



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2019 00769**

(22) Data de depozit: **20/11/2019**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2022** BOPI nr. **4/2022**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2020 BOPI nr. **5/2020**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN
CLUJ-NAPOCA, STR.MEMORANDUMULUI
NR.28, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **VERMEȘAN HORAȚIU,**
STR. CONSTANTIN BRÂNCUȘI NR. 198,
AP. 39, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• **CHIRA MIHAI, STR.HĂȘDĂȚII, NR.21,**
GHERLA, CJ, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
KR 20100083623 (A); RO 114646 B1;
EP 0269808 A1

(54) **PROCEDEU DE ELECTRODEPUNERE A ALIAJULUI
DE ZINC-NICHEL PE SUBSTRAT DE OȚEL INOXIDABIL**



1 Invenția se referă la un procedeu de electrodepunere a aliajului de zinc-nichel pe suprafața pieselor din oțel inoxidabil.

3 Acoperirile electrolitice cu aliaje de Zn-Ni au fost elaborate și dezvoltate datorită proprietăților lor deosebite de rezistență la coroziune, precum și caracteristicilor mecanice
5 foarte bune. Din grupa acestor aliaje, cele mai utilizate sunt cu circa 2% Ni și cele cu 25-30% Ni, (**Conrad H., Corbett J., Goldenz T.D., Electrochemical Deposition of γ -Phase Zinc-Nickel Alloys from Alkaline Solution, Journal of The Electrochemical Society, 159, 2012**).

9 Electrodepunerea aliajului de zinc-nichel pe oțelul inoxidabil este importantă în aplicații în care oțelul inoxidabil urmează să fie conectat cu un alt metal, de obicei, mai puțin
11 nobil. Electrodepunerea aliajului de zinc-nichel pe oțel inoxidabil se folosește în special în industria automobilelor.

13 În prezent sunt cunoscute metode de electrodepunere a zincului sau aliajelor de zinc pe oțelul inoxidabil, dar aceste metode au consumuri mari de energie și utilizează substanțe
15 periculoase pentru oameni și mediul înconjurător.

17 Metodele uzuale de depunere electrolitică (electrodepunere) a zincului și aliajelor de zinc pe oțel inoxidabil funcționează într-un domeniu de pH de 1÷4 la temperaturi de 40÷70°C și densități de curent până la 200 A/dm², (**Maresch G., Krupicka U., Brevet de invenție european: EP 0 360 781 B1, 1994**).

19 La valori ale pH-ului mai mari de 2,5, se obține o aderență foarte slabă a zincului pe oțelul inoxidabil, iar acoperirea se exfoliază. În plus, elementele de aliere din oțelul inoxidabil reduc aderența straturilor depuse electrolitic.

23 Conductivitatea electrică mai mică a oțelului inoxidabil limitează densitatea de curent necesară electrodepunerii.

25 O metodă de electrodepunere a zincului sau a aliajului zinc-nichel pe oțel inoxidabil, cu aplicații în industria auto, este descrisă în documentul de brevet **EP-A-0269808**. Metoda constă în electrodepunerea unui strat de zinc sau aliaj de zinc-nichel, pe o față sau pe
27 ambele fețe, pe tablă de oțel inoxidabil, la un pH mai mic de 3,5. Protecția părții neacoperite a tablei este obținută prin aplicarea unui strat protector care trebuie îndepărtat după procesul de electrodepunere. Densitățile de curent pentru acoperirea pe o singură față a tablei sunt cuprinse între 25 și 200 A/dm², de preferință între 50 și 150 A/dm², iar pentru acoperirea pe
29 ambele părți între 10 și 100 A/dm², de preferință, între 25÷75 A/dm².

