



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **84103** (13) **U**
(51) МПК
C25D 3/56 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2013 04502</p> <p>(22) Дата подання заявки: 10.04.2013</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.10.2013</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.10.2013, Бюл.№ 19</p>	<p>(72) Винахідник(и): Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Глушкова Марина Олександрівна (UA), Козяр Марина Олексіївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	--

(54) СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ КОБАЛЬТ-МОЛІБДЕН-ЦИРКОНІЙ

(57) Реферат:

Спосіб нанесення покриттів сплавом кобальт-молібден-цирконій на метали та сплави шляхом катодного осадження з цитратно-пірофосфатного розчину. Процес проводять при температурі 20-25 °С імпульсним струмом амплітудою 2-10 А/дм² при тривалості імпульсу 0,5·10⁻³ - 5·10⁻² с і тривалості паузи 1·10⁻³-1·10⁻¹ с.

UA 84103 U

Корисна модель належить до способу одержання електролітичних сплавів кобальт-молібден-цирконій на метали та сплави, яким притаманні висока корозійна стійкість, мікротвердість, каталітична активність тощо. Спосіб нанесення може бути застосований в машинобудівній та хімічній промисловості, при захисті обладнання від руйнування, виготовленні каталітичних нейтралізаторів газових викидів автотранспорту та промислових підприємств.

Відомий спосіб електроосадження покриттів сплавом кобальт-молібден з цитратного електроліту в стаціонарному режимі при густині струму $1-10 \text{ A/дм}^2$ та температурі $20-60 \text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Осадження проводять з нерозчинними анодами, виготовленими із платини, як катоди використовують Ст. 3. Синтезований сплав містить 7-12 % мас. молібдену, вихід за струмом становить 25-50 %. Такий спосіб дозволяє отримувати покриття сплавом кобальт-молібден з високою мікротвердістю та зносостійкістю. Недоліками цього способу є невисокий вміст молібдену в сплаві і вихід за струмом, тому електроліз не є ефективним. Застосування високих температур не тільки призводить до осадження темних осадів з внутрішніми напруженнями, але і збільшує витрати електроенергії.

Найбільш близьким за технічною суттю та досягаємим ефектом є спосіб електрохімічного формування сплаву кобальт-молібден на мідну та сталеву основу, обраний за прототип [2]. Електроосадження проводять з цитратно-пірофосфатного електроліту в стаціонарному режимі при катодній густині струму $1-10 \text{ A/дм}^2$ та температурі $25-70 \text{ }^\circ\text{C}$ в умовах примусової конвекції при швидкості обертання магнітної мішалки 300 об/хв. Вміст молібдену в сплаві становить 34-46 % мас, вихід за струмом складає 20-36 %. Недоліками цього способу є низький вихід за струмом. Підвищення температури призводить не тільки до зростання частки неметалевих домішок у сплаві, але і до збільшення внутрішніх напружень та тріщин в покриттях.

В основу корисної моделі поставлено задачу електроосадження світлих, блискучих, дрібнокристалічних функціональних покриттів сплавом кобальт-молібден-цирконій з цитратно-пірофосфатного електроліту з високим виходом за струмом.

Поставлена задача вирішується тим, що згідно з корисною моделлю, спосіб нанесення покриттів сплавом кобальт-молібден-цирконій на метали та сплави шляхом катодного осаження з цитратно-пірофосфатного розчину відрізняється тим, що процес проводять при температурі $20-25 \text{ }^\circ\text{C}$ імпульсним струмом амплітудою $2-10 \text{ A/дм}^2$ при тривалості імпульсу $0,5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ і тривалості паузи $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ с}$.

Запропонований інтервал амплітуд густин струму обумовлений тим, що при густинах струму, більших за 10 A/дм^2 , суттєво погіршується якість покриття. При густині струму, менше за 2 A/дм^2 , знижується вихід за струмом та швидкість осаження сплаву, вміст рідкісноземельного металу стає менше за 0,2 % мас. Нижня межа інтервалу тривалості імпульсів обумовлена зниженням виходу за струмом сплаву, а тривалості пауз - порушенням необхідного співвідношення компонентів у сплаві. Збільшення тривалості імпульсів призводить до підвищення середньої катодної густини струму вище за граничну дифузійну катодну густину струму і погіршує якість покриття, а збільшення тривалості пауз - до зниження ефективності осаження.

