



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00146**

(22) Data de depozit: **07/03/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2018** BOPI nr. **8/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/09/2013** BOPI nr. **9/2013**

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

(72) Inventatori:  
• **SANDU ANDREI VICTOR, STR. PINULUI  
NR. 10, IAȘI, IS, RO;**  
• **BEJINARIU COSTICĂ, STR. CANTA  
NR. 47, BL. 509, SC. C, AP. 1, IAȘI, IS, RO;**

• **SANDU IOAN GABRIEL, STR.SĂLCIILOR  
NR.33, BL.808, SC.B, ET.3, AP.14, IAȘI, IS,  
RO;**  
• **IONIȚĂ IULIAN, STR. PROF. ION  
INCULEȚ NR. 4, BL. 676, SC. B, AP. 5, IAȘI,  
IS, RO;**  
• **SANDU ION, STR.SF.PETRU MOVILĂ  
NR.3, BL.L 11, SC.A, ET.3, AP.3, IAȘI, IS,  
RO;**  
• **VASILACHE VIOLETA,  
BD.GAVRIL TUDORAȘ NR.22, BL.C 4,  
SC.A, AP.7, SUCEAVA, SV, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 97557; RO 125456 A2;**  
**RU 2111282 (C1); RU 2241069 (C2);**  
**US 6596414 (B1)**

(54) **PROCEDEU DE FOSFATARE ANTICOROSIVĂ A PIESELOR  
METALICE DIN FIER**



# RO 128835 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de fosfatare anticorrosivă a pieselor metalice din fier,  
în vederea obținerii unor straturi ceramice subțiri, cu structuri cristaline dendritice uniforme,  
3           compacte și puternic aderente la substrat.

          Pentru obținerea unor straturi subțiri prin coprecipitare secvențială de săruri greu  
5           solubile ale ionului piro-fosfat și/sau azotat, cu rol de protecție anticorrosivă, dar și estetică,  
se folosesc procedeele pasivării suprafețelor metalice din fier, care au la bază procese  
7           acido-bazice, asistate de procese redox, prin tratare cu ajutorul unor soluții pe bază de acid  
ortofosforic și/sau azotic, ce necesită operații anterioare de curățare prin degresare și deca-  
9           pare, când se obțin pelicule uniforme, compacte și aderente la substrat, greu solubile de  
ortofosfato și/sau azotați ai metalelor tranzitionale [1-3], în stări stabile de oxidare [1-7], în  
11          prezența poli(acrilamidei) [3], epoxiesterilor [4], silicaților [5], acidului citric și acidului sulfamic  
[6,7], benzotriazol [8] și altele [9-11].

13          De asemenea, se cunosc procedee de obținere a straturilor subțiri prin coprecipitare  
a ionilor de zinc și fer, alături de ioni de crom [12], mangan în prezența anionilor fluorură [13].

15          Cele mai apropiate procedee de obținere a straturilor subțiri prin coprecipitarea ionilor  
de zinc și fer în prezența nichelului [14] și a altor cationi, precum Mg și Co [15, 16], folosesc  
17          soluții saline de fosfați de sodiu, potasiu sau amoniu.

          Aceste procedee au dezavantajul obținerii unui strat pasivant foarte subțire, până la  
19          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 protec-  
21          ție climatică și mecanică, necesită tratamente ulterioare complexe, iar straturile sunt slab  
aderente.

