



MD 4331 B1 2015.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4331** (13) **B1**
(51) Int.Cl.: *C25D 3/12* (2006.01)
C25D 3/54 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: a 2014 0065 (22) Data depozit: 2014.07.02	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2015.02.28, BOPI nr. 2/2015
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: BELEVSCHI Stanislav, MD; DICUSAR Alexandr, MD; SHULIMAN Anna, RU; BOBANOVA Jana, MD; IUȘCENCO Serghei, MD; BORȚOI Tudor, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de preparare a electrolitului apos de gluconat pentru depunerea acoperirilor nanocristaline de Co-W**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la electrochimie, în particular la un procedeu de preparare a electrolitului apos de gluconat pentru depunerea acoperirilor nanocristaline de Co-W cu proprietăți de durificare, rezistente la uzură, magnetice și catalitice.

Procedeu de preparare a electrolitului apos de gluconat pentru depunerea acoperirilor nanocristaline de Co-W include dizolvarea în apă cu obținerea concentrațiilor de clorură de sodiu de 0,51 mol/l și gluconat de sodiu de

2
0,55 mol/l, dizolvarea în soluția obținută a acidului boric de 0,65 mol/l și wolframului de sodiu de 0,05 mol/l, apoi adăugarea în soluția obținută a sulfatului de cobalt de 0,053 mol/l și aducerea pH-ului soluției până la 4...8 prin adăugarea hidroxidului de sodiu sau a acidului sulfuric, după care soluția obținută se supune stăgării timp de cel puțin 3 zile.

Revendicări: 1

Figuri: 3

MD 4331 B1 2015.02.28

(54) Process for preparing an aqueous gluconate electrolyte for deposition of nanocrystalline Co-W coatings

(57) Abstract:

1

The invention relates to electrochemistry, in particular to a process for preparing an aqueous gluconate electrolyte for deposition of nanocrystalline Co-W coatings with reinforcing, wear-resistant, magnetic and catalytic properties.

The process for preparing an aqueous gluconate electrolyte for deposition of nanocrystalline Co-W coatings comprises dissolution in water to give concentrations of sodium chloride of 0.51 mole/l and sodium gluconate of 0.55 mole/l, dissolution in the

2

resulting solution of boric acid of 0.65 mole/l and of sodium wolframate of 0.05 mole/l, then addition to the resulting solution of cobalt sulphate of 0.053 mole/l and bringing the solution pH to 4...8 by adding sodium hydroxide or sulfuric acid, afterwards the resulting solution is subjected to stagnation for at least 3 days.

Claims: 1

Fig.: 3

(54) Способ приготовления водного глюконатного электролита для осаждения нанокристаллических Co-W покрытий

(57) Реферат:

1

Изобретение относится к электрохимии, в частности к способу приготовления водного глюконатного электролита для осаждения нанокристаллических Co-W покрытий с упрочняющими, износостойкими, магнитными и каталитическими свойствами.

Способ приготовления водного глюконатного электролита для осаждения нанокристаллических Co-W покрытий включает растворение в воде с получением концентраций хлорида натрия моль/л и

2

глюконата натрия 0,55 моль/л, растворение в полученном растворе борной кислоты 0,65 моль/л и вольфрамата натрия моль/л, затем добавление в полученном растворе сульфата кобальта 0,053 моль/л и доведение pH раствора до 4...8 путем добавления гидроксида натрия или серной кислоты, после чего полученный раствор подвергают застояванию не менее 3 суток.

П. формулы: 1

Фиг.: 3

Descriere:

Invenția se referă la electrochimie, în particular la un procedeu de preparare a electrolitului apos de gluconat pentru depunerea acoperirilor nanocristaline de Co-W cu proprietăți de durificare, rezistente la uzură, magnetice și catalitice.

Este cunoscut procedeu de preparare a electrolitului apos de gluconat pentru depunerea acoperirilor nanocristaline de Co-W, care include dizolvarea în apă cu obținerea concentrațiilor de sulfat de cobalt de 0,2 mol/l, wolfram de sodiu de 0,2 mol/l, acid boric de 0,2...0,4 mol/l și de gluconat de sodiu, după care în soluția obținută se aduce pH-ul până la 7...9 prin adăugarea hidroxidului de sodiu [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că în funcție de timp se obțin acoperiri de Co-W cu o microduritate neomogenă și care poate fi de 450...1000 kg/mm².

