



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **152038** (13) **U**
(51) МПК
C25D 3/56 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2021 07701</p> <p>(22) Дата подання заявки: 28.12.2021</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 20.10.2022</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 19.10.2022, Бюл.№ 42</p>	<p>(72) Винахідник(и): Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ненастіна Тетяна Олександрівна (UA), Проскуріна Валерія Олегівна (UA), Зюбанова Світлана Іванівна (UA), Єрмоленко Ірина Юріївна (UA), Поспелов Олександр Петрович (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Кирпичова, 2, м. Харків-2, 61002 (UA)</p>
---	--

(54) СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ ЗАЛІЗО-КОБАЛЬТ-ВАНАДІЙ

(57) Реферат:

Спосіб нанесення покриттів сплавом залізо-кобальт-ванадій на метали та сплави шляхом катодного осадження з цитратного електроліту, що містить заліза (III) сульфат, кобальту сульфат, борну кислоту, натрію сульфат, натрію цитрат, ванадію (V) оксид, який проводять при температурі 20-30 °С імпульсним струмом амплітудою 2-10 А/дм² при тривалості імпульсу 2·10⁻³ - 1·10⁻¹ с, тривалості паузи 5·10⁻³ - 2·10⁻¹ с.

UA 152038 U

Корисна модель належить до способу нанесення електролітичних покриттів сплавами залізо-кобальт-ванадій на вироби з металів та сплавів з метою одержання покриттів, що мають високі мікротвердість, корозійну тривкість, каталітичну активність тощо. Спосіб нанесення може бути застосований у машинобудівній, електротехнічній та хімічній галузях промисловості, а також при виготовленні електрокаталізаторів.

Задачею корисною моделі є отримання світлих, блискучих, дрібнокристалічних покриттів сплавом залізо-кобальт-ванадій з високим виходом за струмом та різним вмістом сплавотвірних компонентів для надання їм функціональних властивостей.

Відомий спосіб електролітичного нанесення покриттів сплавами залізо-ванадій-фосфор [1]. Електроліз проводять у водному розчині, що містить заліза (II) хлорид, метаванадат амонію, натрію гіпофосфіт, алюмінію хлорид, кислоту аскорбінову та сорбіт. Процес електроосадження рекомендують проводити при рН електроліту 0,5-1,5, катодній густині струму 10-40 А/дм², температурі 30-40 °С та безперервному перемішуванні з використанням залізних анодів. Із зазначеного електроліту у згаданий спосіб на поверхню носіїв з хромонікелевої сталі осаджували покриття товщиною 10 мкм.

Недоліком цього електроліту є нестабільність внаслідок окиснення іонів Fe²⁺ як киснем повітря, так і в анодному процесі, з утворенням нерозчинного Fe(OH)₃, що знижує його ресурс. Додавкa аскорбінової кислоти не може стабілізувати електроліт і забезпечити його стійкість в процесі електролізу. Крім цього, електроліт такого складу є агресивним відносно матеріалів електролізерів внаслідок низького значення рН та наявності хлорид-аніонів.

Відомий також спосіб електролітичного осадження сплавів залізо-кобальт-ванадій [2], що містить кобальту (II) сульфамат, заліза (II) сульфамат, амонію метаванадат, натрію хлорид, борну кислоту, натрію борат, аскорбінову кислоту, який забезпечує рН 3-10. 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 з сульфаматного електроліту становить менш 0,1 ат. %.

Недоліком цього електроліту є зниження ресурсу електроліту за рахунок нестабільності Fe²⁺ в присутності іонів-окисників, наявність в розчині додаткових іонів Cl⁻ та NH₄⁺. Досить високі температури, які підсилюють окиснення Fe²⁺ і гідроліз, потребують додаткових витрат енергії.

Найбільш близьким за технічною суттю та позитивним ефектом, вибраним як прототип, є спосіб нанесення покриттів сплавом залізо-кобальт-ванадій [3] на метали та сплави шляхом катодного осадження з цитратного розчину. Електроліз рекомендовано проводити при температурі 20-30 °С у гальваностатичному режимі при густині струму 5-12 А/дм² із застосуванням анодів зі сталі X18H10T.

Використання гальваностатичного режиму дає можливість формувати сплав залізо-кобальт-ванадій з виходом за струмом до 65 % та з вмістом ванадію со(V) до 0,60 % мас. та кобальту ω(Co)=55,0-60,0 % мас. Отримані за наведеним способом покриття світлі, блискучі та дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень і тріщин. Недоліком цього способу є невисоке значення виходу за струмом та неможливість керуванням вмістом кобальту у складі покриття при варіюванні параметрів електролізу.

В основу корисної моделі поставлено задачу електролітичного осадження блискучих, дрібнокристалічних багатофункціональних покриттів сплавами залізо-кобальт-ванадій з цитратного електроліту з високим виходом за струмом.

Поставлена задача вирішується тим, що, згідно з корисною моделлю, нанесення покриттів сплавом залізо-кобальт-ванадій на метали та сплави проводять шляхом катодного осадження з цитратного електроліту, що містить заліза (III) сульфат, кобальту (II) сульфат, ванадію (V) оксид, кислоту борну, натрію цитрат, натрію сульфат, який відрізняється тим, що процес проводять імпульсним електролізом при температурі 20-30 °С струмом амплітудою 2-10 А/дм² при тривалості імпульсу 2·10⁻³-1·10⁻¹ с, тривалості паузи 5·10⁻³-2·10⁻¹ с.

