



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **137912** (13) **U**
(51) МПК
C25D 3/56 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2019 04314	(72) Винахідник(и): Ведь Марина Віталіївна (UA), Сахненко Микола Дмитрович (UA), Зюбанова Світлана Іванівна (UA), Проскуріна Валерія Олегівна (UA), Волобуєв Максим Миколайович (UA)
(22) Дата подання заявки: 22.04.2019	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 11.11.2019	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.11.2019, Бюл.№ 21	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002 (UA)

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГАЛЬВАНІЧНИХ ВАНАДІЙВІСНИХ КОБАЛЬТОВИХ ПОКРИТТІВ

(57) Реферат:

Спосіб одержання гальванічних ванадійвісних покриттів кобальтом шляхом електроосадження. Процес проводять постійним струмом густиною 8-14 А/дм² у комплексному цитратному електроліті, що містить сульфат кобальту, цитрат натрію, оксид ванадію (V), рН 2,8-3,3, при температурі 35-40 °С.

UA 137912 U

Корисна модель належить до гальванотехніки, зокрема способу нанесення на метали та сплави гальванічних функціональних покриттів кобальтом, які містять ванадій. Запропонований спосіб може застосовуватись у галузях машинобудівної, електротехнічної, хімічної промисловості.

5 Відомий електроліт для осадження сплаву залізо-ванадій [1], що містить, г/дм³:

хлорид заліза	100-400
метаванадат амонію	5-30
лимонна кислота	5-20
аскорбінова кислота	1-2
pH	1,5-2.

Процес осадження проводять при температурі 20-25 °С. На початку процесу катодна складова асиметричного струму залишалась незмінною, а анодна - зменшувалась за амплітудою. Вихідні параметри режиму: середня густина катодного струму 40-50 А/дм², середня густина анодного струму 30-35 А/дм² (відношення катодної густини струму до анодної - 1,3).
10 Потім зменшували анодну густина струму зі швидкістю 5 А/дм²/хв. впродовж 5 хвилин. Далі процес проводили з густиною катодного струму 40-50 А/дм² і густиною анодного струму 5-6,25 А/дм² (відношення катодної густини струму до анодної - 8). При цих параметрах нанесення покриття здійснювали до початку утворення на деталі дендритів після чого підвищували анодну густина струму зі швидкістю 1-20 А/дм²-год. до закінчення процесу.

15 Такий спосіб забезпечує високу швидкість осадження сплаву. Одержані покриття мають високу міцність зчеплення з основою, високу мікротвердість й зносостійкість. Недоліками відомого способу є агресивність та екологічна небезпека електроліту, зумовлена наявністю хлорид-іонів, а також додаткові витрати електрики на реалізацію гетерополярного режиму електролізу.

20 Найближчим аналогом є спосіб нанесення сплаву залізо-кобальт-ванадій [2], який містить, г/дм³:

сульфамат кобальту	125-190
сульфамат заліза (II)	125
хлорид натрію	15
кислота борна	1,5-2
кислота аскорбінова	4,5
метаванадат амонію	0,1
борат натрію	5
pH	3.

Процес проводять при температурі розчину 45-55 °С в діапазоні густини постійного катодного струму 4-7,5 А/дм². Як аноди використовують платину. Кількість ванадію в сплаві залізо-кобальт-ванадій зі сульфаматного електроліту становить менш 0,1 ат. %.

25 Недоліком цього способу слід вважати досить високі температури, які підсилюють окислення Fe²⁺ і гідроліз, невисоку швидкість осадження, низький вміст ванадію у покритті.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробки способу одержання електролітичних покриттів кобальтом з підвищеним вмістом ванадію. Це сприятиме створенню екологічних енергозощаджувальних технологій одержання гальванічних ванадійвмісних кобальтових покриттів підвищеної функціональності.

30 Поставлена задача вирішується тим, що одержання гальванічних ванадійвмісних покриттів кобальтом проводять шляхом електроосадження, згідно з корисною моделлю, процес проводять постійним струмом густиною 8-14 А/дм² у комплексному цитратному електроліті, що містить сульфат кобальту, цитрат натрію, оксид ванадію (V), pH 2,8-3,3, при температурі 35-40 °С.

35 Заявлений ефект досягається за рахунок зближення потенціалів відновлення кобальту і ванадію за присутності аніонів цитрату, які відіграють роль ліганду і знижують концентрацію вільних катіонів кобальту (2+), а, відповідно, і потенціал їх відновлення. Сумісне відновлення кобальту і ванадію забезпечує підвищення вмісту вентильного металу у покритті та суттєво змінює морфологію поверхні.

