



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2022 00377**

(22) Data de depozit: **01/07/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2024 BOPI nr. **1/2024**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CERCETĂRI
METALURGICE S.A., STR.MEHADIA
NR.39, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **VOLCEANOV ENIKO, STR.GRĂDIȘTEA
NR.17, BL.87, SC.C, ET.4, AP.45,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MELINESCU MIHAELA-ALINA,
STR.ALUNIȘULUI, NR.4, BL.11A, SC.A,
ET.3, AP.12, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **EFTIMIE MIHAI,
STR. MĂGURA VULTURULUI NR. 64,
BL. 117A, SC. B, AP. 55, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **VOLCEANOV ADRIAN, STR.GRĂDIȘTEA
NR.17, BL.87, SC.C, ET.4, AP.45,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **POPESCU LAVINIA GABRIELA,
STR. PREVEDERII NR. 23, BL. G16, SC. B,
AP. 46, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **ACOPERIRI NANOCOMPOZITE DE TIP Ni-P-OXID
CU PROPRIETĂȚI ANTICOROZIVE ȘI MECANICE
PERFORMANTE PE SUBSTRAT DE OȚEL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la niște acoperiri nanocompozite de tip Ni - P - Oxid cu proprietăți anticorozive și mecanice performante pe substrat de oțel, cu un conținut ridicat de 8% P sau scăzut de 1% P, obținute fără energie electrică exterioară în băi de depunere autocatalitică din soluții apoase. Acoperirile nanocompozite conform invenției sunt realizate în băi de acoperire cu următoarea compoziție: 34 g/l sulfat de Ni hexahidrat, 35 g/l hipofosfit de Na monohidrat, 35 g/l acid malic, 12 g/l acid succinic, 0,01 g/l acid citric, 0,001 g/l tiouree, 0,01 g/l dodecil sulfat de Na și o componentă oxidică dispersoidă nanometrică 5 nm de 2,5 g/l zirconă, respectiv 6 g/l amestec de 85% alumină + 15% zirconă de 8 nm, la pH = 5,5 încălzită la temperatura de 92 ± 2°C, asigurând depunerea unui strat de 12...14 μm/h, iar compozițiile cu conținut scăzut de 1% P sunt constituite din 15 g/l sulfat de Ni hexahidrat, 30 g/l hipofosfit de Na monohidrat, 10 g/l acid succinic, 1 g/l acid citric, 50 g/l acid lactic, 0,004 g/l tiouree, 0,01 g/l dodecil sulfat de Na

și o componentă oxidică dispersoidă de 2,5 g/l zirconă, respectiv 6 g/l amestec nanometric de ZTA la pH = 8,1...8,5, încălzită la temperatura de 92 ± 2°C, asigurând depunerea unui strat de 7...10 μm/h. Procedul conform invenției are următoarele etape:

- 1) preactivarea substratului metalic urmată de activarea acestuia,
- 2) pretratarea suspensiei de nanoparticule oxidice timp de 4 ore în câmp de ultrasunete de 60 Hz cu puterea de 300 W, urmată de agitarea suspensiei timp de 4 ore la 500 rot/min. Pentru obținerea unei dispersii avansate,
- 3) depunerea autocatalitică a acoperirii de Ni - P - Ox într-o baie cu temperatura de 92 ± 2°C cu agitare continuă la 300 rot/min. și
- 4) tratament termic de durificare a stratului depus în atmosferă inertă, la 400°C cu palier de 1 oră.

Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 00347
Data depozit	01-07-2022

15

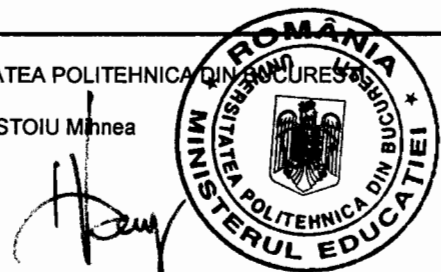
DESCRIEREA INVENȚIEI

Această invenție are ca scop obținerea pe cale autocatalitică reducătoare a unor acoperiri nanocompozite de tip Ni-P-Ox (unde Ox = pulberi ceramice dispersoide nanometrice de ZrO_2 tetragonal (5 nm) și respectiv ZTA un amestec mecanic de pulberi de $Al_2O_3+ZrO_2$ nanometrice (8 nm) cu proprietăți anticorozive și mecanice performante pe substrat de oțel cu conținut scăzut de carbon de până la 0,03%. Aceste acoperiri nanocompozite de tip Ni-P-Oxid sunt caracterizate prin aceea că pot fi formulate cu un conținut ridicat de fosfor (8%), respectiv cu un conținut scăzut de fosfor (1%), ambele tipuri se obțin fără energie electrică exterioară în băi de depunere autocatalitică din soluții apoase. Conform invenției formulările compozițiilor băilor de acoperire sunt prietenoase cu mediul, fără aport de metale grele (de ex. Pb) și pot asigura un conținut ridicat de fosfor (8% P) și se obțin sub formă de suspensie apoasă din: 34 g/l sulfat de nichel hexahidrat, 35 g/l hipofosfit de sodiu monohidrat, 35 g/l acid malic, 12 g/l acid succinic, 0,01 g/l acid citric, 0,001g/l tiouree, 0,01g/l dodecil sulfat de sodiu și o componentă oxidică dispersoidă nanometrică (5 nm) de 2,5 g/l zirconă, respectiv 6g/l amestec de 85% alumină + 15% zirconă de (8 nm), la pH = 5,5±0,1, încălzită la temperatura de 92°C ± 2°C asigură depunerea unui strat cu de 12-14 μm/h. C, fie compoziții cu conținut scăzut de P (1%) sub formă de suspensie apoasă din: 15 g/l sulfat de nichel hexahidrat, 30 g/l hipofosfit de sodiu monohidrat, 10 g/l acid succinic, 1 g/l acid citric, 50 g/l acid lactic, 0,004g/l tiouree, 0,01g/l dodecil sulfat de sodiu și o componentă oxidică nanometrică (5 nm) dispersoidă de 2,5 g/l zirconă, respectiv de 6g/l amestec nanometric (8 nm) de ZTA (85% alumină + 15% zircon), la pH = 8,1 ...8,5, încălzită la temperatura de 92°C ± 2°C, asigură depunerea unui strat cu de 7-10 μm/h. Procedul conform invenției constă în obținerea în cinci etape a acoperirilor nanocompozite de tip Ni-P-Ox, implică cinci etape: 1) pre-activarea substratului metalic, 2) activarea substratului metalic, 3) pre-tratarea suspensiei de nano-particule oxidice în vederea dispersiei avansate a acestora. 4) depunerea autocatalitică a acoperirii nanocompozite de tip Ni-P-Ox într-o baie de acoperire la temperatura de 92 ± 2°C, cu agitare continuă la 300 rot/min, 5) tratamentul termic de durificare a stratului depus în atmosferă inertă, la 400 °C cu palier 1 oră. Conform invenției, pretratarea suspensiei de nano-particule oxidice dispersoide se face timp de 4 ore în câmp de ultrasunete de 60 Hz, puterea de 300 W, urmată de agitarea suspensiei timp de 4 ore la 500 rotații/minut în vederea dezaglomerării acestora. Totuși, depunerea autocatalitică reducătoare a acoperirilor de Ni-P are un dezavantaj și anume, depunerea acestora are loc cu o viteză redusă. Conform brevetului se poate obține o creșterea a vitezei de depunere chimică și a omogenității acoperirilor de tip Ni-P-XO, depuse pe substraturi de bandă de oțel cu conținut scăzut de carbon.

