



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **115709** (13) **C2**
(51) МПК

C25D 3/12 (2006.01)

C25D 3/56 (2006.01)

C25D 3/58 (2006.01)

C25D 5/10 (2006.01)

C25D 5/12 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2016 02676**

(22) Дата подання заявки: **17.03.2016**

(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **11.12.2017**

(41) Публікація відомостей про заявку: **25.09.2017, Бюл.№ 18**

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **11.12.2017, Бюл.№ 23**

(72) Винахідник(и):
**Майзеліс Антоніна Олександрівна (UA),
Байрачний Борис Іванович (UA)**

(73) Власник(и):
**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ",
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)**

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
UA 79 556 C2, 25.06.2007
UA 82 252 U, 25.07.2013
UA 92 836 C2, 10.09.2014
UA a201402364, 10.06.2015
GB 2 262 288 B, 11.10.1996
CN 145787 A, 07.05.2003
CN 102117692 A, 06.07.2011
CN 104775143 A, 15.07.2015
Szcurek T. Induced Crystallographic Orientations in Electrodeposited Ni-Cu Multilayers/ Szcurek T., Rausch T., Schlesinger M., Snyder D.D., Olk C.H.//Journal of the Electrochemical Society. -1999.- v. 145. - № 5- P.1777-1779
Bakonyi I. Giant Magnetoresistance of Electrodeposited Ni₈₁Cu₁₉/Cu Multilayers// Bakonyi I., Toth J., Goualou I et al. – 2002.- v.149. № 4.- P. 195-200
Alper M. Preparation and characterization of electrodeposited Ni-Cu/Cu Multilayers/ Alper M., Baykul M.C., Peter L., Toth J., Bakonyi I.//Journal of Applied Electrochemistry.- 2004. - v. 34.- P. 841-848

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МУЛЬТИШАРОВОГО НІКЕЛЬ-МІДНОГО ПОКРИТТЯ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі гальваностегії, а саме - до способу електроосадження мультишарового нікель-мідного покриття. Спосіб передбачає електроосадження мультишарового покриття чергуванням шарів міді і нікель-мідного сплаву в електроліті, що містить іони нікелю, міді, пірофосфату, амонію і хлоридів, при періодичній зміні густини струму з включенням перемішування одночасно з осадженням шарів міді і використанням комбінованих нікель-мідних анодів з активацією нікелевих анодів на катоді ванни уловлювання, причому шари міді електроосаджують при густині струму, що відповідає потенціалу в діапазонах значень

UA 115709 C2

(-0,50) - (-0,65) В, а комбіновані аноди використовують при площі поверхні, що відповідає потенціалу в діапазоні значень 0,5-0,8 В. Винахід забезпечує підвищення корозійної стійкості, якості одержуваних покриттів й поліпшення механічних властивостей поверхні сталевих деталей з покриттям, а також підвищення експлуатаційних характеристик електроліту.

Винахід належить до галузі гальваностегії, зокрема до способу нанесення багат шарових покриттів, у тому числі, мультишарових покриттів, у складі яких періодично чергуються шари міді (або сплаву, що збагачений міддю), і нікель-мідного сплаву, що збагачений нікелем, товщиною від декілька нанометрів до сотень нанометрів. Покриття осаджують для надання функціональних властивостей, наприклад, корозійної стійкості й поліпшення механічних властивостей поверхні.

Мультишарові нікель-мідні покриття формують в різних кислих електролітах [1-3]. Почергово осаджують шари міді при низькій густині струму і нікель-мідного сплаву - при густині струму, що в 10-100 разів більш вище, для забезпечення малого вмісту міді у шарах, що збагачені нікелем. Мідь в процесі формування шарів нікель-мідного сплаву осаджується на граничному струмі, що призводить до збільшення шорсткості покриття при збільшенні товщини покриття і концентрації іонів міді в електроліті. Завдяки тому з кислих електролітів неможливо отримати компактні мультишарові покриття товщиною більш за 5 мкм. Крім того, необхідно підтримувати низьку концентрацію іонів міді в електроліті. Зважаючи на те, що співвідношення концентрацій іонів нікелю і міді в електроліті знаходиться у межах (50-100):1, а співвідношення вмісту нікелю і міді в покритті - у межах (0,5-5):1, для забезпечення постійності концентрації іонів міді в електроліті необхідно його часто аналізувати і коректувати малими дозами розчину солі міді. В процесі формування покриттів використовують нерозчинні аноди з поповненням концентрацій іонів металів в електроліті розчинами їх солей, що призводить до накопичення аніонів в електроліті і його підкисленню.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб [4], за яким мультишарове нікель-мідне (Cu-Ni)/(Ni-Cu) покриття осаджують з комплексного електроліту, що містить іони міді, нікелю, пірофосфату, амонію і хлориду. В процесі осадження використовують джерело струму, що має блок управління періодичним переключенням струму з одної заданої величини (період осадження мідних шарів або шарів сплаву, що збагачений міддю), з одночасним включенням перемішування, на другу (період осадження шарів нікель-мідного сплаву), з одночасним виключенням перемішування. Використовують комбіновані нікель-мідні аноди. Нікелеві аноди перед електролізом активують на катоді ванни уловлювання.

