



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112925** (13) **C2**
(51) МПК
C25D 3/56 (2006.01)
C25D 3/52 (2006.01)
C25D 3/12 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2015 03694</p> <p>(22) Дата подання заявки: 20.04.2015</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.11.2016</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 25.10.2016, Бюл.№ 20</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.11.2016, Бюл.№ 21</p>	<p>(72) Винахідник(и): Штефан Вікторія Володимирівна (UA), Єпіфанова Анастасія Сергіївна (UA), Креч Антон Владиславович (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 92758 U, 10.09.2014 RU 2101395 C1, 10.01.1998 RU 2149928 C1, 27.05.2000 BG 50785 A, 16.11.1992 KR 20030054471 A, 02.07.2003 Сидельникова С.П. Электрохимическое получение Со-Мо покрытий из цитратных растворов, содержащих ЭДТА: состав, структура, микромеханические свойства / Сидельникова С.П., Володина Г.Ф., Грабко Д.З., Дикусар А.И. // Электрические методы обработки поверхности. - 2007. - Т. 43, № 6. - С. 20-25</p>
---	--

(54) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТЯ КОБАЛЬТ-МОЛІБДЕН

(57) Реферат:

Винахід належить до гальванотехніки і може бути застосований для отримання функціональних покриттів. Електроліт для нанесення покриття Со-Мо, що містить сульфат кобальту, молібдат натрію, додатково містить сульфат амонію та трилон Б комплексу при відповідному співвідношенні компонентів. Винахід забезпечує отримання якісних покриттів без тріщин та з високою адгезією до носія.

UA 112925 C2

Винахід належить до гальванотехніки і оптимізує електролітичне нанесення сплаву Со-Мо на матеріали, виготовлені з міді, хромонікелевих сплавів та нержавіючих сталей з метою створення покриття, що має високі каталітичні та антикорозійні властивості.

5 Одними із перспективних методів одержання матеріалів з певними заданими властивостями є електрохімічні, які легко керуються та автоматизуються. До нещодавнього часу електрохімічні технології несправедливо мало використовували у вирішенні цих найважливіших питань сучасного матеріалознавства.

10 Для отримання покриттів із вмістом молібдену до 60 % знайшли застосування пірофосфатні розчини, однак покриття, отримані з пірофосфатних електролітів, мають наявність неметалевих домішок (до 11 мас. %), що приводить до високих внутрішніх напруг і відшарування від основи [1].

15 Для отримання покриттів з вмістом Мо 33-43 %, був розроблений пірофосфатно-цитратний електроліт, що має склад, моль/л: 0,1 сульфат кобальту; 0,1 молібдат натрію; 0,2 лимоннокислого натрію; 0,2 калій пірофосфату; 0,5 натрій сульфату [2]. Осади отримували в діапазоні густин струму 1-10 А/дм². Недоліком цього електроліту є те що, процес електролізу проводять при температурі 50 °С. Із зазначеного електроліту отримують блискучі, рівномірні покриття, які добре зчеплені з поверхнею на мідну основу, але на сплаві нікель-хром осаджуються блискучі покриття сіро-блакитного кольору, які мають низьку адгезію [2].

20 Інший відомий хлоридний електроліт, що має наступний склад, моль/л: 0,25 хлорид кобальту; 0,041 молібдат натрію; 0,4 борної кислоти; 0,375 лимонної кислоти - дозволяє отримувати осади з вмістом молібдену до 40 % при температурі осадження 20 °С та густині струму 1-2 А/дм² [3].

25 Для електроосадження сплаву Со-Мо широко використовується, вибраний за найближчий аналог, цитратний електроліт з додаванням гідроксиду натрію, що містить, моль/л: 0,25 сульфат кобальту; 0,06 молібдат натрію; 0,37 С₆Н₈О₇; 0,40 борної кислоти. Температура осадження 25 °С та густина струму 10-20 мА/см². Із зазначеного електроліту одержують покриття Со-Мо з вмістом молібдену 10-30 %. Одержане покриття характеризується високою твердістю та металевим блиском [4].

30 В основу винаходу поставлена задача по створенню електроліту для нанесення на поверхню хромонікелевих сплавів та нержавіючих сталей функціонального покриття Со-Мо, яке характеризується високими показниками щодо виходу за струмом та вмістом молібдену.

задача вирішується за рахунок того, що у відомий електроліт, який містить сульфат кобальту, молібдат натрію, додається сульфат амонію та Трилон Б, при наступному співвідношенні компонентів (моль/л):

	CoSO ₄	0,25-0,35
	Трилон Б	0,25-0,35
	Na ₂ MoO ₄	0,03-0,07
	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,02-0,05.
35	Режим електроосадження	
	pH	2-4
	t, °С	50-70
	j, А/дм ²	1-10.

Осадження кобальту на підкладку з хромонікелевих сплавів та нержавіючих сталей, забезпечується утворенням аміачно-трилонатного комплексу. Іон амонію каталізує електрохімічну реакцію відновлення молібдатів до металу, тому додавання в електроліт сульфату амонію забезпечує збільшення відсоткового вмісту молібдену в сплаві Со-Мо.

