



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **127761** (13) **U**
(51) МПК
C25D 3/56 (2006.01)
C25D 5/10 (2006.01)
C25D 5/18 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2018 01252	(72) Винахідник(и): Майзеліс Антоніна Олександрівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 09.02.2018	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 27.08.2018	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 27.08.2018, Бюл.№ 16	

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРОСАДЖЕННЯ МУЛЬТИШАРОВОГО ЦИНК-НІКЕЛЕВОГО ПОКРИТТЯ

(57) Реферат:

Спосіб електроосадження мультишарового цинк-нікелевого покриття з електроліту містить іони цинку, нікелю і амонію, періодичним переключенням густини струму з j_1 до j_2 . В електроліт додають амінооцтову кислоту в концентрації, яка у 1,5-3 рази перевищує сумарну концентрацію іонів металів в електроліті, і використовують співвідношення густин струму $j_2/j_1=(3,5-10)$.

UA 127761 U

Корисна модель належить до області гальваностегії, зокрема до нанесення багат шарових покриттів, у тому числі мультишарових покриттів, у складі яких періодично чергуються шари цинк-нікелевого сплаву різного складу товщиною від нанометрів до сотень нанометрів. Покриття осаджують для надання поверхні поліпшених захисних властивостей.

5 Мультишарові цинк-нікелеві покриття електроосаджують з різних кислих електролітів [1], що містять іони цинку і нікелю, а також електропровідні і буферні добавки, почерговим осадженням шарів цинк-нікелевого сплаву $(Zn-Ni)_1$ одного складу при низькій густині струму і шарів цинк-нікелевого сплаву $(Zn-Ni)_2$ другого складу - при густині струму в 1,7-2 разів більш високій. Покриття, як і цинкові покриття, є анодними по відношенню до сталеві поверхні, але мають

10 більш позитивний потенціал корозії і є більш корозійно стійкими (швидкість корозії $j_{кор} = 4,3-12,4$ мкА/см²) в порівнянні з цинковими покриттями і з покриттями цинк-нікелевими сплавами ($j_{кор} = 11,3-19,2$ мкА/см²). Але, в порівнянні зі сплавами вони не поліпшують механічні властивості поверхні.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб [2], за яким мультишарове цинк-нікелеве покриття осаджують з електроліту, що включає іони цинку, нікелю і амонію, складу, г/дм³: ZnCl₂-27,2; NiCl₂·6H₂O-94,9; H₃BO₃-27,7; NH₄Cl-100 г/дм³; желатина - 5; гліцерол - 2,5. Мультишарове $(Zn-Ni)_1/(Zn-Ni)_2$ покриття осаджують переключенням густини струму від значення $j_1=1-2$ А/дм², при якому осаджують сплав $(Zn-Ni)_1$ одного складу, до значення $j_2=3-4$ А/дм², при якому осаджують сплав $(Zn-Ni)_2$ другого складу. Використовують співвідношення $j_2/j_1=3$ ($j_1=1$ А/дм² ($j_2=3$ А/дм²)) $j_2/j_1=2$ ($j_1=2$ А/дм² і $j_2=4$ А/дм²).

20

Спосіб дозволяє осаджувати покриття, що мають більш високу корозійну стійкість (швидкість корозії мультишарових покриттів знаходиться у межах 0,31-8,416 мкА/см²). Але їх мікротвердість лише незначно вище за мікротвердість цинк-нікелевих сплавів, з яких складається мультишарове покриття (див. приклади 1-2).

25 Задачею, що вирішується даною корисною моделлю, є підвищення мікротвердості мультишарового цинк-нікелевого покриття.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу електроосадження мультишарового цинк-нікелевого покриття з електроліту, що містить іони цинку, нікелю і амонію, періодичним переключенням густини струму з j_1 до j_2 .

30 Для вирішення поставленої задачі запропонований спосіб, за яким в електроліт додають амінооцтову кислоту в концентрації, яка у 1,5-3 рази перевищує сумарну концентрацію іонів металів в електроліті, і використовують співвідношення густини струму $j_2/j_1=(3,5-10)$.

Процес здійснюють у такий спосіб. В електроліт для осадження мультишарового покриття, що містить іони цинку, нікелю і амонію, додають амінооцтову кислоту в концентрації, яка у 1,5-3 рази перевищує сумарну концентрацію іонів металів в електроліті. Включають джерело струму, що має блок управління періодичним переключенням струму з однієї заданої величини j_1 (період осадження шарів сплаву $(Zn-Ni)_1$) на другу, j_2 (період осадження шарів сплаву $(Zn-Ni)_2$) при співвідношенні $j_2/j_1=(3,5-10)$. Осаджують мультишарове цинк-нікелеве покриття заданої товщини.

