



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) U (11) 10580
(51) C25D 3/56 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21) 2025/0254.2

(22) 19.02.2025

(45) 30.05.2025, бюл. №22

(72) Яр-Мухамедова Гульмира Шарифовна (KZ); Сахненко Николай Дмитриевич (UA); Мукашев Канат (KZ); Иманбаева Акмарал Каримовна (KZ); Зелле Даниель Меконнен (KZ); Ненастина Татьяна Александровна (UA); Мұсабек Гауһар Қалижанқызы (KZ); Поспелов Александр Петрович (UA)

(73) Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный университет имени аль-Фараби» (KZ)

(56) UA 131319 U, 10.01.2019

(54) СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ-ВАНАДИЙ

(57) Полезная модель относится к способам нанесения электролитических покрытий сплавами железо-кобальт-ванадий на изделия из металлов и сплавов с целью получения покрытий, имеющих высокую микротвердость, коррозионную прочность, каталитическую активность, и может быть использована в машиностроительной, электротехнической и химической отраслях промышленности, а также при изготовлении электрокатализаторов.

Задачей полезной модели является получение светлых, блестящих, нанокристаллических покрытий сплавом железо-кобальт-ванадий с высоким выходом по току и различным содержанием сплавообразующих компонентов для придания им функциональных свойств.

Технический результат – разработка способа получения светлых, блестящих, нанокристаллических покрытий сплавом железо-кобальт-ванадий электролитическим методом, с высоким выходом по току и различным содержанием сплавообразующих компонентов, придающих им различные функциональные свойства.

Технический результат достигается тем, что, согласно полезной модели, нанесение покрытий сплавом железо-кобальт-ванадий на металлы и сплавы проводят путём катодного осаждения из цитратного электролита, содержащего сульфат железа (III), сульфат кобальта (II), оксид ванадия (V), кислоту борную, натрия цитрат, натрия сульфат, при этом, в отличие от известного, процесс проводят импульсным электролизом при амплитуде тока 2-10 А/дм², длительности импульса – 2.10⁻³-1.10⁻¹ с, и длительности паузы – 5.10⁻³-2.10⁻¹ с при температуре 20-30°C.

(19) KZ (13) U (11) 10580

Полезная модель относится к способам нанесения электролитических покрытий сплавами железо-кобальт-ванадий на изделия из металлов и сплавов с целью получения покрытий, имеющих высокую микротвердость, коррозионную прочность, каталитическую активность, и может быть использована в машиностроительной, электротехнической и химической отраслях промышленности, а также при изготовлении электрокатализаторов.

Известен способ электролитического нанесения покрытий сплавами железо-ванадий-фосфор. Электролиз проводят в водном растворе, содержащем железа (II) хлорид, метаванадат аммония, натрия гипофосфит, алюминия хлорид, кислоту аскорбиновую и сорбит. Процесс электроосаждения рекомендуют проводить при pH электролита 0,5-1,5, катодной плотности тока 10-40 А/дм², температуре 30-40°C и непрерывном перемешивании с использованием железных анодов. С указанного электролита на поверхность носителей из хромоникелевой стали упомянутым способом осаждали покрытие толщиной 10 мкм. Пат. 2291231 РФ, 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; опублик. 10.01.2007, Бюл. №1.

Недостатком этого электролита является нестабильность вследствие окисления ионов Fe²⁺ как кислородом воздуха, так и в анодном процессе, с образованием нерастворимого Fe(OH)₃, снижающего ресурс электролита. Добавка аскорбиновой кислоты не может стабилизировать электролит и обеспечить его устойчивость в процессе электролиза.

Известен также способ электролитического осаждения сплавов железо-кобальт-ванадий, содержащий сульфат кобальта (II), сульфат железа (II), метаванадатаммония, хлорид натрия, борную кислоту, натрия борат, аскорбиновую кислоту, обеспечивающую pH 3-10. Процесс проводят при температуре раствора 45-55°C в диапазоне плотности постоянного катодного тока 4-7,5 А/дм². В качестве анодов используют платину. Количество ванадия в сплаве железо-кобальт-ванадий из сульфатного электролита составляет менее 0,1 ат. %. 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.

