



MD 3418 G2 2007.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3418** ⁽¹³⁾ **G2**
(51) **Int. Cl.:** *C23C 18/16* (2006.01)
C01B 35/02 (2006.01)
C22C 19/03 (2006.01)
C22C 19/07 (2006.01)
C22C 29/14 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2006 0173 (22) Data depozit: 2006.06.30	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2007.10.31, BOPI nr. 10/2007
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA Olga, MD; IVANOV Mihail, RU (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de obținere a acoperirii chimice cu conținut de bor**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la acoperirile chimice, în special la o acoperire cu conținut de bor.

Procedeu de obținere a acoperirii chimice cu conținut de bor include dizolvarea în apă a agentului de complexare, activarea electrochimică a soluției obținute în spațiul catodic al electrolizorului cu diafragmă, la un pH 9,5...11,0, dizolvarea în soluția activată a sărurilor de electroliți, a agentului reducător cu conținut de bor, a stabilizatorului, încălzirea soluției de electrolit și depunerea acoperirii la temperatura de 60...70°C. În calitate de agent de complexare poate fi utilizat citrat de sodiu, de agent reducător - dimetilaminoboran, de electrolit

2
- clorură de nichel și/sau clorură de cobalt, iar în calitate de stabilizator - nitrat de taliu(I), în următorul raport al componentelor, în g/l:
5 clorură de nichel 10,0...15,0
clorură de cobalt 10,0...20,0
citrat de sodiu 20,0...25,0
dimetilaminoboran 1,0...4,0
10 nitrat de taliu(I) 0,001...0,005.
Revendicări: 2

15

MD 3418 G2 2007.10.31

MD 3418 G2 2007.10.31

3

Descriere:

Invenția se referă la acoperirile chimice, în special la o acoperire cu conținut de bor.

Este cunoscut un procedeu de obținere a acoperirilor chimice cu conținut de bor din soluții care conțin săruri ale metalelor, agenți de complexare, reagenți reducători și stabilizatori, care sunt dizolvați în apă deionizată [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în volumul mare de lucru, consumul important de reagenți și energie necesare pentru deionizarea apei.

Cea mai apropiată soluție este procedeu de obținere a acoperirilor chimice cu conținut de bor, care include dizolvarea în apă deionizată cu electroconductibilitatea $\leq 50 \mu\text{S/cm}$ a sărurilor de nichel, a agentului de complexare – citrat de sodiu, a reducătorului – borohidru de sodiu și stabilizatorului – săruri sau oxizi de taliiu, la un pH fix, urmată de încălzirea soluției obținute. Depunerea acoperirii are loc la $\text{pH}=10...12$ și $t=80...85^\circ\text{C}$ [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în tehnologia complexă de pregătire a soluțiilor, iar utilizarea apei deionizate nu influențează asupra parametrilor procesului de depunere și asupra proprietăților acoperirilor obținute.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în simplificarea procesului de pregătire a soluțiilor, majorarea vitezei de depunere a acoperirilor, micșorarea temperaturilor de lucru și îmbunătățirea caracteristicilor fizico-mecanice ale acoperirilor.

Procedeu de obținere a acoperirii chimice cu conținut de bor include dizolvarea în apă a agentului de complexare, activarea electrochimică a soluției obținute în spațiul catodic al electrolizorului cu diafragmă, la un pH 9,5...11,0, dizolvarea în soluția activată a sărurilor de electroliți, a agentului reducător cu conținut de bor, a stabilizatorului, încălzirea soluției de electrolit și depunerea acoperirii la temperatura de 60...70°C. În calitate de agent de complexare poate fi utilizat citrat de sodiu, de agent reducător - dimetilaminoboran, de electrolit - clorură de nichel și/sau clorură de cobalt, iar în calitate de stabilizator nitrat de taliiu(I), în următorul raport al componentelor, în g/l:

clorură de nichel	10,0...15,0
clorură de cobalt	10,0...20,0
citrat de sodiu	20,0...25,0
dimetilaminoboran	1,0...4,0
nitrat de taliiu(I)	0,001...0,005.

