



MD 3082 G2 2006.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3082 (13) G2
(51) Int. Cl.: C23F 13/00 (2006.01)
C23F 13/02 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2005 0224 (22) Data depozit: 2005.08.08</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2006.06.30, BOPI nr. 6/2006</p>
<p>(71) Solicitanți: COSOV Vilghelm, MD; COSOVA Tatiana, MD; TARAN Nicolae, MD; PAVLOV Vitali, MD; MATIUSENSCHI Alexandru, MD; PALAMARCIUC Julia, MD (72) Inventatori: COSOV Vilghelm, MD; COSOVA Tatiana, MD; TARAN Nicolae, MD; PAVLOV Vitali, MD; MATIUSENSCHI Alexandru, MD; PALAMARCIUC Julia, MD (73) Titulari: COSOV Vilghelm, MD; COSOVA Tatiana, MD; TARAN Nicolae, MD; PAVLOV Vitali, MD; MATIUSENSCHI Alexandru, MD; PALAMARCIUC Julia, MD</p>	

(54) Procedeu de protecție electrochimică a metalelor contra coroziunii

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la un procedeu de protecție electrochimică a metalelor contra coroziunii și poate fi utilizată pentru protecția conductelor și cazanelor.

Esența invenției constă în aceea că procedeuul prevede activarea anodică a suprafeței metalului în mediu acid la potențialul ce corespunde zonei active a metalului cu impuls direct al curentului, apoi densitatea impulsului curentului direct D_a se micșorează până la valorile, ce corespund potențialului zonei pasive, se include impulsul de curent invers, reglabil după durată și se stabilește raportul densităților impulsurilor de curent direct și invers

5
2
 D_a/D_k egal cu $(3,5...6,0) \cdot 10^3$ A/m², cu tratarea ulterioară a peliculei de oxid formate în soluție de alcool ce conține agent de pasivizare la acțiunea curentului periodic cu impuls invers reglabil după durată la potențialul zonei pasive.

10
În calitate de agent de pasivizare se utilizează tanin și/sau săruri ale metalelor electronegative rezistente la coroziune, în cantitate de 0,8...1,8 g/l și, corespunzător, de 1,5...4,0 g/l.

15
Revendicări: 2

MD 3082 G2 2006.06.30

MD 3082 G2 2006.0630

3

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de protecție electrochimică a metalelor contra coroziunii și poate fi utilizată pentru protecția conductelor și cazanelor.

5 Este cunoscut procedeu de protecție a metalului contra coroziunii, conform căruia tratarea suplimentară a peliculei pasive formate pe suprafața lui se efectuează prin polarizarea anodică a metalului în mediu acid, care conține cationi de metal electronegativ cu valență variabilă în forma lui cea mai inferioară (de exemplu, prin precipitarea cationilor de crom bivalent), ceea ce conduce la întărirea peliculei pasive și formarea pe suprafața ei a unui strat suplimentar, care constă din oxizii introduși în soluția de cationi, ce posedă stabilitate chimică înaltă în comparație cu oxidul metalului de protejat [1].

10 Însă la folosirea procedurii dat de protecție a metalelor contra coroziunii nu se obține o legătură trainică între metalul de protejat și oxid, precum și între metal și oxidul aceluși metal, care se introduce în peliculă din soluția de electrolit. Acest procedeu necesită și încălzirea electrolitului, ceea ce este legat de cheltuieli suplimentare de energie.

15 Este cunoscut și procedeu de protecție a metalelor contra coroziunii prin pasivarea anodică a suprafeței lor în mediu acid cu tratarea suplimentară a peliculei formate în soluție apoasă de alcool polihidroxilic cu folosirea curentului alternativ [2] (procedeu este luat drept cea mai apropiată soluție).

20 Pasivarea anodică a suprafeței necurățate a metalului în mediu acid cu curent continuu și tratarea ulterioară a peliculei formate în soluție apoasă de alcool polihidroxilic cu folosirea curentului alternativ nu permite de a asigura o coerență înaltă și o rezistență de adeziune sigură a peliculei pasive formate cu suprafața metalului de protejat. În plus, folosirea curentului alternativ obișnuit la tratarea peliculei inițiale de oxid nu dă posibilitatea de a schimba raportul dintre vitezele reacțiilor electrochimice de oxidoreducere și de a regla proprietățile protectoare ale peliculei pasive.

