



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00146

(22) Data de depozit: 07.03.2012

(41) Data publicării cererii:
30.09.2013 BOPI nr. 9/2013

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI,
BD.PROF.D.MANGERON NR.67, IAȘI, IS,
RO

(72) Inventatori:
• SANDU ANDREI VICTOR, STR. PINULUI
NR. 10, IAȘI, IS, RO;
• BEJINARIU COSTICĂ, STR. CANTA
NR. 47, BL. 509, SC. C, AP. 1, IAȘI, IS, RO;

• SANDU IOAN GABRIEL, STR. SĂLCIILOR
NR.33, BL.808, SC.B, ET.3, AP.14, IAȘI, IS,
RO;
• IONIȚĂ IULIAN, STR. PROF. ION
INCULEȚ NR. 4, BL. 676, SC. B, AP. 5, IAȘI,
IS, RO;
• SANDU ION, STR.SF.PETRU MOVILĂ
NR.3, BL.L11, SC.A, ET.3, AP.3, IAȘI, IS,
RO;
• VASILACHE VIOLETA,
BD. GAVRIL TUDORAȘ NR.22, BL.C4,
SC.A, AP.7, SUCEAVA, SV, RO

(54) PROCEDU DE FOSFATARE ANTICOROSIVĂ A PIESELOR
METALICE DIN FIER

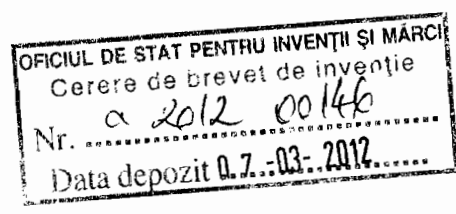
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de fosfatate anti-
corosivă a pieselor metalice din fier, în vederea obținerii
unor straturi ceramice subțiri, cu structuri cristaline
dendritice uniforme, compacte și puternic aderente la
substrat. Procedeu conform invenției constă în degre-
sarea, decaparea și spălarea pieselor de fier, urmată de
imersarea acestora într-o soluție apoasă care conține,
pentru 1 l, următoarele compo-nente: 8...10 ml H₃PO₄
85%, 4...5 g Zn metalic pulbere, 12 g Ni(NO₃)₂ 6H₂O,

2...3 ml HNO₃ 70%, 0,75...1,0 g NaOH, 0,4...0,5 g
NaNO₂ și 0,05...0,07 g Na₃P₃O₁₀, timp de 30 min, la o
temperatură de 90°C, sub agitare continuă, straturile
astfel depuse prezentând o rezistență deosebită la
coroziune, putând fi comparate cu oțelurile inox care au
V_{cor} = 7, 0.10⁻⁴.....9, 0.10⁻⁴ mm/an.

Revendicări: 1





**PROCEDEU DE FOSFATARE ANTICOROZIVA
A PIESELOR METALICE DIN FIER**

Invenția se referă la un procedeu de fosfatere anticoroziva a pieselor metalice din fier, în vederea obținerii unor straturi ceramice subțiri, cu structuri cristaline dendritice uniforme, compacte și puternic aderente la substrat.

Pentru obținerea unor straturi subțiri prin coprecipitare secvențială de săruri greu solubile ale ionului piro-fosfat și/sau azotat, cu rol de protecție anticorozivă, dar și estetică, se folosesc procedeele pasivării suprafețelor metalice din fier, care au la bază procese acido-bazice, asistate de procese redox, prin tratare cu ajutorul unor soluții pe bază de acid ortofosforic și/sau azotic, ce necesită operații anterioare de curățare prin degresare și decapare, când se obțin pelicule uniforme, compacte și aderente la substrat, greu solubile de ortofosfați și/sau azotați ai metalelor tranziționale [1-3], în stări stabile de oxidare [1-7], în prezența poliacrilamidei [3], epoxiesterilor [4], silicaților [5], acidului citric și acidului sulfamic [6,7], benzotriazol [8] și altele [9-11].

De asemenea, se cunosc procedee de obținere a straturilor subțiri prin coprecipitare a ionilor de zinc și fer, alături de ioni de crom [12], mangan în prezența anionilor fluorură [13].

Cele mai apropiate procedee de obținere a straturilor subțiri prin coprecipitarea ionilor de zinc și fer în prezența nichelului [14] și a altor cationi,

precum Mg și Co [15, 16] folosesc soluții saline de fosfați de sodiu, potasiu sau amoniu.

