



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **81121** (13) **U**
(51) МПК
C25D 3/56 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2012 14024</p> <p>(22) Дата подання заявки: 10.12.2012</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.06.2013</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.06.2013, Бюл.№ 12</p>	<p>(72) Винахідник(и): Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Зюбанова Світлана Іванівна (UA), Гапон Юліана Костянтинівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	--

(54) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ КОБАЛЬТ-МОЛІБДЕН-ВОЛЬФРАМ

(57) Реферат:

Електроліт для нанесення покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам містить сульфат кобальту, вольфрамат і молібдат натрію, цитрат натрію та хлорид амонію. Для підвищення вмісту вольфраму і молібдену в покритті, адгезії, виходу за струмом, терміну експлуатації до складу електроліту додатково вводять боратну кислоту, сульфат та гідроксид натрію.

UA 81121 U

Корисна модель належить до гальванотехніки, а саме розробки електроліту для нанесення сплаву кобальт-молібден-вольфрам на сталеву або мідну основу. Мета корисної моделі: розробка нетоксичного електроліту для формування покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам, підвищення терміну його експлуатації, виходу за струмом, вмісту вольфраму і

5

молібдену, осадження покриттів з високою адгезією до підкладки. Отримані покриття можуть бути застосовані у різноманітних галузях виробництва, зокрема як захисні в машинобудуванні, як каталітичні в хімічній промисловості, системах очищення газових викидів на підприємствах та автотранспорті [1].

10

Відомий амонійно-пірофосфатний електроліт для електрохімічного осадження покриттів сплавами металів підгрупи заліза (залізо, кобальт, нікель) з молібденом та вольфрамом [2]. До складу цього електроліту входять компоненти у такому співвідношенні, г/дм³:

пірофосфат натрію	160
хлорид амонію	20
сульфат нікелю	40
вольфрамат натрію	75
та/або молібдат натрію	17.

Оптимальне значення рН розчину становить 8.5. Процес проводять при температурі 20 °С у діапазоні катодної густини струму від 10 до 20 мА/см².

15

Недоліками вищенаведеного електроліту є неможливість отримання якісних покриттів з вмістом вольфраму вище 6 % мас. При зростанні вмісту вольфраму покриття мають нерівності, густу мережу тріщин, поверхня вкривається темними або чорними плямами.

Найбільш близький за складом до заявленого є цитратно-аміачний електроліт осадження сплаву кобальт-молібден [3], який вибрано як найближчий аналог, що містить моль/дм³:

цитрат натрію	0,28
сульфат кобальту	0,2
молібдат натрію	0,042
хлорид амонію	0,3

значення рН розчину від 4 до 8

20

Процес проводять при температурі 25 °С у діапазоні катодної густини струму від 0,025 до 0,1 А/см².

Недоліком цього електроліту є низький термін експлуатації та вихід за струмом (до 50 %). Покриття, отримані з вищенаведеного електроліту, мають погане зчеплення з основою.

25

В основу корисної моделі поставлено задачу розробки нетоксичного електроліту для формування покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам з підвищеним вмістом вольфраму та молібдену, якісним зчепленням з основою, дрібнокристалічною структурою, високою зносо- та корозійною стійкістю.

30

Поставлена задача вирішується тим, що в електроліті крім сполук, що містять сплавотвірні метали (сульфат кобальту, вольфрамат та молібдат натрію) та ліганди (цитрат натрію, хлорид амонію), вводять компоненти, які забезпечують збільшення електропровідності та досягнення необхідного діапазону рН (сульфат та гідроксид натрію) та буферування розчину (боратна кислота).

35

Підвищення електропровідності забезпечує: досягнення виходу за струмом (99 %), осадження рівномірних та блискучих покриттів, зниження витрат електрики на процес електроосадження. Діапазон рН 5-6 та буферування розчину необхідне для підвищення стабільності електроліту та подовження терміну його працездатності. Крім того в зазначеному інтервалі рН і співвідношенні концентрацій в електроліті утворюються змішані гетероядерні цитратно-амонійні комплекси кобальту та оксометалатів (вольфраматів та молібдатів), які забезпечують осадження дрібнокристалічних міцно зчеплених з основою покриттів з вмістом

40

сплавотвірних компонентів: Со - 78 % мас, Мо - 8,5 % мас, W - 12,7 % мас. Покриттям такого складу притаманні висока мікротвердість та зносостійкість, корозійний опір у агресивних середовищах, каталітична активність в електрохімічних реакціях та процесах спалення вуглеводнів при знешкодженні газових викидів промислових підприємств та автотранспорту. Запропонований електроліт має наступний склад, моль/дм³:

цитрат натрію	0,25...0,28
сульфат кобальту	0,2
молібдат натрію	0,03...0,07
вольфрамат натрію	0,06...0,1
хлорид амонію	0,3
сульфат натрію	0,1
боратна кислота	0,1

гідроксид натрію до рН 5-6.

