



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00325

(22) Data de depozit: 14/06/2022

(41) Data publicării cererii:
28/10/2022 BOPI nr. 10/2022

(71) Solicitant:
• ELSSA LABORATORY S.R.L.,
STR. CRINULUI, NR.26, PITEȘTI, AG, RO

(72) Inventatori:
• ANDREI VICTOR AUREL, STR. CRINULUI,
NR.26, PITEȘTI, AG, RO;
• MALINOVȘCHI VIOREL,
STR. EXERCIȚIU, NR.101, BL.D21, SC.B,
AP.5, PITEȘTI, AG, RO;

• MOGA SORIN GEORGIAN,
STR.FRAȚII GOLEȘTI, NR.108, BL.S4, SC.B,
AP.26, PITEȘTI, AG, RO;
• COACĂ ELISABETA, STR.CRINULUI,
NR.26, PITEȘTI, AG, RO;
• MARIN ALEXANDRU HORIA,
STR. CĂLUGĂRENI, NR.4, BL.P14, SC.A,
AP.12, PITEȘTI, AG, RO

*Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35
alin. (20) din HG nr.547/2008*

(54) **METODĂ DE OBȚINERE A STRATURILOR CERAMICE
DIN OXID DE ALUMINIU PE OȚEL INOXIDABIL 316L PRIN
DEPUNERE CATODICĂ ÎN PLASMĂ ELECTROLITICĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de obținere pe oțel inoxidabil 316L a unor straturi care conțin oxid de aluminiu, pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice și anticorozive ale acestuia. Metoda conform invenției constă în depunerea pe suprafața oțelului 316L a unor straturi de oxid de aluminiu, în plasmă electrolitică la catod într-o soluție de etanol pur conținând 40 g/l de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, depunerea fiind efectuată în regim potențiostatic cu $U_{amp} = 625 V$, folosind impulsuri unipolare negative cu

frecvența de 150 Hz și rate de umplere de 25%, 35%, 50% și 65% cu durata tratamentului de 20 min. și 10 min., obținându-se în final straturi ceramice cu proprietăți mecanice și rezistență la coroziune superioare oțelului 316L.

Revendicări inițiale: 4
Revendicări amendate: 1
Figuri: 5



15

DESCRIEREA INVENȚIEI
METODA DE OBTINERE A STRATURILOR CERAMICE DIN OXID DE
ALUMINIU PE OȚEL INOXIDABIL 316L PRIN DEPUNERE CATODICĂ
ÎN PLASMĂ ELECTROLITICĂ

Invenția se referă la o metodă de obținere pe oțel inoxidabil 316L a unor straturi care conțin oxid de aluminiu, pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice și anticorozive ale oțelului 316L. Metoda folosită este depunerea în plasmă electrolitică la catod într-o soluție de etanol pur, conținând 40g/L de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Tratamentul a fost efectuat în regim potențiosstatic ($U_{amp}=625V$), folosind impulsuri unipolare negative având frecvența de 150Hz. Tratamentul a fost efectuat pentru rate de umplere de 25%, 35%, 50%, respectiv 65%. Durata tratamentului a fost de 20min și 10min. Au fost obținute straturi ceramice din oxid de aluminiu care prezintă rezistență la coroziune și proprietăți mecanice mai bune decât ale oțelului 316L.

Depunerea în plasma electrolitica (PED – plasma electrolytic deposition) este o tehnică hibridă, care imbină electroliza clasică cu procesele de descărcare electrica in plasma electrolitica. Pentru tratament proba se introduce într-o cuvă cu electrolit având doi electrozi, iar tensiunea aplicată poate fi pozitivă sau negativă.

Dacă pe proba tratată (anod) se aplica o tensiune pozitiva, tehnica se numeste oxidare in plasma electrolitica (PEO – plasma electrolytic oxidation). Oxidarea in plasma electrolitica a metalelor si aliajelor cu proprietăți redresoare ale aluminiului, titanului, magneziului, zirconului etc., în soluții apoase de aluminat, silicat, fosfat, fluorid și de wolframat, în condiții de tensiune înaltă (până la 250-300 V), este o metodă bine-cunoscută pentru obținerea de straturi ceramice și de oxizi ceramici, având proprietăți foarte bune la rezistența la uzura termică și la coroziune, împreună cu proprietăți dielectrice, de izolare termică, aderență la interfață. In cazul metalelor si aliajelor care nu posedă proprietăți de redresare, cum ar fi oțelurile carbon, otelurile inoxidabile etc., în faza inițială de oxidare stratul barieră, esențial pentru transformarea procesului într-un proces de descărcare în scânteie, nu se formează pe suprafața metalului. Pentru formarea stratului bariera trebuie sa se depuna pe proba un strat metalic printr-o alta metoda. Pentru a obtine pe otelul inoxidabil 316L un strat de oxid de aluminiu prin oxidare in plasma

electrolitica, Shen Y. Z. [1] a acoperit initial proba cu un strat din aluminiu. Straturile obtinute prin oxidare in plasma electrolitica contin oxid de aluminiu si prezinta o densitate a curentului de coroziune cu doua ordine de marime mai mica decat substratul de otel 316L ($9.7 \times 10^{-9} A/cm^2$, comparativ cu $9.2 \times 10^{-7} A/cm^2$).



