



УКРАЇНА

(19) UA (11) 17906 (13) U
(51) МПК (2006)
C25D 3/56МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТЯ СПЛАВОМ НІКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМ

1

2

(21) u200604477

(22) 21.04.2006

(24) 16.10.2006

(46) 16.10.2006, Бюл. № 10, 2006 р.

(72) Ладигін Олег Сергійович, Штефан Вікторія
Володимирівна, Ведь Марина Віталіївна, Сахненко
Микола Дмитрович(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"(57) Спосіб нанесення покриття сплавом нікель-вольфрам, що включає імпульсний електроліз у водному розчині, який містить сульфат нікелю, вольфрамат натрію, кислоту лимонну, гідроксид амонію, який **відрізняється** тим, що процес нанесення ведуть при густині струму $10-20 \text{ А/дм}^2$, тривалості імпульсу $3 \cdot 10^{-3}-7 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, тривалості паузи $3 \cdot 10^{-3}-7 \cdot 10^{-3} \text{ с}$.

Корисна модель стосується електрохімічного способу осадження сплаву Нікель-Вольфрам, який може бути застосований в машинобудівній та енергетичній галузях промисловості, при виготовленні каталітичних нейтралізаторів, каталітичних електродних матеріалів тощо.

Отримання матеріалів із заданим рівнем функціональних властивостей, наприклад, каталітичних і/або протикорозійних є найбільш актуальним напрямком сучасної хімічної технології. Особливу зацікавленість становлять сплави, утворені d-металами з вакантними орбіталями (IV-VI групи періодичної системи елементів) та d-металами VIII групи з більшим числом заповнених d-орбіталей, яким притаманний синергетичний ефект. Сплав Нікель-Вольфрам належить до їх кола. Електролітичні сплави Нікель-Вольфрам з вмістом вольфраму $\omega(\text{W})$ більше 32% мають високий опір зносу, мікротвердість, антикорозійні властивості в широкому інтервалі температур завдяки аморфній структурі сплаву.

Відомий спосіб [1] електроосадження сплаву Нікель-Вольфрам з цитратно-аміачного електроліту на постійному струмі. Однак, осадження проводять при густині струму $0,25-4 \text{ А/дм}^2$, тому процес має низьку швидкість та продуктивність.

Відомий також спосіб [2] електроосадження сплаву з цитратного електроліту біполярним імпульсним струмом з амплітудою прямого струму $1,5-10 \text{ А/дм}^2$, зворотного - $1,5 \text{ А/дм}^2$, при тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-3}-5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ та тривалості паузи $15 \cdot 10^{-3} \text{ с}$. Вміст Вольфраму в сплаві становить 40-50%. Недоліком цього способу є одержання сплаву з упорядкованою кристалічною, а не аморфною, будовою. Тому сплав має низьку стійкість до корозії. Крім того, великий вміст Вольфраму в сплаві (більш 32%) знижує каталітичні властивості матеріалу [3], внаслідок чого осадження сплаву таким способом є недоцільним.

Найбільш близьким за технічною суттю та досягаємим позитивним ефектом є спосіб електроосадження сплаву Нікель-Вольфрам із цитратно-аміачних розчинів [4] в імпульсному уніполярному режимі (табл. 1). Одержували покриття з вмістом Вольфраму 24,5-26%, причому вихід за струмом становив 35-37%. До недоліків цього способу (прототипу) слід віднести низькі значення виходу за струмом сплаву та недостатній вміст Вольфраму в сплаві, що знижує корозійну стійкість сплаву.

Таблиця 1

Показники способу	Аналог	Прототип	Корисна модель
Режим електролізу: Амплітуда імпульсу, А/дм^2	0,5-3 $5 \cdot 10^{-3}$	15 -	15 $3-7 \cdot 10^{-3}$

(13) U
(11) 17906
(19) UA

Показники способу	Аналог	Прототип	Корисна модель
Тривалість імпульсу, с	$10 \cdot 10^{-3}$	-	$3 \cdot 7 \cdot 10^{-3}$
Тривалість паузи, с			
Вихід за струмом, %	-	35-37	47-49
Вміст Вольфраму, %	40-50	24,5-26	32-34
Швидкість осадження, мкм/хв	-	-	0,75
Швидкість корозії, мм/рік	-	$5 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}$
Густина стуму обміну водню, А/дм ²			$6,31 \cdot 10^{-4}$

В основу корисної моделі поставлено задачу електроосадження з цитратно-аміачного електроліту сплаву Нікель-Вольфрам з вмістом Вольфраму не менш 30%, швидкістю корозії покриття не більш $2 \cdot 10^{-3}$ мм/рік та густиною стуму обміну водню на ньому не менш $2 \cdot 10^{-3}$ А/дм², підвищити вихід сплаву за струмом.

Поставлена задача досягається тим, що в способі електроосадження сплаву Нікель-Вольфрам, що включає імпульсний електроліз у водних розчинах, які містять сульфат Нікеля, вольфрамат Натрія, кислоту лимонну, гідроксид амонію, відповідно з корисною моделлю, процес електроосадження проводять при густині струму амплітудою $10-20$ А/дм², тривалості імпульсу $3 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3}$ с, тривалості паузи $3 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3}$ с.

