



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **114980** (13) **C2**
(51) МПК

C25D 3/56 (2006.01)

C25D 5/10 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2016 03868</p> <p>(22) Дата подання заявки: 11.04.2016</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 28.08.2017</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 26.12.2016, Бюл.№ 24</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 28.08.2017, Бюл.№ 16</p>	<p>(72) Винахідник(и): Єрмоленко Ірина Юріївна (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Сахненко Микола Дмитрович (UA), Сачанова Юлія Іванівна (UA), Лагдан Інна Володимирівна (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: SU 297 700, А, 11.11.1971 UA 24 601 U, 10.07.2007 UA 45 350 U, 10.11.2009 UA 80 448 U, 27.05.2013 RU 2 239 672 C2, 10.11.2004 RU 2 449 061 C1, 27.04.2012 RU 2 449 062 C1, 27.04.2012 CN 104233406 A, 24.12.2014 CN 105040052 A, 11.11.2015 JP S 4-5052732 A, 22.05.1974 US 4 329 402 A, 11.05.1982 US 5 810 992 A, 22.09.1998</p>
---	---

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ ТЕРНАРНИМИ СПЛАВАМИ ЗАЛІЗА ТА КОБАЛЬТУ З ВОЛЬФРАМОМ АБО МОЛІБДЕНОМ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі гальванотехніки, а саме - способу одержання гальванічних покриттів тернарними сплавами заліза та кобальту з вольфрамом або молібденом. Спосіб полягає у катодному осадженні з комплексного цитратного електроліту з застосуванням нестаціонарного електролізу, за яким проводять осадження покриття уніполярним імпульсним струмом з амплітудою 2-6 А/дм², в робочому діапазоні тривалості імпульсу 2·10⁻²-5·10⁻² с і паузи 5·10⁻³-5·10⁻² с, з електроліту, що містить сульфат заліза (III), сульфат кобальту, вольфрамат або молібдат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при температурі 20-25° С, рН 3,5-4,5. Винахід забезпечує нанесення рівномірні дрібнокристалічні покриття зі сплавів залізо-кобальт-вольфрам або залізо кобальт-молібден з низькою поруватістю та вольфраму 18-24 мас. %, молібдену 20-27 мас. % у сплавах при виході за струмом 60-76 %.

UA 114980 C2

Винахід належить до галузі гальванотехніки, зокрема способу нанесення на метали та сплави електролітичних функціональних покриттів тернарними сплавами залізо-кобальт-вольфрам і залізо-кобальт-молібден. Запропонований спосіб може застосовуватись у галузях машинобудівної, електротехнічної, хімічної промисловості.

5 Відомий спосіб нанесення покриттів [1] з електроліту, що містить 100-130 г/л хлориду заліза (II), 10-150 г/л сульфату кобальту, 15-75 г/л вольфрамату натрію, 50-100 г/л сульфату амонію, 50-100 г/л сульфату магнію, 12-60 г/л винної кислоти. Процес проводять при рН 1,1-1,8, в гальваностатичному режимі при катодній густині струму 10-30 А/дм² і температурі електроліту 20-80 °С.

10 Недоліками відомого способу є нестабільність електроліту внаслідок окиснення заліза (II) з утворенням нерозчинного Fe(OH)₃, хімічна агресивність присутніх у розчині хлорид-іонів до матеріалу електродів і електролізерів та додаткові витрати електрики на реалізацію анодного півперіоду електролізу. Підтримка рН електроліту в межах 1,1-1,8 дозволяє нівелювати процес окиснення заліза (II), але підвищує імовірність утворення поліоксоаніонів складу H₂W₇O₂₄⁴⁻ і HW₂O₇⁻, що ускладнює відновлення тугоплавкого компоненту та суттєво знижує ефективність процесу.