40 Розчини готували на дистильованій воді з реактивів марок "ч" та "хч". Наважки твердих речовин зважували на аналітичних вагах з точністю до четвертого знака. За допомогою додавання NH₄OH та H₂SO₄ регулювали pH середовища.

Осадження здійснювали у двоелектродній системі в гальваностатичному режимі при густині струму 1-10 А/дм², в електрохімічній комірці з робочим об'ємом 250 мл, при нагріванні і безперервному перемішуванні магнітною мішалкою. Температуру електроліту підтримували 50-70 °С.

Допоміжним електродом служив анод з платинової сітки. Час осадження 10-40 хв. Отримані зразки підлягали промиванню дистильованою водою та сушінню на повітрі.

Приклад 1

50 Електроліт готують розчиненням компонентів у дистильованій воді у звичайних умовах при такому співвідношенні компонентів (моль/л):

	CoSO ₄	0,35
	Трилон Б	0,35

Na₂MoO₄ 0,07
(NH₄)₂SO₄ 0,05.

Процес проводять при рН=3 і густині струму 1 А/дм². Отримане покриття має підвищену адгезію до носія, вміст молібдену в сплаві складає 85 %, температура проведення електролізу 60-70 °С, тривалість електролізу 30 хвилин. Вихід за струмом складає 90 %.

Приклад 2

- 5 Електроліт готують розчиненням компонентів у дистильованій воді в звичайних умовах при такому співвідношенні компонентів (моль/л):

CoSO₄ 0,25
Трилон Б 0,25
Na₂MoO₄ 0,07
(NH₄)₂SO₄ 0,05.

Процес проводять при рН=4 і густині струму 2,5 А/дм². Отримане покриття має підвищену адгезію до носія, вміст молібдену в сплаві складає 70-80 %, температура проведення електролізу 60-70 °С, тривалість електролізу 30 хвилин. Вихід за струмом складає 60 %.

- 10 Проведемо зрівняльну характеристику запропонованого винаходу та вибраного найближчого аналога (табл.).

Таблиця

Склад електроліту (моль/л), режим та результат електролізу	Винахід	Найближчий аналог
Сульфат кобальту	0,25-0,35	0,25
Молибдат натрію	0,03-0,07	0,06
Сульфат амонію	0,02-0,05	-
Трилон Б	0,25-0,35	-
Борна кислота	-	0,40
C ₆ H ₈ O ₇	-	0,37
t, °C	50-70	25
рН	2-4	6,6
Густина струму, А/дм ²	1-10	1-2
Вихід за струмом, %	60-90	-
Вміст молібдену в сплаві, %	10-85	10-30
Швидкість осадження сплаву, г/дм ² ·год.	0,5-0,55	-
Зовнішній вигляд покриття	відсутні	тріщини

- 15 Покриття, одержане з використанням електроліту вищезазначеного складу, характеризується наступними показниками: відсотковий вміст молібдену в сплаві 10-85 %, вихід за струмом сплаву 75-90 %, швидкість осадження сплаву 0,5-0,55 г/дм²·год.

- 20 Електроліт, що представлено вище, створює можливість електролітичного нанесення кобальт-молібденових сплавів на мідну основу, а також матеріали, виконані з хромо-нікелевих сплавів та нержавіючих сталей. Покриття такого типу характеризуються підвищеною адгезією до носія.

Джерела інформації:

1. Kublanovsky V.S. Electrocatalytic Properties of Co-Mo Alloys Electrodeposited from a Citrate-Pyrophosphate Electrolyte / V.S. Kublanovsky, Yu S. Yarpontseva // Electrocatalysis. - 2014. - 5. - P. 372-378.

- 25 2. Громова В.А. Сплави Со-Мо електроосаджені із полілігандного електроліту / В.А. Громова, Ю.С. Японцева, В.С. Кублановский // Тези доп. II Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених., 26-28 квітня 2007 р. - Київ: НТУУ "КПІ". - С. 88.

- 30 3. Lee G.M.C. The electrodeposition of nickel and nickel-cobalt alloys by the Ni-speed concentrated nickel sulphamate method / G.M.C. Lee, W.J.D. Jones // Trans. Inst. Metal. Finish. - 1977. - V. 55. N. 2. - P. 70-72.

4. Соколов А.Ю. Изучение осаждения кобальт-молибденовых сплавов из электролитов с различным значением рН / А.Ю. Соколов, М.К. Наурызбаев // Химический журнал Армении. - 2002. - Т. 55, № 3. - С. 30-35.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 Електроліт для нанесення покриття Со-Мо, що містить сульфат кобальту, молібдат натрію, який **відрізняється** тим, що додатково містить сульфат амонію та трилон Б комплексу, при наступному співвідношенні компонентів, моль/л:

CoSO ₄	0,25-0,35
трилон Б	0,25-0,35
Na ₂ MoO ₄	0,03-0,07
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,02-0,05.

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

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