33 O altă metodă pentru electrodepunerea zincului pe oțelul inoxidabil, conform documentului **EP 0360781**, constă în folosirea unui electrolit (soluție de sulfat de zinc) cu
35 pH-ul cuprins între 1,5÷2,0, densitatea de curent între 25÷75 A/dm² și temperatura între 45÷60°C, după care piesa este supusă unui tratament termic la o temperatură cuprinsă între
37 200÷300°C timp de 30 minute. Dezavantajele acestei metode constau în menținerea unui pH scăzut al băii electrolitice, a unei densități de curent ridicate, a unei temperaturi mari a băii electrolitice precum și tratamentele ulterioare zincării care sunt mari consumatoare de energie.

41 O altă metodă de electrodepunere a aliajului de zinc-nichel pe substrat de oțel inoxidabil constă în degresare cu ultrasunete → spălare → activare → spălare → electrodepunerea
43 nichelului pe oțelul inoxidabil după care urmează electrodepunerea zincului, (**Liu X.D., Zhou Y., Nie C. Y., Liu J., Xiao C. Y., Effect of Nickel pre-plating on the Plating of Zn-Ni Alloy Coating on Stainless Steel Substrate, 2nd Annual International Conference on Advanced Material Engineering, China, 2016**).

Dezavantajul acestei metode constă în multitudinea operațiilor premergătoare zincării, care sunt consumatoare de energie. De asemenea stratul de zinc-nichel este electrodepus de fapt pe stratul intermediar de nichel.

Se cunoaște de asemenea o metodă de electrodepunere a aliajului de zinc-nichel care implică înaintea electrodepunerii parcurgerea următoarelor etape: 1) șlefuirea piesei din oțel inoxidabil cu SiC de granulație 600; 2) șlefuirea piesei cu alumină (dimensiunea particulelor de 0,05 μm) și 3) degresare cu ultrasunete. Dezavantajul acestei metode constă în folosirea unor tratamente premergătoare zincării consumatoare de energie și a unui potențial de depunere care trebuie modificat la anumite intervale de timp, (**Conrad H., Corbett J., Goldenz T.D., Electrochemical Deposition of γ-Phase Zinc-Nickel Alloys from Alkaline Solution, Journal of The Electrochemical Society, 159, 2012**).

Trebuie arătat în acest sens că în mod natural, oțelul se pasivează prin formarea pe suprafață a unui strat de oxizi complecși care împiedică coroziunea dar care împiedică acoperirea cu un alt metal sau aliaj prin electrodepunere, în sensul că dacă se încearcă electrodepunerea aliajului Zn-Ni direct pe substratul de inox prin metode clasice, stratul obținut se exfoliază.

Prin documentul **KR 20100083623 A/2010**, este cunoscut și un procedeu de electrodepunere a unui strat de placare din aliaj Zn-Ni pentru creșterea rezistenței la coroziune și a durtății, ce include o etapă preliminară de pregătire a suprafeței metalice de placat prin degresare chimică alcalină, degresare electrolitică, decapare și spălare cu apă, urmată de electrodepunere a aliajului Zn-Ni în soluție electrolitică de NaOH aditivată, compoziția de electrodepunere cuprinzând și un agent de complexare, un agent de strălucire și un aditiv, agentul de complexare îmbunătățind proprietatea de electrodepunere a Zn și Ni pe compoziția fundamentală Zn-Ni și cuprinzând citrat de sodiu, agentul de strălucire cuprinzând agent de acid sulfonic, iar compoziția fundamentală de depunere de Zn-Ni fiind compusă din ZnO₃ ~ 10% în greutate, NaOH, 81÷94% în greutate și NiSO₄·xH₂O₃ ~ 9% în greutate, aditivul cuprinzând soluție mixtă de nitrilotrietanol și sulfat de nichel, electrodepunerea fiind realizată la 10-35°C, timp de 10 minute, la o intensitate de curent catodic de 0,5÷4,5 A/dm² și intensitate de curent anodic de 2÷3 A/dm².

