



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **34717** (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) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ СПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ З МЕТАЛАМИ РОДИНИ ФЕРУМУ НА ПАСИВНІ МЕТАЛИ ТА ЇХ СПЛАВИ

1

2

(21) u200801183

(22) 31.01.2008

(24) 26.08.2008

(46) 26.08.2008, Бюл.№ 16, 2008 р.

(72) БАЙРАЧНА ТЕТЯНА МИКОЛАЇВНА, UA, ВЕДЬ
МАРИНА ВІТАЛІЇВНА, UA, САХНЕНКО МИКОЛА
ДМИТРОВИЧ, UA

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", UA

(57) Електроліт для нанесення сплавів вольфраму
з металами родини Феруму на пасивні метали та

їх сплави, що містить сульфат металу родини Фе-
руму, натрію вольфрамат, кислоту цитратну, який
відрізняється тим, що містить боратну кислоту та
натрію гідроксид для досягнення рН 4,0...8,5 при
такому вмісті компонентів, моль/л:

натрію вольфрамат	0,05...0,25
сульфат металу родини Феруму	0,05...0,25
кислота цитратна	0,10...0,30
кислота боратна	0,30...0,50
натрію гідроксид	до рН 4,0...8,5.

Корисна модель стосується електролітичного
нанесення сплавів вольфраму з металами родини
Феруму на пасивні метали та їх сплави з метою
одержання покриттів з широким діапазоном вмісту
вольфраму при високих значеннях виходу за
струмом. Електроосадження покриттів сплавами
M-W, де M - Fe, Co, Ni, викликає зацікавленість
завдяки надзвичайно високим показникам їх функ-
ціональних властивостей. Такі сплави знаходять
застосування як спеціальні захисні покриття зі спе-
ктром корисних фізико-механічних та фізико-
хімічних властивостей, таких як підвищені міцність,
твердість, термо- і жаротривкість, корозійна, зно-
со- та термостійкість, а останнім часом - електро-
каталітична активність, причому зазначені власти-
вості значною мірою визначаються вмістом
вольфраму в сплаві. Запропонований електроліт
може бути застосований для електроосадження
покриттів сплавами M-W, що використовують у
машинобудівній, радіоелектронній та енергетич-
них галузях промисловості, а також при виготов-
ленні електродних матеріалів та каталітичних кон-
верторів токсичних газових емісій тощо.

Традиційні каталітичні нейтралізатори зне-
шкодження відпрацьованих газів створюють на
основі металів платинової групи, що дозволяє
значно зменшити вміст оксидів нітрогену та неспа-
лених вуглеводнів у газових викидах. Але, зважа-
ючи на дефіцитність та надзвичайно високу собі-
вартість платиноїдів, наразі першочерговою
задачею є пошук способів їх заміни на доступні та

відносно недорогі матеріали при збереженні висо-
кого ступеню очищення токсичних емісій.

Відомо хлоридний електроліт для осадження
сплавів M-W, склад якого наступний, моль/л: су-
льфат металу родини Феруму відповідно до спла-
ву, натрію хлорид, кислота боратна, натрію воль-
фрамат, натрію гептанат. Повідомляється, що
осади з таких електролітів мають високу внутрі-
шню напругу і тому розтріскуються [1].

Відомо хлоридно-цитратний електроліт для
електроосадження сплавів M-W, який містить хло-
рид металу родини Феруму відповідно до сплаву,
натрію вольфрамат, кислоту боратну та кислоту
лимонну, рН 5. Стационарний електроліз при гу-
стині струму 1А/дм³ та температурі розчину 60°C
дозволяє отримати покриття з вмістом вольфраму
5% мас. [2].

Недоліки вищенаведених електролітів поля-
гають у тому, що покриття мають незадовільну
якість, розтріскуються та містять невелику кіль-
кість вольфраму у своєму складі.

Найбільш поширеними є аміачно-цитратні
електроліти, обрані за прототип, для електрохіміч-
ного осадження покриттів сплавами M-W, до скла-
ду яких входять сульфат металу родини Феруму
відповідно до сплаву, натрію вольфрамат, кислота
цитратна та амонію гідроксид; рН робочого розчи-
ну підтримують на рівні 6,0...7,0 [3]. Для сплаву Со-
W процес ведуть в імпульсному режимі, викорис-
товуючи уніполярний струм з параметрами: амплі-
туда імпульсу 5А/дм², тривалість імпульсу 5·10⁻³с,

U
(13)

34717
(11)

UA
(19)

тривалість паузи $15 \cdot 10^3$ с. За таких умов електролізу досягається вміст вольфраму 42...58% мас. з виходом за струмом 15...20%.

До недоліків цього електролізу слід віднести малий діапазон вмісту тугоплавкого металу, у даному випадку - вольфраму, у складі сплаву M-W, низьке значення виходу за струмом, а також наявність розчину амоніаку, який має низьку ГДК, що може призвести до небезпечних умов праці на підприємстві.

Метою корисної моделі є розробка нетоксичного електролізу для нанесення покриттів сплавами вольфраму з металами родини Феруму з діапазоном вмісту вольфраму від 5 до 55% мас. при високих значеннях виходу за струмом.