20 Більш близьким за технічним рішенням до заявленого, обраний як найближчий аналог, є спосіб електролітичного осадження сплаву залізо-кобальт-молібден [2], з електроліту, що містить 350-400 г/л хлориду заліза (II), 0,2-1,2 г/л молібдату амонію, 5-30 г/л хлориду кобальту, 2-8 г/л цитратної кислоти та 0,5-2,0 г/л хлоридної кислоти. Процес осадження проводять із застосуванням змінного асиметричного струму з коефіцієнтом асиметрії 1,2-6, при катодній густині струму 40-60 А/дм² та температурі електроліту 30-40 °С. Цей спосіб дозволяє одержувати покриття з високою мікротвердістю та зносостійкістю.

25 Недоліками цього способу слід вважати агресивність та екологічну небезпеку електроліту, зумовлену наявністю хлорид-іонів та іонів амонію, що викликають збільшення токсичних випаровувань, і наявність анодного півперіоду при застосуванні змінного асиметричного струму, що призводить до підвищених витрат електрики та сприяє частковому розчиненню одержаного покриття, внаслідок чого знижується ефективність електролізу. Підтримка рН в межах 1,2-1,8 дозволяє підвищити стабільність електроліту, але суттєво знижує вміст молібдену в сплаві внаслідок утворення поліоксоаніонів молібдену складу H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ і HMo₂O₇⁻.

30 В основу винаходу поставлена задача розробки способу одержання електролітичних покриттів залізо-кобальт-вольфрам або залізо-кобальт-молібден з розширеним діапазоном вмісту сплавотвірних компонентів і підвищеним виходом за струмом. Це сприятиме створенню екологічних енергозаощаджувальних технологій одержання гальванічних покриттів тернарними сплавами залізо-кобальт-вольфрам, залізо-кобальт-молібден підвищеної функціональності.

35 Поставлена задача вирішується тим, що спосіб одержання гальванічних покриттів тернарними сплавами заліза та кобальту з вольфрамом або молібденом, який полягає в катодному осадженні з комплексного цитратного електроліту з застосуванням нестационарного електролізу, причому процес проводять уніполярним імпульсним струмом з амплітудою 2-6 А/дм², в робочому діапазоні тривалості імпульсу 2•10⁻²-5•10⁻² с і паузи 5•10⁻³-5•10⁻² с, з електроліту, що містить сульфат заліза (III), сульфат кобальту, вольфрамат або молібдат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при температурі 20-25 °С, рН 3,5-4,5.

40 За означеним способом електрохімічне осадження покриттів залізо-кобальт-вольфрам (залізо-кобальт-молібден) відбувається з гетероядерних цитратних комплексів молібдатів із залізом та кобальтом під час імпульсу. В період паузи реалізуються процеси адсорбції реагентів і десорбції продуктів реакції, відновлення Fe²⁺ до металічного стану, хімічне відновлення проміжних оксидів молібдену атомами водню, хімічна реакція вивільнення лігандів. Таким чином, застосування режиму програмованого електролізу дозволяє розширити діапазон вмісту сплавотвірних компонентів та підвищити вихід за струмом за рахунок прискорення уповільнених хімічних стадій та розряду сплавотвірних компонентів.

Приклад 1

45 Осадження покриття залізо-кобальт-вольфрам проводять на зразок зі сталі марки 08Кп з водного розчину електроліту, що містить сульфат заліза (III), сульфат кобальту, вольфрамат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при тривалості імпульсу 5•10⁻² і паузи 5•10⁻², густині струму 3 А/дм², температурі 25 °С протягом 30 хв. Вміст заліза в покритті становить 46 мас. %, кобальту 36 мас. %, вольфраму 18 мас. %. Вихід за струмом сплаву 76 %. Покриття матове, дрібнокристалічне, з низькою поруватістю, не має внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 2

Осадження покриття залізо-кобальт-вольфрам проводять на зразок зі сталі марки 08Кп з водного розчину електроліту, що містить сульфат заліза (III), сульфат кобальту, вольфрамат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-2}$ і паузи $1 \cdot 10^{-2}$, густині струму 3 А/дм^2 , температурі $25 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. Вміст заліза в покритті становить 40 мас. %, кобальту 36 мас. %, вольфраму 24 мас. %. Вихід за струмом сплаву 65 %. Покриття матове, дрібнокристалічне, з низькою поруватістю, не має внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 3

