



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01259

(22) Data de depozit: 29.11.2011

(41) Data publicării cererii:
30.09.2013 BOPI nr. 9/2013

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU METALE
NEFEROASE ȘI RARE INCDMNR-IMNR,
BD. BIRUIȚEI NR. 102, PANTELIMON, IF,
RO;
• UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ
BUCUREȘTI CENTRUL DE
BIOMATERIALE, UPB-BIOMAT,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 313,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ ILIE
MURGULESCU AL ACADEMIEI ROMÂNE,
ICF, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• UNIVERSITATEA TEHNICĂ GHEORGHE
ASACHI CENTRUL DE CERCETARE ȘI
TRANSFER TEHNOLOGIC POLYTECH,
UTI, BD. D. MANGERON NR. 59, IAȘI, IS,
RO

(72) Inventatori:
• SOARE VASILE, BD. THEODOR PALLADY
NR. 29, BL. N3-N3A, SC.A, AP.9, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BURADĂ MARIAN, STR. STRAJA NR.3,
BL. 62 BIS, SC.2, AP.26, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• CONSTĂNTIN IONUȚ, BD. BASARABIA
NR. 67, BL. A16, SC. A, ET. 3, AP. 10,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCES ELECTROCHIMIC DE OBTINERE FILME SUBȚIRI
DUBLU STRAT Ni-Zn-P PENTRU APLICAȚII ANTICORŔOSIVE

(57) Rezumat:

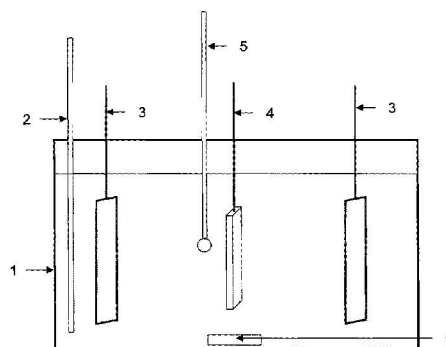
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor filme subțiri, cu grosimea de 15 μm, constituit din două straturi, unul de 5 μm și al doilea de 10 μm, din aliaje Zn-Ni-P, printr-un proces de codepunere pe un suport de oțel carbon, în două etape, prima în regim autocatalitic, iar a doua în regim galvanostat, cu electroliți formați din soluții de sulfat de zinc, sulfat de nichel, hipofosfit de sodiu, respectiv, acid fosforic și acid fosforos, utilizând agenți de complexare și corectori de pH, citratul de sodiu și clorura de amoniu. Procedeu conform invenției se compune din două procese:

a. un proces de codepunere autocatalitic în electroliți formați din NiSO₄, ZnSO₄ și NaH₂PO₂·H₂O, agenții de complexare și stabilizare pH sunt C₆H₅Na₃O₇·2H₂O și NH₄Cl, agenții de îmbunătățire a aderenței filmului și a structurii acestuia sunt C₃H₆O₃ și SC(NH₂)₂, iar corectorul de pH este soluția de NaOH, procesul având loc într-un vas de sticlă termorezistent, cu capacitatea de 600 cm³, anodul fiind o plăcuță de platină, la o temperatură de lucru de 70...90°C, pH-ul băii fiind de 9...11, raportul molar NiSO₄/ZnSO₄ = 4/1 și timpul de depunere cuprins între 30...120 min,

b. un proces de codepunere electrochimică, utilizând o celulă de electroliză din sticlă, cu capacitatea cuvei (1) de 1600 cm³, cu catodul (4) format dintr-o plăcuță de oțel cu dimensiunile 20 x 20 mm, anozii (3) sunt plăcuțe de platină cu dimensiunile 40 x 50 x 0,2 mm, electrozodul de referință este construit din calomel

saturat, o sondă (2) care controlează temperatura și pH-ul, un agitator (6) magnetic încastrat în teflon, cu turație variabilă, agită electrolitul format din NiSO₄·7H₂O, ZnSO₄, H₃PO₄ și H₃PO₃, având raportul H³PO₄/H₃PO₃ = 10/1, agenții de complexare și stabilizare pH sunt C₆H₅Na₃O₇·2H₂O și NH₄Cl, iar corectorul de pH este soluția de H₂SO₄.

