



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 01023**

(22) Data de depozit: **29.12.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2014** BOPI nr. **9/2014**

(41) Data publicării cererii:
28.05.2010 BOPI nr. **5/2010**

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

(72) Inventatori:
• **BEJINARIU COSTICĂ,** *STR.CATA NR.47,
BL.509, SC.C, PARTER, AP.1, IAȘI, IS, RO;*
• **SANDU ION,** *STR.SF.PETRU MOVILĂ
NR.3, BL.L 11, SC.C, ET.3, AP.3, IAȘI, IS,
RO;*
• **VASILACHE VIOLETA,**
*BD.GAVRIL TUDORAȘ NR.22, BL.C 4,
SC.A, AP.7, SUCEAVA, SV, RO;*

• **SANDU IOAN-GABRIEL,** *STR.SĂLCIILOR
NR.33, BL.808, SC.B, ET.3, AP.14, IAȘI, IS,
RO;*

• **BEJINARIU MONICA GEORGETA,**
*STR.CATA NR.47, BL.509, SC.C, PARTER,
AP.1, IAȘI, IS, RO;*

• **SANDU ANDREI VICTOR,**
*STR.SF.MOVILĂ NR.3, BL.L 11, SC.C, ET.3,
AP.3, IAȘI, IS, RO;*

• **SOHACIU MIRELA,** *BD.AEROGĂRII
NR.2-8, BL.2/1, SC.B, ET.1, AP.11,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;*

• **VASILACHE VIORICA,**
*ALEEA TUDOR NECULAI NR.125, BL.1009,
SC.5, ET.3, AP.14, IAȘI, IS, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
JPS 5597477 (A); GB 1054356

(54) **PROCEDEU DE FOSFATARE MICROCRISTALINĂ A UNOR
PIESE METALICE FEREOASE**



RO 125456 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de fosfatizare cristalină, lubrifiantă, a unor piese
metalice pe bază de fier, în vederea obținerii unor straturi subțiri, cu structuri cristaline
3 dendritice puternic ramificate și împâslite, ce permit înglobarea de sisteme lubrifiante, cu
acțiune multiplă de îmbunătățire a caracteristicilor de prelucrare și, implicit, de protecție.

5 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,
7 se folosesc procedeele pasivării suprafețelor metalice din fier, care au la bază procese
acido-bazice, asistate de procese redox, prin tratarea cu ajutorul unor soluții pe bază de acid
9 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
11 de azotați și/sau de ortofosfați ai metalelor tranziționale, în stări stabile de oxidare, în
prezența poliacrilamidei, epoxiesterilor (document **CZ 286708**), silicaților (**US 5391240**),
13 acidului citric și acidului sulfamic (**US 3957529**) și altele.

Aceste procedee au dezavantajul obținerii unui strat pasivant foarte subțire, până la
15 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 lubrif-
17 iere necesită aplicarea de straturi suprapuse, slab aderente sau cu capacitate portantă mică.

De exemplu, documentul **JPS 5597477 (A)** prezintă o metodă de creștere a
19 rezistenței la coroziune a unei piese feroase prin acoperire cu un fosfat de Fe, Zn sau Mn,
și apoi prin tratare cu un lichid conținând oxid de Fe, acid fosforic, un fosfat de Fe, Zn sau
21 Mn, un compus anorganic tip sulfat de Ni sau Cu și 3...30% rășină polivinil-butirică, iar
documentul **GB 1054356 A** prezintă o metodă de protejare a suprafeței unei piese metalice
23 din fer sau oțel, prin fosfatizare și cromare, utilizând o soluție apoasă de fosfat metalic,
obținută pe bază de acid ortofosforic, conținând cationi de Fe, Zn, Mo, Mg sau Ca.

25 Este cunoscut și procedeul de fosfatizare din documentul **RO 110695 B1**, care prezintă
un procedeu de fosfatizare pe bază de fosfat de zinc, folosind acid fosforic și oxid de zinc
27 solid, adus la temperatura de 90°C.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în stabilirea unor parametri ai
29 etapelor unui procedeu de fosfatizare a suprafeței metalice a unor piese feroase, prin
acoperire cu fosfat de fier și de zinc, astfel încât să se obțină straturi de acoperire subțiri, cu
31 microstructuri dendritice puternic ramificate și împâslite, cu proprietăți de lubrifiere și cu bună
aderență la substraturi metalice pe bază de fier.

