



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **82252** (13) **U**
(51) МПК

C25D 3/36 (2006.01)

C25D 3/56 (2006.01)

C25D 3/58 (2006.01)

C25D 5/10 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2013 01873</p> <p>(22) Дата подання заявки: 15.02.2013</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.07.2013</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.07.2013, Бюл.№ 14</p>	<p>(72) Винахідник(и): Майзеліс Антоніна Олександрівна (UA), Байрачний Борис Іванович (UA), Трубнікова Лариса Валентинівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	---

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МУЛЬТИШАРОВОГО НІКЕЛЬ-МІДНОГО ПОКРИТТЯ

(57) Реферат:

Спосіб електроосадження мультишарового нікель-мідного покриття з електроліту, що містить іони міді, нікелю, пірофосфату і амонію, при періодичній зміні густини струму, перемішуванні, використанні комбінованих нікель-мідних анодів та електролізі у ванні уловлювання електроліту. Перемішування включають періодично, одночасно з осадженням шарів міді, а нікелеві аноди перед електролізом активують на катоді ванни уловлювання.

UA 82252 U

Корисна модель належить до гальваностегії, зокрема до 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 нанометрів до сотень нанометрів. Покриття осаджують для надання функціональних властивостей, наприклад поліпшених магнітних характеристик, корозійної стійкості й поліпшення механічних властивостей поверхні.

Мультишарові нікель-мідні покриття електроосаджують в різних кислих електролітах [1-3], почергово - шари міді при низькій густині струму і нікель-мідний сплав - в 10-100 разів більш високій. Мідь в процесі формування шарів нікель-мідного сплаву осаджується на граничному струмі, що призводить до збільшення шорсткості покриття при збільшенні його товщини. Завдяки тому покриття товщиною більш за 5 мкм, що отримують з кислих електролітів, мають пухку структуру і низьку твердість.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб [4], за яким мультишарове нікель-мідне (Cu-Ni)/(Ni-Cu) покриття осаджують з електроліту, що містить іони нікелю і міді у співвідношенні $[Ni^{2+}]:[Cu^{2+}]=2-10$, сполуки фосфору та іони амонію у вигляді 180-450 г/дм³ амонію пірофосфорнокислого, 4-5 г/дм³ амонію хлориду й амонію гідроксиду до рН 8,2-8,7, при періодичній зміні густини струму від $J_1=20-70$ А/м² протягом $t_1=50-90$ с до $J_2=50-200$ А/м² протягом $t_2=20-50$ с, з електролізом у розчині ванни уловлювання цього електроліту, що має рН 9,0-9,5 і концентрацію $[Cu^{2+}]$ менш ніж 1 г/дм, а $[Ni^{2+}]$ більш ніж 3 г/дм для вилучення іонів металів у вигляді підшару на деталях.

Спосіб дозволяє формувати покриття більшої товщини (до 13 мкм) з дрібнокристалічною компактною структурою, що забезпечує корозійний захист основи, високу твердість покриттів, опір стиранню і удароміцність. Однак подальше нарощування товщини покриття до 25-30 мкм, для антикорозійного і механічного захисту виробів в жорстких умовах експлуатації, призводить до отримання шорстких, пухких покриттів, що мають меншу твердість. Крім того, при перервах в електролізі нікелеві аноди пасивуються в лужному середовищі, що призводить до росту частки побічних анодних реакцій, наслідком яких є поява сполук азоту і хлору в електроліті. При накопиченні цих сполук з електроліту припустима границя товщини компактних покриттів зменшується і вже при товщині 5-10 мкм осаджуються більш темні шорсткі мультишарові покриття.

Задачею, що розв'язується даною корисною моделлю, є збільшення гранично припустимої товщини компактних покриттів.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу електроосадження мультишарового нікель-мідного покриття з електроліту, що містить іони міді, нікелю, пірофосфату і амонію, при періодичній зміні густини струму, перемішуванні, використанні комбінованих нікель-мідних анодів та електролізі у ванні уловлювання електроліту.

Для вирішення поставленої задачі запропонований спосіб, за яким перемішування включають періодично, одночасно з осадженням шарів міді, а нікелеві аноди перед електролізом активують на катоді ванни уловлювання.

