



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2011 01259**

(22) Data de depozit: **29/11/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2016** BOPI nr. **6/2016**

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

(73) Titular:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RĂRE - IMNR, BD. BIRUIȚEI NR. 102, PANTELIMON, IF, RO;
- UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI - CENTRUL DE BIOMATERIALE - UPB-BIOMAT, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU" AL ACADEMIEI ROMÂNE, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI - CENTRUL DE CERCETARE ȘI TRANSFER TEHNOLOGIC POLYTECH, BD. PROF. DR. DOC. DIMITRIE MANGERON NR. 59, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:

- SOARE VASILE, BD. THEODOR PALLADY NR. 29, BL. N3 - N3 A, SC. A, AP. 9, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- BURADA MARIAN, STR. STRAJA NR. 3, BL. 62 BIS, SC. 2, AP. 26, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- CONSTANTIN IONUȚ, BD. BASARABIA NR. 67, BL. A 16, SC. A, ET. 3, AP. 10, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- M. BOUANANI, F. CHERKAOUI, M. CHERKAOUI, S. BELCADI, R. FRATESI AND G. ROVENTI, "Ni-Zn-P ALLOY DEPOSITION FROM SULFATE BATH: INHIBITORY EFFECT OF ZINC", JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY 29, PP. 1171-1176, 1999; BRANKO N. POPO, SWAMINATHA P. KUMARAGURU AND PRABHU GANESAN, "CORROSION AND HYDROGEN PERMEATION PROPERTIES OF Zn-Ni-X(X=P, Cd) TERNARY ALLOYS", DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING UNIVERSITY OF SOUTH CAROLINA, COLUMBIA, 2008; FR 2723595 (A3)

(54) **PROCEDEU ELECTROCHIMIC DE OBTINERE A FILMELOR SUBȚIRI DUBLU STRAT Ni-Zn-P PENTRU APLICAȚII ANTICOROSIVE**



RO 128836 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a unor filme subțiri dublu strat, din aliaje Zn-Ni-P, pentru acoperiri anticorozive ale pieselor și tablei de oțel.

3 La nivel mondial, piața acoperirilor anticorozive a pieselor și tablei de oțel este dominată de procesele clasice de depunere (zincarea termică, galvanizare, cromare, cadmiere etc.),
5 care prezintă o serie de dezavantaje majore, după cum urmează:

7 a) în cazul zincării termice, grosimea recomandată a stratului protector de zinc este de 50...150 micrometri, ceea ce duce la consumuri specifice mari de metal, pierderi prin vaporizare
9 zinc, depunere neuniformă, oxidare, efect nociv al vaporilor de zinc asupra sănătății angajaților și asupra mediului înconjurător, proces energofag din cauza temperaturilor de depunere ridicate, cantități mari de deșeuri - „zincul tare”;

11 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
13 lui pe substratul de oțel produce fragilizarea acestuia din cauza absorbției hidrogenului;

15 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.

17 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
19 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
21 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
23 complicate.

25 Este cunoscut, din articolul **M. Bouanani, F. Cherkaoui, S. Belcadi, R. Fratesi and G. Reventi, "Ni-Zn-P alloy deposition from sulfate bath: inhibitory effect of zinc", Journal of Applied Electrochemistry 29, pp. 1171-1176, 1999**, că procedeele pentru obținerea de
27 filme subțiri, anticorozive, din sistemul Zn-Ni-P, sunt codepunerea electrochimică și codepunerea autocatalitică. Procesele de codepunere electrochimică se desfășoară atât în
29 regim potențiostatic, cât și în regim galvanostatic. Electroliții sunt formați din amestecuri de sulfați de Ni și Zn, diverse săruri sunt materii prime pentru fosfor (în general acizi ai fosforului),
31 iar procesul electrochimic se poate desfășura atât în mediu acid, cât și în mediu alcalin. Prin codepunere electrochimică, se pot obține filme subțiri, binare și ternare, de ZnNiP în medii
33 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
35 chimică controlată a metalelor componente, reacție catalizată de însuși aliajul care se depune. Aceste procese se desfășoară la temperaturi de 70...90°C, în medii de cloruri sau sulfați, la
37 un pH alcalin cu valori cuprinse în intervalul 9...11, utilizând, ca materie primă pentru fosfor, hipofosfitul de sodiu, ce are și un rol esențial de complexare.