25 Problema pe care o rezolvă invenția este sporirea activității electrice a suprafeței metalului înainte de oxidare, mărirea coerenței și rezistenței de adeziune a peliculei pasive cu metalul, stabilității ei în mediu acid și eficacității protecției metalului contra coroziunii.

30 Esența invenției constă în aceea că procedeu prevede activarea anodică a suprafeței metalului în mediu acid la potențialul ce corespunde zonei active a metalului cu impuls direct al curentului, apoi densitatea impulsului curentului direct D_a se micșorează până la valorile, ce corespund potențialului zonei pasive, se include impulsul de curent invers, reglabil după durată și se stabilește raportul densităților impulsurilor de curent direct și invers D_a/D_k egal cu $(3,5...6,0) \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$, cu tratarea ulterioară a peliculei de oxid formate în soluție de alcool ce conține agent de pasivizare la acțiunea curentului periodic cu impuls invers reglabil după durată la potențialul zonei pasive.

35 În calitate de agent de pasivizare se utilizează tanin și/sau săruri ale metalelor electronegative rezistente la coroziune, în cantitate de $0,8...1,8 \text{ g/l}$ și, corespunzător, de $1,5...4,0 \text{ g/l}$.

40 Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că suprafața metalului de protejat este supusă în prealabil activării anodice electrochimice în soluție acidă pentru a mări uniformitatea și rezistența de aderență a peliculei de oxid inițiale cu metalul pe baza tratării cu acid a țunderului și înlăturării de pe suprafața ei în procesul spălării a diferitelor substanțe străine (de exemplu, la oțetul cu conținut mediu de carbon, a carbonului, sulfului, fosforului), care reduc rezistența de aderență a peliculei și proprietățile protectoare ale ei.

45 Activarea se efectuează cu curent periodic fără impuls de retur, temperatura soluției fiind de $288...295 \text{ K}$. De exemplu, pentru activarea oțelului de marca 3 în soluție de acid sulfuric de 30% a zonei potențialelor dizolvării active ($0,4...0,6 \text{ V}$) corespunde mărirea densității impulsului de curent direct $D_a = (5,5...6,5) \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$, când $D_k = 0$. Scăderea densității impulsului de curent direct (D_a) sub $5,5 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ conduce la formarea pe suprafața oțelului a unei pelicule neîntrerupte sfărâmițoase de culoare închisă, iar mărirea lui D_a peste $6,5 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ este însoțită de apariția pe suprafața de prelucrat a unor pete întunecate și aureole, care înrăutățesc calitatea peliculei de oxid. Când $D_a = (5,5...6,5) \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$, suprafața oțelului se tratează uniform, după deconectarea curentului ea devine mai uniformă și are culoarea opacă. Un efect analogic asupra stării suprafeței supuse activării are durata activării anodice și temperatura soluției. La tratarea pe parcursul a 40 s pe suprafața metalului rămân porțiuni netratate, iar mărirea timpului de prelucrare peste 90 s conduce la apariția pe suprafața tratată a petelor închise ale incluziunilor străine, care slăbesc legătura peliculei de oxid cu metalul. Cele mai bune rezultate se obțin la tratarea anodică, de exemplu, a oțelului de marca 3 pe parcursul a 50...85 s la $T=288...295 \text{ K}$.

Pentru formarea peliculei de oxid inițiale pe suprafața activată se aplică potențial pozitiv, ce corespunde zonei de pasivitate pentru metalul dat (pentru oțelul de marca 3 $+0,75...+1,9 \text{ V}$) pe

MD 3082 G2 2006.0630

4

parcursul timpului necesar pentru crearea peliculei de oxid neîntrerupte; pentru oțelul de marca 3 acest timp constituie 8...12 min, pentru oțelul de marca 45 – 15 min, pentru Al – 2...4 min, pentru oțelul de marca IX18H0T – 12...13 min.