Rezistența critică la aderența a stratului depus este de 38N.

Dacă pe proba tratată (catod) se aplică o tensiune negativă, tehnica se numește depunere în plasmă electrolitică la catod (CPED – cathode plasma electrolytic deposition). Prin utilizarea acestei tehnici au fost obținute acoperiri pe diferite tipuri de substraturi, cum ar fi acoperiri metalice, acoperiri ceramice, nanotuburi de carbon și filme asemănătoare diamantului.

În funcție de solventul folosit pentru prepararea electrolitului, soluțiile de electroliți folosiți în tehnica CPED sunt apoase și neapoase. Pentru a obține o densitate mai mică a intensității curentului electric la care încep descărcările electrice în bule, trebuie ales un electrolit cu o tensiune superficială mai mică. Valoarea mică a tensiunii superficiale a electrolitului reduce creșterea bulelor, iar pentru o densitate mică a intensității curentului electric dimensiunile bulelor sunt mai mici. Tensiunea superficială a soluției de electrolit în etanol este considerabil mai mică decât a aceleiași soluții de electrolit în apă [2].

Prin această tehnică se pot obține straturi ceramice din oxid de aluminiu pe oțeluri inoxidabile. Wang Y. [3] a folosit această tehnică pentru a depune straturi din oxid de aluminiu pe probe din oțel 304L, într-o soluție de etanol pur conținând 18g/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Tratamentul a fost efectuat în regim galvanostatic (6 A/dm^2), folosind impulsuri unipolare cu frecvențe de 50Hz, 200Hz, 800Hz, cu o rată de umplere de 30%. Durata procesului a fost de 120 min, iar electrolitul s-a aflat la temperatura ambiantă. Straturile obținute conțin fazele policristaline α și γ ale oxidului de aluminiu, iar faza α - Al_2O_3 este dominantă. Cu creșterea frecvenței impulsurilor aplicate, conținutul fazei α - Al_2O_3 scade, iar al fazei γ - Al_2O_3 crește. Duritatea straturilor este de aproximativ 22MPa și depinde slab de frecvență. Cu creșterea frecvenței crește rezistența la coroziune. Valorile densităților curenților de coroziune determinați din curbele potiodinamice în soluție de 3.5% NaCl scad de la $1,1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ (50Hz) până la $7,4 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ (800Hz). Pentru substrat densitatea curentului de coroziune este de $8,2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

Li Xianjia [4] a folosit această tehnică pentru a depune straturi din oxid de aluminiu pe probe din oțel 316L, într-o soluție de etanol pur conținând 1mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ anhidru. În electrolit au fost adăugate nanoparticule de SiC (~40nm) în cantitate de 5, 10, 15 și 20 g/L. Tratamentul a fost efectuat în regim potențiosstatic (320V), folosind impulsuri unipolare cu frecvențe de 750Hz, cu o rată de umplere de 10%. Durata procesului a fost de 40min. Analiza prin difracție cu radiații X a pus în evidență prezența în stratul depus în electrolitul care nu conținea nanoparticule



A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized name.

de SiC a fazelor policristaline α - Al_2O_3 și γ - Al_2O_3 . Valoarea densității curentului de coroziune determinat din curba potentiodinamica în soluție de 3.5% NaCl a fost de $1.7 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

Procesul de depunere în plasmă electrolitică la catod se desfășoară astfel:

La începutul procesului, densitatea intensității curentului electric crește liniar cu tensiunea aplicată pe proba-catod. În această etapă pe suprafața catodului se formează bule de hidrogen. Dimensiunile bulelor de hidrogen cresc în timp și când ajung la dimensiunea critică se vor desprinde de pe suprafața catodului și vor difuza în soluția de electrolit. Acțiunea de ecranare a bulelor la suprafața catodului este slabă, iar fracțiunea volumică a lor în electrolit scade cu creșterea distanței față de suprafața catodului. La tensiuni scăzute dependența densității de curent de tensiunea aplicată este liniară, în acord cu legea lui Ohm.

Datorită degajării prin efect Joule a unei cantități mari de căldură în vecinătatea catodului, electrolitul începe să se evapore și să fiarbă local, producând bule de vapori. Frațiunea volumică a gazului crește cu creșterea în continuare a densității curentului electric. Acțiunea de ecranare a bulelor de gaz devine importantă și permite controlul procesului CPED. Când densitatea curentului electric atinge valoarea maximă, în jurul catodului se formează o anvelopă de vapori și gaze.