33 Procedeul de fosfatizare cristalină, lubrifiantă, a unor piese metalice pe bază de fier,
prin pasivare chimică a suprafețelor pieselor din oțel și fontă, conform invenției, rezolvă
35 această problemă tehnică, prin aceea că, în scopul obținerii unor straturi superficiale, subțiri,
de porozitate mare, capabile de a permite insertarea/înglobarea de structuri solide,
37 lubrifiante, cu acțiune multiplă de îmbunătățire a caracteristicilor de prelucrare și, implicit, de
protecție, cu aderență bună la substraturi metalice pe bază de fier, după degresarea și
39 decaparea suprafeței pieselor feroase, realizează un tratament chimic secvențial, în două
etape: mai întâi, se face precipitarea pirofosfatului de fier în prezența ionului azotat și a
41 sulfatului de hidroxilamină (SHA) în mediu acid, după care se face interstiția prin copre-
cipitare a pirofosfatului de zinc, prin imersia pieselor în acid ortofosforic, ce conține dispersat
43 pulbere fină de zinc metalic, la temperatura de 90°C, timp de 30 min.

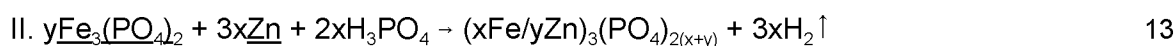
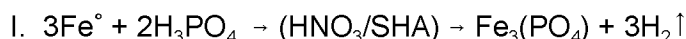
Invenția este prezentată pe larg, în continuare.

45 Procedeul conform invenției, de fosfatizare cristalină, lubrifiantă, a unor piese metalice
pe bază de fier, în scopul obținerii unor straturi superficiale, subțiri, cu microstructuri cris-
47 taline dendritice puternic ramificate și împâslite, cu mare capacitate portantă pentru sisteme
microcoloidale, lubrifiante, cu aderență bună la substraturi metalice pe bază de fier, după

RO 125456 B1

operațiile clasice de degresare și decapare ale suprafeței pieselor feroase, realizează un tratament chimic secvențial, în două etape, al suprafeței acestora: mai întâi, se face precipitarea pirofosfatului de fier, în prezența ionului azotat și a sulfatului de hidroxilamină (SHA), în mediu acid, după care se face interstiția prin coprecipitare a pirofosfatului de zinc, prin imersia pieselor în acid ortofosforic, ce conține dispersat pulbere fină de zinc metalic, la temperatura de 90°C, timp de 30 min, când are loc procesul de precipitare interstițială a fosfatului de zinc în structura fosfatului de fier, printr-un proces substractiv/aditiv, după care, în urma proceselor de spălare și uscare, piesele sunt imersate în dispersii hidroalcoolice 10% grafit sau molibdenită coloidală, stabilizate steric și electrostatic, prin procedee cunoscute.

Procesele chimice, care au loc în cele două etape, sunt:



Astfel, procedeul are la bază procesul fosfatării în mediul acid, printr-un mecanism "substractiv/aditiv" cu insertare, în prezența cationilor de Zn^{2+} , în urma cărora are loc o creștere uniformă a cristalelor la temperatura de 90°C, formând texturi dendritice bogat ramificate și împâslite, cu mare capacitate de reținere a suspensiilor coloidale lubrifiante în sisteme apoase sau organice. Stratul astfel obținut este impregnat apoi cu dispersii hidroalcoolice coloidale de grafit sau molibdenită, stabilizate steric și electrostatic, în prezența sistemului tampon $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$, care conferă un pH optim, de 8,5...9,00.

Procedeul prezintă o serie de avantaje:

- se aplică ușor, prin imersie, la temperaturi relativ joase;
- permite realizarea prin sinergie a unei structuri subțiri, de dendrite microcristaline bogat ramificate și împâslite, care permite înglobarea de sisteme coloidale, lubrifiante, cu o mare putere portantă;
- 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.

