



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **84104** (13) **U**  
(51) МПК  
**C25D 3/56** (2006.01)

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

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2013 04503</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>10.04.2013</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.10.2013</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.10.2013, Бюл.№ 19</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Ведь Марина Віталіївна (UA), Глушкова Марина Олександрівна (UA), Сахненко Микола Дмитрович (UA), Артеменко Валентина Мефодіївна (UA), Козяр Марина Олексіївна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</b></p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

**(54) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ КОБАЛЬТ-МОЛІБДЕН-ЦИРКОНІЙ**

**(57) Реферат:**

Електроліт для нанесення сплаву кобальт-молібден-цирконій, що містить кобальту сульфат, натрію молібдат, калію пірофосфат, натрію цитрат та натрію сульфат. Додатково вводять цирконію сульфат.

**UA 84104 U**



Корисна модель стосується гальванотехніки, зокрема електролітичного нанесення сплаву кобальт-молібден-цирконій на метали та сплави.

5 Задачею корисної моделі є розробка нетоксичного електроліту для формування світлих, блискучих і дрібнокристалічних покриттів сплавом кобальт-молібден-цирконій з високими значеннями виходу за струмом та різним вмістом сплавотвірних компонентів для надання їм функціональних властивостей, а саме високої міцності, зносостійкості, мікротвердості, протикорозійної стійкості, електрокаталітичної та каталітичної активності. Покриття, синтезовані з такого електроліту, можуть бути застосовані в машинобудівній та хімічній промисловості, а також використовуватись у процесах очищення газових викидів промислових підприємств і випускних газів автотранспорту.

10 Відомий цитратний електроліт для електрохімічного одержання покриттів сплавом кобальт-молібден [1], який містить у своєму складі натрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (EDTA) при наступному співвідношенні компонентів, г/дм<sup>3</sup>:

CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	100
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	20
H <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	35
Na <sub>2</sub> EDTA	35.

15 Оптимальне значення рН розчину підтримують в діапазоні 3,8±0,3. Процес проводять при температурі 20-60 °С та густині струму 1-10 А/дм<sup>2</sup>.

До недоліків вищенаведеного електроліту слід віднести низький вихід за струмом (50 %) та вміст тугоплавкого металу у сплаві до 12 % мас. Крім того, суттєвим недоліком є формування при густинах струму від 1 до 5 А/дм<sup>2</sup> і температурі 40-60 °С темних осадів з високими внутрішніми напруженнями.

20 Відомий вибраний за прототип цитратно-пірофосфатний електроліт [2], який містить, моль/дм<sup>3</sup>:

CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,1
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,02
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0,2
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5
NaOH	до рН 8,5.

25 Процес проводять в гальваностатичному режимі при густині струму 1-10 А/дм<sup>2</sup>. Електроліз здійснюють в умовах примусової конвекції при швидкості обертання магнітної мішалки 300 об/хв. та температурі 25-70 °С. Осаджений при цьому сплав містить в своєму складі 33,8-45,6 % мас. молібдену.

Недоліком цього електроліту є низький вихід за струмом, який не перевищує 36 %. Крім того, при температурі 40-70 °С зростає частка неметалевих домішок у сплаві, що призводить до погіршення якості покриття, а саме до появи внутрішніх напружень та тріщин.

30 В основу корисної моделі поставлено задачу створення електроліту для формування дрібнокристалічних покриттів сплавом кобальт-молібден-цирконій без тріщин та внутрішніх напружень з високими значеннями виходу за струмом і включенням рідкісноземельного металу до складу сплаву.

35 Поставлена задача вирішується тим, що до складу електроліту для нанесення сплаву кобальт-молібден-цирконій, що містить кобальту сульфат, натрію молібдат, калію пірофосфат, натрію цитрат та натрію сульфат, який відрізняється тим, що вводять цирконію сульфат при такому співвідношенні компонентів, моль/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.

40 На вміст сплавотвірних компонентів суттєво впливає рН електроліту. Так, вміст цирконію у сплаві досягає лише 0,3-0,4 % мас. при значеннях рН менше 4, в нейтральному середовищі (рН=7) можна отримати покриття з вмістом рідкісноземельного металу в діапазоні 1-2 % мас., а залуження до рН=11-12 унеможливує електроосадження цирконію в сплаві. Слід зазначити, що в кислому середовищі (рН<7) електроліт нестабільний через імовірне випадіння осаду, а в лужному - стабільний внаслідок утворення стійких депротонованих комплексів металів з пірофосфат- та цитрат-іонами. На підставі вищезазначеного, оптимальне значення рН електроліту необхідно підтримувати в діапазоні 8-10 протягом електролізу.

Запропонований електроліт готують наступним чином.

