



MD 4720 B1 2020.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4720** (13) **B1**
(51) Int.Cl: C25D 3/06 (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 2019 0001 (22) Data depozit: 2019.01.02	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2020.10.31, BOPI nr. 10/2020
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD (72) Inventatori: GOLOGAN Viorel, MD; SIDELNICOVA Svetlana, MD; IVAȘCU Sergiu, MD; VOLODINA Galina, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD	

(54) Procedeu de depunere a acoperirilor din electrolit pe bază de crom trivalent

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la galvanotehnică, și anume la un procedeu de depunere a acoperirilor din electrolit pe bază de crom trivalent.

Procedeul, conform invenției, include depunerea acoperirii de crom dintr-un electrolit oxalat-sulfat, care conține, g/l: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 150...200, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 1...10, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1...3, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 25...30, Na_2SO_4 – cel mult 80, la un pH de 0,8...1,0, o temperatură a electrolitului de 30...50°C și o densitate a curentului catodic de 3,0...5,0

2
kA/m², cu utilizarea unei surse de curent trifazat și a unui dispozitiv inductiv-capacitiv, conectat consecutiv în circuitul de alimentare a băii galvanice, totodată dispozitivul este format din două blocuri – capacitiv și inductiv, conectate paralel între ele, blocul inductiv având inductanța în limitele 0,1...10,0 H, iar blocul capacitiv având capacitatea sumară în limitele 0,001...0,11 F.

Revendicări: 1

Figuri: 5

MD 4720 B1 2020.10.31

(54) Process for deposition of coatings from a trivalent chromium-based electrolyte

(57) Abstract:

1

The invention relates to electroplating, namely to a process for deposition of coatings from a trivalent chromium-based electrolyte.

The process, according to the invention, comprises deposition of a chromium coating from an oxalate-sulfate electrolyte, containing, g/L: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 150...200, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 1...10, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1...3, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 25...30, Na_2SO_4 – no more than 80, at a pH of 0.8...1.0, an electrolyte temperature of 30...50°C and a cathodic current density of 3.0...5.0 kA/m², using a three-phase current source and an inductive-

2

capacitive device, connected in series into the feed circuit of the galvanic bath, at the same time the device is formed of two units – capacitive and inductive, connected in parallel to each other, the inductive unit has an inductance within the limits 0.1...10.0 H, and the capacitive unit has a total capacity within the limits 0.001...0.11F.

Claims: 1

Fig.: 5

(54) Способ нанесения покрытий из электролита на основе трехвалентного хрома

(57) Реферат:

1

Изобретение относится к гальванотехнике, а именно к способу нанесения покрытий из электролита на основе трехвалентного хрома.

Способ, согласно изобретению, включает нанесение хромового покрытия из оксалатно-сульфатного электролита, который содержит, г/л: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 150...200, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 1...10, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1...3, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 25...30, Na_2SO_4 – не более 80, при pH - 0,8...1,0, температуре электролита 30...50°C и плотности катодного тока 3,0...5,0 kA/m², с использованием источника трехфазного

2

тока и индуктивно-емкостного устройства, соединенного последовательно в цепи питания гальванической ванны, при этом устройство состоит из двух блоков – емкостного и индуктивного, соединенных параллельно между собой, индуктивный блок имеет индуктивность в пределах 0,1...10,0 Гн, а емкостный блок имеет суммарную емкость в пределах 0,001...0,11Ф.

П. формулы: 1

Фиг.: 5

Descriere:**(Descrierea se publică în redacția solicitantului)**

5 Invenția se referă la galvanotehnică, și anume la un procedeu de depunere a acoperirilor din electrolit pe bază de crom trivalent.

În industria modernă de resort o atenție deosebită este acordată creării și introducerii în producere a unor noi tehnologii galvanice progresive, care să contribuie la sporirea durității, uzurii și rezistenței la coroziune, reducând pericolul pentru mediul înconjurător. Principalul obstacol în calea accelerării introducerii tehnologiilor în producere este pericolul ecologic ridicat al electroliților bazați pe Cr (VI) [ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны]. Reducerea esențială a pericolului ecologic, în special, a tot ce se referă la electroliții pe bază de Cr (VI) contribuie la necesitatea elaborării și introducerii în producție a unor noi electroliți pe bază de crom trivalent (Cr (III)), a căror calitate nu este mai prejoasă decât a depunerilor din electroliții cromului hexavalent. O direcție de perspectivă, în acest sens este dezvoltarea unor electroliți eficienți și stabili pe bază de Cr (III). Ei sunt mai puțin toxici, în plus, echivalentul electrochimic al cromului trivalent este de două ori mai mare.