INSTITUTUL DE CERCETĂRI METALURGICE S.A.
 Director general – COMAN Ștefanul-Cristian



UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN BUCUREȘTI
 Rector – COSTOIU Mihnea



PREZENTAREA STADIULUI TEHNICII

Dezvoltarea tehnologiei în domeniul ingineriei materialelor trebuie să satisfacă cerințele industriei contemporane. Există cerere pentru noi materiale cu proprietăți mecanice mai bune, fiabilitate mai mare, care să garanteze o exploatare mai îndelungată a aparatelor, chiar dacă lucrează în condiții agresive. Una dintre soluții poate fi aplicarea de materiale compozite care posedă o varietate de atribute utile. În zilele noastre, compozitele stau la baza expansiunii unei mulțimi de produse inovatoare din ramuri moderne, cum ar fi electronica, auto, chimie, minerit și multe altele [1–4]. Majoritatea straturilor de acoperire sunt depuse electrochimic cu sau fără electrozi. Unele metale sau aliaje (în principal nichel) sunt folosite ca matrice. Așteptările legate de acoperirile compozite sunt încă extinse, după cum demonstrează cercetările ample efectuate în multe cercetări centre din întreaga lume [1-17].

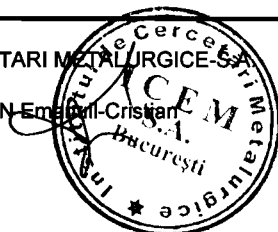
Placarea autocatalitică este un proces de reducere chimică, care depinde de reducerea catalitică a unui metal ion dintr-o soluție apoasă care conține un agent reducător și depunerea ulterioară a metalului fără utilizarea energiei electrice. În trecut, placarea autocatalitică cu nichel a câștigat popularitate datorită capacității sale de a produce acoperiri care posedă rezistență excelentă la coroziune, uzură și abraziune.

Acoperiri metalice care conțin o a doua fază sub formă de particule solide încorporate în timpul procesului tehnologic, care pot modifica remarcabil proprietățile fizico-chimice ale unei acoperiri, sunt grupul dominant de compoziții- acest tip de compoziții fac și obiectul prezentului brevet. Se pot da o multime de exemple care aparțin soluțiilor clasice din industria practică [1-9] acoperirea suprafeței motoarelor, burghie cu straturi de incheiere cu diamant utilizat în producția de țitei sau depozite cu PTFE pe elementele echipamentelor de fabricație a materialelor textile- pentru a numi doar câteva dintre ele.

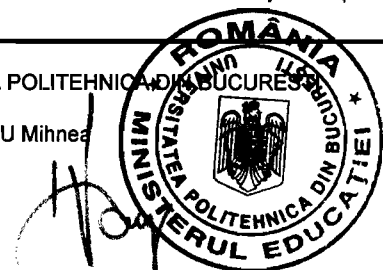
PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENȚIEI ÎN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

Spre deosebire de procedeul de galvanizare, problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în depunerea de acoperiri nanocompozite de Ni-P-Oxid pe cale chimică autocatalitică, care nu necesită curent electric extern; adică procesul este autoreglat de cinetica reacțiilor implicate. Co-depunerea continuă și uniformă a nichelului și fosforului se realizează prin reducerea catodică cu hidrogen atomic (H) produs în baie din hidroliza agentului reducător (hipofosfitul de sodiu- NaH_2PO_2). Băile utilizate în procesul autocatalitic sunt mai complexe și necesită mai mult control, în general, și sunt formulate pe bază de săruri de nichel (Ni^{2+}), agent reducător (NaH_2PO_2) și aditivi care controlează pH-ul, complexarea, stabilizarea băii și adăugarea altor substanțe pentru a asigura calitatea acoperirii [1-7]. Încorporarea diverselor particule inerte dintr-o baie electrolitică sau autocatalitică într-o matrice metalică poate aduce o nouă funcționalitate matricei pe bază de metal. Beneficiile potențiale ale unei astfel de ranforsări cu particule pot fi realizate doar dacă faza solidă este bine dispersată în acoperirea metalică. Soluția poate fi alegerea unei metode de amestecare adecvate sau o adăugare a unei substanțe tensioactive în baie. Agenții tensioactivi sunt adesea utilizate în sistemele coloidale, care sunt responsabili pentru uniformitate și stabilitate, precum și pentru o capacitate de adsorbție adecvată]. Fiind o componentă a băilor de nichel cu depunere autocatalitică, surfactanții influențează caracteristicile matricei Ni-P și cantitatea de solide încorporată. Aceasta este legată de modificarea sarcinii de suprafață a

INSTITUTUL DE CERCETARI METALURGICE SA
Director general – COMAN Emilian-Cristian



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI
Rector – COSTOIU Mihnea



particulelor pe care monomerii surfactantului sunt adsorbite pe hemimicele. Conform brevetului, dodecilsulfatul de sodiu a fost utilizat în mod original ca surfactant în faza de pretratare a componentei solide nano-oxidice în vederea obținerii unei dispersii cât mai avansate înaintea depunerii de nichel prin autocataliză pe substratul de oțel [15–17].

Obiectul invenției poate prezenta interes la beneficiari din industria auto, industria petrolului, industria minieră, industria electrotehnică și electronică, industria militară, deoarece procedeul conform invenției este versatil, ușor de adaptat pentru acoperirea unor structuri metalice cu forme complicate, inclusiv, a suprafețelor interioare a tuburilor, țevilor din oțel cu conținut scăzut de carbon.

Un avantaj major al placării cu nichel pe cale autocatalitică este capacitatea de a acoperi suprafața interioară a țevilor, supapelor și alte părți din diferite materiale, inclusiv metale (feroase și neferoase).

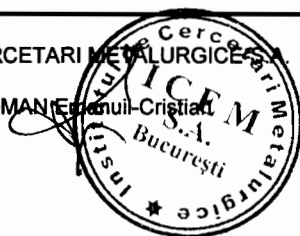
Metalele pot fi protejate de abraziune, acoperindu-le cu compozite metalice care conțin particule de oxidice (Al_2O_3 ; TiO_2 , SiO_2 , ZTA, ZrO_2 ; etc.). Aceste materiale dure sunt prea fragile și oferă o adeziune redusă sau deloc pentru a fi utilizate singure ca material de acoperire. Prin urmare, o matrice metalică este utilizată pentru a menține particulele oxidice împreună și pentru a facilita o bună aderență la suprafața metalică acoperită. Mai mulți cercetători [1-11] au folosit dimensiunea particulelor de TiO_2 în intervalul 15-300 nm, particulele de Al_2O_3 în intervalul 5-15 μm , particulele B_4C în intervalul 5-11 μm și particulele de SiC în intervalul 40-600 nm [10]. Literatura tehnică și brevetele privind procesele de depunere a nichelului indică o gamă largă de dezvoltare în ceea ce privește noi formulări, aditivi și alte co-precipități cu cobalt (Co), bor (B), carbură de siliciu (SiC), teflon etc..

