



MD 4087 C1 2011.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4087** (13) **C1**
(51) Int. Cl.: *C23C 18/16* (2006.01)
C23C 18/32 (2006.01)
C23C 18/34 (2006.01)
C23C 18/50 (2006.01)
C23C 18/52 (2006.01)
B01J 23/36 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2010 0016 (22) Data depozit: 2010.02.10	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.12.31, BOPI nr. 12/2010
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; IVANOV Mihail, RU (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu chimico-catalitic de depunere a acoperirilor metalice

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la electrochimie, în particular la un procedeu chimico-catalitic de obținere a acoperirilor nichel-reniu pe materiale metalice și nemetalice.

Procedeul, conform invenției, include activarea apei într-un camp electromagnetic cu o frecvență variabilă într-un interval de 220...430 Hz și o densitate a curentului de 2...4 mA/dm³ de apă prelucrată, dizolvarea consecutivă în apa activată a sulfatului de nichel, opțional a perrenatului de potasiu, pirofosfatului de potasiu, dimetilaminoborului și a 6-hidroxi-2-mercaptobenzotiazolului luate în următoarea concentrație, mol/l de apă:

2	sulfat de nichel	0,1...0,12
5	perrenat de potasiu	0...0,018
	pirofosfat de potasiu	0,15...0,30
	dimetilaminoboran	0,05...0,06
	6-hidroxi-2-mercapto- benzotiazol	0,0001...0,0002,
10	și depunerea acoperirii metalice la o temperatură de 75...78°C, un pH = 9,5...10 și un raport al volumului soluției de lucru la aria suprafeței pentru acoperire de 5:1 dm ³ /dm ² .	
15	Revendicări: 1	

MD 4087 C1 2011.08.31

(54) Process for chemical-catalytic deposition of metal coatings

(57) Abstract:

1
The invention relates to electrochemistry, in particular to a process for chemical-catalytic production of nickel-rhenium coatings on metallic and nonmetallic materials.

The process, according to the invention, includes the activation of water in an electromagnetic field with variable frequency in the range of 220...430 Hz and a current density of 2...4 mA/dm³ of treated water, successive dissolution in activated water of nickel sulphate, optionally potassium perrhenate, potassium pyrophosphate, dimethylaminoborane and 6-hydroxy-2-

2
mercaptobenzothiazole taken in the following concentration, mol/l of water:
5 nickel sulphate 0.1...0.12
potassium perrhenate 0...0.018
potassium 0.15...0.30
pyrophosphate
10 dimethylaminoborane 0.05...0.06
6-hydroxy-2-mercaptobenzothiazole 0.0001...0.0002,
and deposition of metal coating at a temperature of 75...78°C, pH = 9.5...10 and the
15 ratio of the working solution volume to the coated surface area of 5:1 dm³/dm².
Claims: 1

(54) Способ химико-каталитического осаждения металлических покрытий

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к электрохимии, в частности к способу химико-каталитического получения покрытий никель-рений на металлических и неметаллических материалах.

Способ, согласно изобретению, включает активацию воды в электромагнитном поле с переменной частотой в интервале 220...430 Гц и плотностью тока 2...4 мА/дм³ обрабатываемой воды, последовательное растворение в активированной воде сульфата никеля, опционально перрената калия, пирофосфата калия, диметиламиноборана и 6-гидрокси-2-меркаптобен-

2
зотиазола взятых в следующей концентрации, мол/л воды:
5 сульфат никеля 0,1...0,12
перренат калия 0...0,018
пирофосфат калия 0,15...0,30
диметиламиноборан 0,05...0,06
10 6-гидрокси-2-меркапто-бензотиазол 0,0001...0,0002,
и осаждение металлического покрытия при температуре 75...78°C, pH = 9,5...10 и соотношении объема рабочего раствора к площади покрываемой поверхности 5:1
15 дм³/дм².
П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la electrochimie, în particular la un procedeu chimico-catalitic de obținere a acoperirilor de nichel-reniu pe materiale metalice și nemetalice.

