



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00594

(22) Data de depozit: 28/09/2022

(41) Data publicării cererii:
29/03/2024 BOPI nr. 3/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,
VOLUNTARI, IF, RO

(72) Inventatori:
• MATEI ALINA, STR. DELINEȘTI NR.4,
BL.TD 45, SC.A, AP.17, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ȚUCUREANU VASILICA,
STR.COMPLEXULUI NR.3, BL.61, SC.3,
ET.10, AP.131, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) TRATAMENTE DE SUPRAFAȚĂ A ALIAJELOR DE ALUMINIU
PRIN UTILIZAREA ACIZILOR GRAȘI PENTRU CREȘTEREA
GRADULUI DE HIDROFOBIE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de tratare a suprafețelor aliajelor de aluminiu prin utilizarea acizilor grași pentru creșterea gradului de hidrofobie a acestora. Procedeu conform invenției este un procedeu chimic de hidrofobizare a suprafețelor aliajelor de Al având următoarele etape:

1) degresarea suprafeței prin imersie, la temperatura camerei, într-un amestec de acetonă și etanol într-un raport volumic de 1 : 1, timp de 15 min., urmat de uscare în flux de aer,

2) imersarea timp de 3 min. într-o soluție alcalină de NaOH (5%),

3) spălarea suprafeței cu apă deionizată,

4) imersarea într-o soluție acidă de HNO₃ (10%), timp de 60 sec., la temperatura camerei,

5) spălare cu apă deionizată,

6) menținere în soluție etanolică de acid oleic (C₁₈H₃₄O₂, cis-9-Acid Octadecenoic de concentrație 30 mM), sau în soluție etanolică de acid elaidic (C₁₈H₃₄O₂, trans-9-Acid Octadecenoic de concentrație 30 mM), cu timpul de menținere în fiecare soluție cuprins între 100...120 min. , la temperatura camerei,

7) spălarea substraturilor de aliaje prin imersie în apă deionizată timp de 30...60 sec., la temperatura camerei, și

8) stabilizarea filmelor de acizi grași, de tipul acidului oleic sau a acidului elaidic la suprafața aliajelor de Al printr-un tratament termic la o temperatura de 60°C timp de 60 min.

Revendicări: 1

Figuri: 2

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.	2022-0594
Data depozit	28-09-2022

9

TRATAMENTE DE SUPRAFAȚĂ A ALIAJELOR DE ALUMINIU PRIN UTILIZAREA ACIZILOR GRAȘI PENTRU CREȘTEREA GRADULUI DE HIDROFOBIE

Autori: Matei Alina, Țucureanu Vasilica

Descriere:

Invenția se referă la o metodă accesibilă de tratare a suprafeței hidrofile a aliajelor de aluminiu prin utilizarea acizilor grași nesaturați (acid oleic sau acid elaidic) pentru creșterea gradului de hidrofobicitate și de protecției acestora.

Aliajele de aluminiu din seria 5xxx (în special A5251) sunt aliaje de rezistență medie, cu proprietăți remarcabile (rezistență la uzură, rezistență mecanică, tenacitate la rupere, duritate, rezistență la oboseală, ductilitate etc.), dar sensibilitate și durabilitate scăzută, ceea ce limitează aplicabilitatea în diferite medii chimice și mecanice agresive, la variații de temperatură etc. O problemă serioasă cu influență negativă asupra diverselor tipuri de metale și/sau aliaje o constituie coroziunea și durabilitatea în timp, astfel dezvoltarea metodelor de protecție reprezintă un pas esențial pentru multe ramuri industriale. Pentru rezolvarea acestor dezavantaje, în general, se urmărește creșterea caracterului hidrofob prin efectuarea de tratamente de suprafață ale substraturilor metalice cu molecule de energie superficială scăzută. Prezenta invenție propune o abordare accesibilă și eficientă pentru obținerea de suprafețe hidrofobe, prin utilizarea acizilor grași nesaturați (acidul oleic sau acidul elaidic) ce permit scăderea energiei de suprafață și formarea unor legături chimice între lanțul achil hidrofob și suprafața aliajului de aluminiu, oferind astfel substraturilor durabilitate pe termen lung și proprietăți excelente.