39 De asemenea, din articolul **Branko N. Popo, Swaminatha P. Kumaraguru and Prabhu Ganesan, "Corrosion and Hydrogen Permeation Properties of Zn-Ni-X(X=P,Cd) Ternary Alloys, Department of Chemical Engineering University of South Carolina Columbia, 2008**, este cunoscut că, la codepunerea electrochimică, deși Ni este un metal mai
41 nobil decât Zn, se obțin filme subțiri, cu un conținut mult mai mare de Zn în aliaj. Din această cauză, filmele anticorozive obținute au un potențial de coroziune foarte negativ, comparativ
43 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
45 mai mare (peste 70%), filmul subțire obținut are potențialul de coroziune mai pozitiv decât
47

RO 128836 B1

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”. 1
3

Din cererea de brevet **FR 2723595 (A3) 1996-02-16** se cunoaște un procedeu de electrodepunere de Zn într-o baie de electrolit care conține agent de complexare pentru nichel, și care poate fi un acetat, etilendiamintetraacetat sau un citrat, electrolitul asociat este de preferat clorură, iar pH-ul băii este de 4,5...5,7. 5
7

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor filme subțiri, dublu strat, cu un conținut mai mare de zinc în aliaj cu aderență crescută și rezistență mare la coroziune. 9

Procedeul de obținere a unor filme subțiri, dublu strat, din aliaje Zn-Ni-P, pentru aplicații anticorozive, conform invenției, elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că are loc în două etape, o etapă de codepunere autocatalitică și a doua etapă de electrodepunere, în etapa de codepunere autocatalitică utilizându-se drept electrolit alcalin un amestec de soluții de sulfat de zinc, sulfat de nichel, hipofosfit de sodiu, la o temperatură de 70...90°C, un pH al băii de depunere de 9...11, un raport molar NiSO₄/ZnSO₄ de 4/1, un timp de depunere de 30...90 min, iar în etapa de electrodepunere pe filmul obținut anterior se depune un film subțire de Zn-Ni-P, utilizând un electrolit acid, format dintr-un amestec de sulfat de nichel, sulfat de zinc, acid fosforic și acid fosforos, anodul fiind realizat din plăcuță de platină, iar electrodul de referință fiind constituit din electrodul de calomel saturat, soluția de electrolit în etapa de electrodepunere având un pH de 2...2,5 și o temperatură de 30...40°C, o tensiune aplicată de 0,7...2,0 V, o densitate catodică de curent de 70...90 mA/cm², o distanță anod-catod 60...80 mm și un raport al suprafețelor anod/catod 5/1. 11
13
15
17
19
21
23

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- se utilizează materii prime mai ieftine (sulfați și alte săruri), în loc de metale scumpe și deficitare; 25

- procedeul implică un număr mic de operații, cu durate reduse, cu consumuri scăzute de materii prime și energie; 27

- procedeul permite obținerea de filme subțiri, cu rezistență ridicată la coroziune, și cu rol dublu protector: strat de sacrificiu și barieră de protecție; 29

- filmele depuse electrochimic sunt omogene, compacte, au o aderență corespunzătoare pe suportul de oțel, și o grosime uniformă de 15...20 micrometri. 31

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%. 33
35

Se dă în continuare un exemplu de realizare a procedurii.

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 de 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. 37
39
41
43
45

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. 47
49

RO 128836 B1

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

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

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

5 Deși potențialele de descărcare ale celor trei metale sunt diferite, depunerea electrochimică simultană este posibilă datorită utilizării unor agenți de complexare ce 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-lui.

9 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 minimum 99%.

13 În cadrul procesului de depunere autocatalitică a filmului protector Ni-Zn-P, s-a utilizat un vas de sticlă termorezistentă, cu capacitatea de 600 cm^3 , 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 ($70\text{...}90^\circ\text{C}$), 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.

21 În procesul de electrodepunere Zn-Ni-P, s-a utilizat o celulă de electroliză cu capacitatea utilă de 1000 cm^3 , 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 potențiosat/galvanostat model Princeton Applied Research 263 A, 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.

29 Parametrii principali ai procesului de electrodepunere sunt: compoziția electrolitului, tensiunea aplicată ($0,7\text{...}2,0 \text{ V}$), densitatea catodică de curent ($60\text{...}80 \text{ mA/cm}^2$), timpul de depunere (15...60 min), distanța anod-catod ($60\text{...}80 \text{ mm}$). După procesul electrochimic, plăcuțele de oțel depuse cu filmul subțire protector sunt spălate cu apă 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 1600 cm^3 , confecționată din sticlă 1, catodul 4 este constituit dintr-o plăcuță de oțel cu o suprafață de 20×20 , iar contactul electric catod-sursă de curent s-a realizat prin intermediul unei cleme metalice. Anozii 3 au fost realizați din plăcuțe din platină, cu dimensiuni de $40 \times 50 \times 0,2 \text{ mm}$, 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 în 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 figură.