5 Este cunoscut un procedeu chimico-catalitic de depunere a acoperirilor metalice, care include utilizarea unei soluții de electrolit ce conține săruri de metale, un formator de complecși, un regenerator, un stabilizator și ajustarea pH-ului acestei soluții. Totodată, în calitate de săruri se utilizează sulfura de cupru și clorura de nichel, în calitate de formator de complecși – sare Rochelle, în calitate de regenerator – formaldehidă, iar în calitate de stabilizator – soluție de tiosulfat de sodiu [1].

10 Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că soluția utilizată pentru tratarea plăcilor tipografice are o stabilitate de doar 24 ore.

Mai este cunoscut un procedeu chimico-catalitic de depunere a acoperirilor de cupru, care se efectuează din soluție ce conține săruri ale metalului regenerat, un formator de complecși, un regenerator și un stabilizator, toate dizolvate în apă activată din conductă. 15 Procesul de activare a apei este efectuat prin prelucrarea electrochimică cu obținerea anolitului și a catolitului în apa din conductă, sau a anolitului și a catolitului din soluțiile adăugate în apa distilată [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că realizarea lui necesită un consum sporit de energie pentru procesul de electroliză a apei cu aplicarea unei tensiuni sporite pe electrozi din cauza electroconductibilității mici a apei prelucrate, utilaj special, personal calificat, procesul de electroliză necesitând mult timp. 20

Cea mai apropiată soluție este un procedeu chimico-catalitic de depunere a acoperirilor polimetalice dintr-o soluție, care conține săruri ale metalelor regenerare, un formator de complecși, un regenerator ce conține bor și un stabilizator. Totodată, în calitate de 25 regenerator se utilizează borohidrua de sodiu, iar în calitate de stabilizator – nitratul de talu [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că soluția utilizată pentru depunere este instabilă, ceea ce micșorează viteza de depunere și influențează valoarea coeficientului de utilizare a regeneratului, mai ales în condiții de turbulență a fluxului de electrolit. De asemenea procedeul prevede utilizarea nitratului de talu care este toxic. 30

Problema pe care o rezolvă invenția constă în reducerea consumului de energie și a gradului de complexitate în pregătirea și utilizarea soluției, în creșterea stabilității ei și a vitezei de depunere a straturilor de metal, precum și a coeficientului de utilizare a metalului redus.

35 Procedeul, conform invenției, include activarea apei într-un camp electromagnetic cu o frecvență variabilă într-un interval de 220...430 Hz și o densitate a curentului de 2...4 mA/dm³ de apă prelucrată, dizolvarea consecutivă în apa activată a sulfatului de nichel, opțional a perrenatului de potasiu, pirofosfatului de potasiu, dimetilaminoboranului și a 6-hidroxi-2-mercaptobenzotiazolului luate în următoarea concentrație, mol/l de apă:

40	sulfat de nichel	0,1...0,12
	perrenat de potasiu	0...0,018
	pirofosfat de potasiu	0,15...0,30
	dimetilaminoboran	0,05...0,06
	6-hidroxi-2-mercaptobenzotiazol	0,0001...0,0002,

45 și depunerea acoperirii metalice la o temperatură de 75...78°C, un pH = 9,5...10 și un raport al volumului soluției de lucru la aria suprafeței pentru acoperire de 5:1 dm³/dm².

Rezultatul invenției constă în reducerea consumului de energie și a gradului de complexitate în pregătirea și utilizarea soluției, creșterea stabilității ei și a vitezei de depunere a straturilor de metal, precum și a coeficientului de utilizare a metalului redus.

50 Rezultatul tehnic poate fi asigurat datorită creșterii stabilității soluțiilor de lucru la depunerea stratului în condiții de curgere turbulentă, prevenind riscul de autodizolvare, realizat atât datorită utilizării stabilizatorului propus 6-hidroxi-2-mercaptobenzotiazol, precum și din cauza utilizării apei activate. Aceasta conduce la reducerea consumului de stabilizator, precum și de energie. Astfel se majorează viteza de depunere, se îmbunătățește structura și morfologia acestora, crește gradul de uniformitate a grosimii pe suprafața 55 materialelor poroase atunci când sunt utilizate în calitate de catalizatori, se ameliorează aderența acoperii cu baza prin îmbunătățirea capacității de dizolvare a soluției și se reduce tensiunea internă la utilizarea apei activate. În condițiile fluxului de electrolit prin

intermediul materialelor spumate de cupru cu structură celulară, având o configurație complexă, se formează o acoperire de Ni-Re cu aceeași grosime atât în exteriorul cât și în interiorul spumei metalice.