La creșterea în continuare a tensiunii aplicate pe catod, densitatea curentului electric scade datorită faptului că fracțiunea volumică a gazului crește aproape până la valoarea 1 din cauza acțiunii de ecranare a anvelopei. Anvelopa de vapori și gaze și câmpul electric din jurul suprafeței catodului sunt neuniforme. Din această cauză, descărcarea electrică în scântei apare la început în zonele în care anvelopa are cea mai mică grosime, iar câmpul electric este cel mai intens (muchii catodului).

Dacă tensiunea este suficient de mare, bulele de vapori și gaze vor acoperi întreaga suprafață a catodului, formând o anvelopă continuă de vapori și gaze, care produce o scădere bruscă a intensității curentului electric. Deoarece valoarea tensiunii aplicate nu a ajuns la valoarea tensiunii necesare pentru apariția în anvelopă a descărcării electrice în scântei, grosimea anvelopei de vapori și gaze crește astfel încât densitatea curentului rămâne aproape constantă la creșterea tensiunii. Deoarece un număr mare de ioni H^+ se transformă în H_2 , lângă suprafața catodului există foarte mulți ioni OH^- , care se combină cu ionii Al^{3+} , formând hidroxidul de aluminiu $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ care se depune pe catod.

La presiunea atmosferică normală, pentru ca în gaz să apară descărcarea



A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive name.

electrică în plasmă trebuie ca intensitatea câmpului electric să depășească valoarea critică $E_{cr} = 30 \text{ KV/cm}$. Deoarece presiunea gazului din anvelopă este aproximativ egală cu presiunea atmosferică, aceasta condiție poate fi folosită drept criteriu pentru ca descărcarea electrică în plasmă să apară în anvelopa de gaz. La valori ale tensiunii care produc o intensitate a câmpului electric în anvelopa mai mare decât E_{cr} , prin reacția de piroliză hidroxidul de aluminiu se transformă în oxid de aluminiu.

Daca tensiunea aplicată crește în continuare, atunci în anvelopă apar descărcări electrice în arc, care produc deteriorarea stratului depus.

Scopul invenției constă în elaborarea unei metode de depunere pe oțelul 316L a unor straturi de oxid de aluminiu care îmbunătățesc proprietățile mecanice și anticorozive ale oțelului 316L.

Acest scop se realizează prin depunere în plasma electrolitică la catod a oxizilor de aluminiu dintr-o soluție de etanol pur care conține $40\text{g/L Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Exemple concrete de realizare a metodei

Probele din oțel 316L au forma dreptunghiulară, de dimensiuni $14\text{mm} \times 19\text{mm} \times 2\text{mm}$. Ele au fost șlefuite succesiv cu hârtie abrazivă SiC 240, 320 și 1200, după care au fost ultrasonate 10min în acetonă.

Soluția de electrolit a fost preparată prin dizolvarea în etanol pur a unei cantități de 40g/L de $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Temperatura electrolitului în timpul tratamentului nu a depășit 25°C . Sursa de tensiune folosită are puterea de 25KW și permite obținerea de impulsuri de tensiune unipolare pozitive sau negative, având amplitudinea maximă de 800V , frecvența cuprinsă între 10Hz și 15KHz iar rata de umplere – între 10% și 85% .

Probele au fost scufundate în electrolit, după care de la sursa de tensiune au fost aplicate impulsuri unipolare negative de amplitudine constantă de 625V , având frecvența și rata de umplere corespunzătoare. Viteza de creștere a tensiunii aplicate pe probă a fost de $\sim 21\text{V/s}$. După terminarea tratamentului, probele au fost scoase din electrolit, ultrasonate în acetonă și uscate.

Au fost depuse straturi pe probele S1, S2, S3 și S4, pentru rate de umplere 25% , 35% , 50% , respectiv 65% . Amplitudinea impulsurilor aplicate pe probe a fost de 625V , frecvența 150Hz , iar durata tratamentului 20min . Pentru rata de umplere 35% s-a efectuat un tratament de 10min .

Compoziția chimică la suprafața straturilor depuse (o grosime $\sim 10\text{nm}$) a fost determinată cu spectrometrul de electroni ESCALAB 250Xi., folosind radiația

monocromatică AlK α (1486.6 eV, monocromatizată). Calibrarea internă s-a făcut folosind linia C1s ($E_{\text{legătură}}=284.8$ eV) în legăturile C-C/(CH) $_n$ adsorbite pe suprafața probei.

Spectrele de difracție cu radiații X au fost achiziționate cu un difractometru Rigaku Ultima 4, în geometrie Bragg-Brentano, folosind radiația Cu K α_1 (1.5418 Å) și un detector unidimensional rapid D/teX Ultra. Analiza de fază calitativă a straturilor depuse a fost efectuată cu programul PDXL (Rigaku, versiunea 2.4), folosind baza de date PDF-4+ (ICDD, 2021).