Procedeele dezvoltate de-a lungul timpului pentru tratarea suprafețelor metalice urmăresc, în principal asigurarea unei bune aderențe, uniformității și durabilități între stratul metalic și stratul protector. Este cunoscută din brevetul CN101982560A o metoda de tratare a suprafeței aliajelor de aluminiu prin *i*) efectuarea gravării chimice utilizând o soluție apoasă de acid clorhidric și menținere în soluție, la temperatura de 30-50°C, timp de 3-6 min., *ii*) modificarea suprafeței prin utilizarea soluției de acid gras (acid lauric sau acid stearic) în soluție etanolică, utilizând metoda de depunere în vapori, prin punerea



aliajului de aluminiu într-un vas sigilat și plasarea într-un cuptor, la temperatura de 100-200°C, timp de 1-3 ore, proces urmat de menținerea aliajului la temperatură de 50-90°C, solidificarea timp de 0.5-1.5 ore și răcire cu aer.

De asemenea, se cunoaște din brevetul WO2004059036 posibilitatea utilizării compușilor cu formula generală X-Y-L-(W-Z)_n, care conțin o parte moleculară hidrofobă și o altă parte hidrofilă, cuplate una cu cealaltă, în care X reprezintă o grupare terminală ce poate forma o substanță chimică și/sau fizică puternică cu suprafețele metalice; Y reprezintă o hidrocarbură alifatică având 5 până la 60 atomi de carbon; L reprezintă o grupare de cuplare (grupare de legătură liniară care unește o grupare hidrofobă la una, două sau trei grupări hidrofile); W reprezintă o grupare hidrofilă, și; Z reprezintă o altă grupare terminală (ex. -OH, -SH, -NH₂, -COOH, -CH=CH, etc).

În prezent, pentru realizarea suprafețelor hidrofobe sunt cunoscute o serie de metode, inclusiv tratament în plasma, oxidarea anodică și umedă, depunerea chimică și electrochimică, pulverizare termică/rece, etc. care necesită un control strict al parametrilor de proces și implica utilizarea agenților chimici puternici, ceea ce limitează performanța și aplicabilitatea practică a diverselor tipuri de aliajelor. De asemenea, există posibilitatea ca pentru protecția substraturilor să se folosească tiolii și acizii grași cu lanț alchil lung, agenții alchilici perfluorurați, silanii organici alchil sau fluorurați, polimerii pe bază de polidimetilsiloxan și alte tipuri de polimeri sau combinațiile acestora.

Utilizarea acidului oleic (acidul cis-9-octadecenoic, C₁₈H₃₄O₂) pentru substratul de zinc și aliajele sale necesită o asperizare mecanică cu hârtie abrazivă, spălare cu etanol și apă deionizată, urmat de imersarea într-o soluție etanolică de N,N-dimetilformamidă, și apoi imersate într-o soluție etanolică de acid oleic la temperatura camerei, pentru o perioadă de ~24 ore. În cazul utilizării aliajelor de magneziu, se aplică asperizarea mecanică (cu hârtie de SiC), curățire prin ultrasonare în alcool. După etapa de curățire, substraturile sunt imersate în soluție apoasă de acid citric pentru îndepărtarea stratului de oxid și activarea suprafeței aliajului. Suprafața rugoasă a aliajelor s-a realizat prin imersare în soluție de CuCl₂, urmat de imersare în soluție etanolică de acid oleic și uscare la temperatura de 120°C, timp de 10 min.

O altă direcție de cercetare pentru hidrofobizarea suprafeței aliajelor constă în utilizarea acidului stearic, în care pentru asperizarea substraturilor se utilizează o hârtie




abrazivă, urmate de curățire prin etape de ultrasonare succesive în etanol și apă, imersie în soluție de HCl/H₂O₂ la temperatura camerei. Apoi, sunt clătite cu apă deionizată și etanol pentru îndepărtarea reziduurilor. Astfel, substraturile din aliaj de aluminiu prin imersarea într-o soluție etanolică de acid stearic și uscare, permit obținerea unei suprafețe cu unghi de contact de 160°. Funcție de tipul aliajului utilizat, pentru a obține o suprafață hidrofobă și pentru a îmbunătăți rezistența la coroziune a substratului, s-a aplicat un proces combinat, în prima etapă cu formarea Mg(OH)₂ prin tratament hidrotermal, la temperatura de 120°C, timp de 24 ore, urmată de imersie în trei condiții diferite, *i)* imersie în soluție de acid stearic în cloroform la temperatura de 50°C, timp de 2 ore, *ii)* imersie în acid stearic lichid la temperatura de 100°C, timp de 2 ore și *iii)* imersie în acid stearic lichid la temperatura de 150°C, timp de 2 ore.