Revendicări: 3
Figuri: 1



2011 01253
2011 01253

PROCES ELECTROCHIMIC DE OBȚINERE FILME SUBȚIRI DUBLU STRAT Ni- Zn- P PENTRU APLICAȚII ANTICOROZIVE

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unor filme subțiri dublu strat din aliaje Zn-Ni-P, printr-un proces de co-depunere pe un suport de oțel carbon, în două etape, în prima etapă în regim autocatalitic iar în a doua etapa în regim galvanostat, cu electroliți formați din soluții de sulfat de zinc, sulfat de nichel, hipofosfit de sodiu, respectiv acid fosforic și acid fosforos, utilizând agenți de complexare și corectori de pH citratul de sodiu și clorura de amoniu.

La nivel mondial, piața acoperirilor anticorozive a pieselor și tablei de oțel este dominată de procesele clasice de depunere (zincarea termică, galvanizarea, cromarea, cadmierea, etc.) care prezintă o serie de dezavantaje majore, după cum urmează: a. În cazul zincării termice grosimea recomandată a stratului protector de zinc este de 50-150 microni, ceea ce duce la consumuri specifice mari de metal, pierderi prin vaporizare zinc, depunere neuniformă, oxidare, efect nociv al vaporilor de zinc asupra sănătății angajaților și asupra mediului înconjurător, proces energofag datorat temperaturilor de depunere ridicate, cantități mari de deșeuri - „zincul tare” b. în cazul cadmierii, deși Cd are proprietăți anticorozive foarte bune și prezintă un grad ridicat de compatibilitate cu oțelul și aliajele de Al, este un metal toxic iar depunerea lui pe substratul de oțel produce fragilizarea acestuia din cauza absorbției hidrogenului c. În cazul protejării oțelului cu Zn depus electrochimic, electroliții clasici conțin cianuri cu toxicitate extremă iar stratul de Zn protector are o viteză de coroziune mult prea mare.

Superioritatea filmelor subțiri anticorozive din aliaje ternare Ni-Zn-P derivă din următoarele considerente: viteza de coroziune a filmelor subțiri Ni-Zn-P este de 8-10 ori mai mică decât a straturilor protectoare de Zn și de 5 ori mai mică decât a Cd, grosimea necesară a filmelor este de 10 ori mai mică decât în cazul Zn, metalele componente nu sunt toxice, filmele de aliaje ternare NiZnP depuse au o plasticitate și udabilitate superioare și inhibă puternic absorbția hidrogenului pe substratul de oțel, iar procesele de obținere a filmelor subțiri se desfășoară la temperaturi joase și nu necesită echipamente și aparatură complicate.

Procedeele cunoscute pentru obținerea de filme subțiri anticorozive din sistemul Zn-Ni-P sunt codepunerea electrochimică și codepunerea autocatalitică. Ambele procedee au fost experimentate la nivel de laborator. Procesele de codepunere electrochimică se desfășoară atât în regim potențiostatic cât și în regim galvanostatic. Electroliții sunt formați din amestecuri de sulfati de Ni și Zn, diverse săruri sunt materii prime pentru fosfor (în general acizi ai fosforului) iar procesul electrochimic se poate desfășura atât în mediu acid cât și în mediu alcalin. Tot prin codepunere electrochimică se pot obține filme subțiri binare și ternare ZnNiP în medii de cloruri, utilizând drept agenți de complexare și corectori de pH citratul de sodiu, clorura de amoniu, etc. Procesele de depunere autocatalitică a filmelor subțiri se bazează pe reducerea chimică controlată a metalelor componente, reacție catalizată de însuși aliajul care se depune. Aceste procese se desfășoară la temperaturi de 70°C-90°C, în medii de cloruri sau sulfati, la un pH alcalin (9-11). Cea mai utilizată materie primă pentru fosfor este hipofosfitul de sodiu, care are și un rol esențial de complexare.

