



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **138263** (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 04633</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>02.05.2019</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.11.2019</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.11.2019, Бюл.№ 22</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Ненастіна Тетяна Олександрівна (UA), Овчаренко Ольга 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) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМ-ЦИРКОНІЙ**

**(57) Реферат:**

Електроліт для нанесення покриттів сплавом кобальт-вольфрам-цирконій містить кобальту(II) сульфат, цирконію(IV) сульфат, калію пірофосфат, натрію цитрат, натрію сульфат, натрію вольфрамат.

**UA 138263 U**



Корисна модель належить до гальванотехніки, зокрема електролітичного нанесення покриттів сплавами кобальт-вольфрам-цирконій на метали та сплави для одержання покриттів, що мають високі корозійностійкі, каталітичні властивості, мікротвердість і можуть застосовуватись у галузях машинобудівної та хімічної промисловості.

5 Відомий електроліт для осадження сплавів вольфраму з металами родини Феруму на пасивні метали та їх сплави [1], що містить, моль/дм<sup>3</sup>:

натрію вольфрамат	0,05-0,25
сульфат металу родини Феруму	0,05-0,25
кислота цитратна	0,10-0,30
кислота боратна	0,30-0,50
натрію гідроксид до рН	4,0-8,5.

10 Всі компоненти вводять до електроліту у вигляді водних розчинів при перемішуванні у наступній послідовності: металу родини Феруму сульфат, кислота цитратна, натрію вольфрамат, кислота боратна. Після цього виміряють рН та додають натрію гідроксид до необхідного значення. Електроліз рекомендовано проводити з нерозчинним анодом при рН 4,0-8,5, температурі розчину 60-70 °С та наступних параметрах уніполярного імпульсного струму: амплітуда густини струму 10-15 А/дм<sup>2</sup>, тривалість імпульсу 0,1-5 мс, тривалість паузи 1-50 мс. Витрати солей металів родини Феруму в електроліті корегують їх додаванням за результатами аналізу.

15 Такий спосіб забезпечує одержання покриттів сплавами вольфраму з металами родини Феруму з діапазоном вмісту вольфраму від 5 до 55 % мас. при високих значеннях виходу за струмом. Осаджені на поверхню з хромонікелевої сталі Х18Н ЮТ покриття сплавами вольфраму з металами родини Феруму мають міцну адгезію до носія, гарний зовнішній вигляд та демонструють каталітичну активність в реакції виділення водню та корозійну стійкість у розчині сульфатної кислоти. Недоліком цього електроліту є відсутність в складі сплаву цирконію, що відповідно впливає на функціональні властивості.

20 Відомий також електроліт для електролітичного осадження аморфних сплавів кобальт-вольфрам [2], що містить, сірчаноокислий кобальт 1,5-2,5 г/дм<sup>3</sup> в перерахунку на метал, вольфрамат натрію, лимонну 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 менш 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.

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

Більш близьким аналогом за складом до запропонованого, є електроліт для нанесення покриттів сплавом кобальт-молібден-цирконій [3], який містить, г/дм<sup>3</sup>:

кобальту сульфат	0,1-0,2
натрію молібдат	0,02-0,05
цирконію сульфат	0,01-0,05
калію пірофосфат	0,1-0,2
натрію цитрат	0,1-0,2
натрію сульфат	0,5.

35 Значення рН електроліту необхідно підтримувати в діапазоні 8-10. Електроліз проводять в імпульсному режимі. З наведеного електроліту можна одержувати покриття сплавом кобальт-молібден-цирконій з вмістом цирконію  $\omega(\text{Zr})=0,3-1,8$  % мас. та молібдену  $\omega(\text{Mo})=13,8-17,3$  % мас. Покриття світлі, блискучі та дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень і тріщин.

40 Недоліком цього електроліту є невисоке значення виходу за струмом, також слід зазначити, що після 4 годин експлуатації вищенаведеного електроліту в об'ємі утворюється осад.

45 Задачею корисною моделі є розробка нетоксичного електроліту для формування світлих, блискучих і дрібнокристалічних покриттів сплавом кобальт-вольфрам-цирконій з високим виходом за струмом та різним вмістом сплавотвірних компонентів для надання їм функціональних властивостей. Це сприятиме створенню екологічно безпечних технологій електрохімічного осадження покриттів сплавами кобальт-вольфрам-цирконій з підвищеними функціональними властивостями.

Поставлена задача вирішується тим, що електроліт для нанесення покриттів сплавом кобальт-вольфрам-цирконій, що містить кобальту(II) сульфат, цирконію(IV) сульфат, калію

пірофосфат, натрію цитрат, натрію сульфат, згідно з корисною моделлю, додатково містить натрію вольфрамат, при такому співвідношенні компонентів, моль/дм<sup>3</sup>:

кобальту(II) сульфат	0,1-0,3
натрію вольфрамат	0,05-0,1
цирконію(IV) сульфат	0,01-0,05
калію пірофосфат	0,1-0,5
натрію цитрат	0,1-0,5
натрію сульфат	0,5,
при цьому рН електроліту	7,0-10,0.