Всі компоненти електроліту вводять у вигляді водних розчинів при перемішуванні в наступній послідовності: натрію цитрат, кобальту сульфат, натрію молібдат, цирконію сульфат, калію пірофосфат та натрію сульфат. Після цього перевіряють рН та додають натрію гідроксид до необхідного значення. Для встановлення рівноваги та утворення комплексів електроліт необхідно витримати протягом 8 годин.

Приклад 1

Для осадження покриття сплавом Co-Mo-Zr електроліт готують почерговим розчиненням компонентів у дистильованій воді при нагріванні та перемішуванні з наступним їх змішуванням за вказаною послідовністю, при такому вмісті компонентів, моль/ дм<sup>3</sup>:

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

Кислотність електроліту становить рН=4. Із зазначеного розчину на поверхню носія зі Ст.3 осаджували покриття сплавом кобальт-молібден-цирконій товщиною 1-5 мкм залежно від режиму та тривалості електролізу. Вміст цирконію в сплаві становить 0,3 % мас, вміст молібдену - 15 % мас, вихід за струмом - 40 %. Покриття світле, блискуче і дрібнокристалічне, не має внутрішніх напружень та тріщин. Проте, слід зазначити, що після 4 годин експлуатації вищенаведеного електроліту в об'ємі утворюється осад.

Приклад 2

Для осадження покриття сплавом Co-Mo-Zr електроліт готують почерговим розчиненням компонентів у дистильованій воді при нагріванні та перемішуванні з наступним їх змішуванням за вказаною послідовністю, при такому вмісті компонентів, моль/ дм<sup>3</sup>:

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

рН електроліту доводили до 8 введенням натрію гідроксиду. Із зазначеного електроліту на поверхню носія зі Ст.3 осаджували покриття сплавом кобальт-молібден-цирконій товщиною 1..5 мкм залежно від режиму та тривалості електролізу. Вміст цирконію в сплаві становить 1,3 % мас, вміст молібдену - 14 % мас, вихід за струмом - 80%. Покриття світле, блискуче та дрібнокристалічне, не має внутрішніх напружень та тріщин. Електроліт має високий термін експлуатації.

Приклад 3

Для осадження покриття сплавом Co-Mo-Zr електроліт готують почерговим розчиненням компонентів у дистильованій воді при нагріванні та перемішуванні з наступним їх змішуванням за вказаною послідовністю, при такому вмісті компонентів, моль/ дм<sup>3</sup>:

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

рН електроліту доводили до 11,5 введенням натрію гідроксиду. Із зазначеного електроліту на поверхню носія зі Ст.3 осаджували покриття сплавом кобальт-молібден-цирконій товщиною 1...5 мкм залежно від режиму та тривалості електролізу. Вміст молібдену в сплаві становить 12,2 % мас., цирконію не виявлено. Покриття світле, блискуче та дрібнокристалічне, не має внутрішніх напружень та тріщин.

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

Таблиця

Параметри електролізу і характеристики покриттів	Прототип	Корисна модель
Склад електроліту, моль/дм <sup>3</sup>	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 0,1	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 0,1-0,2
	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O 0,02	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O 0,02-0,05
	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 0,2	Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0,01-0,05
	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> 0,1-0,2
		K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,1-0,2
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5
	NaOH до 8,5	NaOH до 8-10
Режим електролізу	стаціонарний	імпульсний
Температура, °С	25-70	20-25
pH електроліту	8,5	8-10
Вміст компонентів в сплаві, % мас:	66,2-54,4	80,9-84,8
кобальт	33,8-45,6	13,8-17,3
молібден цирконію	-	0,3-1,8
Вихід за струмом, %	20-36	40-97
Характеристики покриття	При низьких значеннях густин струму та високих температурах покриття з внутрішніми напруженнями та тріщинами	В широкому діапазоні pH та густин струму покриття світле, блискуче, дрібнокристалічне, без внутрішніх напружень та тріщин

Таким чином, порівняно з прототипом, з електроліту, що заявляється, 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. при високих значення виходу за струмом (до 97 %). Покриття світлі, блискучі та дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень і тріщин.

Джерела інформації:

1. Electrochemical obtaining of Co-Mo coatings from citrate solutions containing EDTA: composition, structure, and microchemical properties / S.P. Sidefnikova, 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

Електроліт для нанесення сплаву кобальт-молібден-цирконій, що містить кобальту сульфат, натрію молібдат, калію пірофосфат, натрію цитрат та натрію сульфат, який **відрізняється** тим, що вводять цирконію сульфат при такому співвідношенні компонентів, моль/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,

оптимальне значення pH електроліту необхідно контролювати та коригувати натрію гідроксидом в діапазоні 8-10 протягом електролізу.

---

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

---

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