35

40 При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що умови електролізу, що створилися при нанесенні мультишарового цинк-нікелевого покриття з електроліту, у який додають амінооцтову кислоту в концентрації, що у 1,5-3 рази перевищує сумарну концентрацію іонів металів в електроліті, і періодичній зміні густини струму при співвідношенні $j_2/j_1=(3,5-10)$, дозволяють електроосаджувати корозійно стійкі мультишарові покриття, мікротвердість яких є на рівні 320-500 HV (див. приклади 3-5).

45

У технічному плані відмінною рисою пропонованої корисної моделі є те, що мультишарове покриття осаджують з додаванням амінооцтової кислоти в концентрації, яка забезпечує утворення комплексних сполук з іонами цинку і нікелю, а густину струму переключають в значно більш широкому діапазоні величин, що відповідає більш широкому діапазону складу шарів.

50 Відомо додавання в електроліті для осадження сплаву Zn-Ni амінооцтової кислоти: у кислому середовищі [3], в значно меншій кількості, - для отримання блискучих осадів; у лужному середовищі [4] - для запобігання гідролізу солі нікелю. Однак не відомо використання амінооцтової кислоти при осадженні мультишарових цинк-нікелевих покриттів. А саме її використання в концентрації, яка перевищує в 1,5-3 рази сумарну концентрацію іонів металів в електроліті, в поєднанні з переключенням густини струму в межах співвідношення $j_2/j_1 = (3,5-10)$, яке, в свою чергу, доцільно лише у присутності амінооцтової кислоти, дозволяє отримати мультишарові покриття, які мають мікротвердість на рівні 320-500 HV. У відсутності амінооцтової кислоти і використанні співвідношення $j_2/j_1=(3,5-10)$ осаджуються темні, не компактні осадки, що мають мікротвердість на рівні 110-130 HV.

55

Додавання в електроліт, що містить іони цинку, нікелю і амонію амінооцтової кислоти у концентрації, співвідношення якої до сумарної концентрації іонів металів нижче за 1,5, супроводжується отриманням темних, менш твердих покриттів. При використанні вмісту концентрації оцтової кислоти у концентрації, співвідношення якої до сумарної концентрації іонів металів вище за 3 знижується ефективність електролізу.

Переключення густини струму при співвідношенні j_2/j_1 вище за 10 призводить до осадження темних, не компактних осадів, які мають низьку мікротвердість і більший струм корозії в розчині хлориду натрію. При переключенні густини струму при співвідношенні j_2/j_1 нижче за 3,5 осаджуються корозійно стійкі мультишарові покриття, які мають мікротвердість нижче за 200 HV.

Таким чином, підтримка виявлених експериментально умов електролізу є істотно необхідним для реалізації способу, а порівняння технічного рішення, що заявляється, із прототипом й іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність способу, що заявляється, критеріям "новизна" й "істотної відмінності".

Приклад 1. Підготовлені сталеві зразки завантажують в електроліт для осадження мультишарового цинк-нікелевого покриття складу, $г/дм^3$: $ZnCl_2$ -27,2; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ -94,9; H_3BO_3 -27,7; NH_4Cl -100 $г/дм^3$; желатина - 5; гліцерол - 2,5. Включають джерело струму, що має блок управління періодичним переключенням струму. Покриття з бiшарами (бiшар складається з одного шару сплаву $(Zn-Ni)_1$ і одного шару сплаву $(Zn-Ni)_2$) товщиною 50 нм осаджують переключенням густини струму від значення $j_1=1$ $A/дм^2$, при якому осаджують сплав $(Zn-Ni)_1$ одного складу, до значення $j_2=3$ $A/дм^2$, при якому осаджують сплав $(Zn-Ni)_2$ другого складу (використовують співвідношення $j_2/j_1=3$. Осаджують мультишарове покриття, що складається з 300 бiшарів. Швидкість корозії у 5 %-ому розчині NaCl складає $j_{кор}=1,319$ $мкА/см^2$. Мікротвердість покриття складає 212 HV.