Pentru măsurarea grosimii straturilor depuse, probele au fost înglobate în rășină termoplastică cu ajutorul preseii de înglobat METAPRESS-A, METKOH. După înglobare au fost șlefuite și lustruite cu hârtie abrazivă de granulație 120-2400, folosind mașina de șlefuit tip BETA GRINDER- POLISHER-BUEHLER. Grosimea straturilor a fost măsurată cu microscopul metalurgic Olympus B51M (Olympus, Tokyo, Japan). Microscopul a fost etalonat folosind un obiectiv micrometric de 2 μ m.

Aderența straturilor depuse la substrat a fost măsurată cu un tester pentru zgâriere Teer ST-30 (Anglia), echipat cu un cap de diamant cu raza de 200 μ m. Forța aplicată pe suprafața stratului a fost crescută liniar în intervalul 0-100 N, cu o viteză de 10N/min.

Microdunitatea Vickers a fost măsurată cu testerul pentru microdunitate Future-tech FM-700 (Japonia), folosind un indentor Knoop cu diamante. Forța aplicată este de 1000gf.

Testele tribologice au fost efectuate cu tribometrul produs de CSM (Elvetia), aplicând o forță normală de 2N sau 5N, pe o distanță de alunecare de 25m. Elementul static folosit a fost o bila de safir cu raza de 6mm.

Curbele de polarizare potentiodinamica au fost achiziționate cu sistemul electrochimic PARSTAT 4000 (Princeton Applied Research, USA), în intervalul de tensiune -0.25 to -1.5V față de potențialul de circuit deschis, cu viteză de scanare 1.0mV/s, într-o celulă cu trei electrozi. Rezistența la coroziune a probelor a fost testată într-o soluție 3.5 wt.%, la temperatura camerei, utilizând metoda pantelor Tafel.

Analiza prin XPS pe o adâncime de ~10nm a straturilor obținute a pus în evidență prezența în toate straturile a oxigenului și aluminiului sub forma de oxid de aluminiu (vezi figura 1: a. Spectrele generale XPS suprapuse pentru probele tratate; b. Spectrele XPS Al2p suprapuse; c. Spectrul XPS Al2p deconvolutat).



A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive script.

Analiza calitativa a spectrelor de difracție ale straturilor, pe o adancime de zeci de μm , a pus in evidenta existenta in straturi a fazelor policristaline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ si $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [vezi figura 2: Analiza de faza calitativa a spectrelor de difracție pentru straturile depuse pe probele S1 – spectrul (1), S2 – spectrul (2), S3 -spectrul (3) și S4 – spectrul (4): 1 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (DB card number 04-015-8994); 2 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (DB card number 01-084-9871); 3 - Cr_2O_3 (DB card number 04-019-1385)]. Cu creșterea ratei de umplere, concentrația fazei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crește, iar a fazei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ scade, datorită transformării termice în procesul CPED a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ în $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Exemplul 1.

Tratamentul prin depunere in plasma electrolitica la catod a fost efectuat timp de 20min, la frecvența de 150Hz și rata de umplere 25% (proba S1). Analiza XPS a pus în evidență existența în stratul de grosime $\sim 10\text{nm}$ numai a oxidului de aluminiu. Concentrația atomică a Al este de 22.8%. Analiza de fază XRD a pus în evidență existența în stratul depus a fazelor policristaline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (65%wt.) si $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (35%wt.). Rezistența la aderență a stratului față de substrat (L_{c3}) este de 50N, iar valoarea coeficientului de frecare este cuprinsa intre 0.25 si 0.45 (figura 3). Densitatea curentului de coroziune $32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Grosimea stratului ia valori in intervalul este de (26-41) μm (figura 4a: Proba S1 [$d_{\text{str}}=26\text{-}41 \mu\text{m}$]). Microdureitatea stratului este de $1050\text{HV}_{0.5}$ ($\sim 10.3\text{GPa}$).

Exemplul 2a.

Tratamentul prin depunere in plasma electrolitica la catod a fost efectuat timp de 20min, la frecventa de 150Hz si rata de umplere 35% (proba S2). Analiza XPS a pus in evidenta existenta in stratul de grosime $\sim 10\text{nm}$ numai a oxidului de aluminiu. Concentratia atomica a Al este de 24.8%. Analiza de faza XRD a pus in evidenta existenta in stratul depus a fazelor policristaline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (30%wt.) si $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (70%wt.). Rezistenta la aderența a stratului fata de substrat (L_{c3}) este de 45N, iar valoarea coeficientului de frecare este cuprinsa intre 0.22 si 0.28 (figura 3). Densitatea curentului de coroziune $5.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Grosimea stratului ia valori in intervalul este de (37-45) μm (figura 4b: Proba S2 [$d_{\text{str}}=37\text{-}45 \mu\text{m}$]). Microdureitatea stratului este de $1340\text{HV}_{0.5}$ ($\sim 13.1\text{GPa}$).

Exemplul 2b.