Încorporarea diverselor particule inerte dintr-o baie electrolitică sau autocatalitică într-o matrice metalică poate aduce o nouă funcționalitate matricei pe bază de metal [5,6]. Beneficiile potențiale ale unei astfel de ranforsări cu particule pot fi realizate doar dacă faza solidă este bine dispersată în acoperirea metalică. Soluția poate fi alegerea unei metode de amestecare adecvate sau o adăugare a unei substanțe tensioactive în baie. Agenții tensioactivi sunt adesea utilizați în sistemele coloidale, care sunt responsabili pentru uniformitate și stabilitate, precum și pentru o capacitate de adsorbție adecvată. Fiind o componentă a băilor de nichel cu depunere autocatalitică, surfactanții influențează caracteristicile matricei Ni-P și cantitatea de solide încorporate [14]. Aceasta este legată de modificarea sarcinii de suprafață a particulelor pe care monomerii surfactantului sunt adsorbite pe hemimicele. Conform brevetului, dodecilsulfatul de sodiu a fost utilizat ca surfactant în mod original în faza de pretratare a componentei solide nano-oxidice în vederea obținerii unei dispersii cât mai avansate înaintea depunerii de nichel prin autocataliză pe substratul de oțel

Aceste acoperiri compozite au o rezistență la uzură și o duritate considerabil mai mari decât cele pe care le prezintă metalul pur. Rezistența la oxidare la temperaturi ridicate a aliajelor Ni-P poate fi semnificativ crescută prin adăugarea de Al_2O_3 , constatându-se o scădere a ratei de oxidare cu creșterea procentuală de volum de Al_2O_3 în compozit, așa cum semnaleză literatura de specialitate [11-17]. Acest lucru sugerează că acoperirile compozite Ni-P-Oxid depuse chimic prin procedeul autocatalitic ar trebui să ofere proprietăți bune de rezistență la uzură și coroziune la temperaturi ridicate.

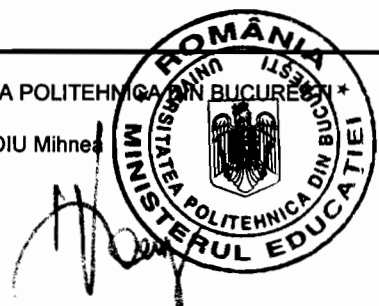
INSTITUTUL DE CERCETARI METALURGICE SA

Director general – COMANEA Ionuț-Cristian



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI

Rector – COSTOIU Mihnea



DOMENIUL TEHNIC ÎN CARE POATE FI APLICATĂ INVENȚIA

Obiectivul invenției poate înlocui cu succes din punct de vedere calitativ și economic acoperirile electrolitice de nichel, acoperirile de crom dur și benzile de oțel inoxidabil, cu caracteristici care le recomandă pentru utilizare în numeroase industrii precum: industria chimică și petrolieră, aeronautică, automobile, industria alimentară, electronică (substraturi de hard disk, plăci imprimate), arme de foc, unelte de tăiere etc.). Există un interes reînnoit pentru acoperirile cu proprietăți excepționale de duritate, uzură și impact pentru autovehicule și alte aplicații mecanice.

PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE, PE CARE O REZOLVĂ INVENȚIA

În comparație cu tehnologiile brevetate, brevetul acesta se concentrează pe creșterea vitezei de depunere, a omogenității, continuității și adeziunii straturilor complexe de tip Ni-P-Ox cu proprietăților anticorozive și rezistență mecanică performante, folosind noi amestecuri ecologice (care elimină aportul de metale grele în baia de depunere), ceea ce duce și la obținerea de noi materiale constând în straturi de acoperire nanocompozite. Încorporarea particulelor de dimensiune nanometrică în acoperirile Ni-P conform invenției îmbunătățește semnificativ proprietățile acoperirii și conferă noi caracteristici funcționale performanței sale pe suprafețele din oțel cu conținut scăzut de oțel. Spre exemplu, în brevetul RO131880 (A2) 2017, *Tehnologie de acoperire a benzilor subțiri din oțel cu strat nanocompozit Ni-P-Al₂O₃* [15] se face referire la un procedeu de acoperire a unor benzi subțiri, din oțel, într-o baie de acoperire conținând o soluție de acoperire formată din 20 g/l sulfat de nichel, 23 g/l hipofosfit de sodiu, 11 g/l acetat de sodiu, 0,01 g/l acetat de plumb și 3 g/l alumina, încălzită la temperatura de 83...85°C, la o viteză de lucru de 0,7...1 m/min, care asigură o grosime de strat de 5...12 μm. De asemenea în lucrările [11,12, 16, 17] este utilizat acetatul de plumb ca stabilizator al băii de acoperire. Domeniul compozițional al acoperirilor nanocompozite de tip Ni-P-Ox, conform invenției este clar delimitat pentru compozițiile cu conținut ridicat de fosfor (8%P), respectiv pentru compoziția cu conținut scăzut de fosfor (1%P) așa cum este arătat în revendicarea 1 și 2 și elimină prin formularea compoziției băii aportul de metalele toxice, de ex. Pb din acetatul de plumb- utilizat în brevetul RO131880 (A2) 2017.

O dovadă în plus a activității inventive constă în procedeul de obținere a acoperirilor nanocompozite de tip Ni-P-Ox care implică cinci etape după cum urmează: 1) pre-activarea substratului metalic, 2) activarea substratului metalic, 3) pretratarea suspensiei de nano-particule oxidice dispersoide se face timp de 4 ore în câmp de ultrasunete de 60 Hz, puterea de 300 W, urmată de agitarea suspensiei timp de 4 ore la 500 rotații /minut. Conform brevetului, dodecilsulfatul de sodiu a fost utilizat ca surfactant în mod original în această fază de pretratare a componentei solide nano-oxidice în vederea obținerii unei dispersii cât mai avansate înainte depunerii de nichel prin autocataliză pe substratul de oțel. 4) depunerea autocatalitică a acoperirii nanocompozite de tip Ni-P-Ox într-o baie de acoperire la temperatura de 92 ± 2°C, cu agitare continuă la 300 rot/min, 5) tratamentul termic de durificare a stratului depus în atmosferă inertă, la 400 °C cu palier 1 oră. Structura Ni-P-Ox depusă chimic este amorfă. Cu toate acestea, această structură amorfă este metastabilă și suferă o

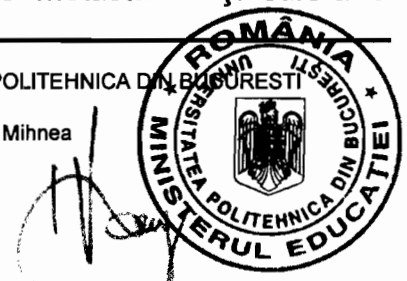
INSTITUTUL DE CERCETARI METALURGICE S.A.

Director general – COMAN Emanuil Cristian



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI

Rector – COSTOIU Mihnea



tranziție cristalină doar odată cu creșterea temperaturii. După un tratament termic adecvat, acoperirea devine cristalină și duritatea și rezistența la uzură sunt mult îmbunătățite prin incorporarea particulelor în metalele depuse chimic este o metodă convenabilă de preparare a acoperirilor compozite, iar particulele îmbunătățesc proprietățile mecanice și fizice ale acoperirii.