40 За означеним способом електрохімічне осадження ванадійвмісних кобальтових покриттів реалізується таким чином: підготовлений електроліт з pH 2,8-3,3 підігривають до температури 35-40 °С при перемішуванні, а потім у ванну завантажують деталі, які попередньо знежирені та протравлені за стандартними методиками, катодна густина постійного струму 8-14 А/дм², аноди нерозчинні. Час електролізу варіюється відповідно до заданої товщини покриття.
45 Експериментально виявлено, що при розглянутих умовах електролізу найбільший вміст ванадію реалізується при густині струму 12 А/дм². Таким чином, застосування режиму стаціонарного

електролізу з густинами струму до 12 А/дм² дозволяє збільшити вміст ванадію в кобальтовому покритті до 1,2 мас. %.

Приклад 1

Осадження ванадійвмісних кобальтових покриттів проводять на зразки зі сталі з водного розчину електроліту, при такому вмісті компонентів, г/дм³:

Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 120
CoSO₄·7H₂O 60
V₂O₅ 40
рН 2,8-3,3.

Процес проводять при температурі 35-40 °С та катодних густинах струму 7-9 А/дм². Вміст ванадію в одержаних гальванічних покриттях не перевищував 0,4 мас. %. Покриття щільні, напівблiskучі, без внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 2

Осадження ванадійвмісних кобальтових покриттів проводять на зразки зі сталі з водного розчину електроліту, при такому вмісті компонентів, г/дм³:

Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 120
CoSO₄·7H₂O 60
V₂O₅ 40
рН 2,8-3,3.

Процес проводять при температурі 35-40 °С та катодних густинах струму 10-11, 13 А/дм². Вміст ванадію в одержаних гальванічних покриттях 0,6-0,8 мас. %. Покриття щільні, напівблiskучі, без внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 3

Осадження ванадійвмісного кобальтового покриття проводять на зразок зі сталі з водного розчину електроліту, при такому вмісті компонентів, г/дм³:

Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 120
CoSO₄·7H₂O 60
V₂O₅ 40
рН 2,8-3,3.

Процес проводять при температурі 35-40 °С та катодній густині струму 12 А/дм². Покриття щільне, напівблiskуче, без внутрішніх напружень та тріщин. Вміст ванадію в покритті має значення 1,2 мас. % (фіг. 1).

Приклад 4

Осадження ванадійвмісного кобальтового покриття проводять на зразок зі сталі з водного розчину електроліту, при такому вмісті компонентів, г/дм³:

Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 120
CoSO₄·7H₂O 60
V₂O₅ 40
рН 2,8-3,3.

Процес проводять при температурі 35-40 °С та катодній густині струму 14 А/дм². Вміст ванадію в покритті має значення 0,2 мас. % (фіг. 2). Покриття щільне, напівблiskуче, без внутрішніх напружень та тріщин.

Відомості про склад запропонованого електроліту, режими електролізу та отримані результати наведено у таблиці.

Таблиця

Склад електроліту, г/дм ³	Аналог		Прототип		Корисна модель	
			Co(H ₂ NSO ₃) ₂	125-190		
	FeCl ₂	100-400	Fe(H ₂ NSO ₃) ₂	124		
	NH ₄ VO ₃	5-30	NaCl	15	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	120
	C ₆ H ₈ O ₇	5-20	H ₃ BO ₃	1,5-2	CoSO ₄ ·7H ₂ O	60
	C ₆ H ₈ O ₆	1-2	C ₆ H ₈ O ₆	4,5	V ₂ O ₅	40.
			NH ₄ VO ₃	0,1		
			Na ₂ B ₄ O ₇	5		
рН розчину	1,5-2		3		2,8-3,.	
Температура розчину, °С	20-25 °С		45-55 °С		35-40 °С	

Продовження таблиці

Вміст ванадію, %	-	менш 0,1 ат. %	0,1-1,2мас. %
Характеристики покриття	міцно зчеплене з основою	дрібнокристалічні, без тріщин	щільні, напівблискучі, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень та тріщин

Наведені приклади демонструють, що варіювання густини струму електролізу дозволяє одержати ванадійвмісні кобальтові покриття з вмістом ванадію 0,3-1,2 мас. %. Отримані покриття щільні, дрібнокристалічні напівблискучі, без внутрішніх напружень та тріщин.

5 Джерела інформації:

1. Патент 52657 Україна МПК C25D 3/56. Спосіб електролітичного осадження сплаву залізо-ванадій / Александров Ю.Л., Сахненко М.Д., Ведь М.В.; заявник та власник НТУ "ХПГ. - № u200913267; заявл. 21.12.2009; опубл. 10.09.2010, Бюл. № 17.