Tratamentul prin depunere in plasma electrolitica la catod a fost efectuat timp de 10min, la frecventa de 150Hz si rata de umplere 35% (proba S2a). Analiza XPS a pus in evidenta existenta in stratul de grosime $\sim 10\text{nm}$ numai a oxidului de aluminiu.

Concentratia atomica a Al este de 24.5%. Analiza de faza XRD a pus in evidenta existenta in stratul depus a fazelor policristaline γ -Al₂O₃ (35%wt.) si α -Al₂O₃ (65%wt.). Rezistenta la aderenta a stratului fata de substrat (L_{c3}) este de 45N, iar valoarea coeficientului de frecare este cuprinsa intre 0.2 si 0.3 (figura 3). Densitatea curentului de coroziune 1.4 μ A/cm². Grosimea stratului ia valori in intervalul este de (19-25) μ m (figura 4c). Microdunitatea stratului este de 1300HV_{0.5} (~12.7GPa).

Exemplul 3.

Tratamentul prin depunere in plasma electrolitica la catod a fost efectuat timp de 20min, la frecventa de 150Hz si rata de umplere 50% (proba S3). Analiza XPS a pus in evidenta existenta in stratul de grosime ~10nm numai a oxidului de aluminiu. Concentratia atomica a Al este de 24.0%. Analiza de faza XRD a pus in evidenta existenta in stratul depus a fazelor policristaline γ -Al₂O₃ (24%wt.) si α -Al₂O₃ (76%wt.). Rezistenta la aderenta a stratului fata de substrat (L_{c3}) este de 45N, iar valoarea coeficientului de frecare este cuprinsa intre 0.22 si 0.27 (figura 3). Densitatea curentului de coroziune 5.6 μ A/cm². Grosimea stratului ia valori in intervalul este de (83-93) μ m (figura 4d: Proba S3[d_{str}=83-93 μ m]). Microdunitatea stratului este de 1350HV_{0.5} (~13.2GPa).

Exemplul 4.

Tratamentul prin depunere in plasma electrolitica la catod a fost efectuat timp de 20min, la frecventa de 150Hz si rata de umplere 65% (proba S4). Analiza XPS a pus in evidenta existenta in stratul de grosime ~10nm numai a oxidului de aluminiu. Concentratia atomica a Al este de 31.6%. Analiza de faza XRD a pus in evidenta existenta in stratul depus a fazelor policristaline γ -Al₂O₃ (18%wt.) si α -Al₂O₃ (82%wt.). Rezistenta la aderenta a stratului fata de substrat (L_{c3}) este de 50N, iar valoarea coeficientului de frecare este cuprinsa intre 0.18 si 0.23 (figura 3). Densitatea curentului de coroziune 7.7 μ A/cm². Grosimea stratului ia valori in intervalul este de (78-88) μ m (figura 4c: Proba S4[d_{str}=78-88 μ m]). Microdunitatea stratului este de 1500HV_{0.5} (~14.7GPa).

Pentru otelul inoxidabil 316L:

- microdunitatea este de 165HV_{0.5} (~1.62GPa);
- coeficientul de frecare variaza in intervalul 0.15-0.95 (figura 5: dependenta coeficientului de frecare de distanta de alunecare pentru otelul 316L) – pe distanta de alunecare 0-10m varatia coeficientului de frecare este foarte mare de la 0.15 pana la 0.95, iar in continuare pe distanta de alunecare



10m-25m valoarea coeficientului de frecare ramane aproximativ constanta si egala cu 0.95;

- densitatea curentului de coroziune este egala cu $10.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Concluzie

Tratamentul probelor din otel inoxidabil 316L prin depunere catodica in plasma electrolitica intr-o solutie de etanol continand 40g/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, in regim de impulsuri unipolare cu amplitudinea constanta 625V, frecventa de 150Hz si rate de umplere cuprinse intre 35% si 65%, pentru durate ale tratamenrului cuprinse intre 10min. si 20min., permite obtinerea unor straturi de oxid de aluminiu care imbunătățesc proprietățile mecanice și anticorozive ale oțelului.



A handwritten signature in black ink, consisting of a vertical line followed by a series of loops and a horizontal stroke.

FIȘA BIBLIOGRAFICĂ

1. Y. Z. Shen et al., Al₂O₃ coatings fabricated on stainless steel/ aluminium composites by microarc oxidation, Surf. Eng. (2014), vol.30, no.10, 735-740S.
2. Xu Yang et al., Influence of Solvent and Electrical Voltage on Cathode Plasma Electrolytic Deposition of Al₂O₃ Antioxidation Coatings on Ti-45Al-8.5Nb Alloys, Metals **2018**, 8, 308; doi:10.3390/met8050308Y.
3. Yunlong Wang et al., Influence of treating frequency on microstructure and properties of Al₂O₃ coating on 304 stainless steel by cathodic plasma electrolytic deposition, Applied Surface Science 255 (2009) 8836–8840
4. Xianjia Li et al., Improvement of Structures and Properties of Al₂O₃ Coating Prepared by Cathode Plasma Electrolytic Deposition by Incorporating SiC Nanoparticles, Coatings 2022, 12, 580



A handwritten signature in black ink.

