



REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 2799 (13) G2  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C 23 C 18/32

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2004 0232 (22) Data depozit: 2004.09.20</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2005.06.30, BOPI nr. 6/2005</p>
<p>(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</p>	

(54) Procedeu de obținere a acoperirii chimice compoziționale

(57) Rezumat:

1  
 Invenția se referă la un procedeu de obținere a  
 acoperirii chimice compoziționale care se depune pe  
 suprafețele metalice și nemetalice ale pieselor  
 aparatelor și poate fi utilizată în industria con-  
 structoare de mașini și aparate.

Procedeu de obținere a acoperirii chimice  
 compoziționale include pregătirea suspensiei, care  
 conține următoarele componente, g/L: sulfat de  
 nichel 20...30, acid lactic 35...45, hipofosfit de  
 sodiu 10...30, anhidridă maleică 1...2 și particule  
 disperse 5...10; depunerea acoperirii din suspensie  
 prin agitare la temperatura de 70...90°C și arderea  
 ulterioară a ei în atmosferă inertă. În calitate de  
 particule disperse se utilizează borurile inhibitate ale  
 metalelor tranzitive. Agitarea suspensiei se efec-  
 tuează la pseudolichefierea particulelor feromagne-  
 tice gumate sferice din hexaferit de bariu cu dia-  
 metrul de 3...5 mm, magnetizate până la saturație.

2  
 Obținerea borurilor inhibitate ale metalelor tran-  
 zitive se efectuează prin introducerea la agitare în  
 electroliții uzați din băile galvanice de nichelare,  
 cobaltare și/sau feritizare, încălziți până la tem-  
 peratura de 70...90°C, a soluției de borhidruță de  
 sodiu, totodată raportul molar soluție borhidruță de  
 sodiu:ioni ai metalelor tranzitive constituie  
 (0,8...1,2):1, cu tratarea ulterioară a suprafeței  
 particulelor obținute în soluții de clorură de plumb  
 și cromat de sodiu.

Rezultatul invenției constă în îmbunătățirea  
 proprietăților acoperirilor chimice compoziționale  
 datorită utilizării particulelor inhibitate înalt disperse  
 care asigură majorarea stabilității suspensiilor  
 obținute, precum și datorită durității și termo-  
 stabilității borurilor metalelor.

Revendicări: 2

## MD 2799 G2 2005.06.30

3

### Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acoperirii chimice compoziționale care se depune pe suprafețele metalice și nemetalice ale pieselor aparatelor și poate fi utilizată în industria constructoare de mașini și aparate.

Se cunoaște procedeu de obținere a acoperirilor chimice dintr-o soluție ce include săruri de nichel, reagent formator al complexilor, hipofosfit de sodiu, stabilizator și adaosuri de particule disperse din material inert, realizat la temperatură înaltă și agitare cu arderea ulterioară a acoperirilor [1]. În calitate de reagent formator al complexilor se utilizează glicină și citrat de sodiu în calitate de stabilizator - anhidridă maleinică, iar în calitate de particule disperse - particule ultradisperse de diamant. Însă realizarea acestui procedeu include cheltuieli mari, deoarece particulele disperse utilizate sunt foarte costisitoare.

În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeu de obținere a acoperirilor chimice dintr-o soluție ce include săruri de nichel, reagent formator al complexilor, hipofosfit de sodiu în calitate de reagent de regenerare, precum și adaosuri de particule înalt disperse. Procedeu se realizează la temperatura de 70...90°C la agitarea compoziției cu arderea ulterioară a acoperirilor [2]. Acoperirile obținute cumulează atât proprietățile metalului regenerat, cât și cele ale particulelor disperse din cea de-a doua fază. În calitate de particule disperse a fost utilizat corundul ( $Al_2O_3$ ), oxidul de titan ( $TiO_2$ ), carbonatul de siliciu (SiC). Însă realizarea acestui procedeu este însoțită de utilizarea particulelor cu dispersie joasă și masă specifică înaltă, ceea ce micșorează stabilitatea suspensiei în urma sedimentării rapide a particulelor.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în diversificarea nomenclatorului de particule ultradisperse pentru obținerea acoperirilor cu proprietăți funcționale îmbunătățite, ieftinirea acestora prin folosirea soluțiilor uzate de la producția galvanică.

Procedeu de obținere a acoperirii chimice compoziționale include pregătirea suspensiei, care conține următoarele componente, g/L: sulfat de nichel 20...30, acid lactic 35...45, hipofosfit de sodiu 10...30, anhidridă maleică 1...2 și particule disperse 5...10; depunerea acoperirii din suspensie prin agitare la temperatura de 70...90°C și arderea ulterioară a ei în atmosferă inertă. În calitate de particule disperse se utilizează borurile inhibitate ale metalelor tranzitive. Agitarea suspensiei se efectuează la pseudolichifierea particulelor feromagnetice gumate sferice din hexaferit de bariu cu diametrul 3...5 mm, magnetizate până la saturație.

