



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2011 00991**

(22) Data de depozit: **03/10/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2017** BOPI nr. **11/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2013 BOPI nr. **5/2013**

(73) Titular:
• **BETAK SA, STR. INDUSTRIEI NR. 4,**
BISTRIȚA, BN, RO

(72) Inventatori:
• **BULEA CAIUS CASIU,**
STR.CONSTANTIN DOBROGEANU
GHĒREA NR.13, BISTRIȚA NĂSĂUD, BN,

RO

(74) Mandatar:
INTEGRATOR CONSULTING S.R.L.,
STR. DUNĂRII NR. 25,BL.C1, AP. 5,
CLUJ NAPOCA, JUD. CLUJ

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 122551 B1; JP 2006063358 (A);
RO 114160 B1

(54) **PROCEDEU DE REALIZARE A UNUI MATERIAL
DE PROTECȚIE ANTICOROZIVĂ TIP MULTISTRAT,
PRIN DEPUNERE ELECTROCHIMICĂ**



RO 128391 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de protecție anticorozivă prin depunere electro-
chimică, destinată acoperirilor pieselor din oțel care sunt exploatate în mediu natural sau în
3 mediu poluat, și care sunt supuse fenomenelor de coroziune.

În vederea obținerii protecției anticorozive cu rezistență mare la coroziune, se cunosc
5 diverse procedee prin care se fac depuneri de straturi de materiale omogene, cum ar fi
cadmiu, cupru, nichel, crom etc. (**B.E. Wilde, M.K. Budinski, „Galvanic protection of steel
7 with zinc alloys”, US 4917966**).

Se mai cunosc niște tehnologii prin care se fac depuneri de straturi de protecție anti-
9 corozive, din materiale omogene de zinc cromat.

O altă tehnologie presupune depunerea de straturi omogene de zinc aliat cu nichel,
11 cobalt, fier, staniu etc. (document **US 6416870**).

Dezavantajele acestor tehnologii constau în dificultățile tehnologice în pregătirea și
13 realizarea de straturi, în toxicitatea substanțelor utilizate, costurile mari de realizare, precum
și în rezistența la coroziune relativ redusă în raport cu eforturile de realizare.

Mai este cunoscut, din documentul **RO 122551 B1**, un electrolit acid pentru zincare
15 lucioasă nanocristalină, cu 50...150 g/l clorură de zinc, 180...250 g/l clorură de potasiu,
17 15...35 g/l acid boric, 1...3 ml/l agent de luciu și 15...30 ml/l suport organic, și care are în
compoziție 5...10 g/l particule de oxid metalic tip TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 sau combinații ale
19 acestora, depunerea fiind realizată la o densitate de curent de 1...6 A/dmp.

De asemenea, documentul **JP 2006063358 (A)** prezintă o metodă de formare a unei
21 acoperiri compozite pe suprafața unui produs din oțel, constând în depunerea electrochimică
a unui strat de zinc și apoi a unui strat ceramic din particule de oxid de Si, Al sau Ti, cu
23 ajutorul unei soluții catalitice alcaline, cu o bază tip hidroxid de potasiu, iar documentul
RO 114160 B1 prezintă un electrolit pentru zincare slab acidă lucioasă, conținând 85...95 g/l
25 clorură de zinc, 150...170 g/l clorură de potasiu, 25...35 g/l acid boric și un compus organic.

Problema tehnică pe care o soluționează invenția constă în creșterea rezistenței la
27 coroziune a pieselor din oțel prin utilizarea unei tehnologii simple și economice de depunere
electrochimică a unor straturi succesive și alternative de acoperire, rezistente la coroziune.

