



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00144

(22) Data de depozit: 07.03.2012

(41) Data publicării cererii:  
30.10.2013 BOPI nr. 10/2013

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE  
ASACHI" DIN IAȘI,  
BD.PROF.D.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;

• VIZUREANU PETRICĂ, STR.PĂCURARI  
NR.10, BL.A1-3, SC.B, PARTER, AP.4, IAȘI,  
IS, RO;  
• SANDU ION, STR.SF.PETRU MOVILĂ  
NR.3, BL.L11, SC.A, ET.3, AP.3, IAȘI, IS,  
RO;  
• BACIU CONSTANTIN,  
STR.VASILE ALECSANDRI NR.9B, BL.B,  
SC.A, ET.2, AP.8, IAȘI, IS, RO;  
• VASILACHE VIOLETA,  
BD. GAVRIL TUDORAȘ NR.22, BL.C4,  
SC.A, AP.7, SUCEAVA, SV, RO

(54) **PROCEDEU DE PROTECȚIE ANTICOROSIVĂ A PIESELOR  
DIN FIER PRIN FOSFATARE ÎN SISTEM APOS**

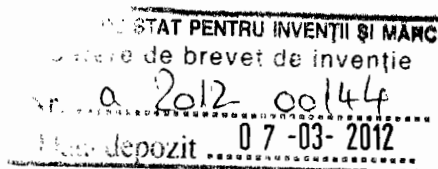
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de protecție anticorrosivă a unor piese din fier. Procedeu conform invenției constă din imersarea pieselor degresate, decapate și spălate, mai întâi într-o soluție apoasă, conținând acid sulfuric, pulbere de zinc, acid azotic, hidroxid de sodiu, azotit de sodiu, în care se mențin 15 min la o temperatură de 90°C, sub agitare continuă, și apoi într-o a doua soluție apoasă, conținând în plus

hexameten tetramină, timp de 15 min, la 75...80°C, sub agitare, după care piesele se spală cu apă distilată, se usucă, rezultând piese din fier cu o peliculă anticorrosivă având o grosime de 25...40 μm stabilă în timp, și o rezistență la coroziune comparabilă cu a oțelului inox.

Revendicări: 1





## PROCEDEU DE PROTECȚIE ANTICOROZIVĂ A PIESELOR DIN FIER PRIN FOSFATARE ÎN SISTEM APOS

Invenția se referă la un procedeu de protecție anticorozivă a pieselor din fier prin fosfatere în sistem apos, în vederea obținerii unor straturi ceramice subțiri, cu structuri cristaline dendritice uniforme, compacte și aderente la substrat.

Pentru obținerea unor straturi subțiri anticorozive prin coprecipitare secvențială de săruri greu solubile ale ionului piro-fosfat și/sau azotat, cu rol de protecție anticorozivă, dar și estetică, se folosesc procedeele pasivării suprafețelor metalice din fier, care au la bază procese 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 decapare, când se obțin pelicule uniforme, compacte și aderente la substrat, greu solubile de ortofosfați și/sau azotați ai metalelor tranziționale [1-3], în stări de oxidare stabile [1-7], în prezența poliacrilamidei [3], epoxiesterilor [4], silicaților [5], acidului citric și acidului sulfamic [6,7], benzotriazol [8] și altele [9-11].

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] sau alături de nichel [14] sau a altor cationi, precum Mg și Co [15, 16], ce folosesc ca agent anionic de precipitare de tip fosfat soluții apoase salin de fosfați de sodiu, potasiu sau amoniu.

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 induse ulterior punerii în operă, în prezență de medii climatice umede și care pentru protecție climatică și mecanică necesită tratamente ulterioare complexe, iar straturile sunt slab aderente.

Procedeul de protecție anticorozivă a pieselor din fier prin fosfatare în sistem apos, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că, în scopul obținerii straturilor superficiale subțiri, cu structuri cristaline dendritice uniforme, compacte și puternic aderente la substrat, după operațiile clasice de degresare și decapare, se implică un proces de coprecipitare în mediu acid, folosind două soluții apoase, prima (1) conținând pentru un litru următoarele componente: 9...12 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%, 5...6g Zn metalic pulbere, 2...4 mL HNO<sub>3</sub> 70%, 0.80...1.00 g NaOH, 0,4...0,5g NaNO<sub>2</sub> și 0,04...0,08g Na<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, iar a doua (2) o soluție cu compoziție asemănătoare cu prima (1), dar la care se adăugă 2 g hexametilen tetramina, Procesul de fosfatare are la bază mai multe secvențe de reacții de coprecipitare cu formarea pirofosfatului de fier și zinc. După degresarea și decaparea pieselor, urmată de spălarea cu apă distilată sau deionizată, piesele metalice din fier sunt imersate în soluția (1) timp de 15 de minute și respectiv în soluția (2) încă 15 minute, la temperatura de 90°C, sub agitare continuă, într-un vas aflat pe baie de termostatare.

Prin aplicare invenția aduce o serie de avantaje:

- se aplică ușor, prin simpla imersie;
- permite realizarea prin coprecipitare sinergică a unui strat uniform, compact și aderent la substrat, cu o structura dendritica bine definita;
- se poate aplica pe orice substrat metalic pe bază de fier, cum ar fi fontele și oțelurile, sub forma pieselor finite, turnate, deformate plastic volumic sau de suprafață la rece;
- straturile formate au o mare fiabilitate și stabilitate în timp;
- Straturile prezintă o rezistență deosebită la coroziune, putând fi comparate cu oțelurile inox ( $V_{cor} = 1,6 \cdot 10^{-3} \dots 1,9 \cdot 10^{-3}$  mm/an).

În continuare se dă un exemplu de realizare a invenției.

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.

