



МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **131319** (13) **U**  
(51) МПК  
**C25D 3/56** (2006.01)

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

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2018 07675</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>09.07.2018</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.01.2019</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.01.2019, Бюл.№ 1</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Ведь Марина Віталіївна (UA), Сахненко Микола Дмитрович (UA), Зюбанова Світлана Іванівна (UA), Проскуріна Валерія Олегівна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Кирпичова, 2, м. Харків-2, 61002 (UA)</b></p>
---	---

**(54) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ ЗАЛІЗО-КОБАЛЬТ-ВАНАДІЙ**

**(57) Реферат:**

Електроліт для нанесення покриттів сплавом залізо-кобальт-ванадій, містить солі кобальту і заліза, борну кислоту, сульфат заліза (III), сульфат кобальту, цитрат натрію, сульфат натрію, оксид ванадію.

**UA 131319 U**



Корисна модель належить до електролітів для нанесення покриттів сплавами залізо-кобальт-ванадій, яким притаманні зносостійкі, антикорозійні та каталітичні властивості і можуть застосовуватись у галузях машинобудівної, електротехнічної, хімічної промисловості.

Відомий електроліт для осадження сплаву залізо-ванадій-фосфор [1], що містить, г/дм<sup>3</sup>:

хлорид заліза (II)	300-400
метаванадат амонію	10-20
гіпофосфіт натрію	10-15
хлорид алюмінію	30-50
аскорбінову кислоту	10-20
сорбіт	5-10.

- 5 Процес електроосадження рекомендують проводити при рН електроліту 0,5-1,5, катодній густині струму 10-40 А/дм<sup>2</sup>, температурі 30-40 °С та безперервному перемішуванні з використанням залізних анодів.

Недоліком цього електроліту є нестабільність внаслідок окиснення іонів Fe<sup>2+</sup> як киснем повітря, так і в анодному процесі, з утворенням нерозчинного Fe(OH)<sub>3</sub>, що знижує його ресурс.

- 10 Додаток аскорбінової кислоти не може стабілізувати електроліт і забезпечити його стійкість в процесі електролізу. Крім того, він є агресивним по відношенню до електролізерів і електродів внаслідок низької рН та наявності хлорид-аніонів.

Найбільш близьким аналогом є електроліт для нанесення сплаву залізо-кобальт-ванадій [2], який містить, г/дм<sup>3</sup>:

сульфамат кобальту	125-190
сульфамат заліза (II)	125
хлорид натрію	15
кислоту борну	1,5-2
кислоту аскорбінову	4,5
метаванадат амонію	0,1
борат натрію	5
рН	3.

- 15 Процес проводять при температурі розчину 45-55 °С в діапазоні густини постійного катодного струму 4-7,5 А/дм<sup>2</sup>. 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 Fe<sup>+</sup> в присутності іонів-окисників, наявність в розчині додаткових іонів Cl<sup>-</sup> та NH<sup>4+</sup>. Досить високі температури, які підсилюють окиснення Fe<sup>2+</sup> і гідроліз, потребують додаткових витрат енергії.

- 20 В основу корисної моделі поставлено задачу створення стабільного нетоксичного електроліту для нанесення багатофункціональних покриттів сплавами Fe-Co-V з розширеним діапазоном вмісту сплавотвірних компонентів та підвищеним виходом за струмом. Це сприятиме створенню екологічно безпечних технологій електрохімічного осадження покриттів
- 25 сплавами залізо-кобальт-ванадій з підвищеними функціональними властивостями.

Поставлена задача вирішується тим, що електроліт для нанесення покриттів сплавом залізо-кобальт-ванадій, що містить солі кобальту і заліза, борну кислоту, згідно з корисною моделлю, містить сульфат заліза (III), сульфат кобальту, цитрат натрію, сульфат натрію, оксид ванадію, при такому співвідношенні компонентів, г/дм<sup>3</sup>:

сульфат заліза (III)	40-85
сульфат кобальту	40-55
кислота борна	5-7
сульфат натрію	15-20
цитрат натрію	90-120
оксид ванадію (V)	7-18
рН	3-4.

- 30 Технічний результат вирішується використанням сульфату заліза (III), оскільки Fe<sup>3+</sup> не окислюється в анодному процесі та киснем повітря, введенням оксиду ванадію (V), який не містить додаткових іонів, окрім V<sup>5+</sup>, що можуть брати участь в електродних реакціях та погіршувати якість покриттів. При додаванні цитрат-іонів утворюються стійкі комплекси з Co<sup>2+</sup> та Fe<sup>3+</sup>, що забезпечує певний рівень буферної ємності та стабілізацію електроліту. Буферна
- 35 здатність цитрат-аніонів дозволяє зменшити вміст у розчині борної кислоти до 5-7 г/дм<sup>3</sup>. Формування в електроліті цитратних комплексів заліза (III) та кобальту забезпечує осадження щільних, дрібнокристалічних, з високою адгезією до матеріалу підкладки покриттів з вмістом сплавотвірних компонентів Fe 40-50 мас. %, Co 50-60 мас. %, V 0,1-0,9 мас. %. Покриттям такого складу притаманні високі корозійна та зносостійкість, каталітичні властивості.

