



УКРАЇНА

(19) UA (11) 28023 (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 ПАЛАДІЙ-НІКЕЛЬ НА НЕБЛАГОРОДНІ МЕТАЛИ ТА ЇХ СПЛАВИ

1

2

(21) u200707103

(22) 25.06.2007

(24) 26.11.2007

(72) НЕНАСТІНА ТЕТЯНА ОЛЕКСАНДРІВНА, UA,  
ВЕДЬ МАРИНА ВІТАЛІЙВНА, UA, САХНЕНКО  
МИКОЛА ДМИТРОВИЧ, UA(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", UA  
(56)(57) Спосіб нанесення покриття сплавом паладій-нікель на неблагородні метали та їх сплави імпульсним електролізом у водному розчині, який містить паладій хлорид, нікель (II) хлорид гексагідрат, амоній гідроксид, амоній хлорид, калію пірофосфат, який відрізняється тим, що процес нанесення ведуть при густині струму 8-20 А/дм<sup>2</sup>, тривалості імпульсу 2·10<sup>-3</sup>-1·10<sup>-1</sup> с, тривалості паузи 1·10<sup>-2</sup>-2·10<sup>-1</sup> с.

Корисна модель стосується способу осадження функціонального сплаву паладій - нікель на неблагородні метали та їх сплави з метою поліпшення експлуатаційних характеристик, адгезії до носія, зменшення витрат коштовного металу. Спосіб нанесення може бути застосований в машинобудівній промисловості, для отримання покриттів електричних контактів в електротехніці, радіоелектроніці, у виробництві засобів зв'язку замість чистих покриттів паладієм і сріблом. Особливо вони незамінні в електроконтактах, що працюють в умовах сухого тертя й в елементах ланцюгів високої чистоти.

Відомий спосіб [1] осадження сплаву паладій - нікель, що містить (г/л): паладій хлорид - 14-50; нікель хлорид - 60-180; амінооцтову кислоту - 25-150; амоній гідроксид - до рН=8-9,5. Процес ведуть в гальваностатичному режимі при густині струму 1,5-3,0А/дм<sup>2</sup>, та температурі 25-40°С. Використовують аноди з платини або паладію. Осаджений при цьому сплав містить 20-35% нікелю. Електроліз проводять при підвищених температурах, що ускладнює процес осадження сплаву.

При переході від постійного струму до імпульсного збільшується швидкість розряду іонів нікелю як більш негативного компонента сплаву. Це призводить до зменшення вмісту паладію у сплавах при імпульсних режимах у порівнянні зі стаціонарним електролізом з однаковою робочою густиною струму. Найбільш близьким за технічною суттю та досягаємим позитивним ефектом є спосіб електрохімічного осадження сплаву паладій - нікель [2]. Електроліз проводили з електроліту

складу (г/л): Pd(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>-21,1; NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O-5,6; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-50 та NH<sub>4</sub>OH до рН=7,5. Як катод використовували поліровану мідь. Значення параметрів прямокутного струму поляризації становили: амплітуда імпульсу - 5-100А/дм<sup>2</sup>; тривалість імпульсу - 0,1-10мс; вихід за струмом - 35-95%; вміст нікелю - 10-22%. До недоліків цього способу (прототипу) слід віднести низький вміст нікелю в сплаві та осадження на електропозитивну підкладку.

В основу корисної моделі поставлено задачу електроосадження з пірофосфатно-амонійного електроліту сплаву паладій-нікель з вмістом нікелю не менш 15%, швидкістю корозії покриття до 0,2мм/рік в 0,01моль/л розчині сульфатної кислоти, з високим виходом сплаву за струмом та каталітичною активністю.

Поставлена задача досягається тим, що спосіб електроосадження сплаву паладій-нікель включає імпульсний електроліз у водних розчинах, які містять паладій хлорид, нікель (II) хлорид гексагідрат, амоній гідроксид, амоній хлорид, калій пірофосфат, відповідно з корисною моделлю, процес осадження проводять при густині струму амплітудою від 8А/дм<sup>2</sup> до 20А/дм<sup>2</sup>. Застосовували тривалість імпульсу меншу, ніж тривалість паузи, з частотою від 4 до 50Гц.

Запропонований інтервал амплітуд густини струму імпульсів обумовлений тим, що при густинах струму, більших за 20А/дм<sup>2</sup> суттєво погіршується якість покриття. При густині струму, менше за 8А/дм<sup>2</sup>, знижується швидкість осадження.

(13) U

(11) 28023

(19) UA

Нижня межа інтервалу тривалості імпульсів обумовлена зниженням виходу за струмом сплаву, а 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 пауз - до зниження ефективності осадження.

