



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00808

(22) Data de depozit: 10/11/2015

(41) Data publicării cererii:
30/05/2017 BOPI nr. 5/2017

(71) Solicitant:
• GALFINBAND S.A., STR. SMÂRDAN
NR. 2 BIS, GALAȚI, GL, RO

(72) Inventatori:
• NECULAI TIRU, STR. PORTULUI NR. 53,
BL. OLT, GALAȚI, GL, RO;
• STATESCU SORIN, STR. TRAIAN,
BL. W3, AP. 8, GALAȚI, GL, RO;
• TAMARA RADU, STR. TECUCI NR. 8,
BL. V4, AP. 38, GALAȚI, GL, RO;
• CIUTA ȘTEFAN, STR. TRAIAN NR. 77,
BL. A 1, AP. 13, GALAȚI, GL, RO;
• ISTRATE GINA GENOVEVA,
STR. OȚELARILOR NR. 41, BL. D2, AP. 76,
GALAȚI, GL, RO;

• POTARNICHE CAROLINA,
STR. ALEX CERNAT NR. 15, BL. M5A,
AP. 46, GALAȚI, GL, RO;
• POTECAȘU FLORENTINA,
STR. ANGHEL SALIGNY NR. 135, BL. K 2,
AP. 21, GALAȚI, GL, RO;
• VLAD MARIA, STR. TRAIAN NR. 136,
BL. A 3, AP. 1, GALAȚI, GL, RO;
• CIOCAN ANIȘOARA, STR. EGALITĂȚII
NR. 3, BL. COCOR 2, AP. 16, GALAȚI, GL,
RO;
• CONSTANTINESCU STELA, STR. ARAD
NR. 6, GALAȚI, GL, RO;
• BALINT LUCICA, STR. OȚELARILOR
NR. 25, BL. E2, AP. 62, GALAȚI, GL, RO

(54) TEHNOLOGIE DE ACOPERIRE A BENZILOR SUBȚIRI
DIN OȚEL CU STRAT NANOCOMPOZIT Ni-P-Al₂O₃

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de acoperire a unor benzi subțiri, din oțel, cu un strat nanocompozit de Ni-P-Al₂O₃. Procedeu conform invenției constă în pregătirea benzii suport, cu o grosime de 0,085...0,200 mm și conținut de carbon de 0,025...0,055%, în flux continuu, prin curățare și spălare cu 10...15% soluție de curățare uzuală, și trecerea benzii printr-un sistem de derulare-rolare, printr-o baie de acoperire conținând o soluție de acoperire formată din 20 g/l

sulfat de nichel, 23 g/l hipofosfit de sodiu, 11 g/l acetat de sodiu, 0,01 g/l acetat de plumb și 3 g/l alumină, încălzită la temperatura de 83...85°C, la o viteză de lucru de 0,7...1 m/min, care asigură o grosime de strat de 5...12 μm.

Revendicări: 1
Figuri: 5



TEHNOLOGIE DE ACOPERIRE A BENZILOR SUBTIRI DIN OTEL CU STRAT

NANOCOMPOZIT Ni-P- Al_2O_3



Descrierea brevetului de invenție

Invenția se referă la un procedeu performant de acoperire în flux continuu, a benzilor foarte subțiri din oțel, laminate la rece (0,085-0,200mm) cu conținut scăzut de carbon 0,025-0,055%, cu un material de tip nanocompozit cu matrice de Ni-P și fază dispersă alumina - Al_2O_3 , obținut prin reducere autocatalitică (electroless), în vederea creșterii rezistenței la uzură și coroziune.