Таким чином, використання імпульсного режиму дає можливість формувати сплав кобальт-молібден-цирконій з виходом за струмом 40-99 % та вмістом цирконію 0,8-2,1 % мас. та молібдену 22,5-13,8 % мас.

Приклад 1

В комірці для електролізу, заповненій цитратно-пірофосфатним електролітом, електроосадження сплаву Co-Mo-Zr ведуть в імпульсному режимі при густині катодного струму 8 A/дм^2 , тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, паузи - $1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Вміст цирконію в сплаві становить 2,1 % мас, молібдену - 16 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 67 %. Покриття світлі, блискучі та дрібнокристалічні, не мають внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 2

В комірці для електролізу, заповненій цитратно-пірофосфатним електролітом, електроосадження сплаву Co-Mo-Zr ведуть в імпульсному режимі при густині катодного струму 8 A/дм^2 , тривалості імпульсу $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, паузи - $1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Вміст цирконію становить 0,9 % мас, молібдену - 15,8 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 80 %. Покриття світлі, блискучі та дрібнокристалічні, не мають внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 3

В комірці для електролізу, заповненій цитратно-пірофосфатним електролітом, електроосадження сплаву Co-Mo-Zr ведуть в імпульсному режимі при густині катодного струму 8 A/дм^2 , тривалості імпульсу $5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, паузи - $1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Вміст цирконію становить 1,5 % мас, молібдену - 13,8 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 40 %. Покриття світлі, блискучі та дрібнокристалічні, не мають внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 4

В комірці для електролізу, заповненій цитратно-пірофосфатним електролітом, електроосадження сплаву Co-Mo-Zr ведуть в імпульсному режимі при густині катодного струму 8 А/дм², тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-3}$ с, паузи - $5 \cdot 10^{-2}$ с. Вміст цирконію становить 0,8 % мас, молібдену - 16,8 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 98 %. Покриття світлі, блискучі та дрібнокристалічні, не мають внутрішніх напружень та тріщин.

Порівняння прототипу та корисної моделі, що наведено в таблиці, свідчить, що спосіб, який заявляється, дозволяє отримувати сплав з вмістом цирконію від 0,8-2,1 % мас, молібдену-22,5-14,3 % мас Використання імпульсного режиму забезпечує високі значення виходу за струмом і швидкості осадження.

Таблиця

Характеристики способу	Прототип	Винахід
Амплітуда імпульсу, А/дм ²	1-10	2-10
Тривалість імпульсу, с	-	$0,5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$
Тривалість паузи, с	-	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$
Температура, °С	25-70	20-25
pH електроліту	8,5	8-10
Вміст компонентів в сплаві, % мас.		
Кобальт	66,2-54,4	77,3-84,8
Молібден	33,8-45,6	22,5-13,8
Цирконій	-	0,8-2,1
Вихід за струмом, %	20-36	40-98

Таким чином спосіб, що заявляється, надає можливість одержувати світлі, блискучі, дрібнокристалічні покриття сплавом кобальт-молібден-цирконій з вмістом цирконію (0,8-2,1 % мас.) та молібдену (22,5-13,8 % мас.) у сплаві з високими значеннями виходу за струмом, що досягають значення 98 %.

Джерела інформації:

1. Electrochemical obtaining of Co-Mo coatings from citrate solutions containing EDTA: composition, structure, and microchemical properties / S.P. Sidelnikova, G.F. Volodina, D.Z. Grabko, and A.I. Dicusar // J. Surface engineering and Applied electrochemistry. - 2007. - Vol. 43. - № 6. - P. 425-430.

2. Электроосаждение сплавов Co-Mo из цитратно-пирофосфатного электролита / В.А. Громова, Ю.С. Японцева, В.С. Кублановский, А.И. Дикусар // Украинский химический журнал. - 2008. - Т. 74. - № 3. - С. 44-48.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб нанесення покриттів сплавом кобальт-молібден-цирконій на метали та сплави шляхом катодного осадження з цитратно-пірофосфатного розчину, який **відрізняється** тим, що процес проводять при температурі 20-25 °С імпульсним струмом амплітудою 2-10 А/дм² при тривалості імпульсу $0,5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ с і тривалості паузи $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ с.

Комп'ютерна верстка М. Ломалова

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