Спосіб дозволяє формувати компактні покриття товщиною до 30 мкм, що забезпечують корозійний і механічний захист основи. Поповнення вмісту іонів металів в електроліті здійснюється шляхом розчинення комбінованих нікель-мідних анодів, що сприяє забезпеченню постійності складу електроліту. Однак для забезпечення постійності вмісту міді в покритті необхідний постійний експрес-контроль концентрації іонів міді в електроліті і досить часто її коригування (див. приклад I). Крім того, є труднощі щодо забезпечення надходження заданої кількості і ступеня окислення іонів металів шляхом розчинення комбінованих анодів, оскільки, окрім цільових реакцій їх розчинення, можливі і реакції їх розчинення в небажаному ступені окислення, а також пасивація. Це призводить до утворення поверхневих сполук на електродах і розчинних сполук в електроліті, внаслідок чого знижується ефективність катодного процесу, погіршується якість покриттів: утворюються пухкі покриття, неконтрольовано зменшується товщина в них шарів міді, погіршується міцність зчеплення з основою. Виникає необхідність в проведенні операцій окислення сполук міді (I) і відновлення сполук нікелю (III) (див. приклад 1).

Задачею, що розв'язується даним винаходом, є поліпшення якості покриттів і експлуатаційних характеристик електроліту.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі електроосадження мультишарового нікель-мідного покриття чергуванням шарів міді і нікель-мідного сплаву в електроліті, що містить іони нікелю, міді, пірофосфату, амонію і хлориди, при періодичній зміні густини струму з включенням перемішування одночасно з осадженням шарів міді і використанні комбінованих нікель-мідних анодів з активацією нікелевих анодів на катоді ванни уловлювання запропоновано шари міді електроосаджувати при густині струму, що відповідає потенціалу в діапазонах значень (-0,50) – (-0,65) В, а комбіновані аноди використовувати при площі поверхні, що відповідає потенціалу в діапазоні значень 0,5-0,8 В.

Процес здійснюють у такий спосіб. Мультишарове нікель-мідне покриття осаджують у комплексному електроліті, що містить іони міді, нікелю, пірофосфату, амонію і хлориду. Завантажують у ванну уловлювання робочого електроліту нерозчинні аноди на анодну штангу й нікелеві аноди робочої ванни на катодну штангу, включають струм, що забезпечує густину катодного струму, рівну 30-50 А/м². В процесі електролізу на нікелевих електродах відновлюється оксидна плівка і осаджується мідь. Проводять операції технологічного процесу по підготовці деталей до покриття. В робочу ванну для нанесення мультишарового покриття завантажують нікелеві аноди з ванни уловлювання і мідні аноди з ванни промивки, підготовлені деталі. Включають джерело струму, що має блок управління періодичним переключенням струму з

одної заданої величини (період осадження мідних шарів або шарів сплаву, що збагачений міддю), з одночасним включенням перемішування, на другу (період осадження шарів нікель-мідного сплаву), з одночасним виключенням перемішування. Задають джерело струму задані базові значення величин густини струму і часу осадження шарів міді і нікель-мідного сплаву.

5 Контролюють потенціал катода і, у випадку знаходження його значення за межами границь (-0,5) – (-0,65) В при осадженні шарів міді, - відповідно змінюють густину струму осадження міді. Контролюють потенціал анода і, у випадку його величини менш ніж 0,5 В, зменшують площу мідного анода для збільшення густини струму, а у випадку більш ніж 0,8 В, - збільшують площу нікелевого анода для зменшення густини струму. Осаджують мультишарове покриття заданої товщини. Вивантажують деталі з покриттям і завантажують чергову партію деталей. По закінченні роботи нікелеві аноди робочої ванни завантажують на катодну штангу ванни уловлювання, а мідні аноди - у ванну промивки.

15 При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що умови електролізу, які створилися при нанесенні нікель-мідного мультишарового покриття при забезпеченні катодної густини струму у відповідності до діапазону потенціалів (-0,5) – (-0,65) В і використанні комбінованих нікель-мідних анодів при площі поверхні, відповідної діапазону потенціалів 0,5-0,8 В, дозволяють формувати компактні покриття при товщині до 30 мкм без проведення експрес-аналізу концентрації іонів міді в електроліті і операцій окислення сполук міді та відновлення сполук нікелю (див. приклади 2-4).