Avantajele procedurii propuse în comparație cu cele cunoscute până în prezent sunt:

- Obținerea unei structuri de tip nanocompozit, constând într-o matrice Ni-P în care sunt dispersate uniform particule nanometrice de alumina, utilizând o pregătire simplificată a suprafeței și o baie de nichelare de compoziție chimică simplă și ușor de utilizat la nivel industrial.
- Obținerea unui strat ce cumulează caracteristici performante de rezistență la uzură și coroziune.
- Adaptarea unei instalații clasice de acoperire în flux continuu a benzilor din oțel, la tehnologia de fabricație prin reducere autocatalitică.

Pe plan internațional, în cercetare, există preocupări deosebite în domeniul acoperirilor cu materiale rezistente la coroziune, în matrice de Ni-P cu diverse faze de dispersie. Alumina este utilizată, cu precădere, pentru creșterea rezistenței la uzură, mai ales după aplicarea unui tratament termic. Aplicarea industrială, la nivel internațional, a procedurii reducerii autocatalitice este destul de recentă, existând puține firme care produc diverse piese acoperite cu Ni-P. Acoperirea în flux continuu a benzilor foarte subțiri din oțel cu Ni-P- Al_2O_3 nu este aplicată industrial.

În acest moment, pe plan național, nu este aplicată o tehnologie de acest tip și nu există experiența în domeniul obținerii de straturi nanocompozite Ni-P- Al_2O_3 pe suport de bandă foarte subțire din oțel prin reducere autocatalitică.

Compoziția chimică a băilor de acoperire cu Ni-P și mai ales Ni-P- Al_2O_3 , prezentată în literatură, este complexă continuând pe lângă sarea de nichel și reductor, componente cu rol de complexare, tamponare, accelerare, umectare[1] necesare bunei desfășurări a procesului de depunere. Complexarea se face de

obicei cu acid lactic sau tiouree, tamponarea cu acid propionic iar ca acceleratori se utilizeaza fluorurile si boratii[2]

De asemenea literatura de specialitate indica, pentru curatarea suprafetei support, in scopul acoperirii cu Ni-P si Ni-P-Al₂O₃, operatii complexe greu de abordat industrial. Astfel in [3] se indica noua operatii iar in [4] sase operatii pentru curatarea si activarea optima a otelului cu carbon scazut, in vederea acoperii prin metoda reducerii autocatalitice.

In cele ce urmeaza, se face o prezentare detaliata a inventiei. In figurile 1 2,3,4,5 se prezinta: figura 1 reprezinta Linia tehnologica de acoperire cu straturi nanocompozite Ni-P-Al₂O₃, in flux continuu a benzilor subtiri din otel, figura 2 arata rezultatul analizei EDX de determinare a compozitiei chimice a stratului, figurile 3 si 4 ilustreaza diferentele microstructurale dintre stratul nanocompozit Ni-P-Al₂O₃ si Ni-P, figura 5, infatiseaza morfologia suprafetei stratului compozit.

In prezenta inventie pregatirea suprafetei benzii suport, s-a efectuat in flux continuu intr-un numar de patru operatii, doua de curatare in produsul comercial Masco, solutie de concentratie mai ridicata decat specificatia tehnica a produsului, 10 - 15%, si doua spalari, prima la temperatura de 65°C si a doua la o temperatura cu 5 °C mai mare decat a baii de acoperire (pentru a nu micsora acest parametru de temperatura, prin imersarea benzii).

La prepararea baii de acoperire cu strat nanocompozit Ni-P- Al₂O₃, s-a adoptat o compozitie chimica simpla, in raport cu metoda de acoperire, si accesibila industrial respectiv:

- sulfat de nichel - 20g/L;
- hipofosfit de sodiu - 23g/ L;
- acetat de sodiu - 11g/ L;
- acetat de plumb - 0,01g/ L;
- alumina 20nm – 3g/ L;

Pentru a obtine o baie omogena si la parametrii optimi s-au aplicat urmatoarele etape de prepare:

- sărurile au fost dizolvate în apă industrială caldă si introduse în baia de acoperire (incarcata la ¾ din volumul util cu apa industrială, la temperatura de 60°C) în următoarea ordine:

- acetatul de plumb;
- acetatul de sodiu;

- sulfatul de nichel;
- hipofosfitul de sodiu;
- alumina de 20nm.