Conform protocoalelor cunoscute pentru realizarea suprafeței hidrofobe a aliajelor, în special a aliajelor de aluminiu, s-au identificat câteva probleme legate pornind de la etapele de pregătire a suprafețelor, prin utilizarea unor metode grosiere (mecanice) de prelucrare a suprafețelor ce determină apariția unor fisuri/defecte la suprafață, utilizarea unor tehnologii avansate, costisitoare, care necesită un control strict al parametrilor de proces, etape intermediare multiple până la etapa de hidrofobizare, etc. Aceste dezavantaje extind procesul și durata de procesare, contribuind la creșterea prețurilor de producție și obținerea de suprafețe cu proprietăți neuniforme. De asemenea, se utilizează agenți chimici, cu toxicitate ridicată ce limitează capacitatea de protecție, performanțele și aplicabilitatea practică.

Principala problemă pe care o rezolvă prezenta invenție se referă la obținerea unor suprafețe hidrofobe printr-o abordare accesibilă și eficientă, fără echipamente specializate și costisitoare, care poate fi aplicată aliajelor de aluminiu, stabilind o bună concordanță între componente, protecție împotriva coroziunii în diverse medii, îmbunătățește proprietățile (ex. autocurățare, protecție la îngheț și apă), și asigură durabilitate pe termen lung etc. Procedul conform invenției presupune folosirea unui proces de asperizare chimică în două etape prin menținerea substraturilor în soluții de NaOH și respectiv HNO₃.

Procedul conform invenției presupune parcurgerea următoarelor etape: *i)* curățarea prin degresare a suprafeței aliajelor de aluminiu, *ii)* asperizarea chimică a suprafeței aliajelor de aluminiu, *iii)* menținerea în soluțiile de acizi grași (acid oleic sau



acid elaidic) în vederea creșterea gradului de hidrofobie a suprafeței aliajelor de aluminiu, iv) spălarea substraturilor pentru a îndepărta acizii nelegați de suprafață, v) stabilizarea filmelor de acizi grași atașati la suprafața aliajelor de aluminiu.

Pentru realizarea suprafețelor hidrofobe a aliajelor de aluminiu, care fac obiectul prezentei invenții se pornește în procesare folosind următoarele substanțe chimice: hidroxid de sodiu (NaOH), acid azotic (HNO₃), apă deionizată (ADI), acetonă (C₃H₆O), etanolul (C₂H₅OH), acid oleic (C₁₈H₃₄O₂, *cis*-9-Acid Octadecenoic) și acid elaidic (C₁₈H₃₄O₂, *trans*-9- Acid Octadecenoic).

Procedeul, conform invenției, constă în parcurgerea următoarelor etape:

i) Curățarea prin degresare a suprafeței aliajelor de aluminiu

Procedeul conform invenției presupune degresarea aliajelor pentru a îndepărta urmele de grăsime, praful și alți contaminanți organici. Procedeul conform invenției presupune imersarea substraturilor din aliaj de aluminiu într-un amestec de acetonă și etanol, în raport volumic de 1:1, timp de 15 min, urmat de uscare în flux de aer.

ii) Aperizarea chimică a suprafeței aliajelor de aluminiu

Procedeul conform invenției presupune parcurgerea a două etape: *i)* imersarea într-o soluție alcalină de NaOH (5%) timp de 3 min., la temperatura camerei. Ulterior, substraturile de aliaje s-au spălat succesiv în apă deionizată. *ii)* imersarea aliajelor în soluție acidă de HNO₃ (10%), timp de 60 sec., la temperatura camerei. Conform invenției, substraturile de aluminiu s-au spălat în apă deionizată pentru eliminarea produselor secundare de reacție și uscate în flux de aer.