Procedeu de protecție anticorozivă conform invenției rezolvă această problemă
29 tehnică prin aceea că realizează depunerea electrochimică de zinc sau zinc aliat în vederea
31 protecției galvanice a unor repere/piese din oțel, după o fază de pregătire a suprafeței, com-
pusă din niște operații uzuale de tratare, cum ar fi degresare chimică, degresare electro-
33 chimică, decapare acidă, activare, neutralizare și spălări multiple, prin depunerea unui strat
de zinc sau zinc aliat cu nichel, fier, cobalt, staniu etc., printr-o electrodepunere într-un elec-
35 trolit de zincare acid sau alcalin, apoi o altă electrodepunere în același electrolit de zincare
ca și în primul caz, dar care mai cuprinde nanoparticule în suspensie, această pereche de
37 straturi, depuse în această succesiune sau în succesiune inversată, fiind urmată eventual
de o succesiune în care unul sau ambele straturi ca cele anterioare sunt alternate față de
39 cele ale perechii inițiale. Nanoparticulele pot fi de dioxid de titan TiO_2 , de trioxid de aluminiu
 Al_2O_3 , de dioxid de siliciu SiO_2 sau combinații ale acestora, de granulație nanometrică. În
41 final, piesa astfel tratată este supusă unei faze de finalizare ce cuprinde succesiuni de
operații de spălare, cromatare și uscare.

Invenția prezintă avantajele că tehnologia propusă este simplă, utilajele folosite sunt
43 dintre cele curențe, iar pachetul de straturi rezultat prezintă o rezistență sporită la acțiunile
45 corozive ale mediului.

Invenția este prezentată pe larg în continuare, prin mai multe exemple de realizare
47 a ei.

RO 128391 B1

Conform invenției, procedeul de realizare a unui material de protecție anticorozivă tip multistrat cuprinde niște faze de depunere electrochimică pe suprafața unei piese din oțel, în pachete de straturi neomogene, prin folosirea unui electrolit de zincare **Esn**, **Ezn** ce reprezintă un electrolit de zincare acid **Es** sau bazic **Ez**, care cuprinde și nanoparticule de oxizi metalici în suspensie, de TiO_2 , de Al_2O_3 , de SiO_2 sau combinații ale acestora, depunerea fiind realizată după o fază pregătitoare de curățare a suprafeței de depunere, cu realizarea succesivă a unor straturi **s** și **sn** sau **z** și **zn**, produse prin electrodepunere într-o baie de electrolit **Es** sau **Ez**, respectiv, **Esn** sau **Ezn**, cu menținere de circa 1...25 min sub o densitate de curent de 0,5...10 A/dm² pentru fiecare strat. Primul strat depus poate fi un strat **s** sau un strat **z**, obținut cu un electrolit **Es**, respectiv, **Ez**, sau un strat **sn** sau **zn**, obținut cu un electrolit **Esn**, respectiv, **Ezn**.

Faza pregătitoare la care este supusă piesa din oțel de protejat împotriva coroziunii cuprinde o succesiune uzuală de operații de degresare chimică, degresare electrochimică, decapare acidă, neutralizare, activare și spălări multiple, piesa acoperită cu straturi anticorozive fiind supusă unei faze de finalizare ce cuprinde operații de spălare, cromatare și uscare.

Exemplul 1

O piesă din oțel, care urmează să fie protejată anticoroziv prin depunere electrochimică de zinc, este supusă unei faze de pregătire a suprafeței, care cuprinde niște operații uzuale de tratare, cum ar fi: degresare chimică, degresare electrochimică, decapare acidă, activare și spălări multiple.

Tratarea presupune apoi o fază de depunere de straturi de protecție anticorozivă, prin care se realizează o electrodepunere de zinc într-un electrolit **Es** ce are la bază o compoziție de clorură de potasiu 200...300 g/l, clorură de zinc 70...80 g/l, acid boric 20...30 g/l, suport de agent de luciu 20...30 g/l, agent de luciu 1...2 ml/l. Depunerea se realizează la o densitate de curent de 0,5...2 A/dmp pe o durată de menținere de 5...25 min. După această primă depunere de strat, piesa se imersează într-un alt electrolit, **Esn**, care, pe lângă compoziția descrisă anterior, mai cuprinde nanoparticule în suspensie, cum ar fi dioxid de titan TiO_2 , de trioxid de aluminiu Al_2O_3 , de dioxid de siliciu SiO_2 sau combinații ale acestora, de granulație nanometrică, electrolit cu care se face o nouă electrodepunere de strat compozit zinc - dioxid de titan peste stratul anterior de zinc, la o densitate de curent de 0,5...2 A/dmp, timp de 1...5 min. Prima pereche de straturi este urmată apoi, sau nu, de o succesiune în care unul sau ambele straturi ca cele anterioare sunt alternate față de cele ale perechii, adică depunere de strat **s** cu electrolit **Es**, depunere de strat **sn** cu electrolit **Esn**, depunere de strat **s** ș.a.m.d.