După introducerea soluțiilor de săruri, se completează cuva cu apă până la volumul de lucru, se pornește barbotarea cu aer. Se va mentine timp de 30 de minute pentru umectarea aluminei și omogenizarea soluției. Se continuă încălzirea bii până la temperatura de lucru (83 - 85°C).

Se măsoară pH-ul și dacă este necesar se corectează la nivel de 5-5,5 cu acid acetic glacial 80%, 1mL/L (scaderea de pH în timpul procesului de acoperire se corectează cu soluție 10% hidroxid de sodiu).

Se porneste sistemul de derulare - rulare a ruloului de bandă, supus acoperirii, cu o viteză de lucru care să asigure o durată de acoperire de minim 5 minute.

La ieșirea din baie, banda trece printr-un sistem de spălare - stergere și apoi este rulată pe înfasurator.

Tehnologia de acoperire cu straturi nanocompozite Ni-P- Al_2O_3 a benzilor din otel, s-a realizat prin adaptarea, în acest scop, a unei instalații de acoperiri metalice în flux continuu. După curățarea și spălarea la cald a suprafeței benzii, antrenată printr-un sistem de role, în cele patru cuve din instalație, banda intră în baia de acoperire. Toate suprafețele care vin în contact cu soluția de nichelare chimică (peretii cuvei, cadrul rolelor, teaca termocuplului, sistemul de încălzire, etc) au fost protejate cu fibră de sticlă iar rolele de antrenare a benzii au fost confecționate din poliamida de înaltă densitate. În figura 1 este prezentată linia tehnologică pe care s-a implementat invenția descrisă. Viteza liniei de acoperire a fost de 0,7-1m/min, astfel încât, să asigure o grosime de strat de 5-12μm. Tracțiunea în banda a fost reglată automat cu ajutorul unui grup de role "S". Spălarea finală a benzii, pentru îndepărtarea soluției de acoperire, s-a realizat prin antrenarea benzii din cuva de acoperire într-o cuva de spălare special realizată pentru această tehnologie. Surplusul de apă de spălare s-a îndepărtat prin trecerea benzii printr-un sistem de cutite de aer iar uscarea printr-un dispozitiv de insuflare cu aer.

Compoziția chimică a stratului nanocompozit s-a analizat prin metoda EDX iar rezultatul analizei este prezentat în figura 2. Se evidențiază prezența alături de Ni și P a Al și Oxigenului, ca urmare a prezenței în strat a aluminei. Fierul apare din substrat, deoarece razele X patrund dincolo de stratul Ni-P- Al_2O_3 până la banda din

otel. In tabelul 1 se prezinta comparativ compozitia chimica a straturilor Ni-P- Al_2O_3 si a celor Ni-P obtinute in acelasi electrolit (fara alumina) si la aceeasi parametri de lucru.

Tabelul nr.1. Compozitia chimica a straturilor Ni-P- Al_2O_3 si a celor Ni-P

Tipul de strat	Compozitia chimica (%)				
	Ni	P	Al	O	Fe
Ni-P- Al_2O_3	76,90	8,24	0,99	4,31	rest
Ni-P	85,83	9,53	-	-	4,46

Analizele metalografice a acoperirilor cu Ni-P- Al_2O_3 (figura 3) arata comparativ cu acoperirea Ni-P (figura 4), formarea unui strat nanocompozit cu matrice Ni-P si particule nanometrice (20nm) de Al_2O_3 fin dispersate in intreg stratul.

Morfologia suprafetei (figura 5) arata, de asemenea, prezenta aluminei dispersata intr-un strat cu aspect macroscopic stralucitor si fara defecte.