Etapele de degresare și asperizare a substraturilor de aliaje sunt considerate esențiale pentru pregătirea substraturilor în vederea creșterii gradului de hidrofobie a suprafeței.

iii) Creșterea gradului de hidrofobie a suprafeței aliajelor de aluminiu prin menținere în soluțiile de acizi grași

Procedeul conform invenției presupune hidrofobidizarea suprafeței aliajelor de aluminiu în soluții etanolice de acizi grași de tipul acidului oleic (C₁₈H₃₄O₂, 18:1 *cis*-9), concentrație de 30 mM sau acidului elaidic (C₁₈H₃₄O₂, 18:1 *trans*-9; izomer al acidului oleic), de concentrație 30 mM. Conform invenției, peste substraturile de aluminiu se adaugă soluția acidului gras nesaturat (acid oleic sau acid elaidic) astfel încât să aliajele



să fie acoperite. Timpul de menținere a substraturilor de aliaje în soluția acidului nesaturat este de 100...120 min., la temperatura camerei, etapă urmată de imersarea aliajelor în etanol, sub agitare pentru a îndepărta acizii neatașați de suprafață. Pentru a asigura îndepărtarea totală a produșilor secundari de reacție și a excesului de acizi organici, se practică folosirea a două etape de spălare cu apă deionizată, fiecare etapă necesită un timp de imersie de 30...60 sec.

iv) Stabilizarea filmelor organice atașate la suprafața aliajelor de aluminiu

Procedeul de obținere a suprafețelor hidrofobe conform invenției presupune o etapă de stabilizare a filmelor de acizi grași la suprafața aliajelor de aluminiu prin tratament termic la o temperatură de 60 °C, timp de 60 min.

Substraturile de aliaje de aluminiu astfel obținute pot fi păstrate în cutii închise.

Calitatea și caracterul aplicativ al suprafeței aliajelor de aluminiu cu grad ridicat de hidrofobie poate fi urmărită din punct de vedere morfologic și a capacității de umectare. Studiile morfologice realizate prin microscopie electronică de baleiaj (figura 1) au arătat că suprafața aliajelor după etapă de asperizare au format o suprafață poroasă, cu rugozitate de ordin nanometric și cu centri activi a căror dimensiune variază între 5...15 nm, ce au permis atașarea cu ușurință a acizilor grași și formarea unui strat subțire și omogen. Capacitatea de umectare a suprafeței aliajelor procesate este susținută din analiza unghiul de contact (figura 2), care indică un comportament hidrofil în cazul substraturilor asperizate (în jurul valorii de 70°) și un comportament hidrofob pentru substraturile pe care s-au depus filme organice de acizi grași nesaturați, în jurul valorii de 110° în cazul acidului oleic și la 130° în cazul acidului elaidic.



Bibliografie:

- [1]. CN101982560A;
- [2]. WO2004059036;
- [3]. Y. Wan, Z. Wang, Z. Xu, L. Yu, C. Qi, Fabrication and tribological behavior of superhydrophobic zinc surface based on oleic acid, *Thin Solid Films* 5203, 1080-1083, (2011). DOI:10.1016/j.tsf.2011.09.054;
- [4]. H. Wang, Y. Wei, M. Liang, L. Hou, Y. Li, C. Guo, Fabrication of stable and corrosion-resisted super-hydrophobic film on Mg alloy, *Colloids Surface A* 509, 351-358, (2016). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.09.027;
- [5]. Z. Wei, D. Jiang, J. Chen, S. Ren, L. Ji, Fabrication of mechanically robust superhydrophobic aluminum surface by acid etching and stearic acid modification, *Journal of Adhesion Science and Technology* 31, 2380-2397 (2017). DOI: 10.1080/01694243.2017.1302698;
- [6] W.F. Ng, M.H. Wong, F.T. Cheng, Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hanks' solution, *Surf. Coat. Tech.* 204, 1823-1830 (2010). DOI:10.1016/j.surfcoat.2009.11.024.
- [7] P. Varshney, S.S. Mohapatra, A. Kumar, Superhydrophobic coatings for aluminum surfaces synthesized by chemical etching process, *International Journal of Smart and Nano Materials* 7, 248-264 (2016). DOI: 10.1080/19475411.2016.1272502.