EXPUNEREA INVENȚIEI

Procedeul de realizare a acoperirilor nanocompozite de tip Ni-P-Oxid cu proprietăți anticorozive și mecanice performante obținute cu consum redus de energie pe substrat de oțel comportă **5 etape tehnologice** principale:

- 1) pre-tratarea substratului metalic
- 2) activarea substratului metalic,
- 3) pre-tratarea suspensiei de nano-particule oxidice
- 4) depunerea chimică autocatalitică a acoperirii
- 5) tratamentul termic în atmosferă inertă a stratului depus.

Etapa 1 - Pretratarea substratului de oțel

Substratul metal a constat din benzi subțiri de oțel cu conținut scăzut de carbon 0,025-0,03% cu grosime de 0,15–0,40 mm având dimensiunea de 20mm×20mm×1,5 mm. Benzile au fost lustruite mecanic cu hârtie șmirghel de diferite grade din carborund (1000 și 1200) pentru îndepărtarea impurităților.

În cazul acoperirii chimice cu nichel prin metoda autocatalitică a substraturilor metalice, cu diferite compoziții și proprietăți sunt necesare proceduri specifice pentru fiecare tip de substrat, fiind imposibil de a alege o abordare generală de pregătire a suprafeței. Principiile de pregătire a suprafețelor feroase se bazează pe etape succesive, pentru îndepărtarea murdăriei, dezoxidare și activarea suprafeței materialului prelucrat.

O caracteristică importantă a acoperirii metalelor este tăria legăturii care se realizează între metalul de bază (substrat) și stratul de acoperire. La acoperirea metal pe metal sunt cerute obligatoriu valori ridicate de aderență prin curățarea minuțioasă a suprafeței metalului de bază pentru înlăturarea contaminanților străini (murdărie, produse de coroziune, oxizi, pete). În unele cazuri, în care suprafața a fost grav corodată sau sunt acoperite de țunder sau alte reziduuri puternic aderente, este necesară pretratarea mecanică (sablarea) a suprafeței.

Curățarea suprafețelor metalice prin îndepărtarea contaminanților străini este realizată în general prin folosirea de materiale comerciale de curățare alcalină. Selecția se bazează pe natura contaminanților și tipului de substrat. Îndepărtarea de pe suprafață a oxizilor și a metalelor nedorite este realizată prin atac chimic.

Pentru acoperirea chimică cu nichel (metoda electroless) sunt eficiente soluțiile de decapare acidă și materialele dezoxidante alcaline, care sunt similare cu cele utilizate la acoperirea electrochimică. În unele cazuri, sunt utilizate la finisarea suprafeței tratamente mecanice a suprafeței (sablare) înainte de tratamentul chimic.

Trebuie remarcat faptul că, suprafețele care sunt în mod natural active pot deveni pasive când sunt contaminate cu reziduuri străine sau straturi de oxid. Din acest motiv, pregătirea suprafeței pentru acoperire chimică cu nichel necesită cel mai înalt grad de îngrijire și control al tuturor procedurilor de finisare al metalului.

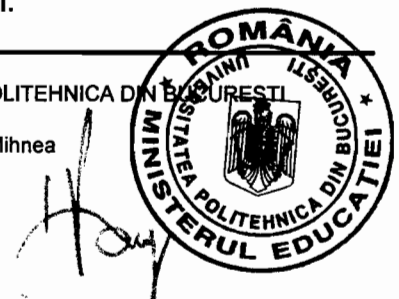
INSTITUTUL DE CERCETĂRI METALURGICE S.A.

Director general – COMAN Crăciun Cristina



UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN BUCUREȘTI

Rector – COSTOIU Mihnea



Un alt motiv pentru care este nevoie de o selecție atentă a procesului de pregătire este că acesta poate afecta în mod semnificativ porozitatea depunerii metalice. Acest lucru este valabil mai ales pentru acoperirea chimică cu nichel. Reziduurile de curățare și dezoxidare pot crește porozitatea nichelului depus chimic, creând pete pasive, care nu va iniția acoperirea chimică. Straturile subțiri de nichel (sub 5 μm) depus chimic sunt mai poroase decât stratul de nichelul cu grosime comparabilă depus electrochimic. În timpul acoperirii chimice cu nichel, procesele de depunere sunt inițiate în spații foarte mici și substratul va deveni acoperit deplin prin creșterea laterală a acestor spații. Timpul scurt de acoperire nu permite o acoperire completă a materialului de bază, provocând depuneri chimice poroase.

Etapa 2 - Activarea suprafeței metalice

Conform invenției, pregătirea substratului metalic pentru îndepărtarea impurităților (grăsimi, oxizi, praf, tunder etc) de pe suprafața acestuia se face prin expunerea simultană la un câmp de ultrasunete și la acțiunea chimică a unui mediu alcalin. Benzile de oțel se imersează timp de 5 minute într-o baie cu ultrasunete la 60Hz, 300 W (la temperatura de 80°C într-o soluție bazică complexă (30 g/L NaOH + 10 g/L Na₂CO₃ + 5 g/L citrat de sodiu + 5 g/L EDTA) astfel preparată având un pH de 12,50, urmată de clătire temeinică în apă distilată. Apoi, substratul de oțel se imersează timp de 30 secunde într-o baie cu HCl 20% la temperatura camerei urmată de clătire temeinică în apă distilată și apoi în acetonă până la dispariția petelor albe de săruri de pe suprafața acestora.

Pregătirea adecvată a suprafeței benzii subțiri de oțel cu conținut scăzut de carbon, are un rol decisiv în obținerea unei acoperiri aderente, uniforme și continue. O mare parte a defectelor de nichelare sunt provocate de pregătirea inadecvată a suprafeței materialului suport.

Etapa 3 - Pretratarea suspensiei de nano-particule oxidice înaintea depunerii

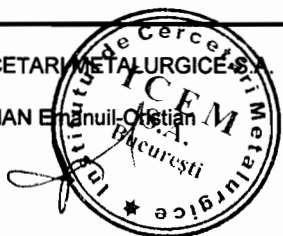
Conform invenției, tratarea suspensiei de nano-particule oxidice dispersoide se face timp de 4 ore în câmp de ultrasunete de 60 Hz, puterea de 300 W, urmată de agitarea suspensiei timp de 4 ore la 500 rotații/minut în vederea dezaglomerării acestora. Suspensia de nano-particule oxidice se prepară la concentrația de 2,5 g ZrO₂/l, respectiv la concentrația 6g ZTA (85%Al₂O₃+15% ZrO₂)/l așa cum este arătat în Tabelul 1, în funcție de tipul de acoperire. Conform brevetului, dodecilsulfatul de sodiu a fost utilizat ca surfactant în mod original în această fază de pretratare a componentei solide nano-oxidice în vederea obținerii unei dispersii cât mai avansate înaintea depunerii de nichel prin autocataliză pe substratul de oțel.

Etapa 4 - Depunerea chimică autocatalitică a acoperirii nanocompozite de tip Ni-P-Ox în baie de acoperire se realizează conform celor 4 rețete de dozare a componentelor redată în Tabelul 1.

Rețetele băilor de depunere chimică cuprind cele două componente esențiale formării stratului Ni - P, respectiv hipofosfitul de sodiu (reducătorul) și sulfatul de nichel (sarea furnizoare de ioni de nichel). Conform brevetului, în vederea creșterii vitezei de depunere, pe lângă acestea, în compoziția chimică s-au introdus agenți de

INSTITUTUL DE CERCETĂRI METALURGICE S.A.