20 Din păcate, nu există date generalizate și sistematizate privind proprietățile cromării "trivalente", rezultatele cercetărilor sunt contradictorii și dificil de reprodus. Acest lucru se datorează imperfecțiunii tehnologiei actuale de cromare trivalentă.

Sunt cunoscute diferite categorii de electroliți pe bază de crom trivalent, în care pentru depunerea cromului sunt utilizate, preponderent, soluțiile unui șir de lianți (formiat, acetat, oxalat etc.), care, în dependență de caz, mai conțin agenți de tamponare și amestecurile lor din grupul de acizi borici sau sărurile de amoniu (sulfat de amoniu, clorură de amoniu), precum și a diferitor agenți de ajustare a pH-ului, agenți tensioactivi etc.

Este cunoscut un procedeu de depunere electrochimică a cromului la o densitate de curent de 2,0...5,0 kA/m² și un indice pH de 1,1...2,1, dintr-un electrolit care conține, g/l: Cr₂(SO₄)₃·6H₂O – 100...200, H₂C₂O₄ – 25...35, Na₂C₂O₄ – 15...35, Na₂SO₄ – 80, Al₂(SO₄)₃ – 100 [1].

30 Dezavantajele acestui procedeu constau în necesitatea ajustării constante a indicelui pH, datorită dezalcalinizării rapide a spațiului catodic. Practicarea pentru acest procedeu a densității curentului de 5,0 kA/m² afectează negativ aspectul depunerii și, în cazul indicelui pH ≥ 1,9, acoperirile își pierd aspectul și calitatea.

35 Este cunoscut un procedeu de depunere a acoperirilor din electrolit pe bază de crom trivalent, care conține, g/l: Cr₂(SO₄)₃·6H₂O – 100...200, HCOOH – 30...90, H₃BO₃ – 0,5...30, Na₂SO₄ – 30...50, Al₂(SO₄)₃ – 30...120, C₂H₅NO₂ – 1...5, agenți tensioactivi 0,1...1,0; cu o densitate de curent de 1,0...9,0 kA/m² și un pH de 1,0...2,0 [2].

40 Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că acoperirile depuse din acest electrolit sunt calitative numai la grosimi de până la 15 μm și la un randament de curent pentru crom de 15...20%, totodată este remarcată dependența excesivă a eficacității procesului de cromare și a intervalului depunerilor calitative de cantitatea aminoacizilor din soluția electrolitului.

Mai este cunoscut un procedeu de depunere a acoperirilor din electrolit pe bază de crom trivalent, care conține, g/l: Cr₂(SO₄)₃·6H₂O – 260, Na₂C₂O₄ – 126, (NH₄)₂SO₄ – 66, H₃BO₃ – 30, agenți tensioactivi 0,5; cu o densitate de curent de 0,3...30,0 kA/m² și un pH de 7,1...12,0 [3].

45 Dezavantajele acestui procedeu constau într-un randament redus, deci, o viteză relativ mică de depunere, totodată depunerile de crom obținute din acest electrolit au caracteristici bune numai la grosimi mici ale stratului de crom până la 5 μm.

50 Cea mai apropiată soluție este un procedeu de depunere a acoperirilor din electrolit pe bază de oxalat-sulfat de Cr (III) cu următoarea componență, g/l: Cr₂(SO₄)₃·6H₂O – 150...250, Na₂C₂O₄ – 20...30; cu o densitate de curent de $i_k = 4,0...5,0$ kA/m², o temperatură a electrolitului de $t_{el} = 30...45^\circ\text{C}$ și un pH de 1,5 [4].

Dezavantajele acestui procedeu constau în puterea de acoperire mult mai redusă, conductivitatea electrică scăzută sau dificultățile legate de supraveghere și control al procesului, totodată se observă tendința spre fisurare a depunerilor de crom și exfolierea lor ulterioară din cauza aderenței nesatisfăcătoare.

55 Problema pe care o rezolvă invenția constă în creșterea grosimii straturilor de crom depuse din soluții de sare trivalentă și a productivității de depunere a lor.