De asemenea, documentul **RO 114646 B1/1999** prezintă un procedeu de electrodepunere de aliaj zinc -nichel- fosfor cu rezistență mare la coroziune și având compoziția Zn (5÷15%), Ni (0,5÷5%) și P, care folosește un electrolit alcalin ce conține adaosuri de 5÷70 g/l sare de sodiu a unuia dintre acizii fosforului, 0,1÷3 g/l copolimer polisulfonic al dialildimetilaminei cu anhidridă sulfuroasă și 0,1÷5 g/l dintr-un acid hidrocarboxilic sau polihidroxicarboxilic, procesul având loc la o temperatură de 18÷50° C și sub o densitate de curent de 0,5÷6 A/dm².

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția propusă constă în stabilirea unor parametri fizici de tratare a suprafeței de electrodepunere a unui oțel inoxidabil care să permită o electrodepunere fiabilă, rezistentă la exfoliere, a unui aliaj de Zn-Ni, direct pe substratul tratat, printr-un procedeu simplu, cu consum redus de energie și utilizarea de substanțe chimice ecologice, puțin poluante.

Procedeu conform invenției, de electrodepunere a aliajului de zinc-nichel pe substrat de oțel, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că este realizat prin fazele de:

- pregătire a suprafeței pieselor în vederea electrodepunerii, prin degresare chimică;
- spălare în apă pentru înlăturarea soluțiilor de degresare timp de 30 s;
- tratarea suprafeței în soluție și spălarea în apă pentru înlăturarea soluției de hidroxid de sodiu, timp de 30 s;

RO 134133 B1

1 - pregătirea unui electrolit alcalin de electrodepunere a aliajului zinc-nichel, tip soluție
electrolitică de NaOH aditivată conținând și un condiționar, și

3 - supunerea piesei din oțel inoxidabil la procesul de electrodepunere a unui aliaj de
Zn-Ni din soluție alcalină, la o densitate de curent cuprinsă între $2\div 3$ A/dm² și la o
5 temperatură de lucru $22\div 28^{\circ}\text{C}$, într-o cuvă de electrodepunere cu anodi din oțel inoxidabil
sau nichel, degresarea chimică a suprafeței de depunere având loc la o temperatură de
7 60°C , timp de 10 min, tratarea alcalină a suprafeței fiind realizată în soluție de hidroxid de
sodiu de concentrație $350\div 450$ g/l, la o temperatură de $70\div 100^{\circ}\text{C}$ timp de $30\div 50$ min, iar
9 electrolitul de electrodepunere fiind un amestec format din: $4,9\div 7,5$ g/l Zn, $130\div 145$ g/l
NaOH, 10 g/l Envirozin Conditioner, 0,5 ml/l Enviralloy Ni, $12\div 15$ LCD, 50 ml/l NiSpeed
11 Complexor, $5\div 7$ ml/l NiSpeed Additive Ni, 0,2 ml/l Ni Speed Leveler și 5 ml/l Enviralloy Ni
 $12\div 15$ Part B.

13 Avantajele procedeului de electrodepunere a aliajului de zinc-nichel pe substrat de
oțel-inox sunt:

- 15 - procedeul este simplu și eficient;
- stratul de aliaj zinc-nichel prezintă o foarte bună aderență, (fig.1b);
- 17 - grosimea de strat de aliaj zinc-nichel este 10 μm;
- costurile și consumul de energie sunt minime.

19 Invenția este prezentată pe larg în continuare în legătură și cu fig.1, a-c, care prezintă
imagini cu piese obținute prin electrodepunerea de aliaj zinc-nichel, pe substrat de oțel
21 inoxidabil, și anume:

- fig.1a, electrodepunerea aliajului zinc-nichel fără folosirea procedeului revendicat,
23 pe substrat de oțel inoxidabil;
- fig.1b, electrodepunerea aliajului zinc-nichel prin procedeul revendicat, pe substrat
25 de oțel inoxidabil;
- fig.1c, oțel inoxidabil fără electrodepunere.

