



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **24601** (13) **U**
(51) **МПК (2006)**
C25D 3/56

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТЯ СПЛАВОМ КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМ

1

2

(21) u200700961

(22) 30.01.2007

(24) 10.07.2007

(46) 10.07.2007, Бюл. № 10, 2007 р.

(72) Штефан Вікторія Володимирівна, Ведь Марина Віталіївна, Сахненко Микола Дмитрович, Помошник Лариса Олександрівна

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт-вольфрам, що включає імпульсний електроліз у водному розчині, який містить сульфат кобальту, вольфрамат натрію, кислоту лимонну, кислоту борну, який **відрізняється** тим, що процес нанесення ведуть при густині струму $10-15 \text{ A/дм}^2$, тривалості імпульсу $1 \cdot 10^{-3}-2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, тривалості паузи $10 \cdot 10^{-3}-50 \cdot 10^{-3} \text{ с}$.

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

Отримання матеріалів із заданим рівнем функціональних властивостей, наприклад, каталітичних або протикорозійних, є найбільш актуальним напрямком сучасної хімічної технології. Особливу зацікавленість становлять сплави, що 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 Кобальт-Вольфрам належить до їх кола [1].

Відомий спосіб [2] електроосадження сплаву Кобальт-Вольфрам з хлоридно-цитратного електроліту складу (моль/л): $\text{CoSO}_4 - 0,15$; $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0,20$; лимонна кислота - $0,35$; $\text{pH}=6,0$. З якого при температурі 80°C та густині струму $1-3 \text{ A/дм}^2$ одержують покриття з вмістом Вольфраму $45-50\%$, вихід за струмом становить $70-80\%$. Покриття цим сплавом, отримані на постійному струмі, неякісні. При низьких густинах струму вони грубозернисті й містять велику кількість неметалічних домішок, що є труднорозчинними сполуками Вольфраму проміжної валентної W^{n+} ($n < 6$), а W утримується в невеликій кількості. При високих густинах струму вміст W досить високий, але ті важко розчинні сполуки, що залишаються, обумовлюють розтріскування осадів.

Покриття, одержані в імпульсному режимі, більш тверді та зносостійкі, з підвищеним блиском.

Найбільш близьким за технічною суттю та досягним позитивним ефектом є спосіб електроосадження сплаву Кобальт-Вольфрам з аміачно-цитратного електроліту (складу (г/л): $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 60$; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 70$; лимонна кислота - 60 ; NH_4OH до $\text{pH} 6-7$) імпульсним уніполярним струмом (табл. 1). Одержували покриття з вмістом Вольфраму $42-58\%$, причому вихід за струмом становив $15,7-20,8\%$ [3]. До недоліків цього способу (прототипу) слід віднести низькі значення виходу за струмом та швидкістю осадження сплаву.

Таблиця 1

Показники способу	Прототип	Винахід
Режим електролізу:		
Амплітуда імпульсу, A/дм^2	5	10-15
Тривалість імпульсу, с	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}-2 \cdot 10^{-3}$
Тривалість паузи, с	$15 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}-50 \cdot 10^{-3}$
Вихід за струмом, %	15,7-20,8	47-53
Вміст Вольфраму, %	42-58	17-30
Швидкість осадження, мм/хв	-	0,05-0,13
Швидкість корозії, мм/рік	-	0,035-0,050
Густина струму обміну в водню, A/дм^2	-	$3,5 \cdot 10^{-3}-7,0 \cdot 10^{-3}$

В основу корисної моделі поставлено задачу електроосадження з цитратного електроліту сплаву Кобальт-Вольфрам з вмістом Вольфраму не менш 17% , швидкістю корозії покриття не більш $0,05 \text{ мм/рік}$ та густиною струму обміну водню на ньому не менше $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ A/дм}^2$, з підвищеним виходом сплаву за струмом.

(19) **UA** (11) **24601** (13) **U**

Поставлена задача досягається тим, що в способі електроосадження сплаву Кобальт-Вольфрам, що включає імпульсний електроліз у водних розчинах, які містять сульфат Кобальта, вольфрамат Натрія, кислоту лимонну, кислоту борну, відповідно з винаходом, процес електроосадження проводять при густині струму амплітудою від 10 до 15А/дм². Тривалість імпульсу і паузи повинні бути достатньо оптимальні для того, щоб збільшити ефективність осаження. Для цього застосовували тривалість імпульсу на порядок коротший, ніж тривалість паузи, з частотою від 20 до 100Гц.

Запропонований інтервал амплітуд імпульсів обумовлений тим, що при густинах струму, більших за 15А/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 10А/дм², знижується швидкість осаження.

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 осаження.