Недостатком этого электролита является снижение ресурса электролита за счёт нестабильности Fe²⁺ в присутствии ионов-окислителей, наличие в растворе дополнительных ионов Cl⁻ и NH⁴⁺. Достаточно высокие температуры, усиливающие окисление Fe²⁺ и гидролиз, требуют дополнительных затрат энергии.

Наиболее близким по технической сущности и положительному эффекту, выбранному в качестве прототипа, является способ нанесения покрытий

сплавом железо-кобальт-ванадий на металлы и сплавы путём катодного осаждения из цитратного раствора. Электролиз рекомендуется проводить при температуре 20-30°C в гальваностатическом режиме при плотности тока 5-12 А/дм² с применением анодов из стали X18H10T. Патент 131319 Украина МПК C25D 3/56. Электролит для нанесения покрытий сплавом железо-кобальт-ванадий / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Зюбанова С.И., Проскурина В. О.; заявитель и владелец НТУ "ХПИ". – № u201807675; заявл. 06.07.2018; опублик. 10.01.2019, Бюл. №1.

Использование гальваностатического режима позволяет формировать сплав железо-кобальт-ванадий с выходом по току до 65% и с содержанием ванадия ω(V) до 0,60% масс. и кобальта ω(Co)=55,0-60,0 мас.%. Полученные по описанному способу покрытия светлые, блестящие и мелкокристаллические, без внутренних напряжений и трещин.

Недостатками этого способа являются невысокое значение выхода по току и невозможность управления содержанием кобальта в составе покрытия при варьировании параметров электролиза.

Задачей полезной модели является получение светлых, блестящих, нанокристаллических покрытий сплавом железо-кобальт-ванадий с высоким выходом по току и различным содержанием сплавообразующих компонентов для придания им функциональных свойств.

Технический результат – разработка способа получения светлых, блестящих, нанокристаллических покрытий сплавом железо-кобальт-ванадий электролитическим методом, с высоким выходом по току и различным содержанием сплавообразующих компонентов, придающих им различные функциональные свойства.

Технический результат достигается тем, что, согласно полезной модели, нанесение покрытий сплавом железо-кобальт-ванадий на металлы и сплавы проводят путём катодного осаждения из цитратного электролита, содержащего сульфат железа (III), сульфат кобальта (II), оксид ванадия (V), кислоту борную, натрия цитрат, натрия сульфат, при этом, в отличие от известного, процесс проводят импульсным электролизом при амплитуде тока 2-10 А/дм², длительности импульса – 2·10⁻³-1·10⁻¹ с, и длительности паузы – 5·10⁻³-2·10⁻¹ с при температуре 20-30°C.

Технический результат достигается использованием сульфата железа (III), поскольку Fe³⁺ не окисляется в анодном процессе и кислородом воздуха, а также введением оксида ванадия (V), который не содержит дополнительных ионов, кроме V⁺⁵, которые могли бы участвовать в электродных реакциях и ухудшать качество покрытий.

При добавлении цитрат-ионов образуются стойкие комплексы из Co²⁺ и Fe³⁺, что обеспечивает определённый уровень буферной ёмкости и стабилизацию электролита.

Предлагаемый интервал амплитуд плотностей тока импульсов обусловлен тем, что при плотностях тока, превышающих 10 А/дм², существенно ухудшается качество покрытия.

Предлагаемый интервал амплитуд плотностей тока импульсов обусловлен тем, что при плотностях тока, превышающих 10 А/дм², существенно ухудшается качество покрытия. При плотности тока менее 2 А/дм² снижается скорость осаждения и содержание ванадия в сплаве становится менее 0,1 % масс.

Нижний предел интервала длительности импульсов обусловлен снижением выхода по току сплава, а пауз – нарушением необходимого соотношения компонентов в сплаве.

Увеличение длительности импульсов приводит к повышению средней катодной плотности тока выше предельной диффузионной катодной плотности тока и ухудшает качество покрытия, а пауз – к снижению эффективности осаждения.