10 2. Shao I. Electrochemical Deposition of FeCo and FeCoV Alloys / [I. Shao, P. M. Vereecken, C L. Chien, R. C Cammarata, and P. C. Searson] // Journal of The Electrochemical Society.-2003. - № 150 (3). - С 184-188.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

15 Спосіб одержання гальванічних ванадійвмісних покриттів кобальтом шляхом електроосадження, який **відрізняється** тим, що процес проводять постійним струмом густиною 8-14 А/дм² у комплексному цитратному електроліті, що містить сульфат кобальту, цитрат натрію, оксид ванадію (V), рН 2,8-3,3, при температурі 35-40 °С.

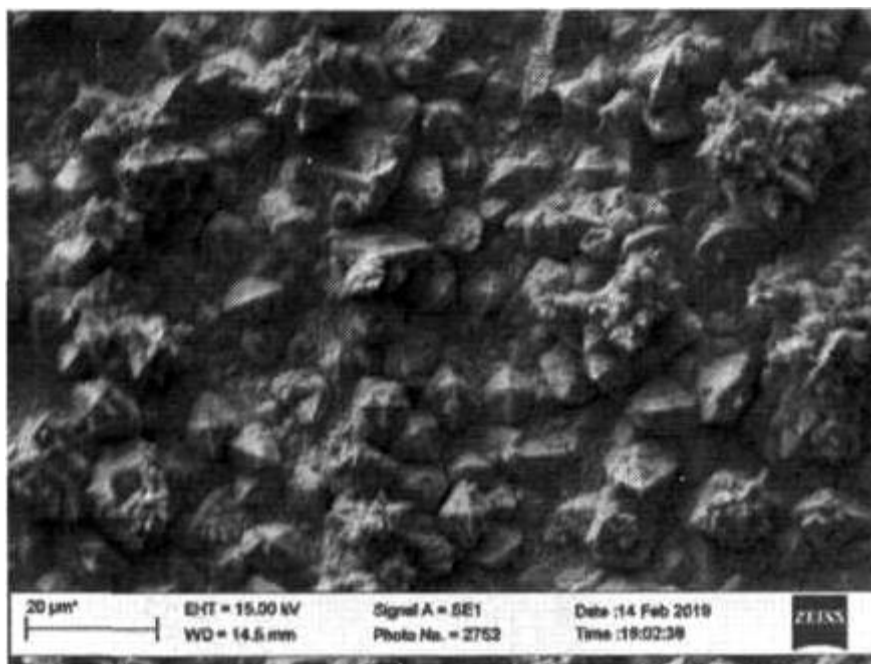


Fig. 1

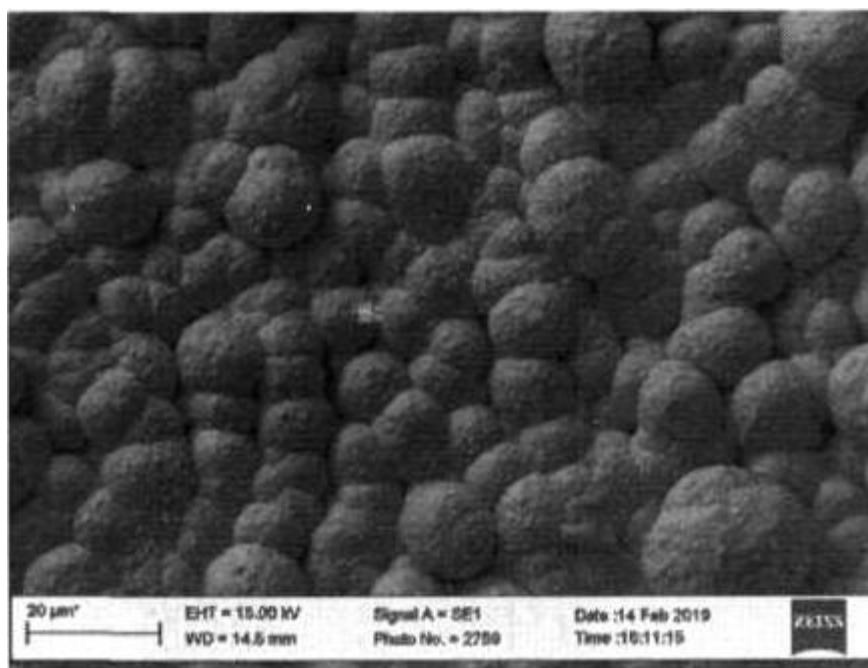


Fig. 2

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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