Director general – COMAN Eudochiu-Ovidiu



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

Rector – COSTOIU Mihnea



complexare, acceleratori ai depunerii, soluții tampon, stabilizatori ai băii și apoi adaosul de nanoparticule oxidice dispersoide pretratate [14].

Soluțiile băii chimice au fost proaspăt preparate din substanțe chimice de calitate analitică și apă distilată, conform Tabelului 1.

Tabel 1 – Rețete de dozare a componentilor băii de depunere a acoperirilor nanocompozite de tip Ni-P-Oxid

Component	Baia Z2.5P8	Baia Z2.5P1	Baia AZ6P8	Baia AZ6P1	Rol
Sulfat de nichel hexahidrat, g/l	34	15	34	15	Sursa de nichel
Hipopofosfit de sodiu monohidrat, g/l	35	30	35	30	Sursa de fosfor
Acid malic, g/l	35	-	35	-	Accelerator
Acid succinic, g/l	12	10	12	10	Accelerator
Acid citric, g/l	0,01	1	0,01	1	Agent de complexare
Acid lactic, g/l	-	50	-	50	Agent de complexare
Tiouree, g/l	0,001	0,002	0,001	0,002	Stabilizator
Dodecil sulfat de sodiu, g/l	0,01	0,01	0,01	0,01	Surfactant
Hidroxid de amoniu, ml	7,5	5	7,5	5	Reglator pH
ZrO ₂ tetragonal (5nm), g/l	2,5	2,5	-	-	Particule nanometrice
ZTA (85%Al ₂ O ₃ și 15% ZrO ₂) amestec mecanic, (8nm), g/l	-	-	6	6	Particule nanometrice

Acidul citric și acidul lactic au fost folosiți ca agenți de complexare care formează complexi metastabili cu ionii de nichel și îi eliberează lent pentru reacție, ceea ce ajută la menținerea stabilității băii și a timpului de depunere [14]. Viteza de depunere și mecanismul de reacție sunt influențate de agentul de complexare.

Tiourea a înlocuit acetatul de plumb care este recomandat de regulă în literatură de specialitate ca stabilizator al băii. Cantitatea adecvată și precisă de stabilizator în baie mărește rata de depunere a acoperirilor, în timp ce cantitatea în exces scade rata de depunere [14]. *Tiourea* joacă un rol important ca inhibitor pentru reducerea nichelului în timpul depunerii și pentru o viteză mai bună de depunere nu trebuie să fie mai mare de 0,002 g/l în baie. Stabilizatorii au și funcția importantă de a crește rezistența la coroziune a straturilor compozite.

Acidul malic și acidul succinic au rol de acceleratori în baia de acoperire chimică. Cantitatea adecvată și precisă de stabilizator în baie crește rata de depunere a straturilor de acoperire, în timp ce cantitatea în exces scade rata de depunere [14].

Dodecil sulfatul de sodiu (C₁₂H₂₅NaSO₄) este adăugat ca agent de umectare (surfactant) în baia fără electroliți în faza de pretratere a nanoparticulelor oxidice și pentru a menține în suspensie particulele oxidice care au tendința de a se depune la fundul băii. Funcția importantă a surfactantului constă în reducerea tensiunii superficiale a fazei lichide, permițând dispersia mai ușoară și reducerea tensiunii interfaciale dintre component lichidă a băii și componenta solidă oxidică nanometrică. În baia de nichel,

INSTITUTUL DE CERCETARI METALURGICE-S.A.
Director general – COMAN Emanuil



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI
Rector – COSTOIU Mihnea



prezența surfactantului favorizează reacția de depunere a stratului dintre soluția de baie și suprafața substratului [14].

La obținerea acoperirilor în condiții de pH constant, s-a utilizat ca agent tampon suplimentar, acidul acetic, iar corectarea de pH s-a făcut cu hidroxid de amoniu. Alegerea acidului compatibil cu ceilalți parametri ai soluției, s-a făcut prin raportare la compoziția băii de depunere și pe considerente economice și de protecția mediului. O măsură a eficienței soluției tampon este cantitatea de acid necesară pentru a schimba pH-ul soluției. Pentru determinarea cantității de acid s-a utilizat metoda titrării. Menținerea pH-ului băii de depunere este foarte importantă deoarece el influențează viteza de depunere, compoziția și calitatea stratului depus.

Parametri de lucru a băii de depunere a straturilor nanocompozite Ni-P-Ox sunt cei menționați în **Tabelul 2**.

Tabelul 2 Parametrii de lucru a băii de depunere a straturilor nanocompozite Ni-P-Ox

Parametri de lucru a băii de acoperire	Baia Z2.5P8	Baia Z2.5P1	Baia AZ6P8	Baia AZ6P1
pH	5,5±0,1	8,1	5,5±0,1	8,6
Viteza de agitare a băii, rot/min	300	300	300	300
Temperatura, °C	92 ± 2	92 ± 2	92 ± 2	92 ± 2
Continut de P, %	8	1	8	1
Rata de depunere a acoperirii	14 μm/h	10 μm/h	12 μm/h	7 μm/h

Etapele 5- Tratamentul termic de durificare în atmosferă inertă a stratului depus

Tratamentul termic al acoperirilor a fost realizat într-un cuptor electric cu camera de reacție interioară pentru o bună izolare față de restul cuptorului. În reactor a fost introdus argon pentru a preveni oxidarea. Tratamentul termic a fost în atmosferă inertă în argon la 400°C cu o viteză de încălzire de 5°C/min., menținerea unui palier de o oră, urmat de răcire în cuptor până la temperatura ambiantă.

EXEMPLU PRACTIC

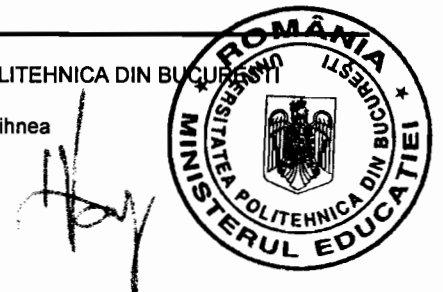
Se dă în continuare un exemplu [14] de realizare a acoperirii compozite de tip Ni-P-Oxid cu proprietăți anticorozive și mecanice performante pe substrat de oțel și a procedurii conform invenției. Mijloacele tehnice care constituie caracteristicile tehnice esențiale ale procedurii propuse pentru obținerea acoperirii compozite de tip Ni-P-Oxid cu proprietăți anticorozive și mecanice performante pe substrat de oțel cuprind mai multe operații tehnologice, și anume: pregătirea substratului metalic pentru îndepărtarea impurităților (grăsimi, oxizi, praf, tunder etc) de pe suprafața acestuia prin expunerea simultană în câmp de ultrasunete și într-o baie alcalină / imersie în baie acidă pentru activarea substratului metalic/ dispersia avansată a suspensiei de nano-particule oxidice/ imersia substratului în celula de reacție chimică / și tratamentul termic în atmosferă inertă a stratului depus, într-o succesiune și cu parametrii tehnologici care să asigure omogenitate chimică, continuitate și aderență corespunzătoare a stratului depus.