După această fază de depunere de straturi, piesa astfel tratată este supusă unei faze de finalizare ce cuprinde succesiuni de operații de spălare, cromatare și uscare.

Exemplul 2

O piesă din oțel, care urmează să fie protejată anticoroziv prin depunere electrochimică de zinc, este supusă unei faze de pregătire a suprafeței, care cuprinde niște operații uzuale de tratare, cum ar fi degresare chimică, degresare electrochimică, decapare acidă, neutralizare și spălări multiple.

Tratarea presupune apoi o fază de depunere de straturi de protecție anticorozivă, prin care se realizează o electrodepunere de zinc într-un electrolit de zincare **Ez** ce are la bază un zincat format din 70...80 g/l Zn și 390...410 g/l NaOH, nichel 1,1...1,3 g/l, suport de agent de luciu 90...110 ml/l, agent luciu 38...42 ml/l și aditiv 13...15 ml/l. Depunerea se realizează la o densitate de curent de 0,5...5 A/dmp pe o durată de menținere de 5...25 min. După această primă depunere de strat **z**, piesa se imersează într-un alt electrolit, **Ezn**, care, pe

RO 128391 B1

1 lângă compoziția descrisă anterior, mai cuprinde nanoparticule în suspensie, cum ar fi dioxid
de titan TiO_2 sau trioxid de aluminiu Al_2O_3 , sau dioxid de siliciu SiO_2 sau combinații ale
3 acestora, de granulație nanometrică, cu care se face o nouă electrodepunere de strat **zn**
compozit din zinc - nanoparticule, depus peste stratul anterior **z** de zinc, la o densitate de
5 curent de 0,5...2 A/dmp, timp de 1...5 min. Prima pereche de straturi este urmată apoi, sau
nu, de o succesiune în care unul sau ambele straturi ca cele anterioare sunt alternate față
7 de cele ale perechii inițiale, adică depunere de strat **z**, depunere de strat **zn**, depunere de
strat **z**, **zn** ș.a.m.d.

9 După această fază de depunere de straturi, piesa astfel tratată este supusă unei faze
de finalizare ce cuprinde succesiuni de operații de spălare, cromatare și uscare.

11 Exemplul 3

O piesă din oțel, care urmează să fie protejată anticoroziv prin depunere electrolitică
13 de zinc, este supusă unei faze de pregătire a suprafeței, care cuprinde niște operații uzuale
de tratare, cum ar fi degresare chimică, degresare electrochimică, decapare acidă, activare
15 și spălări multiple.

Tratarea cuprinde apoi o fază de depunere de straturi de protecție anticorozivă, care
17 presupune o electrodepunere într-un electrolit de zincare, **Esn**, ce are la bază o compoziție
de clorură de potasiu 200...300 g/l, clorură de zinc 70...80 g/l, acid boric 20...30 g/l, suport
19 de agent de luciu 20...30 g/l, agent de luciu 1...2 ml/l, care cuprinde și nanoparticule în
suspensie, cum ar fi dioxid de titan de granulație nanometrică, electrolit cu care se face o
21 electrodepunere de strat **sn** compozit tip zinc - nanoparticule, la o densitate de curent de
0,5...2 A/dmp, timp de 1...5 min. După această primă depunere de strat, urmează o nouă
23 electrodepunere **s** de zinc într-un electrolit **Es**, ce are la bază o compoziție de clorură de
potasiu 200...300 g/l, clorură de zinc 70...80 g/l, acid boric 20...30 g/l, suport de agent de
25 luciu 20...30 g/l, agent de luciu 1...2 ml/l. Depunerea se realizează la o densitate de curent
de 0,5...2 A/dmp, pe o durată de menținere de 5...25 min. Prima pereche de straturi este
27 urmată apoi, sau nu, de o succesiune în care unul sau ambele straturi ca cele anterioare
sunt alternate față de cele ale perechii, adică depunere de strat **sn**, depunere de strat **s**,
29 depunere de strat **sn** ș.a.m.d.