23          Procedeu de fosfatare anticorrosivă a pieselor metalice din fier, conform invenției,  
înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, în scopul obținerii straturilor superficiale,  
25          subțiri, cu structuri cristaline dendritice uniforme, compacte și puternic aderente la substrat,  
după degresare și decapare, se implică un proces de coprecipitare în mediu acid, folosind  
27          o soluție apoasă care conține pentru un litru următoarele componente: 8...10 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%,  
4...5 g Zn metalic pulbere, 2...3 mL HNO<sub>3</sub> 70%, 0,75...1,00 g NaOH, 0,4...0,5 g NaNO<sub>2</sub> și  
29          0,05...0,07 g Na<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, în care, după maturarea acestei soluții, se adaugă 12 g  
Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, care se dizolvă prin agitare la cald. Procesul de fosfatare are la bază mai  
31          multe secvențe de reacții de coprecipitare cu formarea pirofosfatului de fer, zinc și nichel,  
slab insertat cu azotatul greu solubil de fer, zinc și nichel. După degresarea și decaparea  
33          pieselor, urmate de spălarea cu apă distilată sau deionizată, piesele metalice din fier sunt  
imersate în soluția de mai sus timp de 30 min la temperatura de 90°C, sub agitare continuă,  
35          într-un vas aflat pe baie de termostatare.

          Prin aplicare invenția aduce o serie de avantaje:

- 37          - se aplică ușor, prin simpla imersie;  
          - permite realizarea prin coprecipitare sinergică a unui strat ceramic subțire uniform,  
39          compact și aderent la substrat (cu efect de pelicologen);  
          - se poate aplica pe orice substrat metalic pe bază de fier, cum ar fi fontele și oțelu-  
41          rile, sub forma pieselor finite, turnate, deformate plastic volumic sau de suprafață la rece;  
          - straturile formate au o mare fiabilitate și stabilitate în timp;  
43          - straturile prezintă o rezistență deosebită la coroziune, putând fi comparate cu  
oțelurile inox ( $V_{cor} = 7,0 \cdot 10^{-4} \dots 9,0 \cdot 10^{-4}$  mm/an).

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

          Oricare ar fi tipul piesei, pentru început se realizează pregătirea suprafețelor metalice,  
47          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  
49          procedee mecanice.

# RO 128835 B1

Pentru degresare se folosesc sisteme de soluții apoase, ce conțin componentele cu concentrațiile și parametrii de lucru prezentați în din tabelul 1.

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
2	Carbonat de sodiu, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30
3	Fosfat trisodic, Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	30
4	Silicat de sodiu, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	5
5	Detergent (tensioactiv)	3...10
<b>Parametrii de lucru</b>		<b>Valoare</b>
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.	Compoziții chimici	Concentrația, [g/L]
1	Acid clorhidric, HCl ( $\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$ )	150
2	Hexametilentetramină, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	0,45
3	Sulfat de sodiu decahidrat, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	0,15
<b>Parametrii de lucru</b>		<b>Valoare</b>
1	Temperatura, [ °C]	20...25
3	Timpul de decapare, [min]	max.30

După degresare și decapare piesele sunt spălate cu apă distilată sau deionizată, după care sunt imersate timp de 30 min la temperatura de 90°C, sub agitare continuă, într-un vas aflat pe baie de termostatare, care conține soluția conform tabelului 3.

Tabelul 3

Compoziția soluției de fosfatare și parametrii de lucru

Nr. crt.	Compoziții chimici	Concentrația, [g/L]
1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85% ( $\rho = 1,685 \text{ g/cm}^3$ )	14,00...17,00
2	Zn metalic pulbere	4,00...5,00
3	HNO <sub>3</sub> 70% ( $\rho = 1,420 \text{ g/cm}^3$ )	2,50...4,00
4	NaOH	0,75...1,00

Tabelul 3 (continuare)

Nr. crt.	Compozenții chimici	Concentrația, [g/L]
5	NaNO <sub>2</sub>	0,40...0,50
6	Na <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	0,05...0,07
7	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	12
<b>Parametrii de lucru</b>		<b>Valoare</b>
1	Temperatura, [ °C]	90
2	Timpul de reacție, [min]	max. 30
3	Viteza de agitare [rpm]	200

Volumul celor trei soluții (de degresare, de decapare și de fosfatare) este stabilit în funcție de gabaritul și complexitatea pieselor supuse pasivării.

După procesul de coprecipitare, piesele fosfatare se supun spălării cu apă distilată și deionizată, prin imersie timp de 10 min, până la pH constant al soluției de spălare, apoi sunt uscate în atmosferă deschisă.