Технічний результат досягається використанням сульфату заліза (III), оскільки Fe³⁺ не окиснюється в анодному процесі та киснем повітря, введенням оксиду ванадію (V), який не містить додаткових іонів окрім V⁵⁺, що можуть брати участь в електродних реакціях та погіршувати якість покриттів. При додаванні цитрат-іонів утворюються стійкі комплекси з Co²⁺ та Fe³⁺, що забезпечує певний рівень буферної ємності та стабілізацію електроліту.

Запропонований інтервал амплітуд густин струму імпульсів обумовлений тим, що при густинах струму, більших за 10 А/дм² суттєво погіршується якість покриття. При густині струму, менше за 2 А/дм², знижується швидкість осадження і вміст ванадію в сплаві стає меншим за 0,1 % мас. Нижня межа інтервалу тривалості імпульсів обумовлена зниженням виходу за струмом сплаву, а пауз - порушенням необхідного співвідношення компонентів у сплаві. Збільшення тривалості імпульсів призводить до підвищення середньої катодної густини струму

вище за граничну дифузійну катодну густину струму і погіршує якість покриття, а пауз - до зниження ефективності осадження.

Використання імпульсного режиму при співвідношенні тривалості імпульс/пауза, що становить $(2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ с}) / (5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1} \text{ с})$, густині струму $2-10 \text{ А/дм}^2$ дає можливість одержати покриття сплавом з вмістом кобальту до 50,0 % мас, ванадію до 0,9 % мас. та виходом за струмом до 80 %.

Приклад 1

В комірці для електролізу, заповненій цитратним електролітом складу, г/дм^3 : заліза (III) сульфат-85, кобальту (II) сульфат -55, ванадію (V) оксид - 10, кислота борна - 7, натрію цитрат - 90, натрію сульфат- 20, осадження сплаву Fe-Co-V ведуть в імпульсному режимі при густині катодного струму амплітудою 8 А/дм^2 при тривалості імпульсу $5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, тривалості паузи $1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Вміст ванадію становить 0,6 % мас, кобальту 22,1 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 60 %. Покриття світлі, блискучі та дрібнокристалічні, не мають внутрішніх напружень і тріщин.

Приклад 2

В комірці для електролізу, заповненій цитратним електролітом, осадження сплаву Fe-Co-V ведуть в імпульсному режимі при густині катодного струму амплітудою 4 А/дм^2 при тривалості імпульсу $5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, тривалості паузи $1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Вміст ванадію становить 0,43 % мас, кобальту 36,0 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 80 %. Покриття світлі, блискучі та дрібнокристалічні, не мають внутрішніх напружень і тріщин.

Приклад 3

В комірці для електролізу, заповненій цитратним електролітом, осадження сплаву Fe-Co-V ведуть в імпульсному режимі при густині катодного струму амплітудою 6 А/дм^2 при тривалості імпульсу $1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$, тривалості паузи $1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Вміст ванадію становить 1,0 % мас., кобальту 49,2 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 74 %. Покриття світлі, блискучі та дрібнокристалічні, не мають внутрішніх напружень і тріщин.

Порівняння прототипу і корисної моделі, що наведені у таблиці, свідчить, що спосіб, який заявляється, дозволяє отримувати сплав з вмістом ванадію до 1,0 % мас. Використання імпульсного режиму забезпечує високі значення виходу за струмом і швидкості осадження.

Таблиця

Характеристика способу	Прототип	Корисна модель
Режим	гальваностатичний	імпульсний
Амплітуда струму, А/дм^2	2-12	2-10
Тривалість імпульсу, с	-	$2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ с}$
Тривалість паузи, с	-	$5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1} \text{ с}$
pH електроліту	3,0-4,0	3,0-4,0
Температура електроліту, °C	20-30	20-30
Вміст компонентів у сплаві, мас. %:		
кобальт	55,0-60,0	22,0-49,2
ванадій	до 0,6 мас. %	до 1,0 мас. %
Вихід за струмом, %	до 60,0	до 80,0
Характеристики покриття	покриття щільні, напіблискучі, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень та тріщин	покриття щільні, блискучі, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень та тріщин

Таким чином, за способом, що заявляється, можна отримати світлі, дрібнокристалічні, блискучі покриття сплавом залізо-кобальт-ванадій, з високою адгезією до носія, без внутрішніх напружень та тріщин з вмістом ванадію 0,1-1,0 мас. %.

Джерела інформації:

1. Пат. 2291231 Российская федерация, МПК C25D 3/56. Электролит для осаждения сплава железо-ванадий-фосфор / Поветкин В.В., Корешкова Е.В, Ковенский И.М.; заявитель и патентообладатель Тюменский государственный нефтегазовый университет. - № 2005118248/02 заявл. 14.06.2005; опубл. 10.01.2007, Бюл. № 1.

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.

3. Патент 131319 Україна МПК С25D 3/56. Електроліт для нанесення покриттів сплавом залізо-кобальт-ванадій / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Зюбанова С.І., Проскуріна В. О.; заявник та власник НТУ "ХПГ. - № u201807675; заявл. 06.07.2018; опубл. 10.01.2019, Бюл. № 1.

5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб нанесення покриттів сплавом залізо-кобальт-ванадій на метали та сплави шляхом катодного осадження з цитратного електроліту, що містить заліза (III) сульфат, кобальту сульфат, борну кислоту, натрію сульфат, натрію цитрат, ванадію (V) оксид, який **відрізняється** тим, що процес проводять при температурі 20-30 °С імпульсним струмом амплітудою 2·10 А/дм², при тривалості імпульсу 2·10⁻³-1·10⁻¹ с, тривалості паузи 5·10⁻³-2·10⁻¹ с.

10