Приклад 2. В електроліті за прикладом 1 осаджують мультишарове цинк-нікелеве покриття з бiшаром товщиною 50 нм переключенням густини струму від значення $j_1=2$ $A/дм^2$, при якому осаджують сплав $(Zn-Ni)_1$ одного складу, до значення $j_2=4$ $A/дм^2$, при якому осаджують сплав $(Zn-Ni)_2$ другого складу (використовують співвідношення $j_2/j_1=2$. Осаджують мультишарове покриття, що складається з 300 бiшарів. Швидкість корозії у 5 %-ому розчині NaCl складає $j_{кор}=0,31$ $мкА/см^2$. Мікротвердість покриття складає 202 $кГ/мм^2$.

Приклади 3-5. Підготовлені сталеві зразки завантажують в електроліт для осадження мультишарового цинк-нікелевого покриття складу, моль/дм: Ni^{2+} - 0,1; Zn^{2+} - 0,04; $NH_3(NH_4^+)$ - 0,66; амінооцтова кислота - (0,21-0,42). Включають джерело струму, що має блок управління періодичним переключенням струму. Осаджують покриття з бiшаром товщиною 40-100 нм періодичним переключенням струму з одної заданої величини $j_1=1-2$ $A/дм^2$ (період осадження шарів сплаву $(Zn-Ni)_1$) на другу, $j_2=7-10$ $A/дм^2$ (період осадження шарів сплаву $(Zn-Ni)_2$) при співвідношенні $j_2/j_1 = (3,5-10)$. Осаджують мультишарове покриття заданої товщини. Властивості отриманих мультишарових покриттів наведено у табл.

Таблиця

Властивості покриттів отриманих в прикладах 3-5

Параметри	Приклади		
	3	4	5
$[Ni^{2+}]$, моль/дм ³	0,1	0,1	0,1
$[Zn^{2+}]$, моль/дм ³	0,04	0,04	0,04
$[NH_3(NH_4^+)]$, моль/дм ³	0,66	0,66	0,66
[амінооцтова кислота], моль/дм ³	0,21	0,3	0,42
j_1 , $A/дм^2$	2	1,5	1
j_2 , $A/дм^2$	7	7,5	10
j_2/j_1	3,5	5	10
Товщина бiшару, нм	82,7	51,7	47,7
Струм корозії*, $мкА/см^2$	0,3	0,21	0,26
Мікротвердість**, HV	320	466	500

*) Струм корозії визначали поляризаційним методом у 5 %-ому розчині NaCl з використанням потенціостату ПИ-50.1.

**) Мікротвердість за Вікерсом визначали за допомогою мікротвердомеру ПМТ-3

Таким чином, зіставлення даних, наведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб забезпечує збільшення мікротвердості корозійно стійких мультишарових цинк-нікелевих покриттів у 1,58-2,35 рази, що розширює його сферу використання. Економічна доцільність використання запропонованого способу обумовлена збільшенням терміну експлуатації виробів з цинк-нікелевим мультишаровим покриттям.

Джерела інформації:

1. Rashmi S. Multilayered Zn-Ni alloy coatings for better corrosion protection of mild steel / S. Rashmi, L. Elias, A.C. Hegde // Engineering Science and Technology, an International Journal. - 2016... - V. 20(3). - P. 1227-1232.
2. Rao V.R. Effect of heat treatment on structure and properties of multilayer Zn-Ni alloy coatings / V.R. Rao, C.A. Hegde, K.U. Bhat // Journal of Electrochemical Science and Engineering. - 2013. - V. 3. - № 4. - P. 137-149.
3. Thangaraj V. Electrodeposition and compositional behaviour of Zn-Ni alloy / V. Thangaraj, A.C. Hegde // Indian Journal of Chemical Technology. - 2007. V. 14. - P. 246-252.
4. Electrochemical deposition of zinc-nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath / [L.S. Tsybul'skaya, T.V. Gaev'skaya, O.G. Purov'skaya, T.V. Byk] // Surface and Coatings Technology. - 2008. - V. 203. - № 3. - P. 234-239.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб електроосадження мультишарового цинк-нікелевого покриття з електроліту, що містить іони цинку, нікелю і амонію, періодичним переключенням густини струму з j_1 до j_2 , який **відрізняється** тим, що в електроліт додають амінооцтову кислоту в концентрації, яка у 1,5-3 рази перевищує сумарну концентрацію іонів металів в електроліті, і використовують співвідношення густин струму $j_2/j_1=(3,5-10)$.

Комп'ютерна верстка С. Чулій

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

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