Aceste procedee au dezavantajul obținerii unui strat pasivant foarte subțire, până la transparent, compact, de multe ori neuniform, afectat de petele oxidice, formate *in situ* sau induse ulterior punerii în operă, în prezență de medii climatice umede și care pentru protecție climatică și mecanică necesită tratamente ulterioare complexe, iar straturile sunt slab aderente.

Procedeu de fosfatizare anticoroziva a pieselor metalice din fier, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că, în scopul obținerii straturilor superficiale, subțiri, cu structuri cristaline dendritice uniforme, compacte și puternic aderente la substrat, după degresare și decapare, se implică un proces de coprecipitare în mediu acid, folosind o soluție apoasă care conține pentru un litru următoarele componente: 8...10 mL H_3PO_4 85%, 4...5g Zn metalic pulbere, 2...3 mL HNO_3 70%, 0.75...1.00 g NaOH, 0.4...0.5g $NaNO_2$ și 0.05...0.07g $Na_3P_3O_{10}$, în care după maturarea acestei soluții se adaugă 12g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, care se dizolvă prin agitare la cald. Procesul de fosfatizare are la bază mai multe secvențe de reacții de coprecipitare cu formarea pirofosfatului de fer, zinc și nichel, slab inserat cu azotatul greu solubil de fer, zinc și nichel. După degresarea și decaparea pieselor, urmată de spălarea cu apă distilată sau deionizată, piesele metalice din fier sunt imersate în soluția de mai sus timp de 30 de minute la temperatura de 90°C, sub agitare continuă, într-un vas aflat pe baie de termostatare.

Prin aplicare invenția aduce o serie de avantaje:

- se aplică ușor, prin simpla imersie;
- permite realizarea prin coprecipitare sinergică a unui strat ceramic subțire uniform, compact și aderent la substrat (cu efect de peliculogen),
- se poate aplica pe orice substrat metalic pe bază de fier, cum ar fi fontele și oțelurile, sub forma pieselor finite, turnate, deformate plastic volumic sau de suprafață la rece;
- straturile formate au o mare fiabilitate și stabilitate în timp;
- Straturile prezintă o rezistență deosebită la coroziune, putând fi comparate cu oțelurile inox ($V_{cor} = 7,0 \cdot 10^{-4} \dots 9,0 \cdot 10^{-4}$ mm/an).

În continuare se dă un exemplu de realizare a invenției.

Oricare ar fi tipul piesei, pentru început se realizează pregătirea suprafețelor metalice, prin aplicarea metodelor clasice de degresare și decapare. În cazul în care suprafețele conțin depuneri grosiere, țunder și bavuri, acestea vor fi îndepărtate prin sablare, periere sau alte procedee mecanice.

Pentru degresare se folosesc sisteme de soluții apoase, ce conțin componentele cu concentrațiile și parametrii de lucru prezentați în din tabelul 1.

Tabelul 1. Compoziția soluției de degresare chimică alcalină și parametrii de lucru

| Nr. crt. | Compoziții chimici | Concentrația, [g/L] |
|----------------------------|--|---------------------|
| 1 | Hidroxid de sodiu, NaOH | 40 |
| 2 | Carbonat de sodiu, Na ₂ CO ₃ | 30 |
| 3 | Fosfat trisodic, Na ₃ PO ₄ · 10H ₂ O | 30 |
| 4 | Silicat de sodiu, Na ₂ SiO ₃ · 9H ₂ O | 5 |
| 5 | Detergent (tensioactiv) | 3...10 |
| Parametrii de lucru | | Valoarea |
| 1 | Temperatura, [°C] | 80...90 |
| 2 | pH | 11...12 |
| 3 | Timpul de degresare, [min] | 10 |

Pentru decaparea peliculelor oxidice și saline se utilizează soluția apoasă conform tabelului 2.

Tabelul 2. Compoziția soluției de decapare chimică acidă și parametrii de lucru

| Nr. crt. | Compoziții chimici | Concentrația, [g/L] |
|----------------------------|--|---------------------|
| 1 | Acid clorhidric, HCl ($\rho=1,19\text{g/cm}^3$) | 150 |
| 2 | Hexametilentetramină, C ₆ H ₁₂ N ₄ | 0,45 |
| 3 | Sulfat de sodiu decahidrat, Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O | 0,15 |
| Parametrii de lucru | | Valoarea |
| 1 | Temperatura, [°C] | 20...25 |
| 2 | Timpul de decapare, [min] | max. 30 |

După degresare și decapare piesele sunt spălate cu apă distilată sau deionizată, după care sunt imersate timp de 30 de minute la temperatura de 90°C , sub agitare continuă, într-un vas aflat pe baie de termostatare, care conține soluția conform tabelului 3.