Використання імпульсного режиму при співвідношенні тривалості імпульс/пауза, що становить $(1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}) / (10 \cdot 10^{-3} - 50 \cdot 10^{-3})$ с, густині струму 10-15А/дм² дає можливість одержати сплав з вмістом Вольфраму не менш 17%, швидкістю корозії гальванічного покриття не більше 0,05мм/рік, густиною стому обміну водню на ньому не менше $3,5 \cdot 10^{-3}$ А/дм² та досить високим виходом за струмом.

Запропонований спосіб здійснюється таким чином.

В комірці для електролізу, заповненій електролітом на основі сульфату Кобальта, вольфрамату Натрія, кислоти лимонної, кислоти борної, на робочому електроді електроосадження сплаву ведуть в імпульсному режимі за двоелектродною схемою з використанням стандартного обладнання при густині катодного струму 10-15А/дм², тривалості імпульсу $1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}$ с, тривалості паузи $10 \cdot 10^{-3} - 50 \cdot 10^{-3}$ с.

Порівняння прототипу та винаходу, що наведені в таблиці 1, свідчить, що спосіб, який заявля-

ється, дозволяє отримувати сплав з вмістом Вольфраму на рівні 17%, а використання імпульсного режиму забезпечує відносно високі значення виходу за струмом сплаву та швидкість осаження.

Для осаження кобальт-вольфрамових сплавів був використаний електроліт складу (моль/л):

CoSO ₄	0,25
Na ₂ WO ₄	0,1
H ₃ BO ₃	0,375
лимонна кислота	0,3
pH	5
температура	60°С.

Електроліт готують заздалегідь і заливають до комірки.

Електроосадження проводили на основу із сталі X13H17M2T. Процес здійснювали в електролізері за двоелектродною схемою з використанням стандартного обладнання в імпульсному режимі при тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-3}$ с, тривалості паузи $50 \cdot 10^{-3}$ с, катодній густині струму 12,5А/дм² впродовж 1 час 45 хвилин. Швидкість осаження визначали ваговим методом. Отримано покриття товщиною 6мкм - сплав Кобальт-Вольфрам з вмістом Вольфраму 19,3%, вихід за струмом сплаву становить 53,0%. Визначена швидкість корозії отриманого гальванічного покриття сплавом в 0,1моль/л розчині сульфатної кислоти становить 0,035мм/рік, а густина струму обміну водню на сплаві в 1моль/л розчині сульфатної кислоти становить $6,16 \cdot 10^{-2}$ А/дм² (табл. 2).

В таблиці 2 наведені приклади, що ілюструють запропонований спосіб, за яким електроосадження проводили впродовж 30-60 хвилин. Найбільш ефективним слід вважати режим 3 запропонованого способу можна одержати сплав з вмістом Вольфраму достатнього для того, щоб підвищити корозійну стійкість сплаву та каталітичні властивості отриманого гальванічного покриття, а також збільшити вихід за струмом у порівнянні з прототипом.

При дослідженні мікротвердості сплаву Кобальт-Вольфрам встановлено, що покриття, осажене в гальваностатичному режимі, має твердість 2850МПа, а осаженого з використанням імпульсного режиму мікротвердість становить 4400МПа. Зростання мікротвердості покриття свідчить про доцільність використання імпульсного режиму електролізу.

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	$1 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-3}$	9,5				
2	$1 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	12,5	51,3	17,3	0,070	$5,62 \cdot 10^{-3}$
3	$2 \cdot 10^{-3}$	$50 \cdot 10^{-3}$	12,5	53,0	19,3	0,035	$6,61 \cdot 10^{-3}$
4	$2 \cdot 10^{-3}$	$50 \cdot 10^{-3}$	18,8	55,5	15,1	0,073	$1,78 \cdot 10^{-3}$
5	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	16,7	6,2	28,2	0,037	$5,37 \cdot 10^{-3}$
6	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	24,1	47,7	8,76	0,130	$1,32 \cdot 10^{-3}$

Тестові випробування зразків суцільнометалевих каталізаторів із гальванічним покриттям сплаву Кобальт-Вольфрам довели, що ступінь очи-

щення викидів двигунів внутрішнього згорання від вуглеводнів та оксиду карбону (II) досягає 90-96%, оксидів нітрогену - 25-30%.

Джерела інформації:

1. Коровин Н.В. О связи электрокаталитической активности металлов в реакции выделения водорода с их свойствами // Электрохимия. -1991, 27, вып. 12. -с.1629-1634.
2. Забелин И.В., Юрьев Б.П., Влияние значения рН на процесс электролитического осаждения

сплавов Вольфрам-Кобальт из аммонийно-лимоннокислых растворов // Журнал прикладной химии. -1974. 47, №9. - с.2056-2059.

3. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов. К: Наукова думка. - 1996. - с.83-84.