Rezistenta la coroziune s-a apreciat prin teste electrochimice utilizand un *Potentiostat PGP 201*. Mediul corosiv utilizat a fost solutie de NaCl 3% in apa distilata. S-au analizat comparativ probe acoperite cu Ni-P si probe acoperite cu strat nanocompozit Ni-P- Al_2O_3 . Prelucrarea datelor, cu softul Volta Master 4, a permis stabilirea mărimilor caracteristice coroziunii, respectiv: intensitatea curentului de coroziune, I_{cor} , potențialul de coroziune, E_{cor} , rezistenta de polarizare, R_p , si viteza de coroziune, v_{cor} . Asa cum reiese din tabelul 1, probele acoperite cu Ni-P- Al_2O_3 sunt mai rezistente la coroziune fata de acoperirea cu Ni-P, obtinuta pe aceeasi instalatie si la aceeasi parametri de lucru.

Tabel 1. Mărimile caracteristice procesului de coroziune

Strat	Potential [mV]	R_p [kohm cm^2]	I_{cor} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	V_{cor} [$\mu\text{m}/\text{an}$]
Ni-P- Al_2O_3	-494,2	4,93	0,63	6,87
Ni-P	-413,3	8,96	1,30	23,66

Duritatea este o proprietate de mare importantă pentru aplicațiile practice a acestor straturi. Pentru a vedea influenta aluminei asupra acestei caracteristici, s-a determinat microduritatea straturilor Ni-P si Ni-P- Al_2O_3 pe un micro tester pentru Duritatea Vickers, cu cameră digitală si aplicație software pentru achiziție și prelucrare de imagini Optica Vision Lite 2.1. S-a aplicat o sarcină de 50 grame timp de 15 secunde pe suprafața acoperirii și s-a făcut media a patru măsurători pe

fiecare probă. Rezultatele arata o crestere a microduritatii de la 146 daN/mm², pentru straturile Ni-P, la 184,6 daN/mm², pentru straturile nanocompozite Ni-P- Al₂O₃.