Procedeele actuale de obținere a filmelor subțiri anticorozive din sistemul Zn-Ni-P prezintă o serie de dificultăți și dezavantaje. Astfel, la codepunerea



electrochimică, deși Ni este un metal mai nobil decât Zn, se obțin filme subțiri cu un conținut mult mai mare de Zn în aliaj (fenomen cunoscut drept „depunerea anormală a Zn și Ni în medii de sulfat”). Din această cauză, filmele anticorozive obținute au un potențial de coroziune foarte negativ comparativ cu potențialul de coroziune al oțelului, ceea ce duce la o viteză de coroziune foarte mare pentru stratul protector.

În cazul depunerilor autocatalitice, conținutul de Ni în aliajul ternar este mult mai mare (peste 70%), filmul subțire obținut are potențialul de coroziune mai pozitiv decât al oțelului și poate juca astfel rolul de barieră de protecție, dar aderența filmelor depuse pe suportul de oțel este redusă din cauza conținutului redus de Zn, iar filmul este mult mai vulnerabil la coroziunea de tip „pitting”.

Procedeul propus pentru obținerea de filme subțiri dublu strat Ni-Zn-P printr-un proces combinat, desfășurat în două etape, constă în esență în prima fază în co-depunerea autocatalitică a unui film subțire Ni-Zn-P utilizând drept electrolit alcalin un amestec de soluții de sulfat de Ni, sulfat de Zn și hipofosfit de sodiu, iar în a doua fază în electrodepunerea pe filmul obținut anterior a unui film subțire de Zn-Ni-P într-un electrolit acid format dintr-un amestec de sulfat de Ni, sulfat de Zn, acid fosforic și acid fosforos.

Se obține un film subțire dublu strat cu grosimea primului strat de 4-5 micrometri și un conținut de Ni de 80-85%, iar al doilea strat cu o grosime de 10-15 micrometri și un conținut de Ni de 40-45%.

De exemplu, pentru obținerea unui film subțire dublu strat NiZnP/ZnNiP, având compoziția chimică pentru primul strat 83% at. Ni, 7% at. Zn și 10% at. P, iar pentru al doilea strat compoziția chimică 52% at. Zn, 45% at. Ni și 3% at. P, a fost utilizat în procesul de depunere autocatalitică un electrolit cu o concentrație de sulfat de Ni de 40 g/l, sulfat de Zn cu o concentrație de 20 g/l, agenți de complexare hipofosfitul de sodiu (20 g/l) și citratul de sodiu (85 g/l), stabilizator de pH clorura de amoniu (50 g/l) iar în procesul de codepunere electrochimică un electrolit cu o concentrație de sulfat de Ni de 180 g/l, sulfat de Zn cu o concentrație de 170 g/l, agenți de complexare acidul fosforic (52 g/l), acidul fosforos (5 g/l) și citratul de sodiu (35 g/l), stabilizator de pH clorura de amoniu (22 g/l), corector de pH soluție de acid sulfuric.

Procedeul conform invenției are ca fundament procesele de reducere chimică și electrochimică a speciilor active ale metalelor ce alcătuiesc filmul subțire, procese exprimate prin reacții caracteristice care sunt prezentate în continuare.

Pentru Ni: $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$, cu un potențial de descărcare $\varepsilon = -0,25 \text{ V}$

Pentru Zn: $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$, cu un potențial de descărcare $\varepsilon = -1,05 \text{ V}$

Pentru P: $2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{PO}_2^- \rightarrow 2\text{P}_{\text{ads}} + \text{HPO}_3^{2-} + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$, cu un potențial de descărcare $\varepsilon = -0,74 \text{ V}$

Deși potențialele de descărcare ale celor trei metale sunt diferite, depunerea electrochimică simultană este posibilă datorită utilizării unor agenți de complexare care deplasează potențialul de depunere al Ni spre valori mai negative, dar și prin folosirea unor concentrații diferite ale cationilor metalelor în electrolit și a ajustărilor pH-ului.