43 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 cm^3 de electrolit cu următoarea concentrație: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}: 40 \text{ g/l}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}: 10 \text{ g/l}$; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}: 10 \text{ g/l}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}: 85 \text{ g/l}$; $\text{NH}_4\text{Cl}: 50 \text{ g/l}$. Valoarea pH-ului soluției de electrolit după preparare este de 4,5, și se corectează la valoarea de 9,5

RO 128836 B1

cu soluție de NaOH (180 g/l). Se adaugă o cantitate de 1 g tiouree și 1 cm ³ 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°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 min, 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 1000 cm ³ de electrolit cu următoarea compoziție; NiSO ₄ *7H ₂ O: 180 g/l; ZnSO ₄ *7H ₂ O: 170 g/l; C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ * 2H ₂ O: 36 g/l; NH ₄ Cl: 22 g/l; H ₃ PO ₄ : 55 g/l; H ₃ PO 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: 1,5 V; densitatea catodică de curent: 70 mA/cm ² ; temperatura de lucru: 30°C; timp de electroliză: 60 min; distanța anod-catod: 80 mm.	1 3 5 7 9 11 13 15
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.	17 19 21 23 25

RO 128836 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a unor filme subțiri, dublu strat, din aliaje Zn-Ni-P, în două etape, o etapă de codepunere autocatalitică și a doua etapă de electrodepunere, caracterizat prin aceea că se utilizează în etapa de codepunere autocatalitică, drept electrolit alcalin, un amestec de soluții de sulfat de zinc, sulfat de nichel, hipofosfit de sodiu, la o temperatură de 70...90°C, un pH al băii de depunere de 9...11, un raport molar NiSO₄/ZnSO₄ de 4/1, un timp de depunere de 30...90 min, iar în etapa de electrodepunere, pe filmul obținut anterior se depune un film subțire de Zn-Ni-P, utilizând un electrolit acid, format dintr-un amestec de sulfat de nichel, sulfat de zinc, acid fosforic și acid fosforos, anodul fiind realizat din plăcuță de platină, iar electrodul de referință fiind constituit din electrodul de calomel saturat, soluția de electrolit, în etapa de electrodepunere, având un pH de 2...2,5 și o temperatură de 30...40°C, o tensiune aplicată de 0,7...2,0 V, o densitate catodică de curent de 70...90 mA/cm², o distanță anod-catod de 60...80 mm și un raport al suprafețelor anod/catod 5/1.

5

7

9

11

13

15

2. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, în etapa 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...1,5 cm³ și SC(NH₂)₂ în concentrații de 1...1,5 g/l, iar corectorul de pH este soluția de NaOH.

17

19

21

23

3. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, în etapa 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.

25

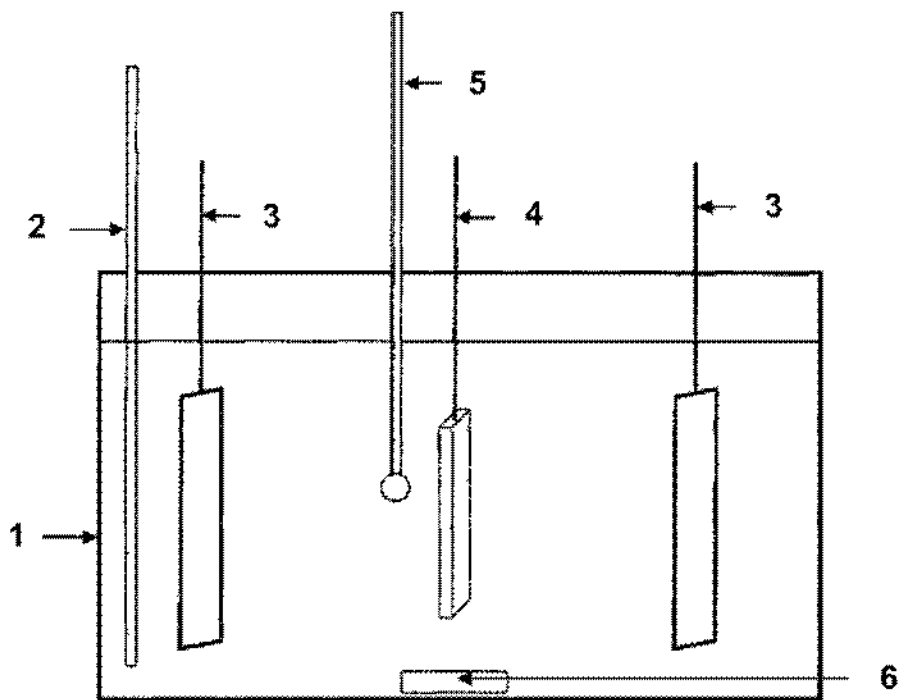
27

(51) Int.Cl.

C25D 3/12 (2006.01);

C25D 3/22 (2006.01);

C25D 5/12 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 293/2016