REVENDICĂRI

Invenția se referă la o metodă de obținere pe oțel inoxidabil 316L a unor straturi care conțin oxid de aluminiu, pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice și anticorozive ale oțelului 316L.

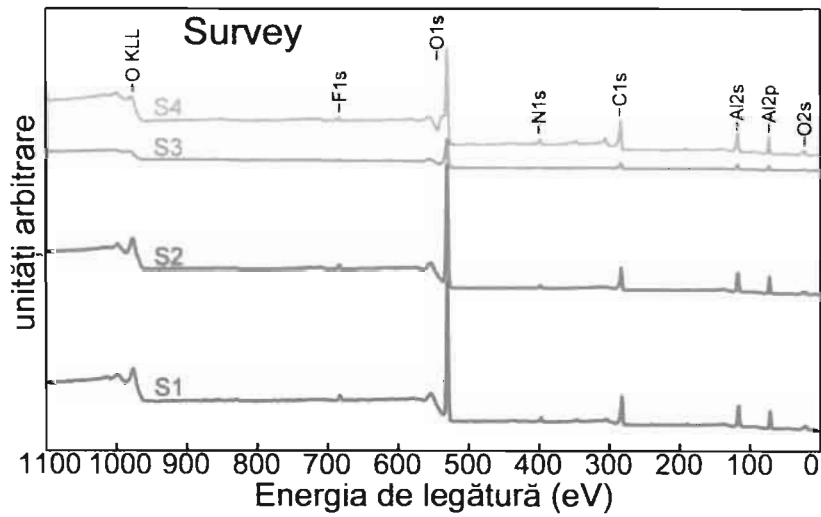
Metoda folosită este depunerea în plasmă electrolică la catod într-o soluție de etanol pur, conținând 40g/L de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Tratamentul a fost efectuat în regim potențiostatic ($U_{\text{amp}}=625\text{V}$), folosind impulsuri unipolare negative având frecvența de 150Hz. Tratamentul a fost efectuat pentru rate de umplere de 25%, 35%, 50%, respectiv 65%. Durata tratamentului a fost de 20min și 10min.

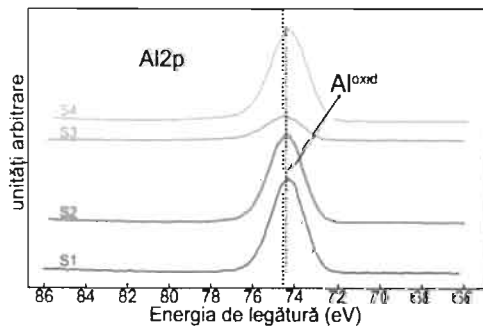
Au fost obținute straturi ceramice din oxid de aluminiu care prezintă rezistență la coroziune și proprietăți mecanice mai bune decât ale oțelului 316L.