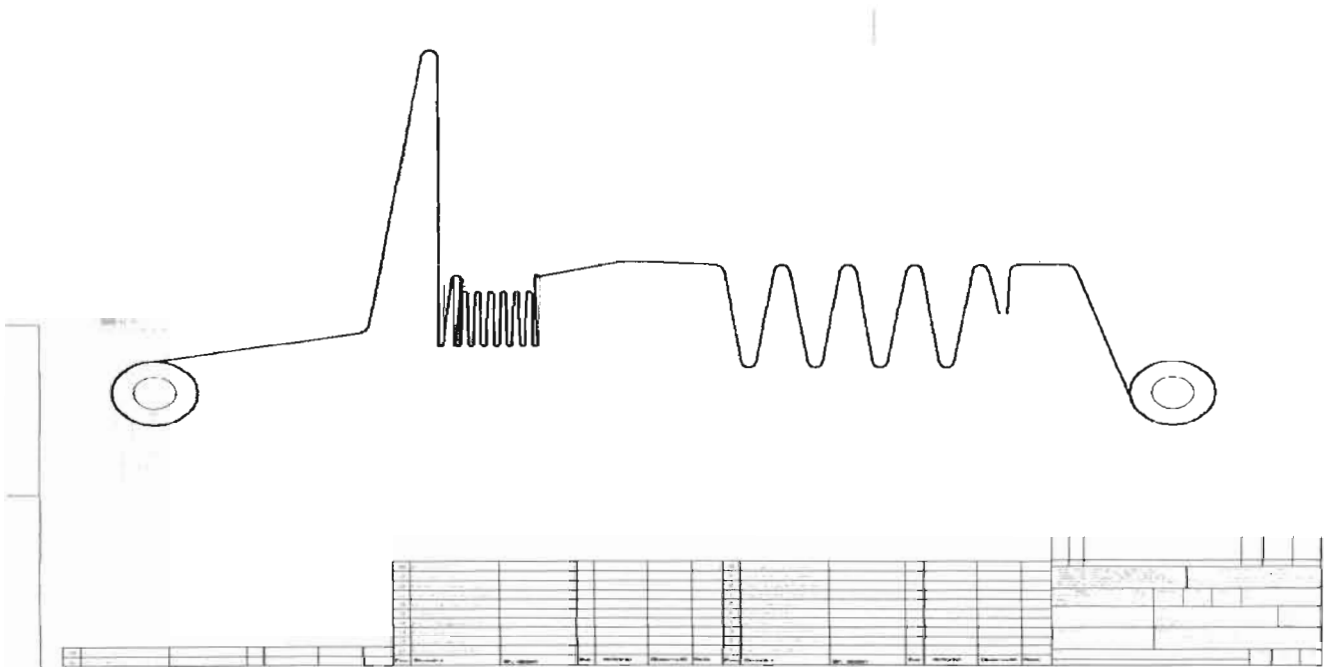


Fig. 1 Linia tehnologica de acoperire cu straturi nanocompozite Ni-P-Al₂O₃, in flux continuu a benzilor subtiri din otel

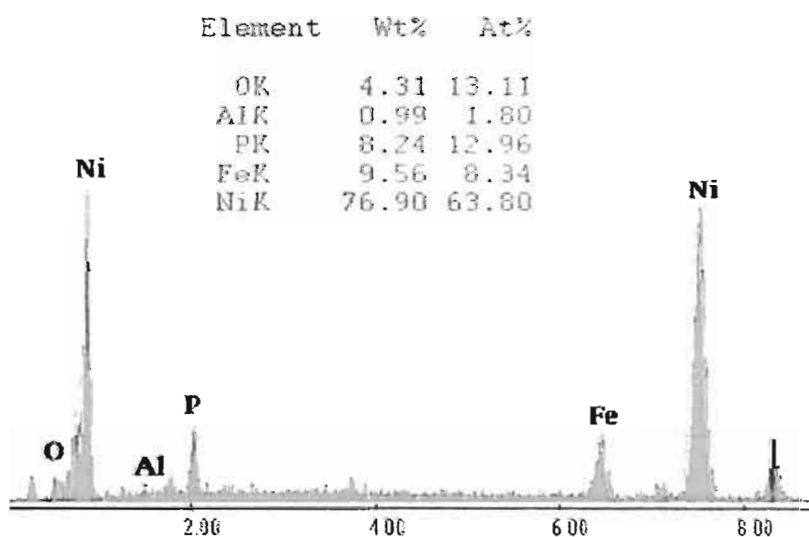


Fig. 2 Rezultatul analizei EDX privind compozitia chimica a straturilor Ni-P- Al₂O₃