5 Obiectul oxidat se scufundă în soluție apoasă de alcool metilic de 70% ce conține ca adaos agent de pasivizare, de exemplu, anilină, urotropină, tanin, tiouree, etilenglicol în cantitate de 0,5...2,8 g/l, totodată se formează pelicula de oxid stabilă care este supusă tratării anodice-catodice suplimentare și întăririi la potențialul ce corespunde zonei pasive pentru fiecare metal sau densității impulsului de curent direct (D_a) care corespunde acestui potențial, în condițiile reglării raportului D_a/D_k pe baza schimbării densității impulsului de curent de retur (D_k). În timpul trecerii impulsului de curent periodic de retur (D_k) prin soluție, care conține agent de pasivizare și (sau) metal, se produce descărcarea ionilor pozitivi de metal introduși în soluție, care în timpul trecerii ulterioare a impulsului de curent direct se oxidează, contribuind la compactarea și întărirea peliculei de oxid și la mărirea eficacității protecției metalului. Procedul permite de a realiza "alierea" peliculei de oxid prin formarea pe suprafața ei a "aliajelor" galvanice, de exemplu, Fe – Ni sau oxidilor – NiO, și a modifica raportul elementelor în peliculă. Experimentele efectuate au inclus trei variante.

Exemplul 1

15 Obiectele din oțel de marca 3 în număr de 9 au fost supuse în prealabil activării anodice în soluție apoasă de acid sulfuric de 30% timp de 40...120 s la temperatura de 288...295 K și densitatea curentului cu impuls direct $D_a = (5,5...7,0) \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ și $D_k = 0$.

20 Produsele curățate în prealabil de substanțe străine au fost spălate cu apă, scufundate din nou în baia cu soluție de acid sulfuric de 30%, s-a conectat curent periodic fără impuls de retur, s-a stabilit potențialul zonei pasive (pentru oțelul de marca 3 acest potențial se află în limitele +1,25...+1,40 V), apoi s-a stabilit raportul D_a/D_k egal cu 3/1, 3,5/1, 4/1...7/1 la potențialul zonei pasive, obiectele au fost ținute la acest potențial timp de 10...15 min, apoi au fost scufundate în soluție de alcool, care conține adaos de pasivizare de tanin în cantitate de 0,7...2,8 g/l, continuând polarizarea metalului în regimurile indicate timp de 10...12 min.

25 La deconectarea curentului periodic pe anod rămâne un înveliș dens de culoare cafenie-închisă puternic aliat cu metalul. După spălarea cu apă, uscare și cântărire obiectele au fost scufundate în soluție apoasă de HCl de 20% și ținute timp de 7 zile, apoi au fost spălate cu apă, uscate și cântărite din nou. După diferența de greutate a obiectelor s-a tras concluzia privind eficacitatea protecției contra coroziunii. Viteza dizolvării oțelului de marca 3 protejat de peliculă în comparație cu oțelul neoxidat se micșorează de 70...85 de ori și mai mult, iar în comparație cu rezultatele procedurii [2] – de 17...20 de ori.

30 Când conținutul de tanin este mai mic decât 0,7 g/l, se formează o peliculă instabilă la acidul clorhidric, iar când concentrația lui depășește 2,8 g/l, efectul protector al peliculei nu sporește. Cu micșorarea raportului D_a/D_k sub 3/1 și mărirea lui mai mult de 7/1 rezistența peliculei în soluție de HCl scade brusc.

Exemplul 2

35 Produsele din oțel de marca IX18H9T au fost supuse activării analogic exemplului 1 în soluție de acid sulfuric de 30% timp de 70...75 s la temperatura $T=293 \text{ K}$, după spălare, uscare și cântărire s-a efectuat oxidarea suprafețelor lor în zonă pasivă a potențialelor (pentru oțelul dat +1,25...+1,75 V), raportul D_a/D_k fiind egal cu 3/1...7/1 V, au fost ținute 12...13 min, apoi transferate în soluție de alcool, în care s-au introdus 1,0...1,5 g/l de tanin și 1,2...4,5 g/l de clorură de nichel (calculat în Ni^{2+}) și a continuat polarizarea oțelului cu curent periodic cu impuls de retur reglabil timp de 1 oră. Diferența dintre vitezele decapării chimice în soluție de HCl de 20% a produselor neprotejate și protejate cu peliculă pasivă tratată era egală cu 65...80, ceea ce prea puțin se deosebește de rezultatele exemplului 1. Totodată eficacitatea înaltă de protecție a metalelor se obține prin aceea că activarea preliminară a suprafeței și introducerea adaosurilor contribuie la îmbunătățirea calității pasivizării suprafeței metalului de protejat, iar folosirea curentului periodic cu impuls de retur reglabil pe durată permite de a mări omogenitatea și stabilitatea peliculei de protecție în soluție de HCl.