Procedeul conform invenției, înlătură unele din dezavantajele procedeelor cunoscute de obținere filme subțiri Zn-Ni-P prin aceea că: se obține un film subțire cu rol dublu de protecție anticorozivă; stratul exterior Zn-Ni-P cu rol de strat de sacrificiu și stratul interior Ni-Zn-P, cu rol de barieră de protecție; se utilizează ca materii prime sulfat și alte săruri în loc de metale; se utilizează echipamente și instalații obișnuite, iar condițiile de operare sunt normale.

Materiile prime principale sunt formate din sulfat de nichel, sulfat de zinc, hipofosfit de sodiu, acid fosforic și acid fosforos. Alte materiale utilizate au fost:



citratul de sodiu, acidul lactic, tioureea, clorura de amoniu, soluții corectoare de pH (soluții de hidroxid de sodiu și de acid sulfuric). Toate materiile prime și materialele au avut purități de min. 99%.

În cadrul procesului de depunere autocatalitică a filmului protector Ni-Zn-P s-a utilizat un vas de sticlă termorezistentă cu capacitatea de 600 cm³, încălzit până la temperatura de lucru cu ajutorul unei plite electrice dotată cu agitator electromagnetic. Parametrii principali ai procesului de depunere autocatalitică sunt: compoziția electrolitului, pH-ul (9-11) temperatura de lucru (70°C-90°C), timpul de depunere (30-120 min.). După derularea procesului de depunere autocatalitică, plăcuțele de oțel placate cu primul strat protector Ni-Zn-P sunt introduse în celula de electroliză.

În cadrul procesului de electrodepunere Zn-Ni-P, s-a utilizat o celulă de electroliză cu capacitatea utilă de 1.000 cm³, cu trei electrozi. Electrocul de referință a fost constituit dintr-un electrod de calomel saturat (ECS), iar drept contraelectrod (anodul) a fost utilizată o plăcuță din platină. Electrocul de lucru (catodul) este reprezentat de plăcuța de oțel carbon pe care s-au depus straturile protectoare de aliaj. Procesul de electrodepunere și monitorizare a variației tensiunii și curentului a fost realizat cu un potentiostat/galvanostat model Princeton Applied Research 263A, cu interfață PC. Celula de electroliză a fost încălzită electric pentru a menține temperatura de lucru la valorile dorite. Agitarea electrolitului s-a realizat cu ajutorul unui agitator magnetic.

Parametrii principali ai procesului de electrodepunere sunt: compoziția electrolitului, tensiunea aplicată (0,7-2,0 V), densitatea catodică de curent (60-80 mA/cm²), timpul de depunere (15-60 min.), distanța anod-catod (60-80 mm). După procesul electrochimic, plăcuțele de oțel depuse cu filmul subțire protector sunt spălate cu apa bidistilată pentru îndepărtarea urmelor de electrolit și uscate în curent de Ar. Celula de electroliză pentru obținerea de filme subțiri Zn-Ni-P prin codepunere electrochimică are cuva de capacitate 1.600cm³, confecționată din sticlă (1), catodul (4) este constituit dintr-o plăcuță de oțel cu o suprafață de 20X20, iar contactul electric catod - sursa de curent s-a realizat prin intermediul unei cleme metalice.

Anozii (3) au fost realizați din plăcuțe din platină cu dimensiuni de 40x50x0,2 mm, electrocul de referință (5) a fost constituit dintr-un electrod de calomel saturat (ECS), iar temperatura și pH-ul se controlează prin intermediul unei sonde (2).

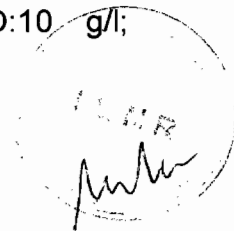
Distanța dintre anod și catod poate fi variată funcție de necesitățile tehnologice. Pentru agitarea electrolitului în timpul procesului s-a folosit un agitator magnetic cu turație variabilă (6), cu agitator încastrat în teflon.

Schița celulei de electroliză este prezentată în figura 1.

Invenția prezintă următoarele avantaje: se utilizează materii prime mai ieftine (sulfați și alte săruri), în loc de metale scumpe și deficitare; procedeul implică un număr mic de operații, cu durate reduse, cu consumuri scăzute de materii prime și energie; procedeul permite obținerea de filme subțiri cu rezistență ridicată la coroziune și cu rol dublu protector: strat de sacrificiu și barieră de protecție; filmele depuse electrochimic sunt omogene, compacte, au o aderență corespunzătoare pe suportul de oțel și o grosime uniformă de 15-20 microni.