Procedeul, conform invenției, include depunerea acoperirii de crom dintr-un electrolit oxalat-sulfat, care conține, g/l: Cr₂(SO₄)₃·6H₂O – 150...200, NiSO₄·7H₂O – 1...10,

$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1...3, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 25...30, Na_2SO_4 – cel mult 80, la un pH de 0,8...1,0, o temperatură a electrolitului de 30...50°C și o densitate a curentului catodic de 3,0...5,0 kA/m², cu utilizarea unei surse de curent trifazat și a unui dispozitiv inductiv-capacitiv, conectat consecutiv în circuitul de alimentare a băii galvanice, totodată dispozitivul este format din două blocuri – capacitiv și inductiv, conectate paralel între ele, blocul inductiv având inductanța în limitele 0,1...10,0 H, iar blocul capacitiv având capacitatea sumară în limitele 0,001...0,11 F.

Rezultatul tehnic al invenției constă în determinarea condițiilor optime de electroliză pentru obținerea acoperirilor de crom și extinderea domeniului de aplicare a tehnologiei de cromare "trivalentă" în industriile constructoare solicitate.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-5, care reprezintă:

- fig. 1, instalația pentru depunerea cromului;
- fig. 2-5, aspectul morfologic al acoperirilor de crom pentru diferite condiții de depunere.

Instalația de depunere a acoperirilor de crom (fig. 1) constă din sursa trifazată de curent continuu 1, dotată cu dispozitivul inductiv-capacitiv (DIC) și baia galvanică 2. Totodată, dispozitivul inductiv-capacitiv este format din două blocuri – capacitiv și inductiv, conectate paralel între ele [SU 1621559 A1 1989.03.10].

Încercările au fost efectuate în Laboratorul „Metode Electrofizice și Electrochimice de Prelucrare a Materialelor” Boris Lazarenko al Institutului de Fizică Aplicată.

Mărimile optime ale inductanței (L_{op}) și ale capacității (C_{op}) au fost determinate în comun cu eficacitatea procesului de cromare: $L=3$ H, $C=0,0176$ F. Principalul aspect urmărit a fost studiul tehnologiei de depunere a cromului din electrolit modificat, cu sau fără participarea DIC din dotarea sursei de curent continuu. Pentru fiecare probă experimentul a durat cate trei ore. Mostrele au fost confecționate din oțel 3 (O12x2 mm). Compoziția electrolitului a fost identică pe întreaga perioadă a procesului de testare. Corectarea pH-ului s-a efectuat cu H_2SO_4 și NaOH . S-au utilizat anodi din plasă de titan platinat.

În urma efectuării cercetărilor s-a constatat, că introducerea în electrolit a sulfatului de nichel de la 0,5 g/l la 10 g/l este remarcat prin posibilitatea obținerii unor depuneri calitative cu morfologie satisfăcătoare (fig. 2-5).

Deși utilizarea sulfatului de nichel, în vederea formării unor noi complecși în electrolitul de cromare, a condus la o anumită stabilitate în funcționarea lui dar, totuși, nu a eliminat pe deplin problema stabilității procesului, cât și a însușirilor acoperirilor. De aceea, de rând cu modificarea compoziției electrolitului de cromare, s-a recurs și la alimentarea băii galvanice de la o sursă de curent continuu, dotată cu dispozitivul inductiv-capacitiv. Fenomenul respectiv poate fi remarcat în cazul analizei vizuale a suprafețelor depunerii (fig. 2, fig. 3).

Astfel, pentru aceeași densitate de curent $i_k = 4,0$ kA/m², aceeași compoziție a electrolitului (concentrația NiSO_4 – 5,0 g/l) și același indice pH 0,9, utilizarea sursei cu conectarea DIC, reglat la parametri optimali, conform procedului propus, permite obținerea unor depuneri de crom fine și calitative (fig. 3).

Pentru acoperirile depuse în condiții similare (în ambele cazuri grosimea a fost identică, $h=7,2$ μm), dar fără conectarea DIC, se poate observa caracterul de creștere, mai pronunțat, având o morfologie definită de mulțimea formațiunilor sferoidale (fig. 2). În consecință, crește și rugozitatea în raport cu timpul.

Din alt punct de vedere, prezența redusă a defectelor superficiale la utilizarea sursei cu conectarea DIC, permite continuarea procesului și, la necesitate, obținerea straturilor groase (fig. 4). Aici, se poate vedea că suprafața mostrei nu a suportat modificări majore în timp, fiind de o calitate superioară ($h = 20$ μm).

