



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **105796** (13) **U**
(51) МПК
C25D 3/56 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(21) Номер заявки: u 2015 08335</p> <p>(22) Дата подання заявки: 25.08.2015</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 11.04.2016</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.04.2016, Бюл.№ 7</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> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ КОБАЛЬТ-МОЛІБДЕН-ВОЛЬФРАМ

(57) Реферат:

Спосіб електрохімічного нанесення покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам на мідну або сталеву основу шляхом електроосадження з комплексного полілігандного електроліту. Процес проводять в стаціонарному режимі струмом, густиною від 2 до 8 А/дм², або уніполярним імпульсним струмом, амплітудою 4-20 А/дм², при тривалості імпульсу 0,5•10⁻³-2•10⁻² с та паузи 2•10⁻³-5•10⁻² с в інтервалі температур 20-60 °С при постійному перемішуванні електроліту.

UA 105796 U

Корисна модель належить до електрохімічних способів нанесення покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам, які можуть бути застосовані в аерокосмічній галузі та ракетобудуванні, машинобудуванні, мікроелектроніці і технології мікроелектромеханічних пристроїв, хімічній промисловості та природоохоронних технологіях. Введення тугоплавких компонентів до складу покривів дозволяє отримати каталітично-активні, магнітні та високоміцні матеріали, працездатні в агресивних середовищах та високих температурах.

Відомий спосіб електролітичного одержання сплаву кобальт-молібден-вольфрам в стаціонарному режимі електролізу з комплексного полілігандного цитратно-етилендіамінтетраацетатного електроліту [1], за яким електроосадження проводять при температурі 25-30 °С у діапазоні катодної густини струму від 1 до 5 А/дм² при рН розчину 1-3. Недоліками цього способу є невисокий загальний вміст тугоплавких компонентів (до 18 %) у сплаві, низький вихід за струмом (BC) та наявність внутрішніх напружень в покритті, які призводять до розтріскування покриттів сплавом.

Також можливо отримання покриттів сплавами Co-Mo-W з галогенідно-оксидного розплаву NaCl-KCl-Na₂MoO₄(Na₂WO₄)-CoCl₂ при температурі 1023 K [2]. Недоліками цього способу є значна витрата електричної енергії в наслідок високої температури проведення процесу, необхідність застосування захисної атмосфери над ванною, обмежена кількість металів, на які можливо осадити сплав, та залучення більш складного обладнання для його реалізації в порівнянні з отриманням сплаву з водних розчинів.

Найближчим аналогом вибрано спосіб [3], який полягає в тому, що осадження сплаву Co-Mo-W на мідну або сталеву основу проводять з комплексного полілігандного електроліту в імпульсному режимі електролізу при температурі 25-30 °С, рН розчину 5-6, катодній густині струму 4-12,5 А/дм², тривалості імпульсу $1 \cdot 10^{-3}$ - $20 \cdot 10^{-3}$ с, тривалості паузи $2 \cdot 10^{-3}$ - $20 \cdot 10^{-3}$ с.

Недоліком вказаного способу є наявність того факту, що покриття формуються із значними внутрішніми напруженнями та мережею тріщин, що значно знижує їхні фізико-механічні та декоративні властивості, а застосований електроліт є нестабільним.

В основу корисної моделі поставлена задача електрохімічного нанесення покриттів сплавами кобальт-молібден-вольфрам, якісно зчепленими основою, дрібнокристалічною структурою, загальним вмістом тугоплавких компонентів не менш 25 мас. % та підвищеними корозійним опором і мікротвердістю.

Поставлена задача вирішується тим, що процес нанесення покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам проводять в стаціонарному режимі струмом густиною від 2 до 8 А/дм² або уніполярним імпульсним струмом амплітудою 4-20 А/дм² при тривалості імпульсу $0,5 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ с та паузи $2 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ с в інтервалі температур 20-60 °С при постійному перемішуванні електроліту.

Співвідношення тривалості імпульсу і паузи змінюють залежно від вимог, які висуваються до властивостей покриттів, їх призначення і галузей подальшого використання. Для збільшення ефективності процесу осадження тривалість імпульсу повинна бути менша, ніж тривалість паузи.

Запропонований інтервал густин струму імпульсів обумовлений тим, що верхня межа відповідає граничній дифузійній густині катодного струму, перевищення якої погіршує якість покриття, а при густинах струму, менших за 4 А/дм², знижується продуктивність та ефективність електролізу.

Нижня межа інтервалу тривалості імпульсів обумовлена зниженням виходу за струмом сплаву, а межа пауз - погіршенням декоративних властивостей покриттів через зміну співвідношення компонентів у сплаві. Збільшення тривалості імпульсів призводить до неповного відновлення оксидних сполук тугоплавких металів, що також погіршує якість покриття, а подовження пауз - до зниження ефективності осадження.