Exemplul 3

40 Tratarea suprafeței oțelului de marca 3 s-a efectuat în regimurile descrise în exemplul 1 fără activare anodică. Ca rezultat al încercării în așa mod a oțelului de marca 3 oxidat s-a constatat că viteza dizolvării suprafeței lui se reduce numai de 22...27 de ori, adică devine de 3...3,5 ori mai mare decât în exemplul 1.

45 O rezistență mai bună la acidul clorhidric demonstrează peliculele tratate când raportul D_a/D_k se află în intervalul 3,5/1...6/1. După cum rezultă din experimente, efectul întăririi peliculei se obține pe baza acționării asupra procesului electrochimic cu impuls de curent de retur. Cu micșorarea raportului densităților impulsurilor de curent direct și de retur sub 3,5/1 rezistența peliculei care conține oxid de nichel se reduce și, respectiv, se mărește viteza dizolvării oțelului.

60

MD 3082 G2 2006.0630

5

Mărindu-se acest raport peste 6/1, se mărește și viteza dizolvării oțelului.

5 Eficacitatea înaltă a protecției metalelor contra coroziunii prin procesul dat se obține prin aceea că activarea preliminară a suprafeței lor și folosirea la polarizare a curentului periodic cu impuls de retur reglabil pe durată permite de a forma un strat protector din compuși chimici uniform, compact (de exemplu, tanat de fier și (sau) oxizi de nichel) bine consolidat cu baza, cu proprietățile anticorosive necesare, când conținutul de tanin constituie 0,8...1,8 g/l, iar conținutul de nichel – de la 1,5 până la 4,0 g/l.

10

(57) Revendicări:

15 1. Procedeu de protecție electrochimică a metalelor contra coroziunii ce prevede activarea anodică a suprafeței metalului în mediu acid la potențialul ce corespunde zonei active a metalului cu impuls direct al curentului, apoi densitatea impulsului curentului direct D_a se micșorează până la valorile, ce corespund potențialului zonei pasive, se include impulsul de curent invers, reglabil după durată și se stabilește raportul densităților impulsurilor de curent direct și invers D_d/D_k egal cu

20

(3,5...6,0)·10³ A/m², cu tratarea ulterioară a peliculei de oxid formate în soluție de alcool ce conține agent de pasivizare la acțiunea curentului periodic cu impuls invers reglabil după durată la potențialul zonei pasive.

25

2. Procedeu conform revendicării 1, în care în calitate de agent de pasivizare se utilizează tanin și/sau săruri ale metalelor electronegative rezistente la coroziune, în cantitate de 0,8...1,8 g/l și, corespunzător, de 1,5...4,0 g/l.

30

(56) Referințe bibliografice:

1. SU 527928 A 1979. 11.09
2. JP 48-37900 1973.11.14

Director adjunct Departament:

GUȘAN Ala

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2005 0224		
(22) Data depozit: 2005.08.08		
(51) : Int.Cl: C23F 13/00 (2006.01) C23F 13/02 (2006.01)		
Alți indici de clasificare:		
Titlul : Procedeu de protecție electrochimică a metalelor contra coroziunii		
(71) Solicitantul : COSOV Vilghelm, MD; COSOVA Tatiana, MD; TARAN Nicolae, MD; PAVLOV Vitali, MD; MATIUSENSCHI Alexandru, MD; PALAMARCIUC Julia, MD		
Termeni caracteristici : Procedeu de protecție electrochimică a metalelor contra coroziunii Способ электрохимической защиты металлов от коррозии		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.		
MD baza de date 1994-2005		
EA buletine oficial 1995-2005		
SU colecția de certificate de autor, inclusiv și colecția „nepublică” 1970-1991		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
	1. SU 527928 A 1979. 11.09 2. JP 48-37900 1973.11.14	1 1
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2006.04.25
Examinatorul		EGOROVA Tamara