ДЕРЖАВНА СЛУЖБА ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ УКРАЇНИ

УКРАЇНА **(19) UA** **(11) 80448** **(13) U**

(51) МПК
C25D 3/56 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2012 14805**

(22) Дата подання заявки: **24.12.2012**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **27.05.2013**

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **27.05.2013, Бюл.№ 10**

(72) Винахідник(и):
Сахненко Микола Дмитрович (UA),
Ведь Марина Віталіївна (UA),
Зюбанова Світлана Іванівна (UA),
Гапон Юліана Костянтинівна (UA)

(73) Власник(и):
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ",
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)

(54) СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТЯ СПЛАВОМ КОБАЛЬТ-МОЛІБДЕН-ВОЛЬФРАМ

(57) Реферат:

Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам шляхом електроосадження з комплексного полілігандного електроліту. Електроосадження ведуть в імпульсному режимі при густині катодного струму 4-12,5 А/дм^2, тривалості імпульсу $1\cdot10^{-3}$-$20\cdot10^{-3}$ с, тривалості паузи $2\cdot10^{-3}$-$20\cdot10^{-3}$ с.

UA 80448 U

Корисна модель належить до електрохімічного способу одержання сплаву кобальт-молібден-вольфрам, який може бути застосований в машинобудівній та хімічній 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.

Відомий спосіб електролітичного одержання сплаву кобальт-молібден в стаціонарному режимі електролізу з комплексного полілігандного цитратно-амонійного електроліту [1] проводять при температурі 25 °С у діапазоні катодної густини струму від 2,5 до 10 А/дм^2. Недоліками цього способу є невисокий вміст молібдену, низький вихід за струмом та погане зчеплення осаджених покриттів з основою.

Спосіб, найбільш близький за технічною суттю та позитивним ефектом, який вибрано за прототип, полягає в тому, що сплави металів підгрупи заліза (залізо, кобальт, нікель) з молібденом та вольфрамом наносять за рахунок електроосадження з водних розчинів. Процес проводять у стаціонарному режимі з комплексного полілігандного амонійно-пірофосфатного електроліту [2] при температурі 20 °С у діапазоні катодної густини струму 1-2 А/дм^2.

Недоліками вищенаведеного способу є неможливість отримання якісних покриттів з вмістом тугоплавких металів (вольфраму та молібдену) вище 6 % мас. кожного, вихід сплаву за струмом становить лише 20-60 %, внаслідок чого покриття мають нерівності, густу мережу тріщин, їх поверхня вкрита темними або чорними плямами.

В основу корисної моделі поставлена задача електроосадження сплаву кобальт-молібден-вольфрам з амонійно-цитратного електроліту з якісним зчепленням з основою, дрібнокристалічною структурою, підвищеним вмістом вольфраму та молібдену, високим виходом за струмом та зносо- і корозійною стійкістю.

Поставлена задача вирішується тим, що електроосадження сплаву кобальт-молібден-вольфрам проводять з використанням імпульсного режиму електролізу за двоелектродною схемою при катодній густині струму 4-12,5 А/дм^2, тривалості імпульсу $1\cdot10^{-3}$-$20\cdot10^{-3}$ с, тривалості паузи $2\cdot10^{-3}$-$20\cdot10^{-3}$ с. Співвідношення тривалості імпульсу і паузи змінюють залежно від вимог, які висуваються до покриттів, їх призначення і подальшого використання.

Запропонований інтервал амплітуд густини струму імпульсів обумовлений тим, що верхня межа амплітуди відповідає граничній дифузійній густині катодного струму, перевищення якої суттєво погіршує якість покриття за рахунок включення оксидів та гідроксидів металів. При густині струму менше за 4 А/дм^2, ефективність осадження знижується внаслідок зменшення виходу за струмом сплаву (ВС).

Нижня межа інтервалу тривалості імпульсів обумовлена зниженням виходу за струмом сплаву, а тривалості пауз - зменшенням вмісту тугоплавких компонентів у складі сплаву. Збільшення тривалості імпульсів вище за запропоновані призводить до підвищення перенапруги виділення тугоплавких металів у сплав та погіршення якості покриття, а тривалості пауз - до зниження продуктивності електролізу.

Використання імпульсного режиму при співвідношенні тривалості імпульс/пауза, що становить ($1\cdot10^{-3}$-$20\cdot10^{-3}$ с)/($2\cdot10^{-3}$-$20\cdot10^{-3}$ с), густині струму 4-12,5 А/дм^2 дає можливість одержати сплав кобальт-молібден-вольфрам з вмістом вольфраму до 16,2 % та молібдену до 18,8 %, якісним зчепленням з основою, дрібнокристалічною структурою, високою зносо- та корозійною стійкістю і високим виходом за струмом 65-99,3 % (таблиця 1).

