



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **141134** (13) **U**  
(51) МПК  
**C25D 3/56** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ  
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА  
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2019 08739</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>19.07.2019</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.03.2020</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.03.2020, Бюл.№ 6</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Ненастіна Тетяна Олександрівна (UA), Проскуріна Валерія Олегівна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002 (UA)</b></p>
---	---

**(54) СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМ-ЦИРКОНІЙ**

**(57) Реферат:**

Спосіб нанесення покриттів сплавом кобальт-вольфрам-цирконій на метали та сплави шляхом катодного осадження з цитратно-пірофосфатного електроліту, що містить кобальту(II) сульфат, цирконію(IV) сульфат, натрію вольфрамат, калію пірофосфат, натрію цитрат, натрію сульфат, імпульсним електролізом, імпульсним електролізом у водному розчині. Процес проводять при температурі 20-30 °С імпульсним струмом амплітудою 2-12 А/дм<sup>2</sup> при тривалості імпульсу 2·10<sup>-3</sup>-1·10<sup>-1</sup> с, тривалості паузи 5·10<sup>-3</sup>-2·10<sup>-1</sup>.

UA 141134 U



Корисна модель належить до електролітичних способів нанесення покриттів на метали та сплави, для одержання покриттів, що мають високу мікротвердість, каталітичну активність тощо. Спосіб нанесення може бути застосований у галузях машинобудівної, атомної та хімічної промисловості для захисту обладнання від руйнування.

5 Відомий спосіб електролітичного нанесення покриття сплаву кобальт-вольфрам [1]. Електроліз проводять у водному розчині, що містить кобальту(II) сульфат, натрію вольфрамат, кислоту цитратну, кислоту боратну та натрію гідроксид (рН розчину 6, температура 60 °С) в імпульсному режимі при катодній густині струму 10-15 А/дм<sup>2</sup>, тривалості імпульсу 1·10<sup>-3</sup>-2·10<sup>-3</sup> с, тривалості паузи 1·10<sup>-2</sup>-5·10<sup>-2</sup> с. Осадження проводять з використанням розчинного складеного зі сплавоутворюючих металів анода при співвідношенні площ кобальту та вольфраму у межах від 1:1 до 1:5.

Із зазначеного електроліту у згаданий спосіб на поверхню носіїв з хромонікелевої сталі Х18Н10Т осаджували покриття Со-W товщиною 15 мкм. Вміст вольфраму в сплаві становить 42 %. Вихід за струмом процесу осадження складає 85 %.

15 Недоліком цього електроліту є відсутність в складі сплаву цирконію, що не дозволяє досягати заданого рівня функціональних властивостей. Також електроліз проводять при підвищених температурах, що приводить до зайвих енерговитрат.

Відомий також спосіб електролітичного осадження аморфних сплавів кобальт-вольфрам [2], що містить, кобальту (II) сульфат 1,5-2,5 г/дм<sup>3</sup> в перерахунку на метал, натрію вольфрамат, цитратну кислоту 50-100 г/дм<sup>3</sup>, водний розчин амоніаку, який забезпечує рН 3-10. Параметри електролізу: електричний струм густиною 700-1500 А/м<sup>2</sup>; температура електроліту 30-70 °С; аноди з вольфраму. Осадження проводиться імпульсним струмом з частотою слідування імпульсів менше 30 Гц та шпаруватістю більш 8, при вмісті вольфрамату натрію в розчині електроліту 2,5-3 г/дм<sup>3</sup> в перерахунку на метал.

25 Такий спосіб забезпечує одержання покриттів сплаву кобальт-вольфрам змінної структури з високою мікротвердістю - від 5500 до 6200 МПа. Недоліком цього електроліту є наявність у розчині електроліту амоніаку, який має низьку ГДК, що може призвести до небезпечних умов праці на підприємстві.