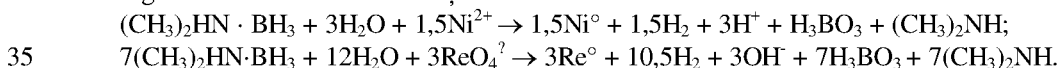
5 Sub influența undelor electromagnetice, datorită impulsurilor stabilizate bipolare de curent, cu o frecvență variind lin în ambele direcții, are loc dedurizarea apei din cauza depunerii unor microcristale cu o structură asemănătoare cu cea a aragonitului, care sunt ușor de separat prin filtrarea soluției de lucru, de obicei, obținută preliminar. Concomitent microbulele de dioxid de carbon de la descompunerea sărurilor în bicarbonat din apa de la robinet contribuie la reducerea solubilității oxigenului din apă și deoxigenarea ei, ceea ce de
10 asemenea contribuie la stabilizarea soluțiilor de lucru și la prevenirea autodizolvării lor accidentale. Un rol important în aceste procese îl joacă solvatarea ionilor de sare, care are loc în timpul circulației inverse a ionilor cu schimbarea polarității câmpului electromagnetic slab, cât și legăturile electromagnetice cu moleculele de apă.

Procesul de activare conform procedului propus decurge foarte repede, și poate fi pus
15 în aplicare, de exemplu, în fluxul de apă printr-o țevă, pe partea exterioară a căreia să fie depănate 10...15 spirale de sârmă izolată, care îndeplinesc rolul de inductor, conectat la un generator de impulsuri electromagnetice cu viteza fluxului de apă de 0,5...1 m/s. Relaxarea activității apei tratate astfel are loc după 2...3 zile. La necesitate, activării poate fi supusă soluția de lucru pregătită în prealabil înainte de acoperire.

20 În calitate de generator de impulsuri a câmpului electromagnetic cu frecvență variabilă într-un interval de 220...430 Hz și o densitate a curentului de 2...4 mA/dm³, care asigură activarea apei pentru soluție și procesul chimico-catalitic de depunere a acoperirilor metalice, poate fi folosit dispozitivul de dimensiuni mici CCO-1 «CICLU», produs de firma autohtonă „MGM”, cu tensiunea de lucru de cca 12 V și valoarea curentului utilizat de
25 transformator de cca 150 mA.

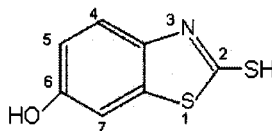
Soluția pentru depunerea chimico-catalitică a acoperirilor metalice de Ni-Re se pregătește în felul următor. Mai întâi în apa distilată fierbinte se dizolvă pirofosfatul de potasiu și separat sărurile de nichel și reniu, după care acestea se amestecă împreună. Apoi, separat se dizolvă dimetilaminboranul și 6-hidroxi-2-mercaptobenzotiazolul, care sunt
30 introduse consecutiv în soluția de bază înainte de începutul depunerii acoperirilor, aducând volumul soluției până la cel dorit și filtrând-o.

Procesele, care contribuie la reducerea metalelor și formarea acoperirilor de Ni-Re, decurg conform următoarelor reacții:



Totodată, s-a ținut cont de conținutul reniului în componența acoperirii de Ni-Re, care, conform analizelor efectuate, include 11 ± 2 % mas.

6-Hidroxi-2-mercaptobenzotiazolul utilizat în calitate de stabilizator cu următoarea structură,



40

este produs industrial de firma «Aldrich», Germania. Introdus în cantitate mică, acesta manifestă o acțiune stabilizatoare asupra soluțiilor, datorită faptului că atomii de sulf din componența moleculei sale conține cupluri de electroni neparticipanți și sunt capabili să se
45 adsoarbă pe particulele impurităților catalitice active din volumul lichidului, preîntâmpinând astfel autodescompunerea soluției.