Использование импульсного режима при соотношении длительности импульс/пауза ($2 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ с)/($5 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-1}$ с), и плотности тока 2-10 А/дм² дает возможность получить покрытие сплавом с содержанием кобальта до 50,0% масс, ванадия до 0,9% масс. и выходом по току до 80%.

Пример 1

В ячейке для электролиза, заполненной цитратным электролитом состава, г/дм³: сульфат железа (III) – 85, сульфат кобальта (II) – 55, оксид ванадия (V) – 10, кислота борная – 7, цитрат натрия – 90, сульфат натрия – 20, осаждение сплава Fe-Co-V ведут в импульсном режиме при плотности катодного тока амплитудой 8 А/дм² при продолжительности

импульса $5 \cdot 10^{-3}$ с, продолжительности паузы $1 \cdot 10^{-2}$ с. Содержание ванадия составляет 0,6% масс, кобальта – 22,1% масс.

Выход по току сплава составляет 60%. Покрытия светлые, блестящие и мелкокристаллические, не имеют внутренних напряжений и трещин.

Пример 2

В ячейке для электролиза, заполненной цитратным электролитом (состав электролита такой же, как в Примере 1), осаждение сплава Fe-Co-V ведут в импульсном режиме при плотности катодного тока амплитудой 4 А/дм² при длительности импульса $5 \cdot 10^{-3}$ с, продолжительности паузы $1 \cdot 10^{-2}$ с. Содержание ванадия составляет 0,08% масс, кобальта – 36,0% масс.

Выход по току сплава составляет 80%. Покрытия светлые, блестящие и мелкокристаллические, не имеют внутренних напряжений и трещин.

Пример 3

В ячейке для электролиза, заполненной цитратным электролитом (состав электролита такой же, как в Примере 1), осаждение сплава Fe-Co-V ведут в импульсном режиме при плотности амплитудой катодного тока 6 А/дм² при длительности импульса $1 \cdot 10^{-2}$ с, длительности паузы $1 \cdot 10^{-2}$ с. Содержание ванадия составляет 1,0% масс, кобальта – 49,2% масс.

Выход по току сплава составляет 68-80%. Покрытия светлые, блестящие и мелкокристаллические, не имеют внутренних напряжений и трещин.

Сравнение заявленного способа с прототипом приведено в Таблице 1.

Таблица 1

Сравнение Прототипа и Полезной модели

Характеристика способа	Прототип	Полезная модель
Режим	гальваностатический	импульсный
Амплитуда тока, А/дм ²	2-12	2-10
Длительность импульса, с	–	$2 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ с
Длительность паузы, с	–	$5 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-1}$ с
рН электролита	3,0-4,0	3,0-4,0
Температура электролита, °С	20-30	20-30
Содержание компонентов в сплаве, мас . %:		
кобальт	55,0-60,0	22,0-49,2
ванадий	до 0,6 мас. %	до 1,0 мас. %
Выход по току, %	до 60,0	до 80,0
Характеристики покрытий	покрытия плотные, блестящие, мелкокристаллические, без внутренних напряжений и трещин	покрытия плотные, блестящие, мелкокристаллические, без внутренних напряжений и трещин

Таким образом, по заявляемому способу можно получить светлые, мелкокристаллические, блестящие покрытия сплавом железо-кобальт-ванадий, с высокой адгезией к носителю, без внутренних напряжений и трещин, с содержанием ванадия 0,1-1,0 масс. %.

ФОРМУЛА ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ

Способ нанесения покрытий сплавом железо-кобальт-ванадий, включающий катодное осаждение

из цитратного электролита, содержащего сульфат железа (III), сульфат кобальта (II), борную кислоту, сульфат натрия, цитрат натрия, оксид ванадия (V), *отличающийся* тем, что процесс проводят импульсным электролизом с амплитудой импульсного тока 2-10 А/дм², при длительности импульса $2 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ с, длительности паузы $5 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-1}$ с, при температуре 20-30°C.