Tabelul 3. Compoziția soluției de fosfatere și parametri de lucru

| Nr. crt. | Compoziții chimici | Concentrația, [g/l] |
|----------------------------|--|---------------------|
| 1 | H ₃ PO ₄ 85% (ρ=1,685g/cm ³) | 14,00 ... 17,00 |
| 2 | Zn metalic pulbere | 4,00 ... 5,00 |
| 3 | HNO ₃ 70% (ρ=1,420g/cm ³) | 2,50 ... 4,00 |
| 4 | NaOH | 0,75 ... 1,00 |
| 5 | NaNO ₂ | 0,40 ... 0,50 |
| 6 | Na ₃ P ₃ O ₁₀ | 0,05 ... 0,07 |
| 7 | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 12 |
| Parametrii de lucru | | Valoarea |
| 1 | Temperatura, [°C] | 90 |
| 2 | Timpul de reacție, [min] | max. 30 |
| 3 | Viteza de agitare [rpm] | 200 |

Volumul celor trei soluții (de degresare, de decapare și de fosfatere) este stabilit în funcție de gabaritul și complexitatea pieselor supuse pasivării.

După procesul de coprecipitare piesele fosfatate se supun spălării cu apă distilată și deionizată, prin imersie timp de 10 minute, până la pH constant al soluției de spălare, apoi sunt uscate în atmosferă deschisă.

Astfel, mai întâi se formează un strat ceramic subțire de fosfat dublu de fier și zinc (Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O - phosphophyllite) inserat cu pirofosfat de nichel, Ni(PO₃)₂ conform analizelor EDX și XRD efectuate pe suprafețele obținute. În comparație cu alte procedee prin coprecipitare în sistem apos, într-o singură etapă, care folosesc ca agenți de precipitare anionii fosfat și azotat, susceptibili la echilibre acid-bază competitive în prezența anumitor cationi fie bazici (de exemplu Mg²⁺, Ca²⁺ etc.), fie cu stări de oxidare joase, dar ușor instabile, cu afinitate mare la oxigenul din aer (de exemplu Mn²⁺, Cr²⁺ etc.). Teoretic, același lucru s-ar întâmpla și cu cationul Fe²⁺ (care se aseamnă în comportări cu Mn²⁺ și Cr²⁺), slab bazic și instabil în prezența oxigenului din aer, care în mediul slab acid se oxidează ușor la Fe³⁺, dar marea lui compatibilitate cu amfoterismul cationului Zn²⁺ în prezența anionului fosfat formează ceramici peliculogene de fosfați dubli, greu solubili, cu inerție foarte mare la echilibrele acid-bază, având un produs de solubilitate foarte mic. Mai mult, prezența cationului Ni²⁺ care formează cu ionul pirofosfat o ceramică stabilă, compatibilă structural la insertare cu fosfatul dublu de zinc și fer, mărește mult stabilitatea peliculei, iar la șocuri termice nu dă efecte de craclare.

Pelicula ceramică astfel obținută permite o bună protecție climatică, mecanică și termică, prezentând o grosime de 15..20 μm și o rugozitate $R_a = 2,2 \mu\text{m}$, iar viteza de coroziune în mediu salin este cuprinsă între $7,0 \cdot 10^{-4}$ și $9,0 \cdot 10^{-4}$ mm/an, fiind omogenă, compactă și cu o bună aderență la substrat. De asemenea, pelicula din punct de vedere estetic, în funcție de tipul aliajului prezintă o nuanță ce poate fi încadrată pentru artefacte în domeniul patinelor gri spre negru, mult agreate de artiști și iubitori de artă.

Revendicare

Procedeul de fosfatare anticoroziva a pieselor metalice din fier, **caracterizat prin aceea că**, în scopul obținerii unor straturi ceramice subțiri, cu structuri cristaline dendritice uniforme, compacte și puternic aderente la substrat, după operațiile clasice de degresare și decapare, urmate de spălare în apă distilată sau deionizată, piesele din fier se imersează într-o soluție apoasă care conține pentru un litru următoarele componente: 8...10 mL H_3PO_4 85%, 4...5g Zn metalic pulbere, 12g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2...3 mL HNO_3 70%, 0,75...1,00 g NaOH, 0,4...0,5g NaNO_2 și 0,05...0,07g $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$., unde sub agitare continuă se mențin timp de 30 de minute la temperatura de 90°C, după care se spală cu apă distilată și usucă.