



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **109909** (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 2016 03936</p> <p>(22) Дата подання заявки: 11.04.2016</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.09.2016</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.09.2016, Бюл.№ 17</p>	<p>(72) Винахідник(и): Єрмоленко Ірина Юріївна (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Сахненко Микола Дмитрович (UA), Зюбанова Світлана 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>
--	---

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ ЗАЛІЗО-КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМ

(57) Реферат:

Спосіб одержання електролітичних покриттів залізо-кобальт-вольфрам полягає в катодному осадженні із застосуванням нестационарного електролізу. Процес проводять уніполярним імпульсним струмом з амплітудою $2-6 \text{ A/дм}^2$, в робочому діапазоні тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-2}-5 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ і паузи $5 \cdot 10^{-3}-5 \cdot 10^{-2} \text{ с}$, з електроліту, що містить сульфат заліза (III), сульфат кобальту, вольфрамат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при температурі $20-25 \text{ }^\circ\text{C}$, рН $4,0-4,5$.

UA 109909 U

Корисна модель належить до способу нанесення на метали та сплави електролітичних функціональних покриттів залізо-кобальт-вольфрам. Запропонований спосіб може застосовуватись у машинобудівній, електротехнічній, хімічній промисловості.

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.

Недоліками цього способу є агресивність електроліту, зумовлена наявністю іонів амонію та хлорид-іонів, і проведення електролізу при підвищених температурах, що є причиною збільшення токсичних випаровувань. Підтримка рН електроліту в межах 1,1-1,8 дозволяє нівелювати процес окиснення заліза(II) з утворенням нерозчинного Fe(OH)₃, але підвищує імовірність утворення поліоксоаніонів складу H₂W₇O₂₄⁴⁻ і HW₂O₇⁻, що ускладнює відновлення тугоплавкого компонента та суттєво знижує ефективність процесу.

Більш близьким за технічним рішенням до заявленого, вибраним як прототип, є спосіб електролітичного осадження сплаву залізо-вольфрам [2] з електроліту, що містить 300-400 г/л хлориду заліза (II), 2-10 г/л вольфрамату натрію, 5-15 г/л цитратної кислоти та 0,5-1,5 г/л хлоридної кислоти. Процес осадження проводять із застосуванням змінного асиметричного струму в інтервалі катодних густин струму 35-40 А/дм², коефіцієнтом асиметрії 1,2-6 при температурі 20-40 °С, рН 0,8. Цей спосіб дозволяє одержувати покриття з високою мікротвердістю та зносостійкістю.

Недоліками цього способу слід вважати агресивність електроліту до матеріалу електролізерів. Застосування змінного асиметричного струму дозволяє проводити електроліз при підвищених густинах струму, але наявність анодного напівперіоду призводить до надлишкових витрат електрики та викликає часткове розчинення одержаного покриття, що знижує ефективність електролізу. Осадження покриття за рН 0,8 суттєво ускладнює відновлення вольфраму, внаслідок чого вміст тугоплавкого компонента в покритті не перевищує 3 мас. %.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити спосіб одержання електролітичних покриттів залізо-кобальт-вольфрам з підвищеним вмістом тугоплавкого компонента і підвищеним виходом за струмом. Це сприятиме створенню екологічних енергозаощаджувальних технологій електрохімічного осадження покриттів тернарними сплавами залізо-кобальт-вольфрам підвищеної функціональності.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання електролітичних покриттів залізо-кобальт-вольфрам, що полягає в катодному осадженні із застосуванням нестационарного електролізу, згідно з корисною моделлю, 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 5·10⁻³-5·10⁻²с, з електроліту, що містить сульфат заліза(II), сульфат кобальту, вольфрамат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при температурі 20-25 °С, рН 4,0-4,5.

За означеним способом електрохімічне осадження покриттів залізо-кобальт-вольфрам відбувається із гетероядерних цитратних комплексів вольфраматів із залізом та кобальтом під час імпульсу. Водночас, в період паузи відбувається процес адсорбції реагентів, відновлення Fe²⁺ до металічного стану, хімічне відновлення проміжних оксидів вольфраму ад-атомами водню та хімічна реакція вивільнення лігандів. Отже, 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

Осадження покриття залізо-кобальт-вольфрам проводять на зразок зі сталі марки 08Кп з водного розчину електроліту, що містить сульфат заліза(II), 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(II), сульфат кобальту, вольфрамат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при тривалості імпульсу 2·10⁻² і паузи 1·10⁻², густині струму 3 А/дм², температурі 25 °С 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.

5 Наведені приклади демонструють, що співвідношення тривалості імпульсу та паузи 2:1 при зменшенні тривалості імпульсу сприяє підвищенню вмісту вольфраму в покритті за рахунок зменшення вмісту заліза, при цьому спостерігається зниження виходу за струмом до 65 %.

Джерела інформації:

10 1. Пат. 297700 ССРСР, 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

15 2. Пат. 2192509 Российская федерация, МПК С25D 3/56. Способ электролитического осаждения сплава железо-вольфрам / Серебровский В.И.; Серебровская Л.Н.; Серебровский В.В.; Коняев Н.В.; заявитель и патентообладатель Курская государственная сельскохозяйственная академия им. проф. И.И. Иванова. - № 2001100264/02; заявл. 04.01.2001; опубл. 10.11.2002, Бюл. №31.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

20 25 Спосіб одержання електролітичних покриттів залізо-кобальт-вольфрам, що полягає в катодному осадженні із застосуванням нестационарного електролізу, який **відрізняється** тим, що процес проводять уніполярним імпульсним струмом з амплітудою 2-6 А/дм², в робочому діапазоні тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ с і паузи $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ с, з електроліту, що містить сульфат заліза (III), сульфат кобальту, вольфрамат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при температурі 20-25 °С, рН 4,0-4,5.

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

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