Cea mai apropiată soluție este procedeu de preparare a electrolitului apos de gluconat pentru depunerea acoperirilor nanocristaline de Co-W, care include dizolvarea în apă cu obținerea concentrațiilor de sulfat de cobalt 0,053 mol/l, gluconat de sodiu 0,55 mol/l și clorură de sodiu de 0,51 mol/l, dizolvarea în soluția obținută a acidului boric de 0,65 mol/l și wolframului de sodiu de 0,05 mol/l, și aducerea pH-ului soluției până la 4...8 prin adăugarea hidroxidului de sodiu sau a acidului sulfuric [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în instabilitatea proprietăților electrolitului în timp și, ca rezultat, obținerea depunerilor cu însușiri nereproductibile. Astfel, electrolitul proaspăt preparat are o conductibilitate electrică de 5,5 S·m⁻¹ care în timp de 10 zile scade până la 5,38±0,03 S·m⁻¹.

De menționat că instabilitatea proprietăților electrolitului de gluconat se manifestă nu numai în funcție de anodul dizolvabil, dar și de procedeu de preparare și perioada de repaus a electrolitului până la exploatarea lui. Astfel, la intensitatea electrolizei de 2,7 A/dm², temperatura electrolitului de 80°C și pH-ul 6,5 se obțin depuneri de Co-W cu microduritatea de 650...1050 kg/mm² [Weston D.P., Gill S.P.A., Fay M., Harris S.J., Yap C.M., Zhang D., Dinsdaie K. Nano-structure of Co-W alloy electrodeposited from gluconate bath. Surface & Coatings Technology, 2013, V. 236, p. 75-83].

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în obținerea din electrolitul apos de gluconat a depunerilor de Co-W cu însușiri omogene, în particular, a nanostructurii și microdurității sporite.

Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include dizolvarea în apă cu obținerea concentrațiilor de clorură de sodiu de 0,51 mol/l și gluconat de sodiu de 0,55 mol/l, dizolvarea în soluția obținută a acidului boric de 0,65 mol/l și wolframului de sodiu de 0,05 mol/l, apoi adăugarea în soluția obținută a sulfatului de cobalt de 0,053 mol/l și aducerea pH-ului soluției până la 4...8 prin adăugarea hidroxidului de sodiu sau a acidului sulfuric, după care soluția obținută se supune stăgării timp de cel puțin 3 zile.

Rezultatul tehnic se obține datorită stabilizării însușirilor electrolitului apos de gluconat prin ordinea de interacțiune a substanțelor chimice la prepararea electrolitului și prin menținerea unei perioade de stăgare a electrolitului.

De remarcat că electrolitul de gluconat reprezintă un set de complecși (asociați) cu greutatea moleculară sporită (nu un simplu amestec de săruri) [Shulman A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. Role of Complexation in Forming Composition of Co-W Coatings Electrodeposited from Gluconate Electrolyte. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2014, Vol. 50, Nr. 1, p. 9-17].

Este evident că viteza de formare a echilibrului la complecșii electrolitului apos de gluconat poate fi modificată cel puțin prin ordinea de interacțiune a substanțelor chimice, iar stabilitatea însușirilor lui poate fi atinsă printr-o stăgare a electrolitului până la exploatarea lui. Ca rezultat al acestor procedee se pot obține depuneri nanocristaline cu proprietăți omogene, în particular a nanostructurii și a microdurității sporite.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-3, care reprezintă:

- fig. 1, legitatea de modificare a conductibilității electrice (δ , S·m⁻¹) în funcție de timpul de stăgare (T, ore) la electrolitul de gluconat;
- fig. 2, legitatea de modificare a intensității difractogramei razei Roentgen în funcție de unghiul 2 θ la depunerea aliajului Co-W din electrolitul supus stăgării timp de 3 zile;
- fig. 3, morfologia depunerii galvanice de Co-W, obținut din electrolitul apos de gluconat supus stăgării timp de 3 zile.