Procesul de depunere chimico-catalitică a acoperirilor de nichel-reniu-bor poartă un caracter autocatalitic, straturile depuse catalizând continuu, până la sărăcirea integrală a soluției cu ajutorul reactivului reducător.

50 Concomitent are loc reducerea borului și includerea acestuia în componența acoperirii metalice, însă odată cu creșterea cantității de reniu în aliajul format cantitatea borului scade

brusc până la cantități remanente, astfel atingându-se activitatea catalitică maximală a straturilor metalice obținute.

Exemplu de realizare

5 A fost efectuată activarea apei după dizolvarea în ea a sărurilor metalelor pentru depunere, a formatorului de complecși, a regeneratoarelor și a stabilizatorului soluției, sub acțiunea câmpului electromagnetic cu o frecvență variabilă într-un interval de 220...430 Hz și o densitate a curentului de 2...4 mA/dm³, apoi în baza ei a fost pregătită soluția pentru depunerea chimico-catalitică a acoperirii de nichel-reniu, care conținea, în mol/L:

	sulfat de nichel	0,10
10	perrenat de potasiu	0,018
	pirofosfat de potasiu	0,20
	dimetilaminboran	0,05
	6-hidroxi-2-mercaptobenzotiazol	0,0001,

15 pH-ul soluției a fost ajustat la valoarea de 9,5 prin adăugarea apei amoniacale. Depunerea acoperirii s-a efectuat pe o probă poroasă de cupru spongios cu grosimea de 1 cm și aria de 0,8 dm² la un raport al volumului soluției de lucru la aria suprafeței pentru acoperire de 2,4:1 dm³/dm². Procesul s-a desfășurat prin recircularea soluției, încălzite până la 77°C prin proba poroasă până la sărăcirea completă a reducătorului din soluție.

20 Stabilitatea soluției a fost apreciată după timpul când începe autodistrugerea ei la temperatura de 80°C. Viteza medie de depunere a acoperirii a fost determinată prin cântărirea probei după 1 oră de depunere a acoperirii, iar coeficientul de utilizare a reducătorului a fost determinat din raportul cantității metalelor regenerate la cea teoretică conform reacțiilor de mai sus.

25 Pentru comparație, experimente similare au fost efectuate în condițiile celei mai apropiate soluții.

Rezultatele sunt prezentate în tabel.

30 Din rezultatele experimentelor reiese că viteza de depunere a acoperirilor de nichel-reniu conform condițiilor procedurii revendicate a crescut de 2 ori, raportul cantității metalelor regenerate la cantitatea teoretică a crescut de aproape 1,5 ori, stabilitatea soluției în timp a crescut de 2,5 ori. Concomitent cu accelerarea procesului de activare a apei în condițiile revendicate se micșorează consumul de energie și volumul de muncă necesar pentru pregătirea și utilizarea soluției.

Tabel

Condiții	Concentrația componentelor din soluție, mol/L				Condițiile de activare a apei	Parametrii procesului		Caracteristica procesului		
	Săruri de Ni/Re	Comple-xant	Redu-cător	Stabili-zator		Tempera-tura, °C	pH	Viteza de depunere, μm/oră	Coeficien-tul de utili-zare a redu-cătorului, %	Stabili-tatea soluției, ore
Conform invenției	NiSO ₄ /KReO ₄ 0,1/0,02	K ₄ P ₂ O ₇ 0,2	(CH ₃) ₂ HN·BH ₃ 0,05	6-hidroxi-2-mercaptobenzo-tiazol 0,0001	Camp electro-magnetic cu frecvență joasă	77	9,5	5,3	58	7,2
Conform celei mai apropiate soluții	NiSO ₄ /KReO ₄ 0,1/0,2	K ₄ P ₂ O ₇ 0,2	NaBH ₄ 0,025	TiNO ₃ 0,0001	Fără activare	25	10	2,5	40	3,1