Procedura de realizare a acoperirii compozite de tip Ni-P-Oxid cu proprietăți anticorozive și mecanice performante pe substrat de oțel are următoarele caracteristici, definite de 5 etape tehnologice:

INSTITUTUL DE CERCETARI METALURGICE ȘI METALURGIE
Director general – COMAN Emanoil-Cristian



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
Rector – COSTOIU Mihnea



- Etapa 1:** Pre-tratarea substratului metalic
- Etapa 2:** Activarea suprafeței substratului metalic,
- Etapa 3:** Pre-tratarea suspensiei de nano-particule oxidice
- Etapa 4:** Depunerea chimică autocatalitică a acoperirii
- Etapa 5:** Tratamentul termic de durificare a stratului depus

Etapa 1: Pretratarea substratului de oțel înaintea depunerii

Ca substrat pentru acoperiri au fost folosite benzi de oțel de ambutisare cu grosime de 0,15–0,40 cm din care pentru etapele experimentale de depuneri de acoperiri compozite s-au tăiat bucăți de 20×20×1,5 mm. Compoziția chimică a substratului, corespunde unui oțel cu conținut scăzut de carbon, și anume: 0,025% C, 0,032% Si, 0,020% Mn, 0,032% P, 0,015% S, 0,015% Cr, 0,010% Ni, 0,002% W și 99,849% Fe.

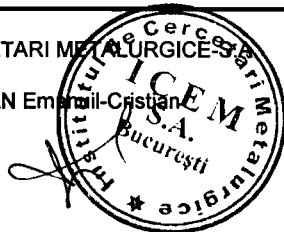
Pre-tratarea substratului de oțel înaintea depunerii constă în lustruirea mecanică pe un disc rotitor cu hârtie șmirghel de diferite grade din carborund (1000 și 1200) până la îndepărtarea petelor de reziduuri străine-murdărie și/sau straturi de oxid. Este nevoie de o selecție atentă a procesului de pregătire a suprafeței deoarece acesta poate afecta în mod semnificativ omogenitatea și porozitatea depunerii metalice. Pregătirea adecvată a benzii suport din oțel are un rol determinant în obținerea unei acoperiri aderente, uniforme și continue. O mare parte a defectelor de acoperire sunt provocate de pregătirea inadecvată a suprafeței materialului suport. Defectele remanente din etapa de pregătire a suprafeței substratului nu se atenuează după etapa de depunere autocatalitică, dimpotrivă acestea de accentuează [14].

Etapa 2: Activarea suprafeței substratului metalic

Benzile de oțel se imersează timp de 5 minute într-o baie cu ultrasunete (la temperatura de 80°C într-o soluție bazică complexă preparată din: 30g/l NaOH + 10g/l Na₂CO₃ + 5g/l citrat de sodiu + 5g/l EDTA (acid etilen-diamino-tetraacetic) la pH de 12,60, urmată de clătire temeinică în apă distilată. Apoi, substratul de oțel se imersează timp de 30 secunde într-o baie de HCl cu concentrația 20% la temperatura camerei, urmată de clătire temeinică în apă distilată. Apoi probele au fost tratate cu solvent (acetona) și în cele din urmă, substraturile au fost uscate la temperatura ambiantă.

Pentru evaluarea gradului de curățare a substratului metalic se efectuează testul pentru suprafețele hidrofobe de rupere a apei, conform testului ASTM F22-21 (Standard Test Method for Hydrophobic Surface Films by the Water-Break), care utilizează metoda trecere/refuz pentru a evalua prezența contaminanților hidrofobi, care pot fi dăunători pentru aderența acoperirilor. Este un mijloc calitativ de evaluare a energiei de suprafață, care este direct legat de curățenia suprafeței. În acest test, este evaluat vizual evoluția curentului de apă în timp ce curge pe suprafață. Dacă aceasta se întinde într-o foaie continuă, neîntreruptă, indică faptul că suprafața este substanțial lipsită de contaminanți hidrofobi. Dacă suprafața este contaminată cu substanțe cu energie de suprafață scăzută, apa care curge nu se va scurge uniform peste suprafață, ci se va sparge în "picături aderente pe suprafață, această tendință fiind denumită „ruptura apei”.

INSTITUTUL DE CERCETARI METALURGICE
Director general – COMAN Emil-Cristian



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI
Rector – COSTOIU Mihnea



Etapa 3: Pre-tratarea suspensiei de nano-particule oxidice

Adaosurile oxidice a băilor de placare conform invenției constau din particule nanometrice de dioxid de zirconiu (zirconia, ZrO_2), respectiv in pulbere nanometrica tip ZTA ($85\% Al_2O_3 + 15\% ZrO_2$).

Pulberea de ZrO_2 este sub formă polimorfă tetragonală (in urma stabilizării cu Y_2O_3), cu diametrul mediu al particulelor de 5 nanometri. Compoziția chimică a pulberii de nanometrice de ZrO_2 a fost 63,05% at. O, 8,69% at. Y și 767,33% at. Zr.

Pulberea tip ZTA ($85\% Al_2O_3 + 15\% ZrO_2$) cu diametrul mediu al particulelor de 8 nanometri. Compoziția chimică a pulberii de nanometrice de Al_2O_3 a fost 64,16% at Al. și 35,84 % at O.

Pulberea de alumină (Al_2O_3) a avut dimensiunea medie a particulele de ~ 8 nanometri, Cele două componente oxidice au fost dozate gravimetric in raportul $85\% Al_2O_3: 15\% ZrO_2$ și apoi au fost aliate mecanic prin măcinarea într-o moară planetară de laborator, timp de 48 de ore. Componentele oxidice nanometrice se dozează gravimetric conform rețetelor invenției.

Pre-tratarea suspensiei de nano-particule oxidice dispersoide la concentrația de 2,5g ZrO_2/l de 5 nm, respectiv 6g ZTA de 8 nm ($85\% Al_2O_3 + 15\% ZrO_2$) se face timp de 4 ore in câmp de ultrasunete de 60 Hz, puterea de 300 W, urmată de agitarea suspensiei timp de 4 ore la 500 rotații /minut. Dodecilsulfatul de sodiu a fost utilizat ca surfactant in mod original in această fază de pretratare a componentei solide nano-oxidice in vederea obținerii unei dispersii cât mai avansate inaintea depunerii de nichel prin autocataliză pe substratul de oțel.

Etapa 4: Depunerea chimică autocatalitică a acoperirii Ni-P-Ox

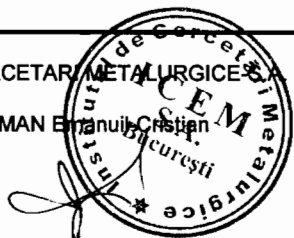
Exemplu: Depunerea chimică de reducere autocatalitică a acoperirii Ni-P-nano ZrO_2 se realizează într-o **celulă electrochimică (numită baie de acoperire)** care se conectează fără curent electric prin scufundarea substratului de oțel pretrat și activat în 250 ml de soluție, timp de 15, 30, 45 și respectiv 60 de minute in funcție de grosimea stratului dorit. Soluția din baia de acoperire se agită cu o viteză de 300 rot/min in vederea îndepărtării hidrogenului care ia naștere la interfața de reacție pe toată durata depunerii.

Spre exemplificare, compozițiile băilor de placare Ni-P-nano ZrO_2 sunt următoarele:

Baia (Z2.5P8) – cu conținut ridicat de fosfor (8%P): 34g/l sulfat de nichel hexahidrat, 35g/l hipofosfit de sodiu hidrat, 35g/l acid malic, 12g/l acid succinic, 0,1g acid citric/100ml, 0,01g/l dodecil sulfat de sodiu, 0,01g/100ml tiouree, 7,5 ml hidroxid de amoniu 25%, și 2,5g/L nano- ZrO_2 . In baia de depunere a straturilor compozite Ni-P- ZrO_2 trebuiesc menținuți următorii parametri de lucru: pH =5,5, temperatura de lucru a băii $92^\circ C \pm 2^\circ C$, viteza de agitare a soluției 300 rot/min. pH-ul băii a fost măsurat utilizând un pH-metru (model Hanna Instruments -USA) și ajustat cu soluție de NH_4OH .