Для приготування електроліту рекомендовано використовувати водні розчини компонентів, які змішують у наступній послідовності: розчин натрію цитрат, кобальту(II) сульфат, натрію вольфрамат, цирконію(IV) сульфат, калію пірофосфат; натрію сульфат. Отриманий розчин доводять дистильованою водою до розрахункового об'єму, перевіряють рН та додають натрію гідроксид до необхідного значення. Після цього витримують протягом доби для встановлення іонних рівноваг та утворення комплексів. Покриття наносять на підготовлені за стандартною методикою деталі.

10 Електроліз рекомендовано проводити при температурі 20-25 °С у імпульсному режимі.

Приклад 1

Електроліт готують у вищенаведеній послідовності, при такому вмісті компонентів, моль/дм<sup>3</sup>:

CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,2
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,06
Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,05
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,2
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5
рН	10.

Із зазначеного розчину на поверхню носія зі Ст3 осаджували покриття сплавом кобальт-вольфрам-цирконій товщиною 1-5 мкм залежно від режиму і тривалості електролізу. Процес проводять при температурі 20-25 °С. Вміст цирконію в одержаному гальванічному покритті 0,5 мас. %, вміст вольфраму - 32,9 %, вихід за струмом - 52 %. Покриття світлі, щільні, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень та тріщин.

15

Приклад 2

Електроліт готують у вищенаведеній послідовності, при такому вмісті компонентів, моль/дм<sup>3</sup>:

CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,2
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,06
Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,05
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,1
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5
рН	9.

20

Із зазначеного розчину на поверхню носія з міді осаджували покриття сплавом кобальт-вольфрам-цирконій товщиною 5-15 мкм залежно від режиму і тривалості електролізу. Процес проводять при температурі 20-25 °С. Вміст цирконію в одержаному гальванічному покритті 2,9 мас. %, вміст вольфраму - 18,4 %, вихід за струмом 92 %. Покриття світлі, щільні, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень та тріщин.

25

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

Таблиця

Параметри електролізу характеристики покриттів	Аналог		Найближчий аналог		Корисна модель	
Склад електроліту, моль/дм <sup>3</sup>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,05-0,25	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,1-0,2	CoSCv7H <sub>2</sub> O	0,1-0,3
	MeSO <sub>4</sub> *	0,05-0,25	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,02-0,05	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,05-0,1
	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	0,10-0,30	Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,01-0,05	Zr(SO <sub>4</sub> )r4H <sub>2</sub> O	0,01-0,05
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,30-0,50	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,1-0,2	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,1-0,5
	NaOH	до pH	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0,1-0,2	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0,1-0,5
			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5
Режим електролізу	стаціонарний		імпульсний		імпульсний	
pH електроліту	4,0-8,5		8,0-10,0		7,0-10,0	
Температура розчину, °C	60-70 °C		20-25 °C		20-25 °C	
Вміст компонентів в сплаві, мас. %:						
кобальт	42,0-95,0		80,9-84,8		66,5-85,0	
вольфрам	5,0-48,0		-		12,0-33,0	
цирконій	-		0,3-1,8		до 3 мас. %	
Вихід за струмом, %	45-95		40-97		47-98	
Характеристики покриття	міцно зчеплене з основою		щільні, блискучі, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень та тріщин		щільні, блискучі, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень та тріщин	
* Me - метал родини феруму						

Запропонований електроліт для нанесення покриттів сплавом кобальт-вольфрам-цирконій екологічно безпечний, оскільки містить сульфати та цитрати. З одного кубічного дециметра електроліту осаджують щільні, дрібнокристалічні блискучі, без внутрішніх напружень та тріщин з вмістом цирконію до 3 мас. %, та вольфраму 12,0-33,0 мас. % при високих значення виходу за струмом.

Джерела інформації:

1. Патент України № 34717, МПК C25D 3/56 (2006.01). Електроліт для нанесення сплавів з металами родини феруму на пасивні метали та їх сплави / Байрачна Т.М., Ведь М.В., Сахненко М.Д.; заявник та власник НТУ "ХПІ". - № u200801183; заявл. 31.01.2008; опубл. 26.08.2008, Бюл. № 16.

2. Патент України № 8488, МПК 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 ЛазарянаВ. - № u20041210363; заявл. 16.12.2004; опубл. 15.08.2005, Бюл. № 8.

3. Патент України № 84104, МПК C25D 3/56 (2006.01). Електроліт для нанесення покриттів сплавом кобальт-молібден-цирконій / Ведь М.В., Глушкова М.А., Сахненко М.Д., Артеменко В.М., Козяр М.А.; заявник та власник НТУ "ХПІ". - № u201304503; заявл. 10.04.2013; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 19.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Електроліт для нанесення покриттів сплавом кобальт-вольфрам-цирконій, що містить кобальту(II) сульфат, цирконію(IV) сульфат, калію пірофосфат, натрію цитрат, натрію сульфат, який **відрізняється** тим, що містить натрію вольфрамат, при такому співвідношенні компонентів, моль/дм<sup>3</sup>:

кобальту(II) сульфат	0,1-0,3
натрію вольфрамат	0,05-0,1
цирконію(IV) сульфат	0,01-0,05

калію пірофосфат	0,1-0,5
натрію цитрат	0,1-0,5
натрію сульфат	0,5,
при цьому рН електроліту	7,0-10,0.

---

Комп'ютерна верстка О. Рябко

---

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