Співвідношення площі поверхні катода і анода становить 1:2. Запропонований електроліт готують наступним чином: у теплій воді (30 °С) розчиняють цитрат натрію. Розчин розділяють на дві ємності, в кожну з яких окремо додають вольфрамат та молібдат натрію. Хлорид амонію, сульфат натрію та сульфат кобальту розчиняють окремо після чого їх змішують. У гарячій воді (95 °С) розчиняють боратну кислоту. Далі все змішують і залишають електроліт на декілька годин для утворення електродноактивних комплексів та встановлення рівноважного стану. Покриття наносять на попередньо знежирені та підготовлені за стандартною методикою деталі.

Запропонований електроліт можна використовувати для осадження покриттів кобальт-молібден-вольфрам на сталеві та мідні деталі при температурі 25-35 °С, густині струму у стаціонарному режимі 2-8 А/дм², при постійному перемішуванні з використанням анодів із кобальту.

Для нанесення покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам використовували зразки, виготовлені із міді розміром 25×5 мм. Підготовку поверхні деталей перед нанесення металевого покриття проводили стандартними способами. Електрохімічне осадження проводили з електролітів різного складу, наведених в таблиці 1.

Таблиця 1

Компоненти електроліту:	Концентрація, моль/дм ³	
	1	2
цитрат натрію	0,25	0,28
сульфат кобальту	0,2	0,2
молібдат натрію	0,07	0,03
вольфрамат натрію	0,06	0,1
хлорид амонію	0,3	0,3
сульфат натрію	0,1	0,1
боратна кислота	0,1	0,1
гідроксид натрію	до значення рН 5-6	
Стабільність та працездатність електроліту	під час електролізу з'являється осад	стабільний впродовж всього терміну роботи
Характеристика отриманих покриттів	рівномірні, мають темно-сріблястий колір	рівномірні, мають однаковий сріблястий колір

Приклад 1

З електроліту № 1 отримали покриття з вмістом молібдену - 5,6 %, вольфраму - 8,7 % та виходом за струмом - 80 %.

Приклад 2

З електроліту № 2 отримали покриття з вмістом молібдену - 8,5 %, вольфраму - 12,7 % та виходом за струмом - 99 %.

Таблиця 2

Параметри електролізу і характеристики покриттів	Прототип	Корисна модель
Склад електроліту, моль/ дм ³	цитрат натрію 0,28, сульфат кобальту 0,2, молібдат натрію 0,042, хлорид амонію 0,3	цитрат натрію 0,25-0,28, сульфат кобальту 0,2, молібдат натрію 0,03-0,07, вольфрамат натрію 0,06-0,1, хлорид амонію 0,3, сульфат натрію 0,1, боратна кислота 0,1, гідроксид натрію
Густина катодного струму, А/дм ²	2,5-10	2-8
Температура, °С	20	25-30
рН	4-8	5-6
Час обробки, год.	0,5	0,5

Режим процесу	стаціонарний	стаціонарний
Вміст компонентів, %:		
кобальт	70	78,8-83
молібден	30	5,6-8,5
вольфрам		8,7-12,7
Вихід за струмом, %	до 60	80-99
Характеристики покриття	матове, дрібнокристалічне, покриття відшаровується	блискуче, дрібнокристалічне, покриття не відшаровується

Таким чином, з електроліту (таблиця 2), що заявляється, можна отримувати якісні покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам з вмістом вольфраму і молібдену (Mo - 8,5 % мас, W - 12,7 % мас.) при високих значеннях виходу за струмом. Покриття мають високу адгезію та гарний зовнішній вигляд.

5

Джерела інформації:

1. Костин Н.А. Импульсный электролиз сплавов / Костин Н.А., Кублановский В.С. - К.: "Наукова думка", 1996.-202 с.

10

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.

3. 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.

15

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Електроліт для нанесення покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам, що містить сульфат кобальту, вольфрамат і молібдат натрію, цитрат натрію та хлорид амонію, який **відрізняється** тим, що для підвищення вмісту вольфраму і молібдену в покритті, адгезії, виходу за струмом, терміну експлуатації до складу електроліту додатково вводять боратну кислоту, сульфат та гідроксид натрію в наступному співвідношенні компонентів, моль/дм³:

20

цитрат натрію	0,25-0,28
сульфат кобальту	0,2
молібдат натрію	0,03-0,07
вольфрамат натрію	0,06-0,1
хлорид амонію	0,3
сульфат натрію	0,1
боратна кислота	0,1
гідроксид натрію рН	до 5-6.