Використання імпульсного режиму при співвідношенні тривалості імпульсу/пауза, що становить  $(2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1} \text{с}) / (1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1} \text{с})$ , густині струму  $8 - 20 \text{А/дм}^2$  дає можливість одержати сплав з вмістом нікелю не менш 15%, швидкістю корозії гальванічного покриття не більше  $0,2 \text{мм/рік}$  в  $0,01 \text{моль/л}$  розчині сульфатної кислоти та досить високим виходом за струмом.

Запропонований спосіб здійснюється таким чином.

В комірі для електролізу, заповнений електролітом на основі паладію хлорид, нікелю (II) хлорид гексагідрат, калію пірофосфату, амонію хлорид, амонію гідроксид, на робочому електроді електроосадження ведуть в імпульсному режимі за двохелектродною схемою з використанням стандартного обладнання при густині катодного струму від  $8 \text{А/дм}^2$  до  $20 \text{А/дм}^2$ , тривалості імпульсу  $2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1} \text{с}$ , тривалості паузи  $1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1} \text{с}$

Каталітичні властивості сплаву паладій-нікель визначали за густиною струму обміну реакції виділення водню [3].

Для осадження сплавів паладій - нікель був використаний електроліт складу ( $\text{г/дм}^3$ ):

паладію хлорид (у перерахуванні на метал)	2-20
нікелю (II) хлорид гексагідрат (у перерахуванні на метал)	15-60
калій пірофосфат	250-450
амоній хлорид	10-30
амонію гідроксид	до рН 10-11
температура	20-25°C.

Електроосадження проводили на підкладку зі сталі Х13Н17М2Т. Процес здійснювали в електролізері за двохелектродною схемою з використанням стандартного обладнання в імпульсному режимі при тривалості імпульсу  $1 \cdot 10^{-2} \text{с}$ , тривалості паузи  $1 \cdot 10^{-1} \text{с}$ , катодної густини струму  $8 \text{А/дм}^2$  продовж 60 хвилин. Швидкість осадження визначали ваговим методом. Отримано покриття товщиною  $15 \text{мкм}$  - сплав паладій - нікель з вмістом нікелю 25%, вихід за струмом сплаву становить 87%. Значення швидкості корозії отриманого гальванічного покриття сплавом в  $0,01 \text{моль/л}$  розчині сульфатної кислоти становить  $0,2 \text{мм/рік}$  (табл.1). Густина струму обміну водню в  $0,01 \text{моль/л}$  розчині сульфатної кислоти для одержаного сплаву складає  $1,35 \cdot 10^{-2} \text{А/дм}^2$ .

В таблиці 1 наведені приклади, що ілюструють запропонований спосіб, за яким електроосадження проводили впродовж 30-60 хвилин. Ефективними слід вважати режими 2, 3, 5, 6, 8 запропонованого способу, за якими можна одержати сплав з вмістом нікелю більш 15%, відносно високою корозійною стійкістю, виходом за струмом та каталітичною активністю.

№	Режим електролізу			Вихід за струмом, %	Вміст нікелю, %
	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Тривалість імпульсу, с	Тривалість паузи, с		
1	4	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	53	11
2	8	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	65	42
3	8	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	87	25
4	8	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	35	58
5	8	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	68	39
6	8	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	52	22
7	12	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	47	54
8	12	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	64	15
9	12	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	93	12
10	12	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	25	4
11	15	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	39	67
12	20	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	61	60

Порівняння прототипу та корисної моделі, що наведено в таблиці 2, свідчить, що спосіб, який заявляється, дозволяє отримувати сплав з вмістом нікелю більше 15%, а використання імпульсного режиму забезпечує високі значення виходу за струмом сплаву і швидкості осадження.

Характеристики способу		П
Амплітуда імпульсу, А/дм <sup>2</sup>		1:1
Тривалість імпульсу, с		
Тривалість паузи, с		
Вихід за струмом, %		
Вміст нікелю, %		
Швидкість осадження, мкм/хв		
Швидкість корозії, мм/рік		
Густина струму обміну водню, А/дм <sup>2</sup>		

Таким чином, за способом, що заявляється, можна отримати покриття сплавами паладій-нікель на неблагородних металах і сплавах, що мають високу адгезію до носія, корозійну стійкість та каталітичну активність, дозволяє поширити діапазон вмісту нікелю, підвищити вихід за струмом.

Джерела інформації

1. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. - М.: Машиностроение. - 1979.

2. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов. К: Наукова думка. - 1996. - с.118-120.

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