Se dă în continuare un exemplu de aplicare a procedeului.

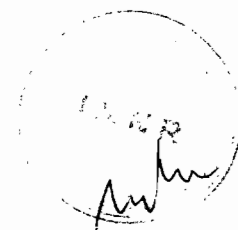
Pentru obținerea filmului subțire anticoroziv dublu strat, cu o grosime de 15 microni și o compoziție corespunzătoare aliajelor Ni-Zn-P, conform invenției, se efectuează operațiile descrise în continuare. Pentru procesul de depunere autocatalitică a filmului Ni-Zn-P, se pregătește o cantitate de 500 cm³ de electrolit cu următoarea concentrație: NiSO₄*7H₂O:40 g/l; ZnSO₄*7H₂O:10 g/l; NaH₂PO₂*H₂O:10 g/l;



$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$: 85 g/l; NH_4Cl : 50 g/l. Valoarea pH-ului soluției de electrolit după preparare este de 4,5 și se corectează la valoarea de 9,5 cu soluție de NaOH (180 g/l). Se adaugă o cantitate de 1g de tiouree și $1cm^3$ de acid lactic, cu rolul de a îmbunătăți omogenitatea și structura filmului de Ni-Zn-P depus precum și aderența la suportul de oțel. Se încălzește baia la temperatura de lucru ($90^{\circ}C$) și se introduc probele de oțel, care au fost în prealabil prelucrate. Prelucrarea a constat în: prelucrare mecanică (șlefuire cu perie de sârmă și hârtie abrazivă) și prelucrare chimică (degresare cu acetonă și decapare cu soluție de acid sulfuric). Pe parcursul procesului de depunere s-a menținut constantă valoarea temperaturii și a pH-ului.

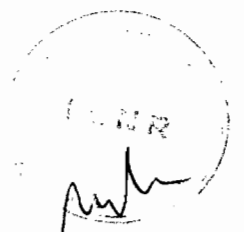
După 60 de minute, plăcuțele de oțel au fost scoase din baie, spălate cu apă bidistilată și uscate în curent de Ar pentru a evita oxidarea. Plăcuțele uscate au fost apoi introduse în celula de electroliză. Pentru procesul de depunere electrochimică a celui de-al doilea strat protector (Zn-Ni-P) se prepară $1.000cm^3$ de electrolit cu următoarea compoziție: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$: 180 g/l; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$: 170 g/l; $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$: 36 g/l; NH_4Cl : 22g/l; H_3PO_4 : 55g/l; H_3PO_3 : 5g/l. După alimentarea electrolitului în cuva de electroliză pH-ul era 4,45 și a fost corectat până la valoarea 2 prin adăugarea de soluție de acid sulfuric. Se pornește procesul electrochimic, în regim galvanostatic, cu următorii parametri: tensiunea: 1,5V; densitatea catodică de curent: $70mA/cm^2$; temperatura de lucru: $30^{\circ}C$; timp de electroliză: 60min; distanța anod-catod: 80 mm.

La terminarea procesului, placa de oțel acoperită cu filmul subțire dublu strat este spălată cu apă bidistilată pentru îndepărtarea urmelor de electrolit și uscată în curent de argon purificat. În final a fost obținut un film subțire cu o grosime totală de 15 microni, cu două straturi: primul strat cu o grosime de 5 microni și o compoziție a aliajului (% at.) Ni: 83; Zn: 7, P: 10, iar al doilea strat, cu o grosime de 10 microni, și o compoziție chimică a aliajului (% at.); Zn: 52; Ni: 43; P: 5. Testele de coroziune arată că stratul exterior are rol de strat de sacrificiu iar stratul interior, cu rol de barieră de protecție, are un potențial de coroziune mai pozitiv decât al oțelului. Filmul protector dublu strat Ni-Zn-P obținut are o eficiență de protecție la coroziune superioară stratului de oțel.