Procedul se realizează în modul următor.

Intr-un litru de apă se dizolvă 0,51 mol de clorură de sodiu și 0,55 mol de gluconat de sodiu. După dizolvarea acestor componente în apă la soluția obținută se adaugă 0,65 mol de acid boric și 0,05 mol de wolfram de sodiu. În soluția obținută se dizolvă 0,053 mol de sulfat de cobalt, după care pH-ul soluției se aduce până la 6,5 prin adăugarea hidroxidului de sodiu. Apoi timp de 3 zile se fac măsurări ale conductibilității electrice la temperatura electrolitului de 25°C.

S-a constatat că la electrolitul proaspăt preparat conductibilitatea electrică este de circa 5,67 S·m⁻¹, peste 2 zile de îmbătrânire a electrolitului conductibilitatea lui a scăzut până la 5,4 S·m⁻¹, iar peste 3 zile cu o precizie de 0,6% conductibilitatea a devenit constantă la mărimea 5,38 S·m⁻¹ (fig. 1).

Din electrolitul proaspăt și supus stărnării timp de 3 zile s-au obținut depuneri galvanice de Co-W la densitatea de curent de 2 A/dm² și la temperatura electrolitului de 80°C.

S-a constatat că depunerile obținute din electrolitul proaspăt au o microduritate redusă de circa 610±66 kg/mm², iar din cel supus stărnării – sporită, de circa 902±100 kg/mm². Totodată, la depunerile obținute din electrolitul supus stărnării intensitatea difractogramelor razelor Roentgen are la unghiul de 2θ≈60° un pic ascuțit (fig. 2).

Acest fapt confirmă structura cristalină a depunerilor obținute din electrolitul de gluconat supus stărnării.

Examinarea imaginii fotografice a morfologiei suprafeței depunerilor obținute din electrolitul supus stărnării ne-a permis să constatăm că structura are o omogenitate sporită (fig. 3), iar nanocristalele au mărimi de circa 2...4 nm (fig. 2).

Prin urmare, prin ordinea de interacțiune a substanțelor chimice și prin stărnirea electrolitului apos de gluconat se pot obține depuneri de Co-W cu însușiri reproductibile și omogene, în particular, a nanostructurii și a microdurității sporite.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sorf J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E.J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Metals. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2012, Vol. 48, Nr. 6, p. 499-520
2. Shulman A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar A.I. Role of Complexation in Forming Composition of Co-W Coatings Electrodeposited from Gluconate Electrolyte. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2014, Vol. 50, Nr. 1, p. 9-17

(57) Revendicări:

Procedul de preparare a electrolitului apos de gluconat pentru depunerea acoperirilor nanocristaline de Co-W, care include dizolvarea în apă cu obținerea concentrațiilor de clorură de sodiu de 0,51 mol/l și gluconat de sodiu de 0,55 mol/l, dizolvarea în soluția obținută a acidului boric de 0,65 mol/l și wolframului de sodiu de 0,05 mol/l, apoi adăugarea în soluția obținută a sulfatului de cobalt de 0,053 mol/l și aducerea pH-ului soluției până la 4...8 prin adăugarea hidroxidului de sodiu sau a acidului sulfuric, după care soluția obținută se supune stărnării timp de cel puțin 3 zile.

Șef Secție:

SĂU Tatiana

Examinator:

GROSU Viorel

Redactor:

CANȚER Svetlana

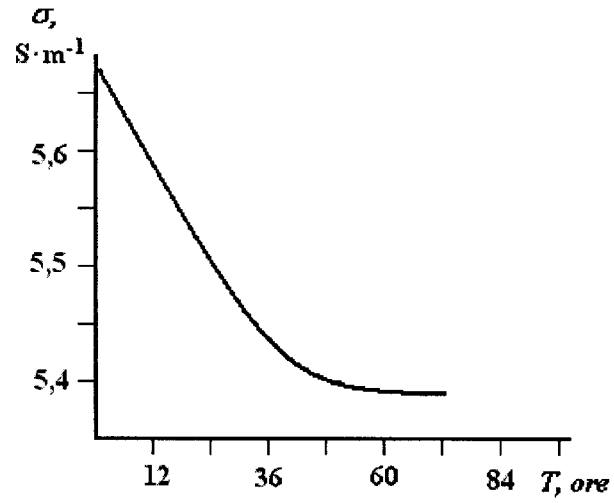


Fig. 1

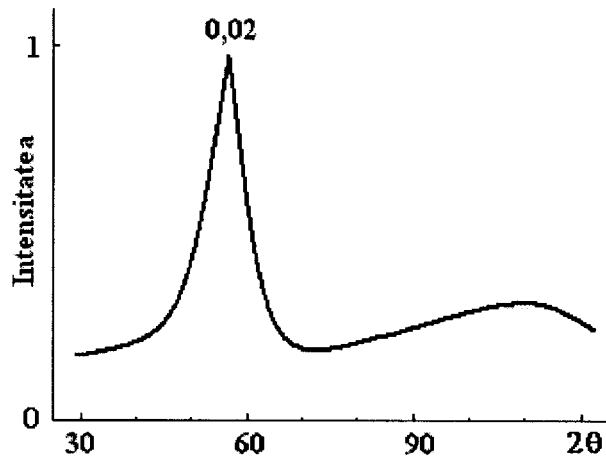


Fig. 2

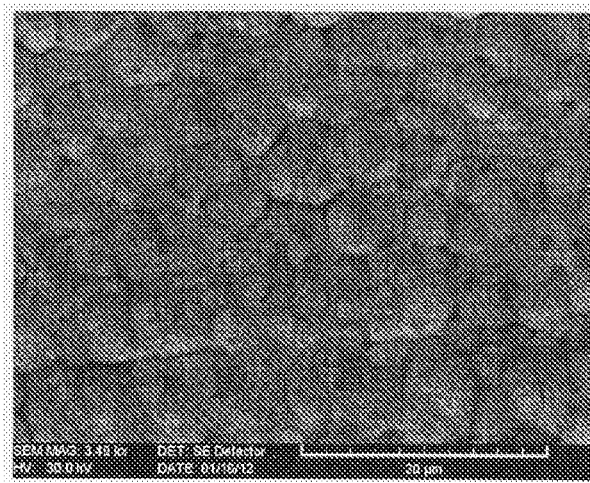


Fig. 3

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: a 2014 0065		
(22) Data depozit: 2014.07.02		
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD		
(54) Titlul: Procedeu de preparare a electrolitului apos de gluconat pentru depunerea acoperirilor nanocristaline de Co-W		
II. Clasificarea obiectului invenției:		
(51) Int.Cl: C25D 3/12 (2006.01)		
C25D 3/54 (2006.01)		
C25D 3/56 (2006.01)		
III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)		
MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta): <i>prepararea electrolitului, electrolit pentru depunerea acoperirilor de Co, C25D*</i>		
"Worldwide" (Espacenet): <i>preparing the electrolyte, electrolyte for depositing coatings Co, C25D*</i>		
EA, CIS (Eapatis): <i>приготовление электролита, электролит для осаждения Co покрытий, C25D*</i>		
SU (nonpublic): <i>приготовление электролита, электролит для осаждения Co покрытий, C25D*</i>		
IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
www.nigma.ru		
www.google.md		
V. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A,D	Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sorf J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E.J.. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Metals. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2012, Vol. 48, Nr. 6, p. 499-520	1
A,D,C	Shulman A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar A.I.. Role of Complexation in Forming Composition of Co-W Coatings Electrodeposited from Gluconate Electrolyte. Surface Engineering and Applied	1

	Electrochemistry, 2014, Vol. 50, Nr. 1, p. 9-17	
A	Weston D.P., Gill S.P.A., Fay M., Harris S.J., Yap C.M., Zhang D., Dinsdaie K.. Nano-structure of Co-W alloy electrodeposited from gluconate bath. Surface & Coatings Technology, 2013, V. 236, p. 75-83	1
A	CS 253772 B1 1987.12.17	1
A	CS 253773 B1 1987.12.17	1
A	UA 32606 U 2008.05.26	1

*** categoriile speciale ale documentelor citate:**

A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri

Data finalizării documentării

2014.12.07

Examinator GROSU Viorel