



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112040** (13) **C2**
(51) МПК
C25D 3/56 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2015 08487</p> <p>(22) Дата подання заявки: 31.08.2015</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 11.07.2016</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 11.04.2016, Бюл.№ 7</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.07.2016, Бюл.№ 13</p>	<p>(72) Винахідник(и): Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Гапон Юліана Костянтинівна (UA), Ненастіна Тетяна Олександрівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 81121 U, 25.06.2013 UA 50997 U, 25.06.2010 UA 80448 U, 27.05.2013 SU 333222 A1, 27.04.1972 BG 50785 A, 16.11.1992 US 4613388 A1, 23.09.1986 DE 10127770 A1, 12.12.2002 TW 562876 B, 21.11.2003</p>
---	---

(54) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ КОБАЛЬТ-МОЛІБДЕН-ВОЛЬФРАМ

(57) Реферат:

Винахід належить до гальванотехніки і може бути застосований для електролітичного отримання функціональних покриттів. Електроліт для електрохімічного синтезу покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам містить сульфат (II) кобальту, вольфрамат натрію, молібдат натрію, цитрат натрію та дифосфат калію. Винахід забезпечує отримання якісних покриттів сплавами кобальт-молібденом-вольфрам з підвищеним вмістом тугоплавких металів, що мають дрібнокристалічну структуру, без внутрішніх напружень і тріщин, з високою адгезією до підкладки.

UA 112040 C2

Винахід належить до гальванотехніки, а саме розробки електроліту для електрохімічного синтезу функціональних покриттів сплавами кобальту з тугоплавкими металами (вольфрам та молібден) на сталеву або мідну основу. Задача винаходу: розробка стабільного електроліту для формування покриттів сплавами кобальт-молібден-вольфрам з високим вмістом тугоплавких металів (вольфраму та молібдену) та високою адгезією до підкладки. Отримані покриття можуть бути нанесені на деталі, які працюють в жорстких умовах експлуатації та повинні мати високу мікротвердість, зносо- та корозійну стійкість.

Відомий цитратний електроліт з додаванням етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) для електрохімічного осадження покриттів сплавами Co-Mo-W [1]. Склад електроліту наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Компонент	Вміст, моль/дм ³
Кобальту (II) сульфат (CoSO ₄ ·7H ₂ O)	0,1
Натрію молібдат (Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O)	0,1
Натрію вольфрамат (Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O)	0,1
Натрію цитрат (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	0,6
ЕДТА	0,05
Сульфатна кислота (H ₂ SO ₄)	0,1

Значення рН розчину підтримують в діапазоні 1-3. Процес проводять при температурі 20-35 °С та катодній густині струму від 1 до 5 А/дм².

Недоліками вищенаведеного електроліту є низький вихід за струмом (ВС), а синтезовані покриття нерівномірно розподілені по поверхні та мають густу мережу тріщин.

Найбільш близький за складом, який вибрано за найближчий аналог, є цитратно-аміачний електроліт осадження сплаву кобальт-молібден-вольфрам [2], (склад наведено в таблиці 2).

Таблиця 2

Компонент	Вміст, моль/дм
Натрію цитрат (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5,5H ₂ O)	0,25
Кобальту (II) сульфат (CoSO ₄ ·7H ₂ O)	0,2
Натрію молібдат (Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O)	0,03
Натрію вольфрамат (Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O)	0,06
Амонію хлорид (NH ₄ Cl)	0,3
Натрію сульфат (Na ₂ SO ₄)	0,1
Борна кислота (H ₃ BO ₃)	0,1
Натрію гідроксид (NaOH)	до рН 5-6

Процес проводять при температурі 25-30 °С, густині струму 2-8 А/дм², при постійному перемішуванні з використанням анодів із кобальту.

Недоліком цього електроліту є небезпека випаровування амонію та необхідність очищення стічних і промивних вод від його сполук, а також низька концентрація вольфраматів та молібдатів, що веде до швидкого збіднення розчину за вмістом тугоплавких металів та вимагає частого коригування розчину.

В основу винаходу поставлено задачу розробки стабільного електроліту для формування покриттів сплавами кобальт-молібден-вольфрам з підвищеним вмістом вольфраму і молібдену та високою адгезією до підкладки, які мають високу мікротвердість, зносо- та корозійну стійкість.

Поставлена задача вирішується завдяки тому, що в електроліт, крім сплавотвірних сполук (кобальту (II) сульфат, вольфрамат натрію та молібдат натрію) та цитрат натрію, додатково вводять дифосфат калію (таблиця 3).

Таблиця 3

Компонент	Вміст, моль/дм
Кобальту (II) сульфат ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0,1-0,2
Натрію молібдат ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,04-0,12
Натрію вольфрамат ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,06-0,16
Натрію цитрат ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$)	0,2-0,3
Калію дифосфат ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	0,3-0,7

5 Як розчинні аноди використовували кобальтові компланарні пластини. Розчини готували з аналітично чистих реактивів, які розчиняли в невеликій кількості теплої води (30 °С), після чого змішували калію дифосфат з кобальту (II) сульфатом та натрію цитрат з натрію вольфраматом і молібдатом. Далі все змішували і залишали електроліт на декілька годин для встановлення рівноважного стану та утворення електроодноактивних комплексів.