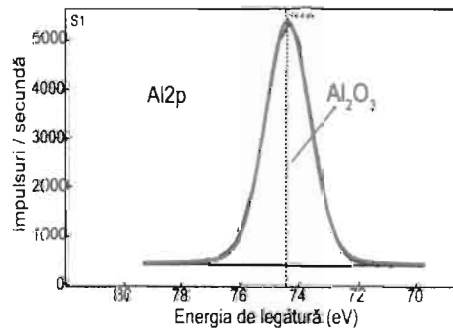
DESENE EXPLICATIVE



a



b



c

Figura 1

5

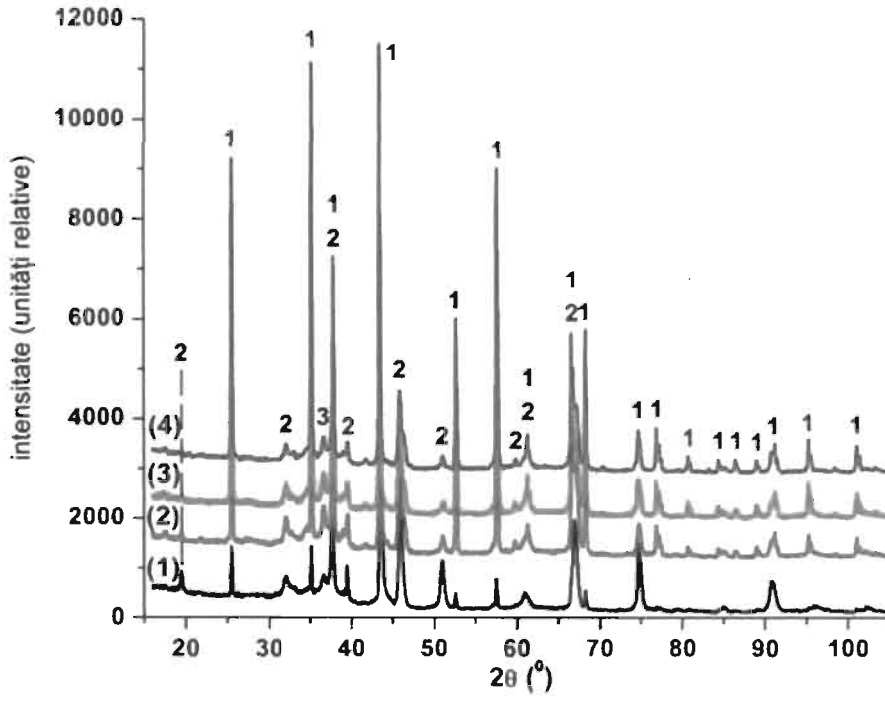


Figura 2

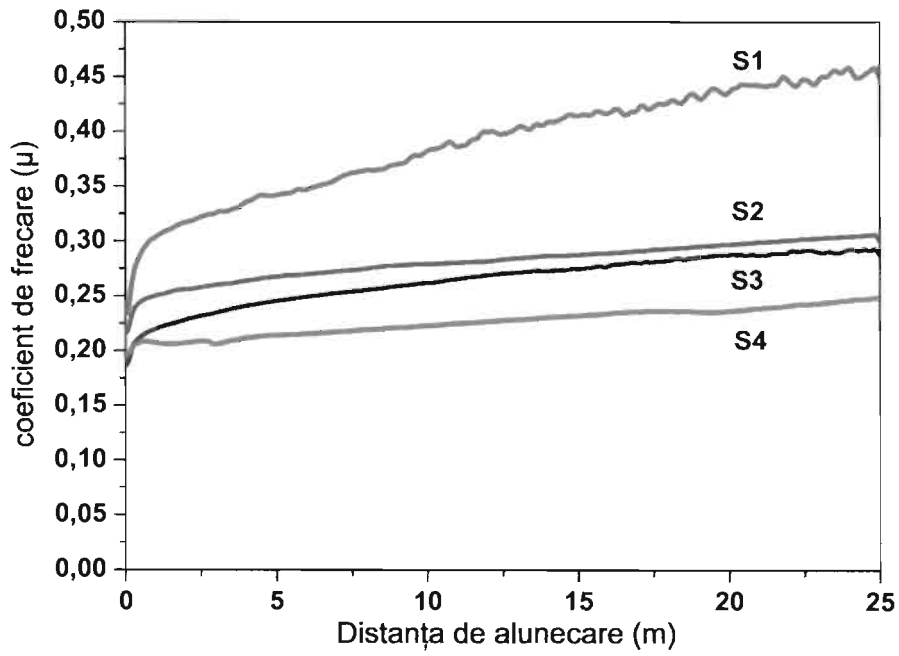


Figura 3.



[Handwritten signature]