Таблиця 1

	Прототип	Корисна модель
Режим електролізу: Амплітуда імпульсу, А/дм^2 Тривалість імпульсу, с Тривалість паузи, с	стаціонарний 1-2	імпульсний 4-12,5 $1\cdot10^{-3}$-$20\cdot10^{-3}$ $2\cdot10^{-3}$-$20\cdot10^{-3}$
Температура, °С	20	25-30
pH	8,5	5-6
Час обробки, год.	0,5	0,5
Вміст компонентів, %: кобальт (нікель) молібден вольфрам	 88-90 до 6 до 6	 67,5-74,8 10,4-18,8 11,4-16,2
Вихід за струмом, %	20-60	65-99,3
Характер покриття	Матове з темними або чорними плямами	Напівблискуче, не відшаровується, дрібнокристалічне

Приклад 1

Мідні зразки попередньо готують за стандартною технологією. Процес здійснюють в електролізері за двоелектродною схемою з використанням стандартного обладнання в імпульсному режимі при тривалості імпульсу ($t_і$) $5 \cdot 10^{-3}$ с та тривалості паузи ($t_п$) $2 \cdot 10^{-3}$ с, при катодній густині струму 4 А/дм^2 впродовж 30 хвилин. Отримано покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам з вмістом сплавотвірних елементів, % мас: кобальту 71,5, молібдену 17,9 та вольфраму 10,5, вихід за струмом сплаву становить 89 %.

Приклад 2

Мідні зразки попередньо готують за стандартною технологією. Процес проводять в імпульсному режимі при тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-3}$ с та тривалості паузи $10 \cdot 10^{-3}$ с, при катодній густині струму 4 А/дм^2 впродовж 30 хвилин. Отримано покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам з вмістом сплавотвірних елементів, % мас: кобальту 75,3, молібдену 10 та вольфраму 14,6, вихід за струмом сплаву становить 81 %.

Вплив тривалості імпульсу та паузи на елементний склад сплаву наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Режим електролізу			Вміст елементів в сплаві, %			ВС, %
$t_і$, мс	$t_п$, мс	$j_к$, А/дм^2	кобальт	молібден	вольфрам	
1	2	4	78,9	8,5	12,6	99
5			71,5	17,9	10,6	89
10			67,7	16,1	16,2	76
20			77,3	7,9	14,8	65
2	1		73,3	13,1	13,6	79
	5		74,5	11,3	14,2	88
	10		75,4	10,0	14,6	81
	20		72,4	14,0	13,6	72

Приклад 3

Мідні зразки попередньо готують за стандартною технологією. Процес проводять в імпульсному режимі при тривалості імпульсу $5 \cdot 10^{-3}$ с та тривалості паузи $5 \cdot 10^{-3}$, при катодній густині струму 7 А/дм^2 впродовж 30 хвилин. Отримані покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам з вмістом сплавотвірних елементів, % мас: кобальту 70,1, молібдену 16,1 та вольфраму 13,8, вихід за струмом сплаву становить 79 %.

Приклад 4

Мідні зразки попередньо готують за стандартною технологією. Процес проводять в імпульсному режимі при тривалості імпульсу $5 \cdot 10^{-3}$ с та тривалості паузи $5 \cdot 10^{-3}$, при катодній густині струму 10 А/дм^2 впродовж 30 хвилин. Отримані покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам з вмістом сплавотвірних елементів, % мас: кобальту 67,5, молібдену 18,8 та вольфраму 6 %, вихід за струмом сплаву становить 80 %.

Результати впливу параметрів електролізу на вміст сплавотвірних елементів та вихід за струмом сплаву наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

Режим електролізу				Вміст елементів в сплаві, %			ВС, %
№ зразка	$t_і$, мс	$t_п$, мс	$j_к$, А/дм^2	кобальту	молібдену	вольфраму	
1	5	5	4	74,3	10,6	15,1	74
2			7	70,1	16,1	13,8	79
3			10	67,5	18,8	13,7	80
4		10	4	74,3	10,4	15,3	97
5			7	71,5	14,8	13,7	98
6			10	71,1	13,2	15,7	99,3
7		20	4	73,9	11,4	14,7	94,2
8			7	74,8	13,8	11,4	95,6
9			10	74,6	12,9	12,5	92

Джерела інформації:

1. В.В. Кузнецов, З.В. Бондаренко, Т.В. Пшеничкина, В.Н. Кудрявцев. Электроосаждение сплава кобальт - молибден из аммиачно - цитратного электролита// Электрохимия.-2007. - Том 43. - № 3. - с. 367-372.

2. H. Cesiulis, M. Donten, M.L. Donten, Z. Stojek. Electrodeposition of Ni-W, Ni-Mo and Ni-Mo-W alloys from pyrophosphate baths// Materials science.-2001. - Vol. 7. - № 4. - P. 237-241.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам шляхом електроосадження з комплексного полілігандного електроліту, який **відрізняється** тим, що електроосадження ведуть в імпульсному режимі при густині катодного струму 4-12,5 А/дм^2, тривалості імпульсу $1\cdot10^{-3}$-$20\cdot10^{-3}$ с, тривалості паузи $2\cdot10^{-3}$-$20\cdot10^{-3}$ с.

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

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