10 Висока розсіювальна здатність електроліту забезпечує осадження однорідних та світлих покриттів. Лужність розчину підвищує стабільність електроліту, що збільшує термін його працездатності. Завдяки означеному інтервалу рН і запропонованому співвідношенню концентрацій компонентів в електроліті утворюються цитратні, дифосфатні та змішані гетеродерні цитратно-дифосфатні комплекси кобальту з оксометалатами (вольфраматами та молібдатами), які забезпечують осадження дрібнокристалічних, рівномірних міцно зчеплених з основою покривів з вмістом тугоплавких компонентів, мас. %: $\omega(\text{Mo})=3-44$, $\omega(\text{W})=2-45$.

15 Запропонований електроліт можна використовувати для осадження покриттів кобальт-молібден-вольфрам на сталеві та мідні деталі при рН електроліту 8-10, температурі 20-60 °С, густині струму в стаціонарному режимі 2-8 А/дм² або уніполярним імпульсним струмом амплітудою 4-20 А/дм² з різною тривалістю імпульсу та паузи при постійному перемішуванні. Для нанесення покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам використовували зразки, виготовлені із міді та сталі розміром 20×10 мм. Підготовку поверхні деталей перед нанесенням металевого покриття проводили стандартними способами. Електрохімічне осадження здійснювали з електролітів 1-7, склад яких наведено в таблиці 4.

Таблиця 4

Склад електроліту	Концентрація моль/л						
	1	2	3	4	5	6	7
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,1			0,03	0,2		
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,06	0,1	0,16	0,15	0,16		
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,04	0,08	0,12	0,15	0,08		
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	0,2			0,3	0,2	0,3	0,4
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,3			0,2	0,3	0,5	0,7

25 Приклад 1

З електроліту № 1 в стаціонарному режимі при густині струму $j=6$ А/дм² отримано покриття, які містять 77 % кобальту, 16 % молібдену та 7 % вольфраму. Вихід за струмом становив 80 %, швидкість осадження - 0,9 мкм/хв.

30 Приклад 2

З електроліту № 5 в імпульсному режимі при густині струму $j=12$ А/дм² та часових параметрах електролізу (тривалість імпульсу 2 мс, тривалість паузи 20 мс) отримано покриття, які містять мас. %: 69 кобальту, 22 молібдену та 9 вольфраму. Вихід за струмом - 85 %, швидкість осадження - 0,5 мкм/хв.

35 Відомості про склад запропонованого електроліту, режими електролізу та отримані результати наведено в таблиці 5.

Таблиця 5

Параметри електролізу і характеристики покриттів	Прототип		Винахід	
Склад електроліту, моль/ дм ³	цитрат натрію	0,25-0,28	сульфат кобальту	0,1-0,2
	сульфат кобальту	0,2	молібдат натрію	0,04-0,12
	молібдат натрію	0,03-0,07	вольфрамат натрію	0,06-0,16
	вольфрамат натрію	0,06-0,1	цитрат натрію	0,2-0,3
	хлорид амонію	0,3	дифосфат калію	0,3-0,7
	сульфат натрію	0,1		
	боратна кислота	0,1		
	гідроксид натрію	до рН 5-6		
Режим процесу	стаціонарний		стаціонарний	імпульсний
Густина струму, А/дм ²	2-8		2-8	4-20
Температура, °С	25-30		20-60	
рН	5-6		8-10	
Час обробки, год.	0,5		0,5	
Тривалість, с:				
імпульсу	-		-	$0,5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$
паузи	-		-	$2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$
Вміст, %:				
кобальт	78,8-83		35-80	35-82
молібден	5,6-8,5		2-45	11-35
вольфрам	8,7-12,7		10-25	3-44
ВС, %	70-90		60-92	85-92
Характеристики покриттів	блискучу, мають густу сітку тріщин, дрібнокристалічні,		дрібнокристалічні, рівномірні, міцно зчеплені з основою	

Таким чином, з електроліту, що заявляється, можна з високою швидкістю осадження наносити якісні покриття сплавами кобальт-молібден-вольфрам з вмістом тугоплавких металів, мас. %: ($\omega(\text{Mo})=3-44$, $\omega(\text{W})=2-45$), з виходом за струмом 60-92 %. Покриття блискучі, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень і тріщин.

Джерела інформації:

1. Zielinski M. Influence of Constant Magnetic Field on the Electrodeposition of Cobalt and Cobalt Alloys / M. Zielinski // Int. J. Electrochem. Sci. -2013. - V. 8. - P. 12192-12204.

2. Патент на корисну модель № 81121, Україна, МПК C25D 3/56 (2006.01) Електроліт для формирования покритий сплавом кобальт-молібден-вольфрам /Сахненко М.Д., Ведь М.В., Зюбанова С.І., Гапон Ю.К.; Заявник та власник патенту НТУ "ХПГ", опубл. 25.06.2013, Бюл. № 12.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Електроліт для електрохімічного синтезу покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам, що містить сульфат (II) кобальту, вольфрамат натрію і молібдат натрію, цитрат натрію, який **відрізняється** тим, що додатково містить дифосфат калію в наступному співвідношенні компонентів, моль/дм³:

кобальту (II) сульфат ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0,1-0,2
натрію молібдат ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,04-0,12
натрію вольфрамат ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,06-0,16
натрію цитрат ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$)	0,2-0,3
калію дифосфат ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	0,3-0,7.

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601