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

**Tabelul 1.** Compoziția soluției de degresare chimică alcalină și parametri de lucru

| Nr. crt.                   | Compoenții 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>Valoarea</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 parametri de lucru

| Nr. crt.                   | Compoenții 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>Valoarea</b>     |
| 1                          | Temperatura, [ °C]   | 20...25             |
| 2                          | Timpul de decapare, [min]  | max. 30             |

După degresare și decapare piesele sunt spălate cu apă distilată sau deionizată, apoi sunt imersate timp de 15 minute, la temperatura de 90°C, sub agitare continuă, într-un vas aflat pe o baie de termostatare, care conține soluția (1) cu compoziția și parametri de lucru prezentați în Tabelul 3.

**Tabelul 3.** Compoziția soluției de fosfatere și parametrii de lucru

| Nr. crt.                   | Compoziții chimici   | Concentrația, [g/l] |
|----------------------------|--|---------------------|
| 1                          | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85% (ρ = 1,685g/cm <sup>3</sup> ) | 15,00 ... 18,50     |
| 2                          | Zn metalic pulbere   | 5,00 ... 6,00       |
| 3                          | HNO <sub>3</sub> 70% (ρ = 1,420g/cm <sup>3</sup> )               | 2,50 ... 4,50       |
| 4                          | NaOH   | 0,80 ... 1,00       |
| 5                          | NaNO <sub>2</sub>  | 0,40 ... 0,50       |
| 6                          | Na <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>                   | 0,04 ... 0,08       |
| <b>Parametrii de lucru</b> |  | <b>Valoarea</b>     |
| 1                          | Temperatura, [ °C]   | 90                  |
| 2                          | Timpul de reacție, [min]   | max. 15             |
| 3                          | Viteza de agitare [rpm]  | 200                 |

În etapa a doua piesele se scot din soluția (1) și se imersează pentru alte 15 minute, la temperatura de 75...80°C, sub agitare continuă, în soluția (2) care are compoziția și parametrii de lucru prezentați din Tabelul 4.

**Tabelul 4.** Compoziția soluției de fosfatere și parametrii de lucru

| Nr. crt.                   | Compoziții chimici   | Concentrația, [g/l] |
|----------------------------|--|---------------------|
| 1                          | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85% (ρ=1,685g/cm <sup>3</sup> ) | 15,00 ... 18,50     |
| 2                          | Zn metalic pulbere   | 5,00 ... 6,00       |
| 3                          | HNO <sub>3</sub> 70% (ρ=1,420g/cm <sup>3</sup> )               | 2,50 ... 4,50       |
| 4                          | NaOH   | 0,80 ... 1,00       |
| 5                          | NaNO <sub>2</sub>  | 0,40 ... 0,50       |
| 6                          | Na <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>                 | 0,04 ... 0,08       |
| 7                          | Hexameten tetramina  | 2                   |
| <b>Parametrii de lucru</b> |  | <b>Valoarea</b>     |
| 1                          | Temperatura, [ °C]   | 90                  |
| 2                          | Timpul de reacție, [min]                                       | max. 15             |
| 3                          | Viteza de agitare [rpm]  | 200                 |

După procesul de precipitare piesele fosfatate se supun spălării cu apă distilată și deionizată, prin imersie timp de 10 minute, până la un pH constant al soluției de spălare, apoi piesele sunt uscate în atmosferă deschisă și ambalate.

Procedeu are la bază două procese secvențiale de coprecipitare în sistem apos, în care se formează:

- mai întâi un strat subțire de fosfat de fer și zinc (Zn<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O – *phosphophyllite*), ușor inserat cu azotat de fer și zinc, cu o structura

dendritică bine delimitată 3D și slab rugoasă (caracteristici identificate prin analiză de suprafață utilizând tehnicile EDX și XRD);

- după care se depune un al doilea strat subțire de fosfat de fer și zinc fără urme de azotat, mult mai compact și mai uniform decât primul.

În formarea celui de-al doilea strat subțire de fosfat dublu de fer și zinc, în urma imersiei în soluția (2), rolul hotărâtor în procesul de reformare cristalină și nivelare a structurilor dendritice îl are hexametilen tetramina, un agent tensioactiv de suprafață cu rol multiplu de mordantant în reactivare a substraturilor și de îndepărtare a potențialilor ioni de impurificare prin insertare, care conduc la echilibre acido-bazice ce afectează stabilitatea structurală a ceramici peliculogene din fosfat dublu de fer și zinc.

Pelicula de tip ceramic astfel obținută permite o bună protecție climatică și mecanică, prezentând o grosime de 25...40  $\mu\text{m}$  și o rugozitate  $R_a = 5,6 \mu\text{m}$ , iar viteza de coroziune în mediu salin este cuprinsă între  $1,6 \cdot 10^{-3}$  și  $1,9 \cdot 10^{-3}$  mm/an, fiind omogenă, compactă și cu o bună aderență la substrat.

## Revendicare

Procedeu de protecție anticorozivă a pieselor din fier prin fosfatare în sistem apos, **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 în două soluții apoase: prima (1), conținând pentru un litru următoarele componente: 9...12 mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%, 5...6g Zn metalic pulbere, 2...4 mL  $\text{HNO}_3$  70%, 0,80...1,00 g NaOH, 0,4...0,5g  $\text{NaNO}_2$  și 0,04...0,08g  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ , iar a doua (2) cu o compoziție asemănătoare cu prima, dar la care s-a adăugat 2 g de hexametilen tetramina, unde sub agitare continuă se mențin timp de câte 15 de minute în în fiecare soluție, în prima soluție (1) la temperatura de 90°C, iar în a doua soluție (2) la 75...80°C, după care piesele se spală cu apă distilată, se usucă și se ambalează pentru expediere sau înmagazinare.