Obținerea borurilor inhibitate ale metalelor tranzitive se efectuează prin introducerea la agitare în electroliții uzați din băile galvanice de nichelare, cobaltare și/sau feritizare, încălziți până la temperatura de 70...90°C, a soluției de borhidruță de sodiu, totodată raportul molar soluție borhidruță de sodiu:ioni ai metalelor tranzitive constituie (0,8...1,2):1, cu tratarea ulterioară a suprafeței particulelor obținute în soluții de clorură de plumb și cromat de sodiu.

Rezultatul invenției constă în îmbunătățirea proprietăților acoperirilor chimice compoziționale datorită utilizării particulelor inhibitate înalt disperse care asigură majorarea stabilității suspensiilor obținute, precum și datorită durtății și termostabilității borurilor metalelor.

Pentru obținerea particulelor disperse din borurile metalelor se folosesc soluțiile uzate de la nichelarea, cobaltarea și/sau feritizarea galvanică, care se încălzesc până la temperatura de 70...90°C, apoi prin agitare se introduce borhidruța de sodiu în raport de (0,8...1,2):1 la concentrarea ionilor metalelor tranzitive în soluție. După o astfel de prelucrare se precipitează particule de culoare neagră, care reprezintă un amestec al metalelor tranzitive regenerate în formă pseudoamoră (nichel, cobalt, și/sau fier) și borului, precum și a soluției solide a borului în aceste metale.

Particulele inhibitate se obțin prin prelucrarea ulterioară a acestora cu soluții de 1% de clorură de plumb și cromat de sodiu, în urma căreia pe suprafața particulelor se formează un strat insolubil subțire de cromat de plumb cu funcție stabilizatoare, care previne autodistrugerea soluțiilor.

După spălarea, separarea, uscarea și prelucrarea termică ulterioară în atmosferă inoxidabilă la temperatura de 410...450°C și după transformările fazice de structură se formează boruri termodinamice stabile  $Me_3B$  sau alte faze ale formulei  $Me_mB_n$ , unde Me-Ni, Co, Fe; m și n – numere întregi. Dispersia particulelor sintetizate astfel este de 100...150 nm.

Particulele borurilor metalelor sintetizate se introduc în cantitate de 5...10 g/L în compoziția pregătită anterior cu obținerea următoarei suspensii, în g/L:

sulfat de nichel	25
acid lactic	40
hipofosfit de sodiu	20
anhidridă maleică	2
boruri inhibitate ale metalelor tranzitive	5...10.

## MD 2799 G2 2005.06.30

4

Procesul de depunere a acoperirilor compoziționale se efectuează la temperatura de 70...90°C, iar agitarea se efectuează la pseudolichefierea particulelor fieromagnetice gumate sferice din hexaferit de bariu cu mărimea de 3...5 mm, magnetizate până la saturație, ce posedă proprietăți magnetice.

Câmpul electromagnetic variabil, format de solenoidul în interiorul căruia se formează un câmp poligradient, în care particulele sferice din hexaferit de bariu capătă o mișcare haotică, asigură agitarea suspensiei și distribuirea omogenă a particulelor în volumul suspensiei.

Particulele fieromagnetice gumate sferice din hexaferit de bariu previn distrucția suprafeței hexaferitului de bariu și impurificarea nedorită a soluției de lucru pentru nichelarea chimică. În condițiile magnetofluidizării aceste particule posedă proprietăți de amortizare și, respingându-se reciproc la atingere, amplifică efectul de magnetofluidizare și gradul de agitare a suspensiei cu cheltuieli energetice reduse.

Structura nanodispersă a particulelor sintetizate de boruri ale metalelor care este de 100...150 nm, asigură omogenitatea depunerii acestora pe grosimea acoperirii.

Acoperirile astfel obținute se caracterizează printr-o adeziune favorabilă și prin omogenitatea includerii particulelor în faza a doua în matricea metalică de nichel. Avantajul acestui procedeu constă în faptul că acoperirile pot fi aplicate nu numai pe suprafețele metalice ale pieselor, dar și pe suprafețele nemetalice cu depunerea anterioară a unui strat catalitic. Straturile catalitice active pe suprafață nemetalică pot fi aplicate prin metode cunoscute, de exemplu, prin reacție de oxidoreducere în soluția sărurilor de paladiu și a staniului bivalent cu formarea monostratului de paladiu catalitic activ sau prin tehnologii care exclud paladiul.