30 Найбільш близьким за технічною суттю та позитивним ефектом, вибраний за найближчий аналог, є спосіб нанесення покриттів сплавом кобальт-молібден-цирконій [3] на метали та сплави шляхом катодного осадження з цитратно-пірофосфатного розчину. Процес проводять при температурі 20-25 °С імпульсним струмом амплітудою 2-10 А/дм<sup>2</sup> при тривалості імпульсу 0,5·10<sup>-3</sup>-5·10<sup>-1</sup> с, тривалості паузи 1·10<sup>-3</sup>-1·10<sup>-1</sup> с.

35 Використання імпульсного режиму дає можливість формувати сплав кобальт-молібден-цирконій з виходом за струмом 40-98 % та з вмістом цирконію ω(Zr)=0,8-2,1 % мас. та молібдену ω(Mo)=13,8-22,5 % мас. Отримані з наведеного способу покриття світлі, блискучі та дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень і тріщин. Недоліком цього способу є невисоке значення виходу за струмом та відсутність вольфраму у складі покриття.

40 В основу корисної моделі поставлена задача отримання світлих, блискучих, дрібнокристалічних покриттів сплавом кобальт-вольфрам-цирконій з цитратно-пірофосфатного електроліту з високим виходом за струмом та різним вмістом сплавоутворюючих компонентів для надання їм функціональних властивостей.

45 Поставлена задача вирішується тим, що нанесення покриттів сплавом кобальт-вольфрам-цирконій на метали та сплави шляхом катодного осадження з цитратно-пірофосфатного електроліту, що містить кобальту(II) сульфат, цирконію(IV) сульфат, натрію вольфрамат, калію пірофосфат, натрію цитрат, натрію сульфат, імпульсним електролізом, згідно з корисною моделлю, процес проводять при температурі 20-30 °С струмом амплітудою 2-12А/дм<sup>2</sup> при тривалості імпульсу 2·10<sup>-3</sup>-1·10<sup>-1</sup> с, тривалості паузи 5·10<sup>-3</sup>-2·10<sup>-1</sup> с з електроліту, до складу якого вводять натрію вольфрамат у кількості 0,05-0,1, моль/дм<sup>3</sup>.

50 Запропонований інтервал амплітуд густин струму імпульсів обумовлений тим, що при густинах струму більших за 12 А/дм<sup>2</sup> суттєво погіршується якість покриття. При густині струму менше за 2 А/дм<sup>2</sup>, знижується швидкість осадження і вміст цирконію 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. 55 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 (2·10<sup>-3</sup>-1·10<sup>-1</sup> с)/(5·10<sup>-3</sup>-2·10<sup>-1</sup> с), густині струму 2-12 А/дм<sup>2</sup> дає можливість одержати

покриття сплавом з вмістом вольфраму до 23,2 % мас, цирконію до 2,0 % мас. та виходом за струмом до 97 %.

Приклад 1

В комірці для електролізу, заповненій цитратно-пірофосфатним електролітом складу, моль/дм<sup>3</sup>: кобальту(II) сульфат - 0,2, цирконію(IV) сульфат - 0,05, натрію вольфрамат - 0,06, калію пірофосфат - 0,2, натрію цитрат - 0,2, натрію сульфат - 0,5, осадження сплаву Co-W-Zr ведуть в імпульсному режимі при густині катодного струму імпульсним струмом амплітудою 8 А/дм<sup>2</sup> при тривалості імпульсу  $5 \cdot 10^{-3}$  с, тривалості паузи  $1 \cdot 10^{-2}$  с. Вміст цирконію становить 1,12 % мас, вольфраму 12,1 % 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 цитратно-пірофосфатним електролітом, осадження сплаву Co-W-Zr ведуть в імпульсному режимі при густині катодного струму імпульсним струмом амплітудою 4 А/дм<sup>2</sup> при тривалості імпульсу  $5 \cdot 10^{-3}$  с, тривалості паузи  $1 \cdot 10^{-2}$  с. Вміст цирконію становить 0,43 % мас, вольфраму 16,0 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 97 %. Покриття світлі, блискучі та дрібнокристалічні, не мають внутрішніх напружень і тріщин.