Для приготування електроліту рекомендовано використовувати водні розчини компонентів, які змішують у наступній послідовності: розчин цитрату натрію ділять на три частини, до першої додають при перемішуванні оксид ванадію та залишають до трьох діб для розчинення. По проходженні заданого часу окремо до часток розчин цитрату додають сульфат заліза (III) та сульфат кобальту, після чого ці розчини змішують. Сульфат натрію розчиняють у невеликій кількості теплої води та додають до електроліту. Наступним кроком в розчин додають попередньо розчинену при 95 °С борну кислоту. Отриманий розчин доводять дистильованою водою до розрахункового об'єму та витримують протягом доби для встановлення іонних рівноваг. Покриття наносять на підготовлені за стандартною методикою деталі.

10 Електроліз рекомендовано проводити при температурі 20-30 °С у гальваностатичному режимі при густині струму 5-12 А/дм<sup>2</sup> із застосуванням анодів зі сталі Х18Н10Т.

Приклад 1

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

Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	90
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	40-85
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	40-55
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7-10
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> б/в	15-20
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5-7
pH	3-4.

15 Покриття наносять на металеві зразки. Процес проводять при температурі 20-30 °С та катодній густині струму 5-12 А/дм<sup>2</sup>. Вміст заліза в одержаному гальванічному покритті 45-50 мас. %, кобальту 50-55 мас. %, ванадію 0,1-0,4 мас. %. Покриття щільні, напівблискучі, без внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 2

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

Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	120
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	40-85
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	40-55
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7-10
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> б/в	15-20
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5-7
pH	3-4.

20 Покриття наносять на металеві зразки. Процес проводять при температурі 20-30 °С та катодній густині струму 5-12 А/дм<sup>2</sup>. Вміст заліза в одержаному гальванічному покритті 40-42 мас. %, кобальту 58-60 мас. %, ванадію 0,2-0,6 мас. %. Покриття щільні, напівблискучі, без внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 3

25 Електроліт готують у вищенаведеній послідовності при такому вмісті компонентів, г/дм:

Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	120
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	40-85
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	40-55
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10-18
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> б/в	15-20
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5-7
pH	3-4.

Покриття наносять на металеві зразки. Процес проводять при температурі 20-30 °С та катодній густині струму 5-12 А/дм<sup>2</sup>. Вміст заліза в одержаному гальванічному покритті 40-42 мас. %, кобальту 58-60 мас. %, ванадію 0,4-0,9 мас. %. Покриття щільні, напівблискучі, без внутрішніх напружень та тріщин.

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

Таблиця

Склад електроліту, г/дм <sup>3</sup>	Аналог		Найбільш близький аналог		Корисна модель	
		FeCl <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> Na(PH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) AlCl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	300-400 10-20 10-15 30-40 10-20 5,0-10	Co(H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Fe(H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NaCl H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	125-190 124 15 1,5-2 4,5 0,1 5	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> б/в H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
рН розчину	0,5-1,5		3		3-4	
Температура розчину, °С	30-40		45-55		20-30	
Вміст ванадію, мас. %	0,5-1,3 мас. %		менш 0,1 ат. %		0,1-0,9 мас. %	
Вихід за струмом, %	80-90		Немає даних		55-65	
Характеристики покриття	Тверді, міцнозчеплені з підкладкою покриття		Покриття дрібнокристалічні, без тріщин		Покриття щільні, напівблискучі, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень та тріщин	

5 Запропонований електроліт для нанесення покриттів сплавом залізо-кобальт-ванадій є екологічно безпечним, оскільки не містить іонів Cl<sup>-</sup> та NH<sup>4+</sup>. Його стабільність перевищує аналог і найбільш близький аналог і становить 500 А·год./дм<sup>3</sup> за рахунок утворення стійких цитратних комплексів заліза (III) та кобальту. Отримані покриття щільні, дрібнокристалічні напівблискучі, без внутрішніх напружень та тріщин з вмістом ванадію 0,1-0,9 мас. %.

Джерела інформації:

10 1. Патент 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.

15 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

20 Електроліт для нанесення покриттів сплавом залізо-кобальт-ванадій, що містить солі кобальту і заліза, борну кислоту, який **відрізняється** тим, що містить сульфат заліза (III), сульфат кобальту, цитрат натрію, сульфат натрію, оксид ванадію, при такому співвідношенні компонентів, г/дм<sup>3</sup>:

сульфат заліза (III)	40-85
сульфат кобальту	40-55
кислота борна	5-7
сульфат натрію	15-20
цитрат натрію	90-120
оксид ванадію (V)	7-18
рН	3-4.

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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