Astfel, mai întâi se formează un strat ceramic subțire, de fosfat dublu de fier și zinc (Zn<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O - phosphophyllite) insertat cu pirofosfat de nichel, Ni(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, conform analizelor EDX și XRD efectuate pe suprafețele obținute, în comparație cu alte procedee prin coprecipitare în sistem apos, într-o singură etapă, care folosesc ca agenți de precipitare anionii fosfat și azotat, susceptibili la echilibre acid-bază competitive în prezența anumitor cationi fie bazici (de exemplu, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> etc.), fie cu stări de oxidare joase, dar ușor instabile, cu afinitate mare la oxigenul din aer (de exemplu, Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup> etc.). Teoretic, același lucru s-ar întâmpla și cu cationul Fe<sup>2+</sup> (care se aseamănă în comportări cu Mn<sup>2+</sup> și Cr<sup>2+</sup>), slab bazic și instabil în prezența oxigenului din aer, care în mediul slab acid se oxidează ușor la Fe<sup>3+</sup>, dar marea lui compatibilitate cu amfoterismul cationului Zn<sup>2+</sup> în prezența anionului fosfat formează ceramici pelicologene de fosfați dubli, greu solubili, cu inerție foarte mare la echilibrele acid-bază, având un produs de solubilitate foarte mic. Mai mult, prezența cationului Ni<sup>2+</sup> care formează cu ionul pirofosfat o ceramică stabilă, compatibilă structural la insertare cu fosfatul dublu de zinc și fier, mărește mult stabilitatea peliculei, iar la șocuri termice nu dă efecte de craclare.

Pelicula ceramică astfel obținută permite o bună protecție climatică, mecanică și termică, prezentând o grosime de 15...20 μm și o rugozitate Ra = 2,2 μm, iar viteza de coroziune în mediu salin este cuprinsă între 7,0·10<sup>-4</sup> și 9,0·10<sup>-4</sup> mm/an, fiind omogenă, compactă și cu o bună aderență la substrat. De asemenea, pelicula din punct de vedere estetic, în funcție de tipul aliajului, prezintă o nuanță ce poate fi încadrată pentru artefacte în domeniul patinelor gri spre negru, mult agreate de artiști și iubitori de artă.

#### Referințe bibliografice:

1. RO 125456-A2;
2. RO 125457-A2;
3. JP 2003113113485;
4. CZ 286708;
5. US 5391240;
6. US 3957529;
7. CN 101348906 (A);

# RO 128835 B1

8. BANCZEK, E.P., RODRIGUES, P.R.P., COSTA, I., Surface & Coatings Technology, 201, 2006, 3701-3708;	1
9. US 4919797;	3
10. EP 0149720;	
11. RO 113660;	5
12. RU 2241069 (C2);	
13. RU 2111282 (C1);	7
14. KR 910003722 (B);	
15. US 6596414 (B1);	9
16. US 6649275 (B1);	

# RO 128835 B1

1

## Revendicare

3

Procedeu de fosfatizare anticorrosivă a pieselor metalice din fier, **caracterizat prin aceea că**, în scopul obținerii unor straturi ceramice subțiri, cu structuri cristaline dendritice uniforme, compacte și puternic aderente la substrat, după operațiile clasice de degresare și decapare, urmate de spălare în apă distilată sau deionizată, piesele din fier se imersează

5

7

9

într-o soluție apoasă, care conține pentru un litru următoarele componente: 8...10 mL  $H_3PO_4$  85%, 4...5 g Zn metalic pulbere, 12 g  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 2...3 mL  $HNO_3$  70%, 0,75...1,00 g NaOH, 0,4...0,5 g  $NaNO_2$  și 0,05...0,07 g  $Na_3P_3O_{10}$ , unde sub agitare continuă se mențin timp de 30 min la temperatura de  $90^\circ C$ , după care se spală cu apă distilată și se usucă.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 371/2018