Eficiența procedului propus, sau mai precis – lipsa lui, în cazul depunerilor fără conectarea DIC, este foarte expresiv redată în fig. 5, unde suprafața cromului depus, pentru aceeași grosime $h = 19$ μm, este determinată de prezența pronunțată și masivă a formațiunilor sferoidale, cu o rugozitate sporită.

Aceleași tendințe sunt observate și în cazul microdurității, care, pentru crom depus cu conectarea DIC a atins valori până la $H_{\mu}=13,0$ GPa. Pentru alte valori ale concentrației sulfatului de nichel, microduritatea este cuprinsă în intervalul de 9,0...13,0 GPa.

Procedeul revendicat permite obținerea unor parametri avansați ai procesului galvanic de cromare, cât și a depunerilor rezultate, modificând compoziția electrolitului cu sărurile altui metal – în acest caz a nichelului. Totodată, invenția propune introducerea în componența electrolitului a tartratului de natriu, ceea ce contribuie la stabilitatea electrolitului din punct de vedere al prezenței hidratului de crom în timpul procesului de depunere.

Procedeul propus poate fi realizat în instalațiile, în care au fost electroliți clasici de cromare prin includerea dispozitivului inductiv-capacitiv.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Едигарян А., Полукаров Ю. Электроосаждение и свойства осадков хрома из концентрированных сернокислых растворов Cr(III). Защита металлов, 1998, т. 34, с. 117-122
2. RU 2093612 C1 1997.10.20
3. RU 2139369 C1 1999.10.10
4. Салахова Р., Семенычев В. Особенности хромирования в электролитах на основе соединений трехвалентного хрома с применением наноразборных частиц оксида циркония. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т. 14, 2012, с. 787-790

(57) Revendicări:

Procedeu de depunere a acoperirilor din electrolit pe bază de crom trivalent, care include depunerea acoperirii de crom dintr-un electrolit oxalat-sulfat, care conține, g/l: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 150...200, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 1...10, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1...3, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 25...30, Na_2SO_4 – cel mult 80, la un pH de 0,8...1,0, o temperatură a electrolitului de 30...50°C și o densitate a curentului catodic de 3,0...5,0 kA/m², cu utilizarea unei surse de curent trifazat și a unui dispozitiv inductiv-capacitiv, conectat consecutiv în circuitul de alimentare a băii galvanice, totodată dispozitivul este format din două blocuri – capacitiv și inductiv, conectate paralel între ele, blocul inductiv având inductanța în limitele 0,1...10,0 H, iar blocul capacitiv având capacitatea sumară în limitele 0,001...0,11 F.