BIBLIOGRAFIE

- [1] A. Ashur, J. Sharon, and I. E. Klein, *Plat. Surf. Finish.*, **83**, 58 (1996).
- [2] Y. P. Lin and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1299 (1993).
- [3] N. Muira, T. Saito, T. Kanamaru, Y. Shindo, and Y. Kitazawa, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23**, 913 (1983).
- [4] M. Oulladj, D. Saidi, *J. Mater. Sci.* **34**, 2437 – 2439 (1999).
- [5] M. Bouanani, F. Cherkaoui, R. Fratesi, *J. of App. Electrochem.* **29**, 637-645 (1999).
- [6] M. Bouanani, F. Cherkaoui, M. Cherkaoui, *J. of App. Electrochem.* **29**, 1171-1176 (1999).
- [7] A. Durairajan, B. S. Haran, R. E. White and B.N. Popov, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 1781 (2000).
- [8] Basker Veeraraghavan, Bala Haran, *J. Electrochem. Soc.* **150**, 4, B131-B139 (2003).
- [9] M. M. Abou-Krishna, F. H. Assaf, *J Solid State Electrochem* **11**, 244–252 (2007).



REVENDICĂRI**PROCES ELECTROCHIMIC DE OBTINERE FILME SUBȚIRI DUBLU STRAT Ni- Zn- P PENTRU APLICAȚII ANTICOROZIVE, caracterizat prin aceea că:**

1. Procedeu de obținere a unor filme subțiri dublu strat NiZnP printr-un proces de codepunere autocatalitică și electrochimică în electroliți formați din soluții de sulfat de nichel, sulfat de zinc, hipofosfit de sodiu, acid fosforic și acid fosforos, utilizând drept suport de depunere o placă de oțel, caracterizat prin aceea că, pentru procesul de depunere autocatalitică temperatura de lucru este de 70-90°C, pH-ul băii de depunere este 9 -11, raportul molar NiSO₄/ZnSO₄ este 4/1, timp de depunere 30-90 minute, iar pentru procesul de codepunere electrochimică anozii sunt realizați din plăcuțe de platină, electrodul de referință este electrodul de calomel saturat, temperatura de lucru este 30+40°C, tensiunea aplicată 0,7+2,0 V, densitatea catodică de curent 70+90 mA/cm², distanța anod-catod 60+80 mm, și raportul suprafețelor anod/catod 5/1, pH-ul soluției de electrolit 2+2,5, timpul de depunere 30+60 minute.

2. Un procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, pentru procesul de depunere autocatalitică în baia de depunere, concentrațiile materiilor prime pentru Ni, Zn și P sunt: 40+60 g/l NiSO₄ *7H₂O, 10+20 g/l ZnSO₄, 10+20 g/l NaH₂PO₂*H₂O, agenții de complexare și stabilizare pH sunt C₆H₅Na₃O₇*2H₂O, în concentrații de 70+90 g/l și NH₄Cl în concentrații de 40+60 g/l, agenții de îmbunătățire a aderenței filmului și a structurii acestuia sunt C₃H₆O₃ în concentrații de 1+1,5cm³ și SC(NH₂)₂ în concentrații de 1+1,5 g/l, iar corectorul de pH este soluția de NaOH.

3. Un procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, pentru procesul de codepunere electrochimică, concentrațiile speciilor active pentru Ni, Zn și P sunt: 170+190 g/l NiSO₄ *7H₂O, 150+170 g/l ZnSO₄, 50+60 g/l H₃PO₄, 5+6 g/l H₃PO₃, raportul între H₃PO₄ și H₃PO₃ este de 10/1, agenții de complexare și stabilizare pH sunt C₆H₅Na₃O₇*2H₂O, în concentrații de 30+40 g/l și NH₄Cl în concentrații de 20+30 g/l, iar corectorul de pH este soluția de H₂SO₄.

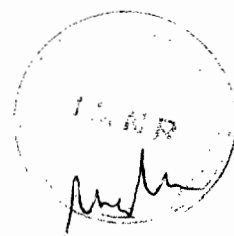


Figura 1. Schița celulei de electroliză