Процес здійснюють у такий спосіб. Мультишарове покриття осаджують у електроліті, що містить іони міді, нікелю, пірофосфату і амонію. Завантажують в ванну уловлювання робочого електроліту нерозчинні аноди на анодну штангу і нікелеві аноди робочої ванни на катодну штангу, включають струм, що забезпечує густину катодного струму, рівну 30-50 А/м². В процесі електролізу на нікелевих анодах 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. 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 - в ванну промивки.

При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що умови електролізу, що створилися при нанесенні нікель-мідного мультишарового покриття в умовах періодичної зміні густини струму, з одночасним включенням перемішування тільки в період осадження мідних шарів, і катодною обробкою анодів робочої ванни в ванні уловлювання перед електроосадженням, дозволяють формувати компактні покриття при товщині до 30 мкм, мікротвердість яких є на рівні 400-680 кг/мм², протягом тривалого часу.

У технічному плані відмінною рисою пропонованої корисної моделі є те, що перемішування при формуванні мультишарових покриттів включають не протягом всього часу електролізу, а тільки в періоди осадження міді (або сплаву, збагаченого міддю); нікелеві аноди по закінченні роботи вивантажують не в ванну промивки, а в ванну уловлювання і перед завантаженням у робочу ванну активують на катоді.

Відоме використання, з метою збільшення швидкості осадження покриттів, постійно включеного перемішування при електролізі як на постійному струмі, так і на струмі з періодичною зміною його величини. Однак не відоме використання перемішування, що включають в процесі формування мультишарових покриттів періодично, одночасно з осадженням тільки мідних шарів мультишарового покриття. А саме включення перемішування тільки при осадженні шарів міді дозволяє зберегти продуктивність процесу без погіршення якості покриттів з часом електролізу завдяки шорсткості шарів нікель-мідного сплаву (як показав експеримент, шорсткість покриттів не збільшується при виключеному в періоди осадження шарів сплаву, що збагачений нікелем, перемішуванні).

Відомі способи активування нікелевих анодів хімічною і електрохімічною обробкою у різних розчинах. Однак не відоме використання з цією метою катодної обробки в ванні уловлювання робочого електроліту, яка дозволяє проводити її без використання додаткових реактивів, ванн, електродів і електроенергії, оскільки ця операція одночасно є операцією вилучення металів з ванни уловлювання з утилізацією вилученого металу в робочій ванні, при подальшому анодному розчиненні мідного шару, що осаджений на нікелевому аноді протягом його активації.

Використання періодичного включення перемішування в періоди осадження шарів міді без катодної активації нікелевих анодів перед електролізом дозволяє формувати компактні покриття товщиною до 35 мкм зі свіжоприготованого електроліту. Проте при експлуатації електроліту без підтримки нікелевих анодів в активному стані за допомогою катодної обробки у ванні уловлювання перед електролізом, припустима границя товщини компактних покриттів поступово знижується (див. приклад 2).

Катодна активація нікелевих анодів у ванні уловлювання перед електролізом без використання періодичного включення перемішування в процесі електролізу подовжує термін отримання покриттів з тією, припустимо, границею товщини, що виявлена при формуванні покриттів в свіжоприготованому електроліті, але не збільшує припустиму товщину компактних покриттів.

ПРИКЛАД 1. Стальні зразки знежирюють, травлять. Зразки завантажують у ванну уловлювання робочого електроліту, що має іони міді у концентрації 0,5 г/дм³ і іони нікелю у концентрації 4 г/дм³. Наносять 1-2 мкм покриття сплавом нікель-мідь при катодній густині струму 30-50 А/м² і накладенні перемішування. Аноди нерозчинні, у контейнерах з діафрагмою. Потім деталі переносять в основну ванну, у якій перебуває електроліт, що містить іони нікелю і міді у співвідношенні [Ni²⁺]:[Cu²⁺]=10,450 г/дм³ амонію пірофосфорнокислого, 5 г/дм³ амонію хлориду й амонію гідроксиду до рН 8,7. Наносять мультишарові покриття (Cu-Ni)/(Ni-Cu), що складається із шарів сплавів мідь-нікель і нікель-мідь при накладенні перемішування й періодичній зміні густини струму від J₁=20 А/м² протягом t₁=50 с до J₂=200 А/м² протягом t₂=20 с. Осаджують мультишарове покриття заданої товщини. Вивантажують зразок з покриттям і завантажують черговий зразок. Мідні і нікелеві аноди після робочого дня завантажують у ванну промивки.

