



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 01022**

(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, B.L.L 11, SC.C, ET.3, AP.3, IAȘI, IS,
RO;*
• **PREDESCU CRISTIAN,**
*STR.FIZICIENILOR NR.22, BL.21, ET.2,
AP.16, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;*

• **VASILACHE VIOLETA,**
*BD.GAVRIL TUDORAȘ NR.22, BL.C 4,
SC.A, AP.7, SUCEAVA, SV, RO;*
• **MUNTEANU CORNELIU,**
*ALEEA MIHAIL SADOVEANU NR.4, BL.A 1,
SC.B, ET.3, AP.12, IAȘI, IS, RO;*
• **SANDU ANDREI VICTOR,**
*STR.SF.MOVILĂ NR.3, B.L.L 11, SC.C, ET.3,
AP.3, IAȘI, IS, RO;*
• **VASILACHE VIORICA,**
*ALEEA TUDOR NECULAI NR.125, BL.1009,
SC.5, ET.3, AP.14, IAȘI, IS, RO;*
• **SANDU IOAN-GABRIEL,** *STR.SĂLCIILOR
NR.33, BL.808, SC.B, ET.3, AP.14, IAȘI, IS,
RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2006/0243600 A1; JPS 5741394 (A)

(54) **PROCEDEU DE FOSFATARE MICROCRISTALINĂ A UNOR
PIESE METALICE PE BAZĂ DE FIER**



RO 125457 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de fosfatizare microcristalină a unor piese metalice
pe bază de fier, în vederea obținerii unor straturi subțiri de porozitate mare, capabile de a
3 permite insertarea/înglobarea de structuri solide 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 pirofosfat 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, silicaților, acidului citric și acidului sulfamic și altele.

13 De exemplu, documentul **US 2006243600 A1** prezintă un procedeu de acoperire
protectivă a unor piese din oțel, prin fosfatizare realizată prin dizolvare de pulbere de Zn în soluție
15 de acid fosforic ce conține și ioni de Ni și Cu, în particular, iar documentul **JPS 5741394**
(A) prezintă un procedeu de fosfatizare a unor produse din oțel printr-o fază de tratare
17 electrolitică în soluție apoasă cu ioni metalici, în particular, de Ni, Cu și cu Zn, pentru îmbunătățirea
proprietăților acoperirii protective, obținută prin fosfatizare.

19 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
21 induse ulterior punerii în operă, în prezență de medii climatice umede și care, pentru lubrifiere,
necesită aplicarea de straturi suprapuse, slab aderente sau cu capacitate portantă
23 mică.

25 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în prevederea unor elemente
fazice de procedeu de fosfatizare, prin depunere de fosfat de zinc, prin care să se obțină o
bună aderență la substrat a fosfatului și o depunere uniformă a acestuia pe substratul unei
27 piese metalice din oțel.

29 Procedeu de fosfatizare microcristalină a unor piese metalice feroase, conform
invenției, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că, în scopul obținerii unor straturi de
acoperire subțiri, de porozitate mare, include o fază preliminară de degresare și decapare,
31 și o fază finală de acoperire protectivă, a piesei din oțel, cu fosfat de Zn și de Cu sau Ni, prin
dizolvarea pulberii de Zn în soluție apoasă de acid ortofosforic, cu utilizarea de ioni catalitici
33 de Cu sau de Ni, urmată de spălare în apă distilată, prin imersie circa 10 min, până la pH
constant al soluției, și uscare în etuvă, la circa 110°C, timp de circa 20 min, iar după faza
35 preliminară, este realizată o fază intermediară de supunere a piesei pe bază de fier unui
tratament chimic de depunere a unui strat subțire, poros, de cupru sau de nichel, urmată de
37 imersia piesei metalice într-o soluție apoasă acidă, slab oxidantă, pe bază de anion fosfat
și cationi de Zn^{2+} , în prezența anionului permanganat, ca moderator de suprafață, cu
39 precipitarea pirofosfatului de cupru, respectiv, de nichel, la temperatura mediului ambiant.

Procedeu prezintă următoarele avantaje:

- 41 - se aplică ușor, prin imersie, la temperaturi normale, fără consum de energie;
- permite realizarea prin sinergie a unei structuri subțiri, poroase, care permite
43 insertarea de sisteme coloidale, lubrifiante;
- se poate aplica pe orice substrat metalic pe bază de fier, cum ar fi fontele și
45 oțelurile, sub forma pieselor finite, turnate, deformate plastic volumic sau de suprafață la
rece;
- 47 - peliculele formate au o mare fiabilitate și stabilitate în timp.