20 У технічному плані відмінною рисою пропонованого винаходу є те, що контроль процесу формування мультишарового покриття здійснюється не шляхом постійного експрес-аналізу електроліту на вміст іонів міді, а шляхом контролю значень потенціалу катода і анода. Коригування процесу осадження здійснюється не додаванням в електроліт іонів металів або його розведенням, при постійній регенерації електроліту, а відповідним коригуванням катодної густини струму осадження шарів міді і зміною площі поверхні мідної і нікелевої складової комбінованого анода. Ці операції, на відміну від аналізу електроліту і тривалого процесу регенерації, можливо здійснювати легко і оперативно.

Відомі приклади реалізації деяких електрохімічних процесів при постійному потенціалі. Однак не відомо використання контролю потенціалу при заданій густині струму тільки у визначені періоди електрохімічного процесу - при осадженні мідних шарів мультишарового покриття. А саме контроль потенціалу тільки при осадженні шарів міді з контролем густини струму при осадженні шарів нікель-мідного сплаву дозволяє підтримати якість покриттів при зміні концентрації іонів металів в електроліті без необхідності в експрес-контролі вмісту іонів міді. Це пов'язано з експериментально виявленим фактом, що при зміні концентрації іонів нікелю в запропонованому електроліті суттєво змінюється оптимальна густина струму при практично постійному потенціалі, а при зміні концентрації іонів міді - більш суттєво змінюється оптимальний діапазон потенціалів, ніж діапазон густини струму.

Відомі способи поповнення вмісту іонів в електроліті для осадження, наприклад, сплаву, зміною співвідношення площі поверхні складових комбінованого анода. Однак не відомо використання зміни площі поверхні складових комбінованого анода з метою запобігання утворенню сполук металів небажаного ступеня окислення, що значно поліпшує експлуатаційні характеристики електроліту при осадженні якісних покриттів.

Використання густини струму при осадженні шарів міді, що відповідає потенціалу більш ніж -0,5 В призводить до їх одночасного розчинення і накопиченню сполук міді (I) в електроліті, а менш ніж -0,65 В - до шорсткості покриттів. Експлуатація комбінованого анода при потенціалі нижче за 0,5 В призводить до накопичення сполук міді (I) в електроліті з подальшим погіршенням якості покриттів. Наслідком експлуатації комбінованого анода при потенціалі більш за 0,8 В є пасивація нікелевого анода зі зниженням концентрації цільових сполук нікелю (II) і збагаченням електроліту сполуками нікелю (III), на відновлення яких витрачається неконтрольована частина струму при осадженні покриття з відповідним зниженням катодного виходу за струмом (BC_k).

Таким чином, підтримка виявлених експериментально умов електролізу є істотною необхідною для реалізації способу, а порівняння технічного рішення, що заявляється, з найближчим аналогом й іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність способу, що заявляється, умовам "новизна" й "винахідницький рівень".

60 ПРИКЛАД 1. Завантажують у ванну уловлювання робочого електроліту, що має нерозчинні аноди, нікелеві аноди робочої ванни на катодну штангу, включають струм з розрахунку густини катодного струму 30-50 А/м². В процесі електролізу на нікелевих анодах відновлюється оксидна плівка і осаджується мідь. Стальні зразки знежирюють, травлять. Завантажують у робочу ванну з електролітом, що містить іони нікелю і міді у співвідношенні $[Ni^{2+}]:[Cu^{2+}]=10$, 450 г/дм³ амонію

пірофосфорнокислого, 5 г/дм³ амонію хлориду й амонію гідроксиду до рН 8, активовані у ванні уловлювання нікелеві аноди, мідні аноди з ванни промивки, потім підготовлені зразки. Включають джерело струму, що має блок управління періодичним переключенням струму з одної заданої величини $J_1=20 \text{ A/m}^2$ протягом $t_1=50 \text{ с}$ (період осадження мідних шарів), з одночасним включенням перемішування, на другу $J_2=200 \text{ A/m}^2$ протягом $t_2=20 \text{ с}$, (період осадження шарів нікель-мідного сплаву), з одночасним виключенням перемішування. Осаджують мультишарове покриття заданої товщини. Вихід за струмом у свіжоприготованому електроліті знаходиться в діапазоні 85-93 мас. %, міжрегенераційний період $\Delta Q_{\text{рег.}}$ складає 72 А•год./дм³.

Постійно, після проходження 2 А•год./дм³ кількості електрики, проводять експрес-аналіз електроліту на вміст іонів міді. При необхідності, за результатом аналізу корегують електроліт. Періодично, після проходження $\Delta Q_{\text{Ni}}=12 \text{ А}\cdot\text{год./дм}^3$ кількості електрики, а також при погіршенні якості покриттів або появи в електроліті осадів проводять аналіз вмісту іонів нікелю в електроліті. Коли після корегування електроліту за результатами аналізу поліпшення якості покриттів не з'являється, проводять його регенерацію шляхом електрохімічного окислення сполук міді (I) і відновлення сполук нікелю (III).