Використання імпульсного режиму при співвідношенні тривалості імпульс/пауза в інтервалі $(0,5 \cdot 10^{-3}-2 \cdot 10^{-2}) / (2 \cdot 10^{-3}-5 \cdot 10^{-2})$ с, нагріванні та перемішуванні розчину дозволяє збільшити верхню межу густину струму до 20 А/дм², тим самим розширити діапазон вмісту тугоплавких компонентів в сплаві, а також підвищити швидкість осадження покривів. Наведені вище технологічні параметри дають можливість одержати з цитратно-дифосфатного електроліту (таблиця) покриття сплавом з загальним вмістом тугоплавких компонентів (вольфрам і молібден) не менш 25 мас. %, та підвищеними корозійним опором і мікротвердістю. Відомості про способи нанесення покриттів Co-Mo-W наведено у таблиці

Таблиця

| | Найближчий аналог | Корисна модель | |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Параметри електролізу | | | |
| Тип електроліту | комплексний полілігандний | | |
| Основа | мідь або сталь | | |
| Температура, °С | 25-30 | 20-60 | |
| Перемішування | відсутнє | присутнє | |
| pH електроліту | 5-6 | 8-10 | |
| Режим | імпульсний | стаціонарний | імпульсний |
| Амплітуда струму, А/дм ² | 4-12,5 | 2-8 | 4-20 |
| Тривалість, с: | | | |
| імпульсу | $1 \cdot 10^{-3}$ - $20 \cdot 10^{-3}$ | - | $0,5 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ |
| паузи | $2 \cdot 10^{-3}$ - $20 \cdot 10^{-3}$ | - | $2 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ |
| Вміст компонентів, %: | | | |
| кобальт | 67,5-74,8 | 60,5-80 | 35-82 |
| молібден | 10,4-18,8 | 8-24 | 11-35 |
| вольфрам | 11,4-16,2 | 2-17 | 3-44 |
| ВС, % | 70-90 | 78-87 | 85-92 |
| Швидкість осадження, мкм/хв. | - | 0,85-0,9 | 0,5-0,85 |
| Характеристики покриття | | | |
| Зовнішній вигляд | Напівблискуче, не відшаровується, дрібнокристалічне, мережа тріщин | | Покриття рівномірні, світлі, блискучі, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень та тріщин |
| Швидкість корозії, $K_n \cdot 10^3$ мм/рік | - | | 0,8-8,5 |
| Мікротвердість, МПа | - | | 2700-3700 |

Приклад 1

5 Сталеві зразки попередньо готують за стандартною технологією. Процес проводять в стаціонарному режимі електролізу при катодній густині струму 4 А/дм² впродовж 30 хвилин. Отримані покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам з вмістом сплавотвірних елементів, % мас: кобальту - 60,5, молібдену - 23,3 та вольфраму - 16,2 %, вихід за струмом сплаву - 78 %. Глибинний показник швидкості корозії становить: для кислого середовища (pH=2,5) - 0,0008 мм/рік та для лужного (pH=11) - 0,08 мм/рік.

10 Приклад 2

15 Сталеві зразки (марки Ст.3) попередньо готують за стандартною технологією. Процес проводять в електролізері за двоелектродною схемою з використанням стандартного обладнання в імпульсному режимі при тривалості імпульсу (t_i) $5 \cdot 10^{-3}$ с та тривалості паузи (t_n) $5 \cdot 10^{-3}$ с, при катодній густині струму 7 А/дм² впродовж 90 хвилин. Отримано покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам з вмістом сплавотвірних елементів, % мас: кобальту - 65,2, молібдену - 23,3 та вольфраму - 11,5, вихід за струмом сплаву становить 89 %. Відзначено поліпшення фізико-механічних властивості покриттів, мікротвердість яких (H_u = 3300-3680 МПа) в два рази вище, ніж у підкладки Ст.3 (H_u = 1500-1600 МПа).

20 Таким чином, за способом, що заявляється, можна отримати якісно зчепленими з основою покриття сплавами кобальт-молібден-вольфрам з дрібнокристалічною структурою, загальним вмістом тугоплавких компонентів не менш 25 мас. % та підвищеними корозійним опором і мікротвердістю.

Джерела інформації:

25 1. Zielinski M. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of Co-Mo-W alloys / M. Zielinski, E. Mieczos // J Appl Electrochem. - 2008. - V. 38. - P. 1771-1778.

2. Малышев В.В. Электрохимическое поведение кобальта и оксидных форм молибдена (вольфрама) (VI) в основе электроосаждения кобальт-молибденовых (вольфрамовых) сплавов в оксидных расплавах / В.В. Малышев, В.М. Шевченко // Металургія. - 2014. - 31, № 1. - С. 109-116.

3. Патент на корисну модель № 80448, Україна, МПК С25D 3/56 (2006.01) Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Зюбанова С.І., Гапон Ю.К.; Заявник та власник патенту НТУ "ХПІ", опубл. 27.05.2013, Бюл. № 10.

5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб електрохімічного нанесення покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам на мідну або сталеву основу шляхом електроосадження з комплексного полілігандного електроліту, який **відрізняється** тим, що процес проводять в стаціонарному режимі струмом, густиною від 2 до 8 А/дм², або уніполярним імпульсним струмом, амплітудою 4-20 А/дм², при тривалості імпульсу $0,5 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ с та паузи $2 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ с в інтервалі температур 20-60 °С при постійному перемішуванні електроліту.

10

Комп'ютерна верстка О. Рябко

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