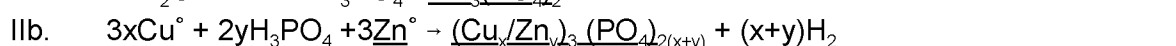
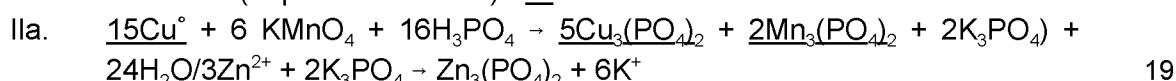
RO 125457 B1

Invenția este prezentată pe larg, în continuare. 1

Procedeul de fosfatare microcristalină a unor pieselor metalice feroase, prin pasivare chimică a suprafețelor pieselor din oțel și fontă, conform invenției, în scopul obținerii straturilor superficiale, subțiri, de porozitate mare, capabile de a permite insertarea/înglobarea de structuri solide, lubrifiante, cu acțiune multiplă de îmbunătățire a caracteristicilor de prelucrare și, implicit, de protecție, cu aderență bună la substraturi metalice pe bază de fier, se aplică după degresare și decapare, un tratament chimic secvențial, în două etape: 3 5 7

- mai întâi, se depune un strat subțire, poros, de cupru, obținut prin cemetare (Ia) sau de nichel, prin electrodepunere (Ib), urmat de precipitarea pirofosfatului de cupru, respectiv, de nichel, prin imersia în două soluții apoase, acide, una slab oxidantă pe bază de anion fosfat și cationi de Zn^{2+} , în prezența anionului permanganat, ca moderator de suprafață (IIa), și alta pe bază de acid ortofosforic, ce conține dispersat pulbere fină de zinc metalic (IIb), care se aplică diferențiat prin imersie, la temperatura mediului ambiant, pe suprafețele curățate. 9 11 13

Procesele chimice, care au loc în cele două etape, sunt: 15



Astfel, procedeul are la bază procesul fosfatării în mediul acid, printr-un mecanism "aditiv/substractiv", în prezența cationilor de Cu, Zn și Mn, stabili în starea de oxidare (II), care, după precipitare, devin inerti în raport cu Fe(0) din substrat, fiind susceptibili doar pentru procese acido-bazice, când rezultă pelicule subțiri, poroase, prin coprecipitare ca ortofosfați, chiar în prezența petelor oxidice sau saline, slab hidratate, pe bază de Fe (II, III), care sunt solubilizate prin oxidare ușoară, superficială, în prezența anionului permanganat. Pelicula astfel rezultată este impregnată apoi cu dispersii hidroalcoolice coloidale de grafit sau molibdenită, stabilizate steric și electrostatic, în prezența sistemului tampon NH_4OH-NH_4Cl , care conferă un pH optim, de 8,5...9,00. 21 23 25 27 29

În continuare, se dau trei exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. 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. 31 33

Pentru degresare, se folosesc sisteme de soluții apoase, ce conțin componentele și concentrațiile din tabelul 1. 35

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	41
2.	Carbonat de sodiu, Na_2CO_3	30	
3.	Fosfat trisodic, $Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$	30	43
4.	Silicat de sodiu, $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	5	
5.	Detergent (tensioactiv)	3...10	45

RO 125457 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, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,15
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 depune un strat subțire, poros, de cupru, obținut prin cemetare (Ia), sau de nichel, obținut prin electrodepunere (Ib), printr-o fază în care piesele sunt imersate, timp de 3...5 min, într-o soluție apoasă, slab acidă, de CuSO_4 , ce conține 1...3% tanin (sintetic sau natural), obținută prin dizolvarea a 125 g sulfat de cupru pentahidrat într-un litru de apă distilată (0,5 M soluție de Cu^{2+}), în care s-au dizolvat, în prealabil, 10...30 g tanin natural sau sintetic, apoi soluția obținută s-a acidulat ușor cu câteva picături de H_2SO_4 10%, când rezultă o peliculă fină, spongioasă, de cupru metalic amorf. În continuare, piesa cu această peliculă este imersată, timp de 30 min, în soluție apoasă de acid ortofosforic 2 M, în prezența anionului permanganat 0,1 M și a cationului Zn^{2+} 1 M, agitată ușor. După acest proces 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 $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$, 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.

Exemplul 2. Asemănător exemplului 1, oricare ar fi tipul piesei, pentru început, se realizează pregătirea suprafețelor metalice prin degresare și decapare, folosind cele două soluții din tabelele 1 și 2.

RO 125457 B1

Pieseze degresate și decapate sunt supuse, mai întâi, unui tratament chimic secvențial, tot în două etape, astfel, se depune catodic un strat subțire, poros, de nichel, după care se tratează cu o soluție apoasă de acid ortofosforic 2 M, timp de 30 min, în prezența anionului permanganat 0,1 M și a cationului Zn^{2+} 1 M, sub agitare ușoară. După acest proces 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 $110 \pm 5^\circ C$, timp de 20 min. După uscare, piesele sunt imersate în dispersii hidroalcoolice 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 NH_4OH-NH_4Cl , ce conține 1,2% NH_4OH și 0,5% NH_4Cl , care conferă un pH optim de insertare, de 8,5...9.