Покриття товщиною 9-13 мкм, що отримані в свіжоприготовленому електроліті, світлі, компактні, мікротвердість покриттів за Віккерсом (HV) складає 660 одиниць. Після проходження 12 А·ч/дм³ кількості електрики, покриття мають темно-сірий колір, при товщині більше 11 мкм вони шорсткі, мікротвердість покриттів товщиною 35 мкм складає 350 одиниць за Віккерсом.

ПРИКЛАД 2. Завантажують в 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 [Ni²⁺]:[Cu²⁺]=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 керування періодичним переключенням струму з одної заданої величини J₁=20 А/м² протягом t₁=50 с (період осадження мідних шарів), з одночасним включенням перемішування, на другу J₂=200 А/м² протягом t₂=20 с, (період осадження шарів нікель-мідного сплаву), з одночасним виключенням перемішування. Осаджують мультишарове покриття заданої товщини. Вивантажують зразок з покриттям і завантажують черговий зразок. Після закінчення роботи нікелеві аноди робочої ванни

завантажують на катодну штангу ванни уловлювання, а мідні аноди - в ванну промивки. Властивості отриманих покриттів наведено у таблиці.

ПРИКЛАД 3. Мультишарове покриття осаджують як у прикладі 2, з використанням періодичної зміни струму і періодичному включенні перемішування, але нікелеві аноди перед електролізом не активують у ванні уловлювання. Властивості отриманих покриттів наведено у таблиці.

ПРИКЛАД 4. Спосіб реалізують як у прикладі 2: нікелеві аноди перед електролізом активують у ванні уловлювання, мультишарове покриття осаджують з використанням періодичної зміни струму, але перемішування включають не одночасно з періодами осадження шарів міді, а постійно, протягом всього часу осадження покриття. Властивості отриманих покриттів наведено у таблиці.

Таблиця

Властивості покриттів, отриманих в прикладах 2-4

Приклади	Параметри	Властивості			
		Свіжоприготовлений електроліт		Після проходження 12 А·ч/л кількості електрики	
		Товщина покриття, мкм		Товщина покриття, мкм	
		13	30	13	30
2	HV	660	660	660	660
	зовнішній вигляд	світлий, компактний	світлий, компактний	світлий, компактний	світлий, компактний
3	HV	660	660	660	540
	зовнішній вигляд	світлий, компактний	світлий, компактний	світлий, компактний	шорсткий
4	HV	660	350	660	350
	зовнішній вигляд	світлий, компактний	шорсткий	шорсткий	шорсткий

Таким чином, зіставлення даних, наведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб забезпечує збільшення припустимої товщини компактних мультишарових нікель-мідних покриттів без погіршення їх властивостей з розширенням сфери використання покриттів на більш жорсткі умови експлуатації. Економічна доцільність використання запропонованого способу обумовлена збільшенням терміну експлуатації виробів з мультишаровим покриттям та зниженням витрат на регенерацію електроліту або активацію анодів.

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., Bakonyi I. Preparation and characterisation of electrodeposited Ni-Cu/Cu Multilayers // Journal of Applied Electrochemistry.-2004. - V. 34. - P. 841-848.

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 Electrochemical Society.-2002. - V. 149. - № 4. - P. 195-200.

4. Патент № 92430, Україна, C25D 3/56, C25D5/10, C25D 7/00, C25D 3/02 Спосіб електроосадження нікель-мідного покриття на магніт NdFeB / Майзеліс А.А., Байрачний Б.І., Трубнікова Л.В., Девізенко О.Ю.; заявник Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут". - № а200912231; заяв. 12; опубл; 25.10.2010, Бюл. № 20.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб електроосадження мультишарового нікель-мідного покриття з електроліту, що містить іони міді, нікелю, пірофосфату і амонію, при періодичній зміні густини струму, перемішуванні, використанні комбінованих нікель-мідних анодів та електролізі у ванні уловлювання електроліту, який **відрізняється** тим, що перемішування включають періодично, одночасно з

осадженням шарів міді, а нікелеві аноди перед електролізом активують на катоді ванни уловлювання.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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