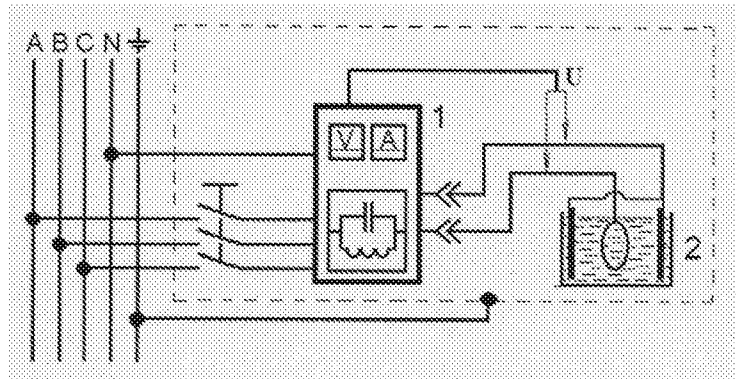


Fig. 1

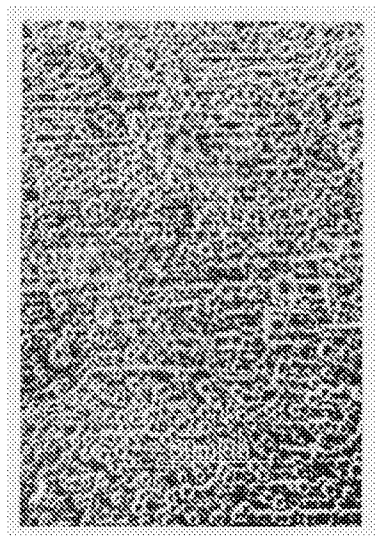


Fig. 2

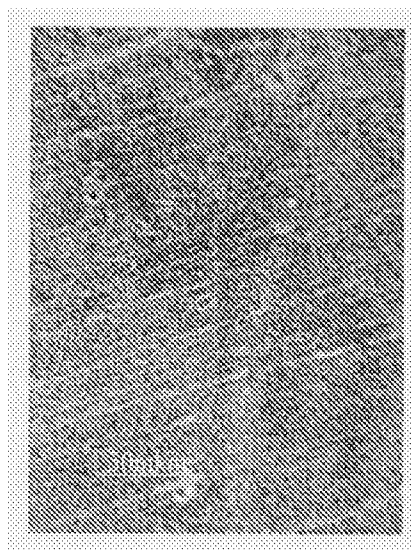


Fig. 3

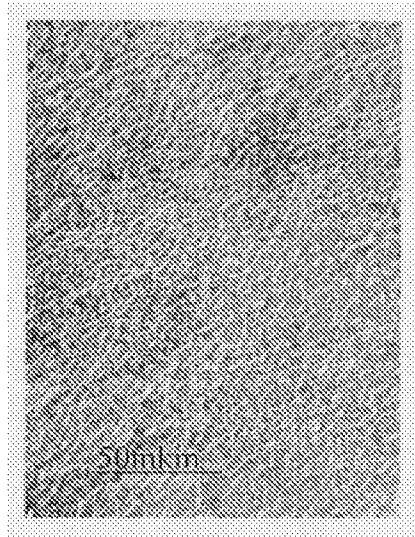


Fig. 4

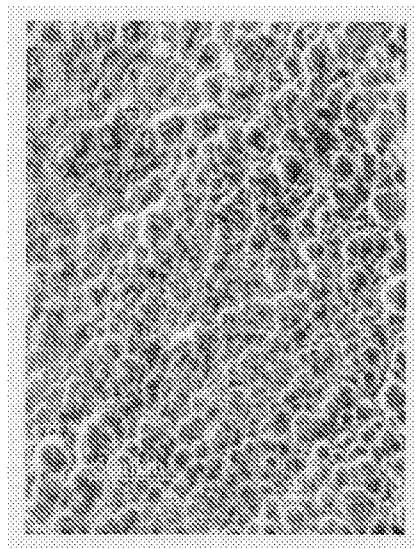


Fig. 5

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: a 2019 0001 (22) Data depozit: 2019.01.02 (71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD (54) Titlul: Procedeu pentru depunerea cromului din soluție de sare trivalentă		
II. Clasificarea obiectului invenției:		
(51) Int.Cl: C25D 3/06 (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): C25D 3/06, gologoan, crom, depunere "Worldwide" (Espacenet): C25D 3/06, plating, chrome, sulfate, sodium SU, EA, CIS (Eapatis): C25D 3/06, трехвалент*, натри*, никел*, хромиров*, сульфат*, тертрат*		
IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
www.google.ru		
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	Едигарян А., Полукаров Ю. Электроосаждение и свойства осадков хрома из концентрированных сернокислых растворов Cr(III). Защита металлов, 1998, т. 34, с. 117-122	1
A, D	RU 2093612 C1 1997.10.20	1
A, D	RU 2139369 C1 1999.10.10	1
A, D, C	Салахова Р., Семенычев В. Особенности хромирования в электролитах на основе соединений трехвалентного хрома с применением наноразборных частиц оксида циркония. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, v. 14, 2012, p. 787-790	1
A	Единая система защиты от коррозии и старения. Москва, ГОСТ 9.305-84, p. 3-5	1
A	SU 376487 A1 1973.04.05	1

A	SU 338700 A1 1973.09.27	1
A	US 4196063 A 1980.04.01	1
A	GB 2024863 A 1980.01.16	1
A	FR 2569429 A1 1986.02.28	1
A	SU 1621559 A1 1989.03.10	1
A	SU 1617062 A1 1990.12.30	1
A	SU 163681 A1 1991.03.23	1
A	SU 1730207 A1 1992.04.30	1
A	RU 2130090 C1 1997.05.10	1
A	RU 2409707 C1 2011.01.20	1
A	MD 714 Y 2013.12.31	1
A	MD 4603 B1 2018.11.30	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 2020.05.28

Examinator GHIȚU Irina jr.