Осадження покриття залізо-кобальт-молібден проводять на зразок зі сталі марки 08Кп з водного розчину електроліту, що містить сульфат заліза (III), сульфат кобальту, молібдат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при тривалості імпульсу $1 \cdot 10^{-2}$ і паузи $1 \cdot 10^{-2}$, густині струму 3 А/дм^2 , температурі $25 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. з використанням нерозчинних анодів з нержавіючої сталі. Вміст заліза в покритті становить 47 мас. %, кобальту 33 мас. %, молібдену 20 мас. %. Вихід за струмом сплаву 68 %. Покриття матове, дрібнокристалічне, з низькою поруватістю, не має внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 4

Осадження покриття залізо-кобальт-молібден проводять на зразок зі сталі марки 08Кп з водного розчину електроліту, що містить сульфат заліза (III), сульфат кобальту, молібдат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-2}$ і паузи $2 \cdot 10^{-2}$, густині струму 3 А/дм^2 , температурі $25 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. з використанням нерозчинних анодів з нержавіючої сталі. Вміст заліза в покритті становить 46 мас. %, кобальту 31 мас. %, молібдену 23 мас. %. Вихід за струмом сплаву 64 %. Покриття матове, дрібнокристалічне, з низькою поруватістю, не має внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 5

Осадження покриття залізо-кобальт-молібден проводять на зразок зі сталі марки 08Кп з водного розчину електроліту, що містить сульфат заліза (III), сульфат кобальту, молібдат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при тривалості імпульсу $5 \cdot 10^{-2}$ і паузи $5 \cdot 10^{-2}$, густині струму 3 А/дм^2 , температурі $25 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. з використанням нерозчинних анодів з нержавіючої сталі. Вміст заліза в покритті становить 44 мас. %, кобальту 29 мас. %, молібдену 27 мас. %. Вихід за струмом сплаву 60 %. Покриття матове, дрібнокристалічне, з низькою поруватістю, не має внутрішніх напружень та тріщин.

Наведені приклади демонструють, що варіювання часових параметрів імпульсного електролізу дозволяють одержати покриття тернарними сплавами залізо-кобальт-вольфрам, залізо-кобальт-молібден з розширеним діапазоном вмісту сплавотвірних компонентів. Збільшення тривалості імпульсу при співвідношенні тривалості імпульсу та паузи 1:1 дозволяє підвищити вміст тугоплавкого компонента в покритті, але вихід за струмом при цьому декілька знижується.

Джерела інформації:

1. Пат. 297700 СССР, МПК С23В 5/32. Способ электролитического осаждения сплава железо-вольфрам кобальт / А.Г. Виницкий, Г.М. Золотухина, В.И. Ковтун; заявитель и патентообладатель Кировоградский институт сельскохозяйственного машиностроения. - № 1346506/22-1; заявл. 08.07.1969; опубл. 11.03.1971, Бюл. № 10.

2. Пат. 2239672 Российская федерация, МПК С25D3/56. Способ электролитического осаждения сплава железо-молибден-кобальт / Серебровский В.П.; Серебровская Л.Н.; Серебровский В.В.; Коняев Н.В.; заявитель и патентообладатель Курская государственная сельскохозяйственная академия им. проф. И.И. Иванова. - № 2002130287/02; заявл. 12.11.2002; опубл. 10.11.2004, Бюл. № 31.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб одержання гальванічних покриттів тернарними сплавами заліза та кобальту з вольфрамом або молібденом, що полягає в катодному осадженні з комплексного цитратного електроліту з застосуванням нестационарного електролізу, який відрізняється тим, що процес проводять уніполярним імпульсним струмом з амплітудою $2\text{-}6 \text{ А/дм}^2$, в робочому діапазоні тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-2}\text{-}5 \cdot 10^{-2}$ с і паузи $5 \cdot 10^{-3}\text{-}5 \cdot 10^{-2}$ с, з електроліту, що містить сульфат заліза (III), сульфат кобальту, вольфрамат або молібдат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при температурі $20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$, рН $3,5\text{-}4,5$.

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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