Baia (Z2.5P1) – cu conținut scăzut de fosfor (1%P): 15g/l sulfat de nichel hexahidrat, 30g/l hipofosfit de sodiu hidrat, 10g/l acid succinic, 1g acid citric, 50g/L acid lactic, 0,01g/l dodecil sulfat de sodiu, 0,01g/100ml tiouree, 5 ml hidroxid de amoniu 25%, și 2,5g/L nano- ZrO_2 . In baia de depunere a straturilor compozite Ni-P- ZrO_2 trebuiesc menținuți următorii parametri de lucru: pH = 8,1...8,6, temperatura de lucru a băii

INSTITUTUL DE CERCETARI METALURGICE
Director general – COMAN Eranu Cristian



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
Rector – COSTOIU Mihnea



92°C±2°C, viteza de agitare a soluției 300 rot/min. pH-ul băii a fost măsurat utilizând un pH-metru (model Hanna Instruments -USA) și ajustat cu soluție de NH₄OH.

Etapa 5- Tratamentul termic de durificare in atmosferă inertă a stratului depus

Tratamentul termic al acoperirilor a fost realizat într-un cuptor electric cu camera de reacție interioară pentru o bună izolare față de restul cuptorului. În reactor a fost introdus argon pentru a preveni oxidarea. Gazele au fost spălate, la ieșirea din incintă, într-un vas cu apă. Probele au fost așezate pe un suport ceramic refractar prin care gazul inert a circulat ușor în interior. Concentrația de gaz a fost uniformă pe tot volumul incintei, asigurând astfel o bună protecție pe suprafața probei. Tratamentul termic a fost în atmosferă inertă în argon la 400°C cu o viteză de încălzire de 5°C/min., menținerea unui palier de o oră, urmat de răcire în cuptor până la temperatura ambiantă.

CARACTERISTICILE ACOPERIRILOR NANOCOMPOZITE DE TIP Ni-P-OXID CU PROPRIETĂȚI ANTICOROZIVE ȘI MECANICE PERFORMANTE PE SUBSTRAT DE OȚEL după tratamentul termic de durificare in atmosferă inertă sunt:

- Protecția anticorozivă la o soluție de NaCl de concentrație de 3,5%, de aproape zece ori mai bună în comparație cu substratul fără acoperire, așa cum este arătat în **Tabelul 3**.

Tabelul 3 Viteza de coroziune a acoperirilor nanocompozite Ni-P-Ox după tratament termic comparativ cu substratul de oțel fără acoperire

Tip acoperire	Acoperirea Z2.5P8	Acoperirea Z2.5P1	Acoperirea AZ6P8	Acoperirea AZ6P1	Referința oțel neacoperit
Continut de P, %	8	1	8	1	-
Viteza de coroziune, μm/an	9,031	9,186	8,936	9,077	87,29

- Microduratea Vickers este de 2,8 ...4 ori mai mare în cazul acoperirilor nanocompozite cu conținut scăzut de fosfor (1%P) în comparație cu substratul fără acoperire, așa cum rezultă din **Tabelul 4**.

Tabelul 4 Creșterea microduratei Vickers a acoperirilor Ni-P-Ox tratate termic comparativ cu substratul de oțel fără acoperire

Tip acoperire	Acoperirea Z2.5P8	Acoperirea Z2.5P1	Acoperirea AZ6P8	Acoperirea AZ6P1	Referința oțel neacoperit
Creșterea microduratei Vickers, HV50	1,8 ori	2,8 ori	2,0 ori	4 ori	1

INSTITUTUL DE CERCETARI METALURGICE-S.A.
Director general – COMAN Emanuel-Cristian



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI
Rector – COSTOIU Mihnea



AVANTAJELE PROCEDEULUI CONFORM INVENȚIEI:

- Se poate concluziona că, aceste acoperiri nanocompozite Ni-P-Oxid conform brevetului au durități și implicit o rezistență la uzură considerabil mai mari decât cele pe care le prezintă substratul metalic. După tratamentul termic în atmosferă inertă a stratului depus în Argon la 400°C cu palier o oră asigură pentru acoperirile cu conținut ridicat de fosfor (8%P) o protecție anticorozivă la o soluție de NaCl de concentrație de 3,5%, de aproape zece ori mai bună, respectiv pentru acoperirile cu conținut scăzut de fosfor (1%P) o microduritate Vickers aproape dublă, în comparație cu substratul metalic fără acoperire. Flexibilitatea procedului propus, fiind aplicabil acoperirii suprafeței pieselor cu formă complicată și la placarea interiorului țevelor, tuburilor, etc.
- Duritate și rezistență la coroziune excelente în comparație cu substratul metalic pe care se aplică acoperirea nanocompozită.
- Nu necesită o sursă exterioară de curent electric în timpul acoperirii autocatalitice.
- Formularea soluțiilor băii de depunere utilizând componente prietenoase cu mediul, eliminându-se de pildă, compușii cu plumb utilizați uzual pentru stabilizarea băii de depunere.
- Viteza de depunere a stratului de acoperire este relativ ridicată, 7-15 μm/h.
- Co-depunerea continuă și uniformă a acoperirilor nanocompozite de Ni-P-Oxid

DEZAVANTAJELE PROCEDEULUI CONFORM INVENȚIEI:

- Necesită un control riguros al calității suprafeței substratului metalic cât și a caracteristicilor băii de depunere pentru a se evita destabilizarea acesteia și evitarea unor acoperiri cu pori.

BIBLIOGRAFIE

- [1] L.J. Durney, Electroplating Engineering Handbook, fourth edition, Van Nostrand Reinhold, New York, (1984)
- [2] G. O. Mallory & B. Hajdu (1990). Electroless Plating: Fundamentals and applications. Bracknell, Berkshire, U. K.: Noyes Publications.
- [3] W. Riedel, Electroless Plating, ASM International, Ohio, (1991).
- [4] N. Feldstein, in J.O. Mallory and J.B. Hajdu (Eds), Electroless Plating: Fundamentals and Applications (AESF, Orlando, p.269. (1991)
- [5] D. W. Boudrand Electroless nickel plating, ASM Handbook, Surface Engineering. New York: ASM, 15, 200, (1994).
- [6] K. H., Krishnan, S. John, K. N. Srinivasan, J., Praveen, M., Ganesan & P. M. Kavimani (2006). An overall aspect of electroless Ni-P depositions: A review article. Metall.Mater. Trans, 37A(6), 1917–1926. doi:10.1007/s11661-006-0134-7, (2014)
- [7] J. Novakovic, P. Vassiliou, K. I. Samara, & T. Argyropoulos, Electroless Ni-P-TiO₂ composite coatings: Their production and properties. Surface and Coatings Technology, 201(3-4), 895–901. doi:10.1016/j. surfcoat.2006.01.005, (2006).
- [8] M., Ebrahimian-Hosseiniabadi, K., Azari-Dorcheh & S. M. Moonir-Vaghefi. Wear behaviour of Ni-P-B₄C composite coatings. Wear, 260(1-2), 123–127.