Після проходження через електроліт 1100 А•год./дм³ кількості електрики вихід за струмом знаходиться в діапазоні 70-93 мас. %, міжрегенераційний період складає 12 А•год./дм³.

ПРИКЛАД 2-4. Завантаження у гальванічну ванну анодів і сталевих зразків здійснюють як у прикладі 1. Після включення джерела струму контролюють потенціал катода. У випадку його значення більш ніж -0,5 В встановлюють більше значення густини струму осадження шарів міді з відповідним зменшенням часу їх осадження, а у випадку значення меншого за -0,65 В - встановлюють нижче значення густини струму з відповідним збільшенням часу осадження шарів міді. Контролюють потенціал анода і, у випадку його величини меншої ніж 0,4 В, зменшують кількість мідних анодів, а у випадку більшої ніж 0,8 В, - збільшують кількість нікелевих анодів. Осаджують мультишарове покриття заданої товщини.

Експрес-аналіз на вміст іонів міді не проводять. Періодично, після проходження кількості електрики $\Delta Q_{\text{Ni}}=100 \text{ А}\cdot\text{год./дм}^3$ проводять аналіз вмісту іонів нікелю в електроліті. У випадку збільшення концентрації іонів нікелю в електроліті зменшують співвідношення нікелевої і мідної складових комбінованого анода, а у разі зменшення концентрації - збільшують це співвідношення. Експлуатаційні характеристики способу після проходження через електроліт 1100 А•год./дм³ кількості електрики див. у табл.

Таблиця

Експлуатаційні характеристики за прикладами 2-4

Експлуатаційні характеристики	Приклади		
	2	3	4
Катодний потенціал E_{Cu} , В	-0,5	-0,6	-0,65
Анодний потенціал E_{a} , В	0,5	0,65	0,8
$BT_{\text{к}}$	87	93	88
ΔQ_{Ni} , А•год./дм ³	90	100	70
$\Delta Q_{\text{рег}}$, А•год./дм ³	регенерація не потрібна	регенерація не потрібна	регенерація не потрібна
Зовнішній вигляд покриттів	світлі, компактні	світлі, компактні	світлі, компактні

Таким чином, зіставлення даних, наведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб забезпечує поліпшення якості покриттів за рахунок стабілізації умов їх осадження і експлуатаційних характеристик електроліту при тривалій експлуатації. Економічна доцільність використання запропонованого способу обумовлена збільшенням терміну експлуатації виробів з мультишаровим покриттям та зниженням витрат на проведення експрес-аналізу і регенерацію електроліту.

Джерела інформації:

1. Szczurek T., Rausch T., Schlesinger M, Snyder D.D., Olk C.H. Induced Crystallographic Orientations in Electrodeposited Ni-Cu Multilayers // Journal of the Electrochemical Society. - 1999. - V. 145. - № 5. - P. 1777-1779.

2. Alper M., Baykul M.C., Peter L., Toth J., Bakony I. Preparation and characterisation of electrodeposited Ni-Cu/Cu Multilayers // Journal of Applied Electrochemistry. - 2004. - V. 34. - P. 841-848.

5 3. Bakonyi I., Toth J., Goualou L., Becsei T., Toth-Kadar E., Schwarzacher W., Nabiyouib G. Giant Magnetoresistance of Electrodeposited Ni₈₁Cu₁₉/Cu Multilayers // Journal of the 30 Electrochemical Society. - 2002. - V. 149. - № 4. - P. 195-200.

4. Патент № 82252 України на корисну модель, С 25 D 3/36, 3/56, 3/58, 5/10. Спосіб електроосадження мультишарового нікель-мідного покриття / Майзеліс А.О., Байрачний Б.І., Трубникова Л.В. - Опубл. 25.07.13, Бюл. № 14.

10

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб електроосадження мультишарового нікель-мідного покриття чергуванням шарів міді і нікель-мідного сплаву в електроліті, що містить іони нікелю, міді, пірофосфату, амонію і хлориди, при періодичній зміні густини струму з включенням перемішування одночасно з осадженням шарів міді і використанні комбінованих нікель-мідних анодів з активацією нікелевих анодів на катоді ванни уловлювання, який **відрізняється** тим, що шари міді електроосаджують при густині струму, що відповідає потенціалу в діапазонах значень 0,50-0,65 В, а комбіновані аноди використовують при площі поверхні, що відповідає потенціалу в діапазоні значень 0,5-0,8 В.

20

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

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