Película 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.

Exemplul 3. În mod asemănător exemplului 1 și 2, piesele metalice pe bază de fier sunt pregătite prin degresare și decapare, folosind cele două soluții din tabelele 1 și 2, după care sunt imersate, timp de 3...5 min, într-o soluție apoasă, slab acidă, de $CuSO_4$, ce conține 1...3% tanin sintetic sau natural, obținută prin dizolvarea a 125 g sulfat de cupru pentahidrat într-un litru de apă distilată (0,5 M soluție Cu^{2+}) și 10...30 g tanin, care apoi se acidulează ușor cu câteva picături de H_2SO_4 10%, când rezultă o peliculă fină, spongioasă, de cupru metalic amorf. În continuare, piesa cu această peliculă este imersată, timp de 30 min, într-o soluție apoasă de acid ortofosforic 2 M, ce conține dispersat pulbere fină de zinc metalic 50 g/L soluție.

După acest proces 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 $110 \pm 5^\circ C$, timp de 20 min. După uscare, piesele sunt imersate în dispersii hidroalcoolice 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 NH_4OH-NH_4Cl , ce conține 1,2% NH_4OH și 0,5% NH_4Cl , care conferă un pH optim de insertare, de 8,5...9.

Película 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.

Revendicări

1

3

1. Procedeu de fosfatare microcristalină a unor piese metalice, feroase, care, în scopul obținerii unor straturi de acoperire subțiri, de porozitate mare, include o fază preliminară de degresare și decapare, și o fază finală de acoperire protectivă, a piesei din oțel, cu fosfat de Zn și de Cu sau Ni, prin dizolvarea pulberii de Zn în soluție apoasă de acid ortofosforic, cu utilizarea de ioni catalitici de Cu sau de Ni, urmată de spălare în apă distilată, prin imersie circa 10 min până la pH constant al soluției și uscare în etuvă la circa 110°C, timp de circa 20 min, **caracterizat prin aceea că**, după faza preliminară, este realizată o fază intermediară de supunere a piesei pe bază de fier unui tratament chimic de depunere a unui strat subțire, poros, de cupru sau de nichel, urmată de imersia piesei metalice într-o soluție apoasă, acidă, slab oxidantă, pe bază de anion fosfat și cationi de Zn^{2+} , în prezența anionului permanganat ca moderator de suprafață, cu precipitarea pirofosfatului de cupru, respectiv, de nichel, la temperatura mediului ambiant.

11

13

15

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în faza intermediară, realizează o acoperire de Cu prin cementare, prin imersia piesei metalice în soluție apoasă, slab acidă, de $CuSO_4$, obținută prin dizolvarea a 125 g sulfat de cupru pentahidrat într-un litru de apă distilată (0,5 M soluție Cu^{2+}) și 10...30 g tanin natural sau sintetic, ușor acidulată cu câteva picături de H_2SO_4 10%, după care piesa este imersată, timp de 30 min, în soluție apoasă de acid ortofosforic 2 M, în prezența anionului permanganat 0,1 M și a cationului Zn^{2+} 1 M, cu agitarea soluției.

17

19

21

23

3. Procedeu conform revendicării 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că**, în faza intermediară, se realizează depunerea unei acoperiri poroase de Ni, a piesei metalice, prin electrodepunere catodică, urmată de tratarea cu soluție apoasă de acid ortofosforic 2 M, timp de 30 min, în prezența anionului permanganat 0,1 M și a cationului Zn^{2+} 1 M, sub agitare ușoară a soluției.

25

27

4. Procedeu conform revendicării 1, 2 sau 3, **caracterizat prin aceea că** faza finală este realizată prin imersarea piesei feroase, cu acoperire de Cu sau Ni, în soluție apoasă de acid ortofosforic 2 M, ce conține dispersat pulbere fină de zinc metalic în raport de 50 g/L soluție, urmată de spălarea în apă distilată a piesei și uscarea în etuvă.

29

31

5. Procedeu conform uneia dintre revendicările de la 1 la 4, **caracterizat prin aceea că**, în vederea măririi capacității lubrifiante a acoperirii piesei tratate, în scopul insertării sistemului microheterogen de grafit sau molibdenită în stratul superficial, mai include o fază auxiliară de imersare a piesei într-o dispersie hidroalcoolică de 10% grafit sau molibdenită coloidală, stabilizate steric și electrostatic, în prezența unui agent tensioactiv și a sistemului tampon NH_4OH-NH_4Cl , ce conține 1,2% NH_4OH și 0,5% NH_4Cl , care conferă un pH optim de insertare, de 8,5...9.

33

35

37