Odată cu nichelul și particulele disperse ale metalelor se depune și fosforul datorită utilizării hipofosfitului de sodiu ca regenerat. Cantitatea fosforului inclus este de 7...10% din masa acoperirii, cantitatea particulelor de borură este de 3...10% masă și se determină prin concentrația în soluție. Viteza medie de depunere a acoperirilor este de 18...27 μm/h.

### *Exemplu de realizare a invenției*

Acoperirile chimice au fost obținute din soluția cu următoarea compoziție, în g/L:

sulfat de nichel	25
acid lactic	40
hipofosfit de sodiu	20
anhidridă maleică	2
boruri inhibitate ale metalelor tranzitive	5...10.

Procesul de depunere s-a efectuat la temperatura de 70...90°C și agitarea în stratul magnetofluidizat al câmpului electromagnetic poligradient conform soluțiilor tehnice. Coeficientul de utilizare a regeneratului (a hipofosfitului de sodiu) a fost calculat cu referință la masa nichelului regenerat în soluție raportată la valoarea lui teoretică. Sinteza particulelor de borură se realizează cu folosirea soluțiilor model, care imită compozițiile electroliților tehnologici uzați ce conțin Ni, Co, Fe. Prelucrarea termică a acoperirilor s-a efectuat în atmosferă inertă. A fost determinată grosimea acoperirilor după probele metalografice la majorarea de 400<sup>x</sup>, microduritatea acoperirilor cu ajutorul aparatului de măsurat microduritatea PIMT-3, iar stabilitatea la uzură conform metodei standard la mașina CMI-3.

Rezultatele măsurărilor sunt prezentate în tabel.

Tabel

Condițiile de depunere a acoperirilor			Grosimea acoperirilor, μm/h	Coeficientul de utilizare a regeneratului, %	Duritatea acoperirilor, kg/mm <sup>2</sup>	Uzura acoperirilor, mg/6 h
Conținutul particulelor în suspensie, g/L	Temperatura suspensiei, °C	Temperatura de prelucrare a acoperirilor, °C				
5	85	35	20	62	1230	0,75
		450	18	60	1200	0,78
	95	450	25	60	1270	0,82
		400	23	57	1253	0,81
10	85	400	21	67	1327	0,68
		450	18	62	1255	0,70
	95	350	27	65	1367	0,65
		400	22	62	1353	0,68
Conform celei mai apropiate soluții			15	58	955	0,85

# MD 2799 G2 2005.06.30

5

După cum urmează din datele obținute coeficientul de utilizare a regeneratului, viteza de depunere a acoperirilor și duritatea acestora este mai înaltă la acoperirile obținute conform condițiilor invenției, iar rezistența la uzură este comparabilă cu cea din soluția apropiată la utilizarea acoperirilor din diamant.

## (57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere a acoperirii chimice compoziționale ce include pregătirea suspensiei compuse din sulfat de nichel, agent de complexare, hipofosfit de sodiu, anhidridă maleică și particule disperse, depunerea acoperirii prin agitare a suspensiei la temperatura de 70...90°C și arderea ulterioară a ei în atmosferă inertă, **caracterizat prin aceea că** în calitate de agent de complexare se utilizează acid lactic, iar în calitate de particule disperse se utilizează borurile inhibitate ale metalelor tranzitive, componentele fiind luate în următorul raport, g/L:

sulfat de nichel	20...30
acid lactic	35...45
hipofosfit de sodiu	10...30
anhidridă maleică	1...2
boruri inhibitate ale metalelor tranzitive	5...10,

totodată agitatea suspensiei se efectuează la pseudolichefierea particulelor feromagnetice gumate sferice din hexaferit de bariu cu diametrul de 3...5 mm, magnetizate până la saturație.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** obținerea borurilor inhibitate ale metalelor tranzitive se efectuează prin introducerea la agitare în electroliții uzați din băile galvanice de nichelare, cobaltare și/sau feritizare, încălziți până la temperatura de 70...90°C, a soluției de borhidru de sodiu, totodată raportul molar soluție borhidru de sodiu:ioni ai metalelor tranzitive constituie (0,8...1,2):1, cu tratarea ulterioară a suprafeței particulelor obținute în soluții de clorură de plumb și cromat de sodiu.

## (56) Referințe bibliografice:

1. Буркат Г.К. и др. Влияние ультрадисперсных алмазов на процесс химического никелирования. Гальванотехника, обработка поверхности и экология в XXI веке. Материалы конференции 22-24.04.2003. М., РХТУ им. Менделеева, с. 14
2. Сайфулин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. М., Химия, 1977, с. 238...242

Șef Secție:

GUȘAN Ala

Examinator:

BANTAȘ Valentina

Redactor:

LOZOVANU Maria