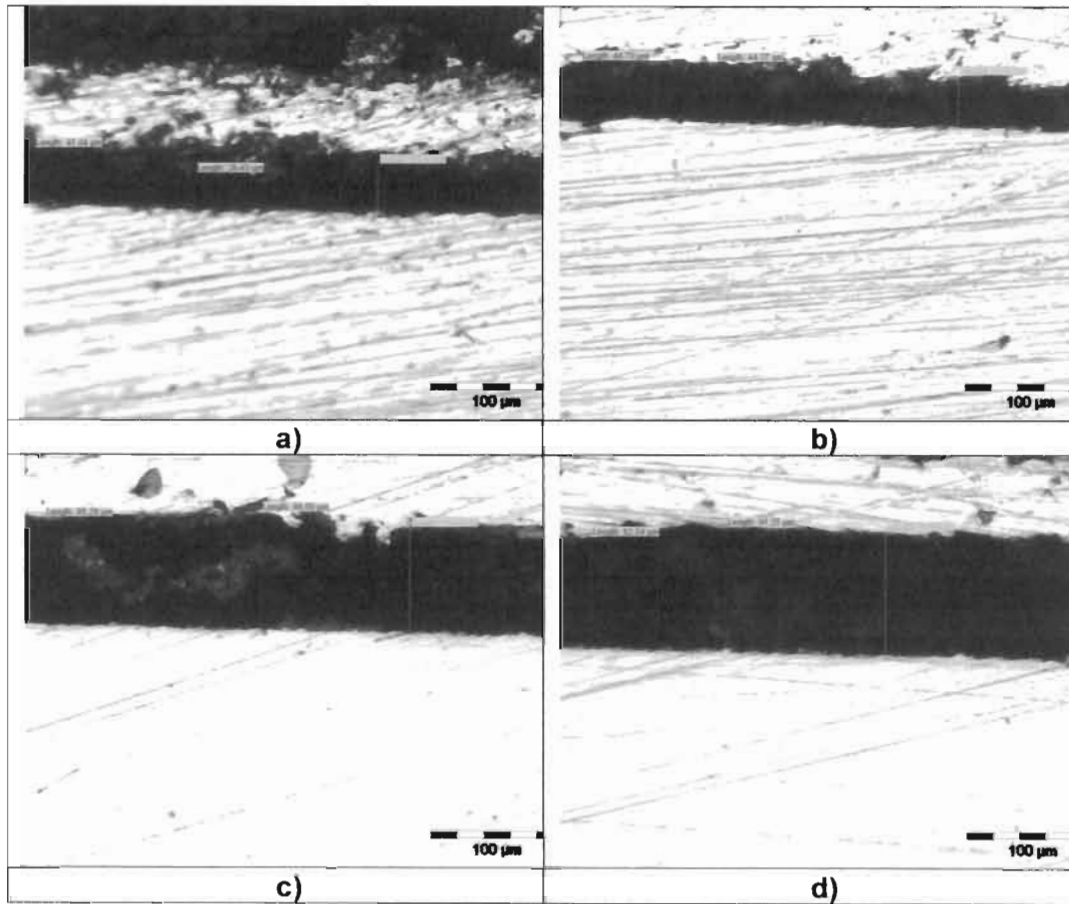


Figura 4.

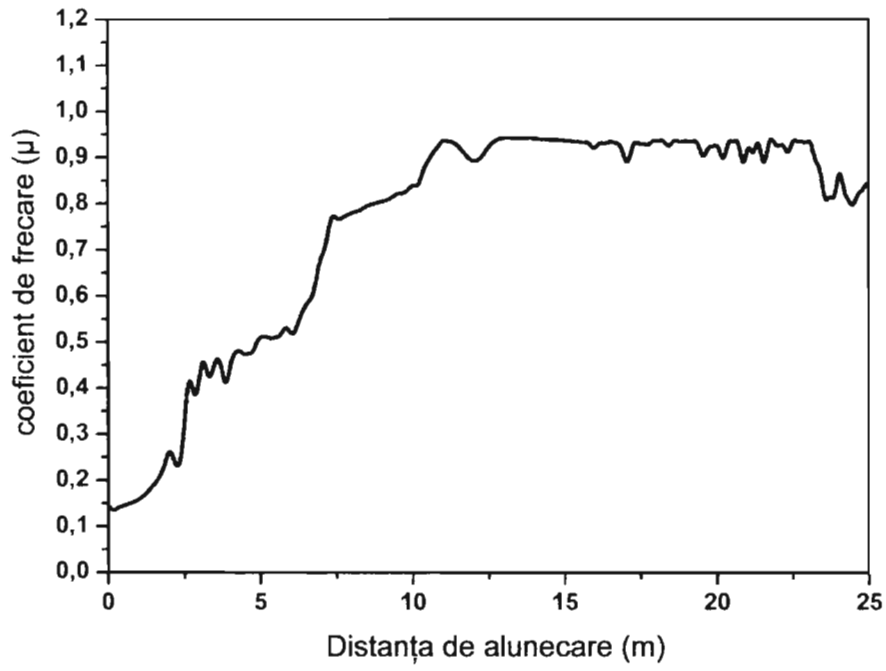


Figura 5

REVENDICĂRI

Metodă de obținere pe oțel inoxidabil 316L a unor straturi ceramice bazate pe oxid de aluminiu, **caracterizată prin aceea că** depunerea se face în plasmă electrolitică la catod într-o soluție de etanol pur, conținând 40g/L de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, în regim potențiostatic, folosind impulsuri unipolare negative având frecvența de 150Hz, etapele tratamentului fiind:

-scufundarea probei de tratat în electrolit;

-stabilirea parametrilor tratamentului: amplitudinea impulsurilor negative este $U_{\text{amp}}=625\text{V}$; frecvența 150Hz; rata de umplere se selectează în intervalul 25%...65%; durata tratamentului se selectează în intervalul 10...20 min.

-aplicarea impulsurilor unipolare negative de tensiune pe probă.

După terminarea tratamentului, probele au fost scoase din electrolit, ultrasonate în acetonă și uscate.

Straturile depuse sunt aderente au grosimi în intervalul 25-90 μm , grosimea crescând cu durata tratamentului și cu creșterea ratei de umplere; zona superficială (grosime de 10nm) a depunerii este alcătuită din oxid de aluminiu; pe o adâncime de ordinul zecilor de μm stratul depus este alcătuit din $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$, $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$ și Cr_2O_3 , ponderea fazei γ în Al_2O_3 scăzând de la 65% la 24% cu creșterea ratei de umplere de la 25% la 65%.

Se obțin straturi ceramice din oxid de aluminiu care prezintă rezistență la coroziune și proprietăți mecanice mai bune decât ale oțelului 316L netratat.

VICTOR
-AUREL
ANDREI

Digitally signed
by VICTOR-
AUREL ANDREI
Date: 2022.08.23
17:02:57 +03'00'