Revendicări:

[1] Procedul chimic de hidrofobizare a suprafeței aliajelor de aluminiu, caracterizat prin aceea că sunt parcurse următoarele: (etapa 1) degresarea suprafeței aliajelor de aluminiu prin imersie, la temperatura camerei, într-un amestec de acetonă și etanol în raport volumic de 1:1, timp de 15 min, urmat de uscare în flux de aer; (etapa 2) imersarea într-o soluție alcalină de NaOH (5%) timp de 3 min.; (etapa 3) spălare cu apă deionizată; (etapa 4) imersarea într-o soluție acidă de HNO₃ 10%, timp de 60 sec., la temperatura camerei; (etapa 5) spălare cu apă deionizată; (etapa 6) menținerea în soluție etalonică de acid oleic (C₁₈H₃₄O₂, *cis*-9-Acid Octadecenoic, concentrație 30 mM), sau în soluție etalonică de acid elaidic (C₁₈H₃₄O₂, *trans*-9-Acid Octadecenoic, concentrație 30 mM), timpul de menținere în fiecare soluție este de 100...120 min., la temperatura camerei; (etapa 7) spălarea substraturilor de aliaje prin imersie în apă deionizată timp de 30-60 sec., la temperatura camerei; (etapa 8) stabilizarea filmelor de acizi grași, de tipul acidului oleic sau a acidului elaidic la suprafața aliajelor de aluminiu prin tratament termic la o temperatură de 60 °C timp de 60 min.



Desene:

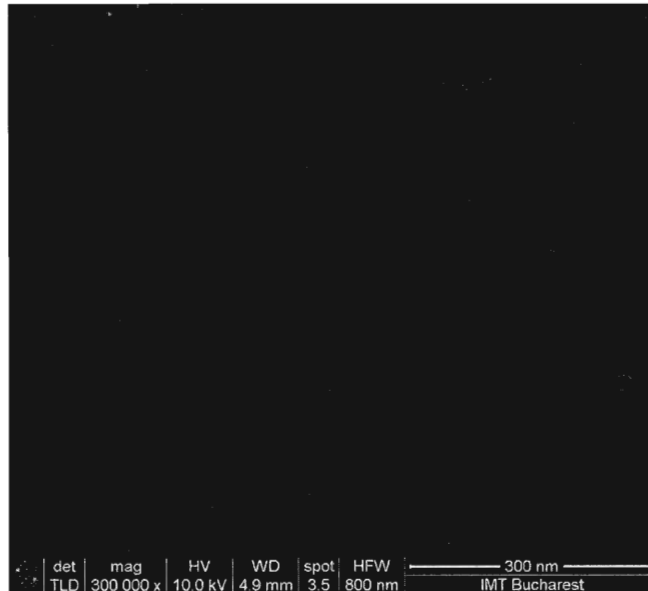


Figura 1: Micrograficul SEM a suprafeței aliajului de aluminiu după modificare cu acid elaidic

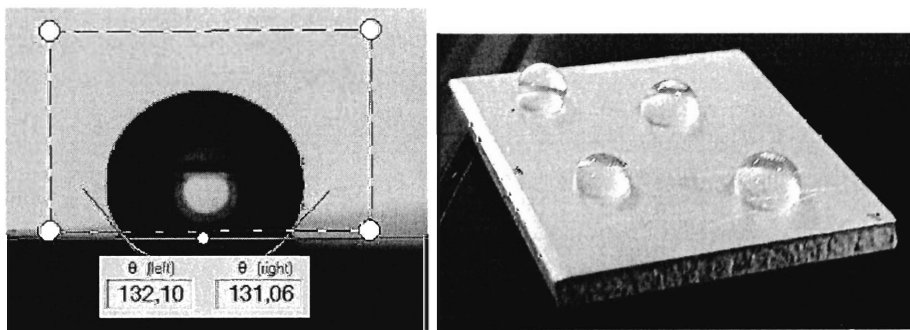


Figura 2: Unghi de contact și poza picătură a acidului elaidic pe suprafața aliajului de aluminiu