Rezultatul invenției constă în simplificarea procesului de pregătire a soluțiilor prin activarea electrochimică a soluției apoase a agentului de complexare, în spațiul catodic al electrolizorului cu diafragmă, asigurându-se o activitate înaltă a apei datorită formării radicalilor activi intermediari de $\text{H}^\bullet$ și $\text{OH}^\bullet$ ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^\bullet$; $\text{H}^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$; $\text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}^\bullet\text{H} + \text{H}_2$), creșterea pH-ului soluției până la 10...12 datorită electrolizei apei ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) și schimbarea concomitentă a potențialului de oxido-reducere de la 300...500 până la 700...820 mV în urma formării radicalilor activi. Aceste procese asigură catolitelui o activitate înaltă, care influențează parametrii tehnologici de depunere a acoperirilor chimice, conducând la micșorarea temperaturilor de lucru, majorarea vitezei de depunere a acoperirilor și a conținutului de bor în ele. În final toate conduc la sporirea durității și a fiabilității depunerii, îmbunătățirea adeziunii contactelor în microscheme și alte elemente ale aparatului de radio.

Concomitent are loc degazarea apei prin eliminarea oxigenului dizolvat, ceea ce majorează stabilitatea, preîntâmpină autodistrugerea și majorează coeficientul de regenerare a dimetilaminoboranului. Prelucrarea catodică în electrolizorul cu diafragmă îmbunătățește caracteristicile structurale ale agentului de complexare, care influențează asupra proceselor de regenerare a metalelor din soluțiile activate.

Soluțiile de lucru se pregătesc înainte de depunerea chimică a acoperirilor cu conținut de bor, deoarece apa activată electrochimic își păstrează proprietățile un interval de timp scurt.

Activarea electrochimică a agentului de complexare pentru pregătirea soluțiilor poate avea loc în electrolizoare de diverse tipuri, în special de tipul ЦЕЭЛ, "Изъмыд" ș. a. Procesul de electroliză are loc la o densitate catodică a curentului de 1...3 A/dm² și un pH reglabil. În soluția activată astfel se dizolvă pe rând sărurile metalelor, reducătorul și stabilizatorul, apoi soluția obținută se încălzește până la temperatura fixată și se efectuează depunerea. Mecanismul de regenerare chimică a metalelor are un caracter autocatalitic, deoarece fiecare strat catalizează procesul de regenerare ulterioară a metalelor și depunerea lor până la epuizarea completă a soluțiilor utilizate. Procesul de depunere poate fi periodic sau continuu, pe parcurs efectuându-se corecția soluției de lucru.

Straturile obținute inițial sunt niște nanostructuri, la încălzire până la temperatura de 150...250°C borul difundează spre suprafața stratului și parțial se oxidează, formând o peliculă

MD 3418 G2 2007.10.31

4

subțire de oxid, care asigură o capacitate mai mare de întindere a cositorului pentru lipit. Caracteristicile fizico-mecanice ale straturilor obținute pot fi îmbunătățite prin prelucrarea termică la temperatura de 310...380°C, la care au loc transformări fazo-disperse cu formarea fazelor de tipul Ni₂B. Aceasta conferă straturilor duritate și fiabilitate, ce se majorează odată cu creșterea conținutului de bor în straturi.

Exemplu de realizare

Soluția apoasă a citratului de sodiu cu concentrația de 12,5 g/l a fost prelucrată în spațiul catodic al electrolizorului cu diafragmă până la pH=10,3, dizolvându-se în ea pe rand celelalte componente, în următorul raport, în g/l:

clorură de nichel	12,5
clorură de cobalt	15,0
citrat de sodiu	22,5
dimetilaminoboran	2,5
nitrat de talu(I)	0,003,

cu încălzirea soluției până la t=65°C, urmată de depunere. A fost determinată viteza de depunere a acoperirii, conținutul borului în ea, precum și caracteristicile fizico-mecanice: capacitatea de întindere a aliajului de lipit ПОС-61 după prelucrarea termică a straturilor la t=200°C, duritatea după prelucrarea termică la t=320°C. Pentru comparație au fost efectuate experimente conform celei mai apropiate soluții. Rezultatele experimentelor sunt prezentate în tabel.