INSTITUTUL DE CERCETARI METALURGICE S.A.

Director general – COMAN Emilian-Cristian



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI

Rector – COSTOIU Mihnea



- doi:10.1016/j.wear.2005.01.020, (2006)
- [9] C. F. Malfatti, H. M. Veit, C. B. Santos, M. Metzner, H. Hololeczek & J. P. Bonino, Heat treated Ni-P-SiC composite coatings: Elaboration and tribo-corrosion behaviour in NaCl solution. Tribology Letters, 36(2), 165–173. doi:10.1007/s11249-009-9471, (2009)
- [10] A. Zarebidaki, & S. R. Allahkaram Corrosion assessment of electroless nickel-phosphorous/nano-silicon carbide composite, Coatings, Micro & Nano Letters, 6 (11), 937–940. doi:10.1049/mnl.2011.0456, (2011).
- [11] T. Radu, M. Vlad, F. Potecașu, G.G. Istrate, Preparation and characterization of electroless Ni-P-Al₂O₃ nanocomposite coatings, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 10, No. 3, p. 1055 – 1065, (2015)
- [12] V. Miron, E. Volceanov, G.G. Istrate, Corrosion behavior in different environments of Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ composite coatings by electroless deposition on steel strips surfaces, Romanian Journal of Materials; Vol. 46; No. 2; p. 204 – 209, (2016)
- [13] L. Balint, T. Radu, A. Ciocan, S. Constantinescu, Influence of Al₂O₃ nanoparticles on hardness and wear resistance of Ni-P-Al₂O₃ composite coatings prepared by electroless method, International Multidisciplinary Scientific GeoConference : SGEM; Sofia, Vol. 17, (2017). DOI:10.5593/sgem2017/61
- [14] A. Melinescu, E. Volceanov, Development of nanosized coatings for steel strips with high resistance to corrosion and abrasion, CCCDI-UEFISCDI, PN-III-P2.2.-PED-2019-3409, Contract de cercetare nr. 317/2020 -2022, Coordonat de UPB, ,
- [15] Brevet RO131880 (A2) 2017, Tehnologie de acoperire a benzilor subțiri din oțel cu strat nanocompozit Ni-P-Al₂O₃
- [16] E. Volceanov, M. Eftimie, A. Melinescu, A. Volceanov, A. Surdu, Sinteza și caracterizarea acoperirilor autocatalitice de nichel - fosfor cu conținut de particule oxidice nanometrice, Revista Română de Materiale/ Romanian Journal of Materials 51 (4), 485 – 494, (2021)
- [17] A. Melinescu E. Volceanov, M. Eftimie, A. Volceanov, I. Popescu, R. Trușcă, Efectul pregătirii suprafeței de oțel asupra caracteristicilor acoperirilor de Ni-P și Ni-P-Al₂O₃ depuse chimic, Revista Română de Materiale / Romanian Journal of Materials, 51 (4), 475 – 484, (2021)

INSTITUTUL DE CERCETARI METALURGICE S.A.
Director general – COMAN Emanoil Cristian



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI
Rector * COSTOIU Mircea *



Handwritten signature

REVENDICĂRI

1. Acoperirile nanocompozite de tip Ni-P-Oxid cu proprietăți anticorozive și mecanice performante pe substrat de oțel caracterizate prin aceea că, au un **conținut ridicat de fosfor (8%)**, utilizează **soluții apoase prietenoase cu mediul, fără aport de metale grele**, constau din 34g/l sulfat de nichel hexahidrat, 35g/l hipofosfit de sodiu monohidrat, 35g/l acid malic, 12g/l acid succinic, 0,01g/l acid citric, 0,001g/l tiouree, 0,01g/l dodecil sulfat de sodiu și o componentă oxidică dispersoidă nanometrică de 2,5g/l zirconă, respectiv 6g/l amestec de 85% alumină+15% zircon, la pH=5,5±0,1 încălzită la temperatura de 92°C±2°C asigură depunerea unui strat cu de 12-14 μm/h.

2. Acoperirile nanocompozite de tip Ni-P-Oxid cu proprietăți anticorozive și mecanice performante pe substrat de oțel caracterizate prin aceea că, au un **conținut scăzut de fosfor (1%)**, utilizează **soluții apoase prietenoase cu mediul, fără aport de metale grele**, constă din soluții apoase constituite din 15g/l sulfat de nichel hexahidrat, 30g/l hipofosfit de sodium monohidrat, 10g/l acid succinic, 1g/l acid citric, 50g/l acid lactic, 0,004g/l tiouree, 0,01g/l dodecil sulfat de sodiu și o componentă oxidică nanometrică (5nm) dispersoidă de 2,5g/l zirconă, respectiv de 6g/l amestec nanometric (8nm) de 85% alumină+15% zirconă, la pH = 8,1...8,6, încălzită la temperatura de 92°C±2°C, asigură depunerea unui strat cu de 7-10μm/h.

3. Procedeele de obținere a acoperirilor nanocompozite de tip Ni-P-Oxid cu proprietăți anticorozive și mecanice performante pe substrat de oțel, caracterizat prin aceea că, conform revendicărilor 1 și 2, implică cinci etape tehnologice principale, după cum urmează:

Etapa 1: Pre-activarea substratului metalic prin lustruire mecanică cu hârtie șmirghel de diferite grade de finețe din carborund (1000 și 1200),

Etapa 2: Activarea substratului metalic prin imersarea benzilor de oțel timp de 5 minute într-o baie cu ultrasunete la temperatura de 80 °C într-o soluție bazică complexă cu pH de 12,50, compusă din 30g/l NaOH+10g/l Na₂CO₃+5g/l citrat de sodiu + 5g/l EDTA (acid etilen-diamino-tetraacetic), urmată de clătire temeinică în apă distilată și imersie timp de 30 secunde într-o baie cu HCl 20% la temperatura camerei, urmată de clătire temeinică în apă distilată și apoi în acetonă.

Etapa 3: Pre-tratarea suspensiei de nano-particule oxidice dispersoide la concentrația de 2,5g ZrO₂/l de 5nm, respectiv 6g ZTA de 8nm (85%Al₂O₃+15%ZrO₂) se face timp de 4 ore în câmp de ultrasunete de 60Hz, puterea de 300W, urmată de agitarea suspensiei timp de 4 ore la 500 rotații/minut. Dodecilsulfatul de sodiu se utilizează ca surfactant în pretratarea componentei solide nano-oxidice în vederea obținerii unei dispersii cât mai avansate înaintea depunerii de nichel prin autocataliză pe substratul de oțel.

Etapa 4: Depunerea reducătoare autocatalitică a acoperirii nanocompozite de tip Ni-P-Ox într-o baie de acoperire din suspensii ecologice (fără aport de metale grele), conform revendicării 1, respectiv 2, la temperatura de 92±2°C, cu agitare continuă la 300 rot/min, fără utilizarea curentului electric din surse externe în timpul depunerii.

Etapa 5: Tratamentul termic de durificare a stratului depus în atmosferă inertă (argon) la 400°C cu o viteză de încălzire de 5°C/min., menținerea unui palier de o oră, urmat de răcire în cuptor până la temperatura ambiantă.

INSTITUTUL DE CERCETARI METALURGICE S.A.

Director general – COMAN Emanu. Cristian



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI

Rector: COSTOȘ Ștefania