În continuare, se dă un exemplu de realizare a invenției.

Exemplu. 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 și concentrațiile din tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziția soluției de degresare chimică alcalină și parametrii de lucru

Nr. crt.	Componentii chimici	Concentrația, (g/l)
1.	Hidroxid de sodiu, NaOH	40
2.	Carbonat de sodiu, Na_2CO_3	30
3.	Fosfat trisodic, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	30
4.	Silicat de sodiu, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5
5.	Detergent (tensioactiv)	3...10

RO 125456 B1

Tabelul 1 (continuare)

Nr. crt.	Compozenții chimici	Concentrația, (g/l)
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.	Compozenții chimici	Concentrația, (g/l)
1.	Acid clorhidric, HCl ($\rho=1,19 \text{ g/cm}^3$)	150
2.	Hexametilentetramină, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	0,45
3.	Sulfat de sodiu decahidrat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
Parametrii de lucru		Valoarea
1.	Temperatura, (°C)	20...25
2.	Timpul de decapare, (min)	maximum 30

Piesele degresate și decapate sunt supuse unui tratament chimic secvențial, în două etape: mai întâi, se face precipitarea pirofosfatului de fier în prezența ionului azotat și a sulfatului de hidroxilamină (SHA), în mediu acid, după care se face interstiția prin coprecipitare a pirofosfatului de zinc, prin imersia pieselor în acid ortofosforic ce conține dispersat pulbere fină de zinc metalic, la temperatura de 90°C, timp de 30 min.

Astfel, mai întâi, se formează un strat subțire de fosfat de fier, prin reacția ionului pirofosfat cu fierul metalic, în prezența ionului azotat și a sulfatului de hidroxilamină, la temperatura camerei, după care piesa se introduce în soluție de acid ortofosforic 20%, ce conține dispersat pulbere fină de zinc metalic 50 g/L soluție, la temperatura de 90°C, timp de 30 min, când are loc procesul de precipitare interstițială a fosfatului de zinc în structura fosfatului de fier, printr-un proces substractiv/aditiv.

După aceste procese de precipitare, piesa se supune succesiv mai multor operații de spălare în apă distilată, prin imersie timp de 10 min, până la pH constant al soluției de spălare, apoi piesele sunt uscate într-o etuvă cu termoreglare, la temperatura de $110 \pm 5^\circ\text{C}$, timp de 20 min. După uscare, piesele sunt imersate în dispersii hidroalcolice 10% grafit sau molibdenită coloidală, stabilizate steric și electrostatic, în prezența unui agent tensioactiv (de exemplu: arilsulfonatul de sodiu sau dinaftilmetandisulfonic, sarea de sodiu) și a sistemului tampon $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$, ce conține 1,2% NH_4OH și 0,5% NH_4Cl , care conferă un pH optim de insertare, de 8,5...9.

Pelicula astfel obținută permite o bună prelucrabilitate prin deformare plastică volumică sau de suprafață la rece, datorită capacității lubrifiante, și oferă o înaltă protecție atât în timpul acestor operații, cât și după.

RO 125456 B1

Revendicare

1

Procedeu de fosfatare cristalină, lubrifiantă, a unor piese metalice, feroase, care în scopul obținerii unor straturi subțiri, superficiale, cu microstructuri dendritice puternic ramificate și împâslite, cu bună aderență la substraturi metalice pe bază de fier, după o etapă preliminară de degresare și decapare, realizează o etapă de tratament chimic al piesei feroase, prin utilizarea, pentru fosfatarea suprafeței metalice a piesei, a unui fosfat de fier, și o etapă de tratare cu un lichid conținând acid fosforic și fosfat de zinc, **caracterizat prin aceea că**, în prima etapă de fosfatare, realizează precipitarea pirofosfatului de fier în prezența ionului azotat și a sulfatului de hidroxilamină, iar în a doua etapă, realizează coprecipitarea pirofosfatului de zinc prin imersarea piesei feroase, astfel acoperite, în acid pirofosforic, ce conține dispersată pulbere de zinc.

11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 634/2014