Tabel

nr. d/o	Caracteristicile proceselor	Valori	
		Conform invenției	Conform celei mai apropiate soluții
1.	Temperatura optimă, °C	65	80...85
2.	Viteza de depunere a stratului, μm/oră	21	16
3.	Cantitatea de bor, at %	5,3	4,8
4.	Capacitatea de întindere a aliajului de lipit, mm ²	65	52
5.	Duritatea stratului, kg/mm ²	1650	1480

Ținând cont de datele din tabel conchidem că utilizarea soluției apoase a agentului de complexare activată electrochimic în spațiul catodic al electrolizorului cu diafragmă la pregătirea soluțiilor de lucru pentru depunerea acoperirilor ce conțin bor contribuie la micșorarea temperaturilor de lucru cu 15...20°C, la majorarea vitezei de depunere de 1,2...1,3 ori și a cantității de bor de 1,1 ori, ceea ce asigură majorarea adeziunii și a durității de 1,1...1,2 ori.

MD 3418 G2 2007.10.31

5

(57) Revendicări:

5 1. Procedeu de obținere a acoperirii chimice cu conținut de bor, care include dizolvarea agentului de complexare, a sărurilor de electroliți, a agentului reducător cu conținut de bor, a stabilizatorului, încălzirea soluției de electrolit și depunerea acoperirii, **caracterizat prin aceea că** componentele se dizolvă în soluția apoasă a agentului de complexare, activată electrochimic în spațiul catodic al electrolizorului cu diafragmă, la un pH 9,5...11,0, iar depunerea are loc la temperatura de 60...70°C.

10 2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de agent de complexare se utilizează citrat de sodiu, de agent reducător - dimetilaminoboran, de electrolit - clorură de nichel și/sau clorură de cobalt, iar în calitate de stabilizator nitrat de taliu(I), în următorul raport al componentelor, în g/l:

15	clorură de nichel	10,0...15,0
	clorură de cobalt	10,0...20,0
	citrat de sodiu	20,0...25,0
	dimetilaminoboran	1,0...4,0
	nitrat de taliu(I)	0,001...0,005.

20

(56) Referințe bibliografice:

1. ГОСТ 9.047-75 “Покрyтия металличеcкие и неметаллические. Операции технологических процессов получения покрyтий. Методы приготовления и корректирования некоторых электролитов и растворов”. Официальное издание. Изд. Стандартов, 1976, с. 62
2. Гальванотехника. Справочник. Москва, Металлургия, 1987, с. 24-25, 382-386

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

CIOCRLAN Alexandru

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2006 0173		
(22) Data depozit: 2006.06.30		
(51) : Int.Cl: <i>C23C 18/16</i> (2006.01) <i>C01B 35/02</i> (2006.01) <i>C22C 19/03</i> (2006.01) <i>C22C 19/07</i> (2006.01) <i>C22C 29/14</i> (2006.01) Titlul : Procedeu de obținere a acoperirii chimice cu conținut de bor (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici: În limba română: „acoperire chimică”, bor. În limba engleză: „chemical coating”, bohr.		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.		
MD 1994-2007 EA 1995-2007 SU 1970-1992 inclusiv și colecția „nepublică”.		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. ГОСТ 9.047-75 “Покрyтия металлические и неметаллические. Операции технологических процессов получения покрытий. Методы приготовления и корректирования некоторых электролитов и растворов”. Официальное издание. Изд. Стандартов, 1976, с. 62	1
A	Гальванотехника. Справочник, Москва, Металлургия, 1987, с. 24-25, 382-386	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ 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		1.08.2007
Examinatorul		Alexandru CIOCARLAN