După această fază de depunere de straturi, piesa astfel tratată este supusă unei faze
31 de finalizare ce cuprinde succesiuni de operații de spălare, cromatare și uscare.

Exemplul 4

33 O piesă din oțel, care urmează să fie protejată anticoroziv prin depunere electrolitică
de zinc, este supusă unei faze de pregătire a suprafeței, care cuprinde niște operații uzuale
35 de tratare, cum ar fi degresare chimică, degresare electrochimică, decapare acidă, neutrali-
zare și spălări multiple.

Tratarea cuprinde apoi o fază de depunere de straturi de protecție anticorozivă, prin
37 depuneri succesive, alternate, din straturi care folosesc electroliții **Ezn** la o densitate de
curent de 0,5...5 A/dmp, pe o durată de menținere de 1...5 min, și electrolit **Ez** la o densitate
39 de curent de 0,5...5 A/dmp, timp de 5...25 min. Prima pereche de straturi este urmată apoi,
sau nu, de o succesiune în care unul sau ambele straturi ca cele anterioare sunt alternate
41 față de cele ale perechii inițiale, adică depunere de strat **zn**, depunere de strat **z**, depunere
de strat **zn**, depunere de strat **z** ș.a.m.d.
43

În toate situațiile, după faza de depunere de straturi, piesa astfel tratată este supusă
45 unei faze de finalizare ce cuprinde succesiuni de operații de spălare, cromatare și uscare.

1. Procedeu de realizare a unui material de protecție anticorozivă tip multistrat, prin depunere electrochimică pe suprafața unei piese din oțel, în pachete de straturi neomogene, prin folosirea unui electrolit de zincare **Esn**, **Ezn** ce reprezintă un electrolit de zincare acid **Es** sau bazic **Ez**, ce cuprinde și nanoparticule de oxizi metalici în suspensie, de TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 sau combinații ale acestora, depunerea fiind realizată după o fază pregătitoare de curățare a suprafeței de depunere, **caracterizat prin aceea că** realizează depunerea succesivă a unor straturi **s** și **sn** sau **z** și **zn**, produse prin electrodepunere într-o baie de electrolit acid sau bazic tip **Es** sau **Ez**, respectiv, **Esn** sau **Ezn**, cu menținere de circa 1...25 min sub o densitate de curent de 0,5...10 A/dm² pentru fiecare strat. 1
2. Procedeu de realizare a unui material de protecție anticorozivă, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** primul strat depus este un strat **s** sau **z**, obținut cu un electrolit **Es**, respectiv, **Ez**. 3
3. Procedeu de realizare a unui material de protecție anticorozivă, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** primul strat depus este un strat **sn** sau **zn**, obținut cu un electrolit **Esn**, respectiv, **Ezn**. 5
4. Procedeu de realizare a unui material de protecție anticorozivă, conform revendicării 1, 2 sau 3, **caracterizat prin aceea că** electrodepunerea se realizează cu electrolit acid **Es**, respectiv, **Esn**. 7
5. Procedeu de realizare a unui material de protecție anticorozivă, conform revendicării 1, 2 sau 3, **caracterizat prin aceea că** electrodepunerea se realizează cu electrolit bazic **Ez**, respectiv, **Ezn**. 9
6. Procedeu de realizare a unui material de protecție anticorozivă, conform uneia dintre revendicările de la 1 la 5, **caracterizat prin aceea că** faza pregătitoare la care este supusă piesa din oțel de protejat împotriva coroziunii cuprinde o succesiune uzuală de operații de degresare chimică, degresare electrochimică, decapare acidă, neutralizare, activare și spălări multiple. 11
7. Procedeu de realizare a unui material de protecție anticorozivă, conform uneia dintre revendicările de la 1 la 6, **caracterizat prin aceea că** piesa acoperită cu straturi anticorozive este supusă unei faze de finalizare ce cuprinde operații de spălare, cromatare și uscare. 13

