodului sinterizat **10**.

Într-un exemplu particular de realizare a procedurii, s-a prevăzut utilizarea unui cuptor electric, cu rezistență, de putere $P = 15 \text{ kW}/380 \text{ V}$, 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 alumina prevăzute cu ștuțuri pentru introducerea de gaz inert, creuzetul instalației fiind din carbonitrură de siliciu sau alumina 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 circa 7,5 g din material precursor de compozit 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 (8 g), Al_2O_3 , (0,6 g), V_2O_5 , (0,4 g) și SiC (1 g), cu granulația de 5...10 μm și omogenizarea lor, se realizează presarea + sinterizarea amestecului de pulberi în matriță, realizându-se un catod de circa 30 mm diametru și 5 mm grosime care se fixează într-un colier **c** circular din tablă metalică electroconductivă, 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 compozitului, se determină timpul de electroliză și consumul specific de energie electrică, apoi se repetă experimentul cu un catod identic și aceiași parametri energetici de electroliză dar cu activarea și a generatorului de microunde **4**, ales inițial de 0,5 kW sau de 1 kW, cu determinarea timpului de realizare a compozitului și a consumului energetic și se compară parametrii, calculându-se randamentul conversiei energetice în cele două cazuri și eficiența relativă a procedurii conform invenției.

RO 132816 B1

1

Revendicări

3

1. Procedeu de obținere electrochimică a unui material compozit cu matrice metalică, care 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, Ni, Au, Ag etc, amestecate cu particule de carburi sau/și nitruri ale unor metale, obținut prin presare și sinterizare la cea 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 al doilea electrod, din grafit sau alt material electroconductiv 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 minimum 300°C, reducerea electrolitică fiind realizată la o temperatură egală sau apropiată de temperatura de topire a electrolitului.

15

17

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 cea 30 mm diametru și 5...10 mm înălțime și cu un flux de microunde produs de un magnetron de 1 kW.

19

21

23

3. 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 căptușeală 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 electroconductiv și termorezistent adecvat și un electrod sinterizat (10) care are în componență material oxidic și particule dure tip carburi sau/și nitruri și care este conectat electric la o sursă de tensiune de current 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 cuptorul 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 țevă electroconductivă (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 2,45 GHz, și putere de 0,5...2 kW.

25

27

29

31

33

35

37

39