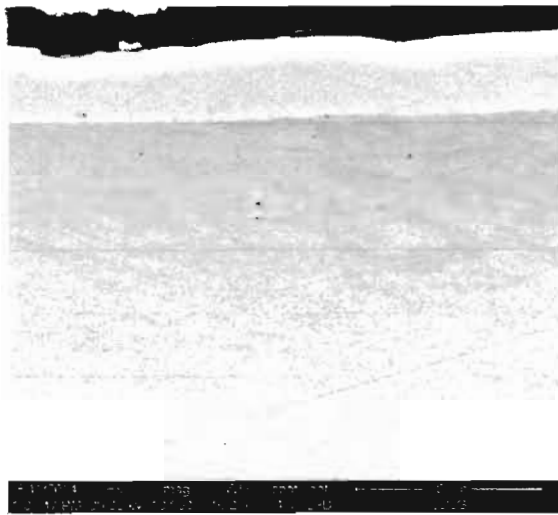


Fig. 3 Microstructura stratului Ni-P

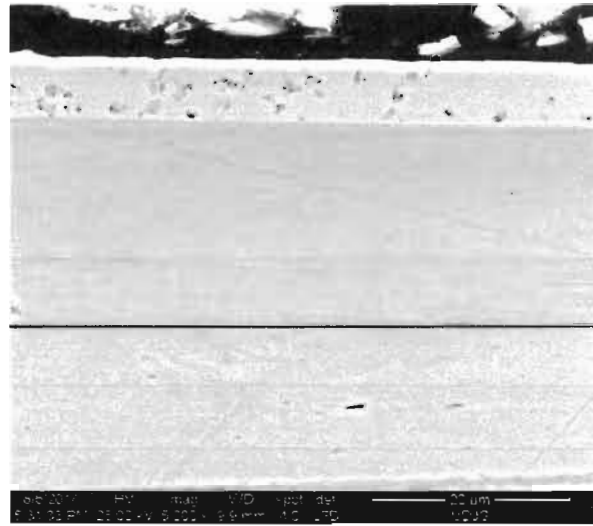
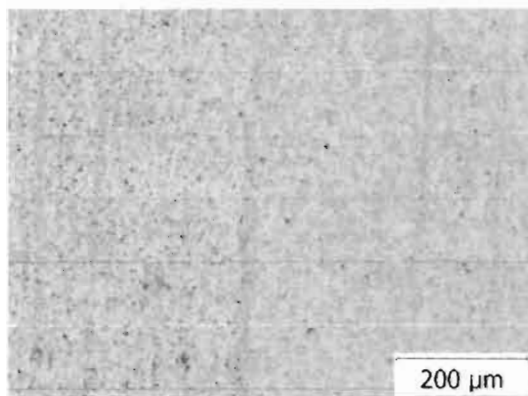
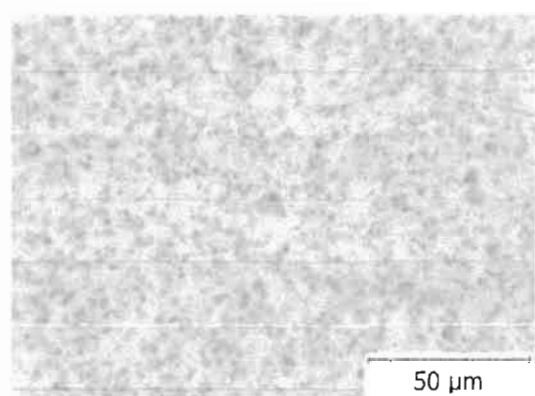


Fig. 4 Microstructura stratului Ni-P- Al₂O₃
3g/L Al₂O₃ de 20 nm în baie de nichelare



X400



X1000

Fig.5. Morfologia suprafețelor acoperirilor nanocompozite
3g/L Al₂O₃ de 20 nm în baie de nichelare

TEHNOLOGIE DE ACOPERIRE A BENZILOR SUBTIRI DIN OTEL CU STRAT NANOCOMPOZIT Ni-P- Al_2O_3

Revendicari

1. Tehnologia de obtinere in flux continuu, prin reducere autocatalitica, a acoperirilor nanocompozite Ni-P- Al_2O_3 pe benzi foarte subtiri din otel laminate la rece, grosime 0,085-0,200mm, si continut scazut de carbon 0,025-0,055%, este caracterizata prin:

a) compozitia chimica simpla a solutiei de acoperire, respectiv:

- sulfat de nichel - 20g/L;
- hipofosfit de sodiu - 23g/ L;
- acetat de sodiu - 11g/ L;
- acetat de plumb - 0,01g/ L;
- alumina 20nm - 3g/ L;

b) curatarea suprafetei benzii suport in flux continuu intr-un singur produs comercial – Masco, la o concentratie mai ridicata decat specificatia tehnica a produsului respectiv de 10-15%.

c) adaptarea unei instalatii de acoperire termica, in flux continuu a benzilor din otel, pentru obtinerea straturilor nanocompozite Ni-P- Al_2O_3