27 Procedeul de electrodepunere a aliajului de zinc-nichel pe substrat de oțel inoxidabil,
conform invenției, constă în trei etape:

29 1. Pregătirea electrolitului: Electrolitul folosit pentru electrodepunerea aliajului de
zinc-nichel conține $4,9\div 7,5$ g/l Zn, $130\div 145$ g/l NaOH, 10 g/l Envirozin Conditioner, 0,5 ml/l
31 Enviralloy Ni $12\div 15$ LCD, 50 ml/l NiSpeed Complexor, $5\div 7$ ml/l NiSpeed Additive Ni, 0,2 ml/l
NiSpeed Leveler și 5 ml/l Enviralloy Ni $12\div 15$ Part B. Se amestecă componentele la
33 temperatura camerei. pH-ul electrolitului rezultat este de $13\div 14$.

35 2. Pregătirea suprafeței pieselor prin următoarele acțiuni: degresare chimică (numai
dacă piesele sunt murdare, uleoase) la o temperatură de 60°C , timp de 10 min; spălare în
37 apă pentru înlăturarea soluțiilor de degresare timp de 30 s; tratarea suprafeței în soluție de
hidroxid de sodiu de concentrație $350\div 450$ g/l, la o temperatură de $70\div 100^{\circ}\text{C}$ timp de $30\div 50$
min; spălare în apă pentru înlăturarea soluției de hidroxid de sodiu timp de 30 s;

39 3. Electrodepunerea aliajului Zn-Ni din soluție alcalină: densitatea de curent pentru
electrodepunere este cuprinsă între $2\div 3$ A/dm², temperatura de lucru $22\div 28^{\circ}\text{C}$. Anozii folosiți
41 pentru electrodepunerea aliajului de zinc-nichel sunt din oțel sau nichel.

RO 134133 B1

Revendicare

	1
Procedeu de electrodepunere a aliajului de zinc-nichel pe substrat de oțel inoxidabil, realizat prin fazele de:	3
- pregătire a suprafeței pieselor în vederea electrodepunerii, prin degresare chimică;	5
- spălare în apă pentru înlăturarea soluțiilor de degresare timp de 30 s;	
- tratarea suprafeței în soluție și spălarea în apă pentru înlăturarea soluției de hidroxid de sodiu, timp de 30 s;	7
- pregătirea unui electrolit alcalin de electrodepunere a aliajului zinc-nichel, tip soluție electrolitică de NaOH aditivată conținând și un condiționar, și	9
- supunerea piesei din oțel inoxidabil la procesul de electrodepunere a unui aliaj de Zn-Ni din soluție alcalină, la o densitate de curent cuprinsă între $2\div 3\text{ A/dm}^2$ și la o temperatură de lucru $22\div 28^\circ\text{C}$, într-o cuvă de electrodepunere cu anodi din oțel inoxidabil sau nichel, caracterizat prin aceea că , degresarea chimică a suprafeței de depunere are loc la o temperatură de 60°C , timp de 10 min, iar tratarea alcalină a suprafeței oțelului inox pentru depasivarea acesteia este realizată în soluție de hidroxid de sodiu de concentrație $350\div 450\text{ g/l}$, la o temperatură de $70\div 100^\circ\text{C}$ timp de $30\div 50\text{ min}$, electrolitul de electrodepunere ales fiind un amestec format din: $4,9\div 7,5\text{ g/l Zn}$, $130\div 145\text{ g/l NaOH}$, $10\text{ g/l Envirozin Conditioner}$, $0,5\text{ ml/l Enviralloy Ni}$, $12\div 15\text{ LCD}$, $50\text{ ml/l NiSpeed Complexor}$, $5\div 7\text{ ml/l NiSpeed Additive Ni}$, $0,2\text{ ml/l Ni Speed Leveler}$ și $5\text{ ml/l Enviralloy Ni } 12\div 15\text{ Part B}$, grosimea stratului de Zn-Ni depus fiind proporțională cu timpul de menținere în baia de electrodepunere.	11
	13
	15
	17
	19
	21

(51) Int.Cl.

C25D 3/56 (2006.01),

C25D 3/22 (2006.01),

C25D 5/36 (2006.01)



a)

b)

c)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 189/2022