Запропонований інтервал амплітуд імпульсів обумовлений тим, що при густинах струму, більших за 20 А/дм² покриття може містити оксиди та гідроксиди металів. Верхня межа амплітуди густини струму відповідає граничній дифузійній густині катодного струму, перевищення якої суттєво погіршує якість покриття. При густині струму, менше за 10 А/дм², знижується швидкість осадження.

Нижня межа інтервалу тривалості імпульсів обумовлена зниженням виходу за струмом сплаву, а пауз - порушенням співвідношення компонентів у сплаві. Збільшення тривалості імпульсів призводить до підвищення струму вище за граничний дифузійний катодний струм, а пауз - до зниження ефективності осадження.

Використання імпульсного режиму при співвідношенні тривалості імпульс/пауза, що становить $(3 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3} \text{ с}) / (3 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3} \text{ с})$, густині струму $10-20$ А/дм² дає можливість одержати сплав з вмістом Вольфраму не менш 30%, швидкістю корозії гальванічного покриття не більше $2 \cdot 10^{-3}$ мм/рік, густиною стуму обміну водню на ньому не менш $6,3 \cdot 10^{-4}$ А/дм² та досить високим виходом за струмом.

Запропонований спосіб здійснюється таким чином.

В комірці для електролізу, заповненій електролітом на основі сульфату Нікелю, вольфрамату Натрію, кислоти лимонної, гідроксиду амонію, на робочому електроді електроосадження сплаву

ведуть в імпульсному режимі за двоелектродною схемою з використанням стандартного обладнання при густині катодного струму $10-20$ А/дм², тривалості імпульсу $3 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3}$ с, тривалості паузи $3 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3}$ с.

Порівняння аналогу, прототипу та корисної моделі, що наведені в таблиці 1, свідчить, що спосіб, який заявляється, дозволяє отримувати сплав з вмістом Вольфраму на рівні 30%, а використання імпульсного режиму забезпечує відносно високі значення виходу за струмом сплаву та швидкість осадження.

Приклад Електроосадження сплаву проводили з електроліту складу (моль/дм³):

сульфат Нікелю	0,15
вольфрамат Натрію	0,05
кислота лимонна	0,30
амонія гідроксид	0,30
pH	8
температура, °C	65-70

Електроосадження проводили на основу із сталі Х13Н17М2Т. Процес здійснювали в електролізері за двоелектродною схемою з використанням стандартного обладнання в імпульсному режимі при тривалості імпульсу $5 \cdot 10^{-3}$ с, тривалості паузи $5 \cdot 10^{-3}$ с, катодній густині струму 15 А/дм² впродовж 12 хвилин. Швидкість осадження визначали ваговим методом. Отримане покриття товщиною 9 мкм - аморфний сплав Нікель-Вольфрам з вмістом Вольфраму 36%, вихід за струмом сплаву 49%. Визначена швидкість корозії отриманого гальванічного покриття сплавом в $0,05$ моль/дм³ розчині сульфатної кислоти становить $2 \cdot 10^{-3}$ мм/рік, а густина стуму обміну водню на сплаві в 1 моль/дм³ розчині сульфатної кислоти становить $6,31 \cdot 10^{-4}$ А/дм² (табл. 2).

В таблиці 2 наведені приклади, що ілюструють запропонований спосіб, за яким електроосадження проводили впродовж $10-30$ хвилин. Найбільш ефективним слід вважати режим 4 за пропонованим способом. Згідно йому запропонований спосіб у порівнянні з прототипом дозволяє збільшити вміст Вольфраму в сплаві, вихід за струмом, підвищити корозійну стійкість сплаву та каталітичні властивості отриманого гальванічного покриття.

Таблиця 2

№	Режим електролізу			Вихід за струмом, %	Характеристика сплаву		
	Тривалість імпульсу, с	Тривалість паузи, с	Густина струму, А/дм ²		Вміст Вольфраму, %	Швидкість корозії, мм/рік	Густина струму обміну водню, А/дм ²
1	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	15	26	45	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$
2	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	15	33	43	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-4}$
3	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	5	45	36	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$
4	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	15	49	36	$1 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-4}$
5	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	21	44	36	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-4}$
6	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	30	42	36	$3 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-4}$
7	$1 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	15	39	52	$6 \cdot 10^{-3}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$
8	$5 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	15	40	34	$2 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-4}$
9	$10 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	15	39	31	$3 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$

Тестові випробування зразків суцільнометалевих каталізаторів із гальванічним покриттям сплаву Нікель-Вольфрам довели, що очищення викидів двигунів внутрішнього згоряння від вуглеводнів та СО досягає 92-95%, оксидів нітрогену - 20-25%.

Джерела інформації

1. Справочник по 'лектрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. Л: Химия. 1981,298.

2. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсний електролиз сплавов. К: Наукова думка. 1996,

83-84.

3. Коровий Н.В. О связи электрокаталитической активности металлов в реакции выделения водорода с их свойствами // Электрохимия. 1991, 27, вып. 12, 1629-1634.

4. Пуровская О.Т., Степанова Л.И., Ивашкевич Л.С., Свирилов В.В. Электроосаждение сплавов Ni-W из цитратных растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. 1997, 5, №1, 24-31.