Приклад 3

В комірці для електролізу, заповненій цитратно-пірофосфатним електролітом, осадження сплаву Co-W-Zr ведуть в імпульсному режимі при густині катодного струму імпульсним струмом амплітудою 6 А/дм<sup>2</sup> при тривалості імпульсу  $1 \cdot 10^{-2}$  с, тривалості паузи  $1 \cdot 10^{-2}$  с. Вміст цирконію становить 0,2 % мас, вольфраму 14,2 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 74 %. Покриття світлі, блискучі та дрібнокристалічні, не мають внутрішніх напружень і тріщин.

Порівняння найближчого аналога і корисної моделі, що наведені у таблиці, свідчить, що спосіб, який заявляється, дозволяє отримувати сплав з вмістом вольфраму до 23,2 % мас, цирконію до 2,0 % мас. Використання імпульсного режиму забезпечує високі значення виходу за струмом і швидкості осадження.

Таблиця

Характеристика способу	Найближчий аналог	Корисна модель
Амплітуда імпульсу, А/дм <sup>2</sup>	2-10	2-12
Тривалість імпульсу, с	$0,5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$
Тривалість паузи, с	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$
pH електроліту	8,0-10,0	7,0-10,0
Температура електроліту, °С	20-25	20-30
Вміст компонентів у сплаві, мас. %:		
кобальт	77,3-84,8	76,5-92,4
вольфрам	-	7,1-23,2
цирконій	0,8-2,1	до 2 мас. %
Вихід за струмом, %	40-97	60-97
Характеристики покриття	щільні, блискучі, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень та тріщин	щільні, блискучі, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень та тріщин

Таким чином, за способом, що заявляється, можна отримати світлі, дрібнокристалічні, блискучі покриття сплавом кобальт-вольфрам-цирконій на метали та сплави з високим виходом за струмом та різним вмістом сплавоутворюючих компонентів для надання їм функціональних властивостей, що мають високу адгезію до носія.

Джерела інформації:

1. Патент 34929 Україна МПК51 C25D 3/56 (2006.01). Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт-вольфрам / Байрачна Т.М., Ведь М.В., Сахненко М.Д.; заявник та власник НТУ "ХПІ". - № u200804308; заявл. 07.04.2008; опубл. 26.08.2008, Бюл. № 16.

2. Патент 8488 Україна МПК51 C25D 3/56. Спосіб електролітичного осадження сплавів кобальт-вольфрам / Заблудовський В.О., Герасименко Д.В., Дорогань Т.Є., Штапенко Е.П., Дудкіна В.В., Краєва В.С., Гулівець О.М., Ганич Р.П., Баскевич О.С.; заявник та власник ДНУЗТ ім. академіка Лазаряна В. - № u20041210363; заявл. 16.12.2004; опубл. 15.08.2005, Бюл. № 8.

3. Патент 84103 Україна МПК51 C25D 3/56 (2006.01). Спосіб нанесення покриттів сплавом кобальт-молібден-цирконій / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Глушкова М.А., Козяр М.А.; заявник та власник НТУ "ХПІ". - № u201304502; заявл. 10.04.2013; опуб. 10.10.2013, Бюл. № 19.

5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

10

Спосіб нанесення покриттів сплавом кобальт-вольфрам-цирконій на метали та сплави шляхом катодного осадження з цитратно-пірофосфатного електроліту, що містить кобальту(II) сульфат, цирконію(IV) сульфат, натрію вольфрамат, калію пірофосфат, натрію цитрат, натрію сульфат, імпульсним електролізом, імпульсним електролізом у водному розчині, який **відрізняється** тим, що процес проводять при температурі 20-30 °С імпульсним струмом амплітудою 2-12 А/дм<sup>2</sup> при тривалості імпульсу  $2 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$  с, тривалості паузи  $5 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-1}$ .

---

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

---

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