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Standard OCT14.ГО.054.223, стр. 175
2. Бахир В.М. Электрохимическая активация: универсальный инструмент зелёной химии. Москва, ЗАО «Инст. В. Бахира», 2005, стр. 49
3. MD 244 Y 2010.07.31

(57) Revendicări:

1. Procedeu chimico-catalitic de obținere a acoperirilor metalice, care include activarea apei într-un câmp electromagnetic cu o frecvență variabilă într-un interval de 220...430 Hz și o densitate a curentului de 2...4 mA/dm³ de apă prelucrată, dizolvarea consecutivă în apa activată a sulfatului de nichel, opțional a perrenatului de potasiu, pirofosfatului de potasiu, dimetilaminoboranului și a 6-hidroxi-2-mercaptobenzotiazolului luate în următoarea concentrație, mol/l de apă:

sulfat de nichel	0,1...0,12
perrenat de potasiu	0...0,018
pirofosfat de potasiu	0,15...0,30
dimetilaminoboran	0,05...0,06
6-hidroxi-2-mercaptobenzotiazol	0,0001...0,0002,

și depunerea acoperirii metalice la o temperatură de 75...78°C, un pH = 9,5...10 și un raport al volumului soluției de lucru la aria suprafeței pentru acoperire de 5:1 dm³/dm².

Director adjunct Departament:

GROSU Petru

Examinator:

CIOCARLAN Alexandru

Redactor:

LOZOVANU Maria

I. Datele de identificare a cererii

(22) Data deposit: 2010.02.10

(54) Titlul: Procedeu chimico-catalitic de depunere a acoperirilor metalice

(71) Solicitant: **UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD**

(51) (Int.Cl.): **Int. Cl.: C23C 18/16** (2006.01)

C23C 18/32 (2006.01)

C23C 18/34 (2006.01)

C23C 18/50 (2006.01)

***C23C 18/52* (2006.01)**

B01J 23/36 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

II. Conditii de unitate a inventiei: ? satisface ☐ nu satisface

Note:

III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere

Note: ☐ satisface ☐ nu satisface

IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare)

MD (Documentare Inventii (inclusiv cereri nepublicate)) – 1994-2010

C23C 18/16, depunere, acoperire, nichel, reniu, activare, aliaj

"Worldwide" (Espacenet) – C23C 18/16, coating, coverage, nickel, rhenium, activare, activation, alloy

EA, CIS (Eapatis) – C23C 18/16, осаждение, покрытие, никель, рений, активация, сплав.

V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

VI. Documente considerate a fi relevante

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
------------	--	-----------------------------

A	CN 101377455 A 2009.03.04	1
A	RU 2198242 C1 2003.02.10	1
A	FR 2656492 A1 1991.06.28	1
A	KR 20050065585 A 2005.06.29	1
A	US 6194389 B1 2001.02.27	1
A	RU 2192502 C2 2002.11.10	1
A	MD 3151 G2 2006.09.30	1
A	MD 3383 G2 2007.08.31	1
A	MD 3488 G2 2008.01.31	1
A	MD 4032 B1 2010.04.30	1
A	MD 2799 G2 2005.06.30	1
A	MD 2912 G2 2005.11.30	1
A	MD 2913 G2 2005.11.30	1
A	MD 3418 F1 2007.10.31	1
A	MD 2281 F1 2003.10.31	1
D	ОСТ14.ГО.054.223, СТР. 175	1
D	Бахир В.М. Электрохимическая активация: универсальный инструмент зелёной химии. Москва, ЗАО «Инст. В. Бахира», 2005, стр. 49	1
D,C	MD 244 Y 2010.07.31	1

*** categoriile speciale ale documentelor citate:**

A – document care defineşte stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorităţii invocate, care nu aparţine stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidenţa principiul sau teoria pe care se bazează invenţia
X – document de relevanţă deosebită: invenţia revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în consideraţie de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit naţional reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanţă deosebită: invenţia revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeaşi categorie	D – document menţionat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziţie sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluţie
	& – document, care face parte din aceeaşi familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorităţii invocate	L – document citat cu alte scopuri

Data finalizării documentării 27.09.2010

Examinator CIOCARLAN Alexandru