Поставлену задачу вирішують тим, що у електроліті, до складу якого входять сульфат металу родини Феруму відповідно до сплаву, натрію вольфрамат та кислота цитратна, вводять натрію гідроксид до значення рН 4,0...8,5, а буферування розчину забезпечують додаванням боратної кислоти. Запропонований електроліт має наступний склад, моль/л:

натрію вольфрамат	0,05...0,25
металу родини Феруму сульфат	0,05...0,25
кислота цитратна	0,10...0,30
кислота боратна	0,30...0,50
натрію гідроксид	до рН 4,0...8,5

На вміст компонентів у сплавах M-W суттєво впливає саме рН електролізу. Так, наприклад, при значеннях рН близько 4,0 досягають вмісту W до 10% мас., у той час як у нейтральному середовищі (рН 7,0) можливо отримати покриття з $\omega(W)$ до 58% мас.

Введення до складу електролізу, що містить сульфат металу родини Феруму, натрію вольфрамат та кислоту цитратну буферної домішки у вигляді боратної кислоти забезпечує стабілізацію рН прикатодного шару у ході електролізу.

Співвідношення концентрацій солей сплавоутворюючих компонентів у електроліті також є важливим чинником складу сплаву. Наприклад, у випадку сплаву Co-W співвідношення $c(\text{Co}^{2+})/c(\text{WO}_4^{2-})$ необхідно підтримувати у діапазоні 0,5...1,0, оскільки подальше збільшення концентрації кобальту/нікелю сульфату приводить до зменшення вмісту Вольфраму у сплаві Co-W. Так, при рН 6,0 та за однакових інших умов при співвідношенні $c(\text{Co}^{2+})/c(\text{WO}_4^{2-})=0,5$ значення $\omega(W)$ становить 17% мас., при $c(\text{Co}^{2+})/c(\text{WO}_4^{2-})=1,0$ уже $\omega(W)=32\%$ мас., а при $c(\text{Co}^{2+})/c(\text{WO}_4^{2-})=3,0$ лише $\omega(W)=12\%$ мас. При концентрації у розчині натрію вольфрамату, менш ніж 0,05 моль/л, виникає загроза нестабільної роботи електролізу через швидке збіднення прикатодного шару на йони тугоплавкого металу внаслідок дифузійних ускладнень та необхідність частого корегування складу електролізу.

Співосадження вольфраму з металами родини Феруму позитивно впливає на функціональні властивості, зокрема, підвищуються у декілька разів корозійна стійкість та каталітична активність сплавів у порівнянні з чистими металами.

Каталітичні властивості покриттів сплавами M-W різного складу тестували по значенню густини

обміну водню у реакції виділення водню. Визначений склад сплавів дозволяє досягти максимального значення каталітичної активності.

Спосіб приготування запропонованого електролізу наведено нижче.

Всі компоненти електролізу вводять у вигляді водних розчинів при перемішуванні у наступній послідовності: металу родини Феруму сульфат, кислота цитратна, натрію вольфрамат, кислота боратна. Після цього виміряють рН та додають натрію гідроксид до необхідного значення.

Електроліз рекомендовано проводити з нерозчинним анодом при рН 4,0...8,5, температурі розчину 60...70°C та наступних параметрах уніполярного імпульсного струму: амплітуда густини струму 10...15 A/дм², тривалість імпульсу 0,1...5 мс, тривалість паузи 1...50 мс. Витрати солей металів родини Феруму в електроліті корегують їх додаванням за результатами аналізу.

Приклад 1

Для осадження покриття сплавом Co-W електроліт готують розчиненням окремих компонентів у дистильованій воді при кімнатній температурі з наступним їх змішуванням у вказаній послідовності. Реактиви класу «ч» або «хч» вводять у такій кількості, моль/л:

натрію вольфрамат	0,25
кобальту сульфат	0,10
кислота цитратна	0,30
кислота боратна	0,40
натрію гідроксид	до рН 6,0

Із зазначеного електролізу на поверхню носіїв з хромонікелевої сталі X18H10T осаджували покриття сплавом кобальт-вольфрам товщиною 5...20 мкм залежно від режиму та тривалості електролізу. Вміст W склав 40% мас., вихід за струмом - 85%. Густина струму обміну водню на такому покритті в 0,001 моль розчині сульфатної кислоти становить $7,0 \cdot 10^{-3}$ A/дм², швидкість корозії 0,02 мм/рік.

Приклад 2

Для осадження покриття сплавом Co-W електроліт готують розчиненням компонентів у дистильованій воді при кімнатній температурі з наступним їх змішуванням у вказаній послідовності. Реактиви класу «ч» або «хч» вводять у такій кількості, моль/л:

натрію вольфрамат	0,10
кобальту сульфат	0,25
кислота цитратна	0,30
кислота боратна	0,40
натрію гідроксид	до рН 5,0

Із означеного електролізу на поверхню носіїв з хромонікелевої сталі X18H10T осаджували покриття сплавом кобальт-вольфрам товщиною 5...20 мкм залежно від параметрів режиму та тривалості електролізу. Вміст W становив 14% мас., вихід за струмом - 68%. Густина струму обміну водню на такому покритті в 0,001 моль розчині сульфатної кислоти становить $3 \cdot 10^{-3}$ A/дм², швидкість корозії 0,07 мм/рік. Темно-сіре покриття сплавом має високу адгезію до носія та каталітичні властивості, нижчі порівняно зі сплавом Co-W з $\omega(W)=40\%$ мас., оскільки діапазон вмісту тугоплавкого металу, при якому досягається максимальне

значення каталітичної активності для покриття Co-W, становить 20...40% мас.

Приклад 3

Для осадження покриття сплавом Ni-W електродит готують розчиненням компонентів у дистильованій воді при кімнатній температурі з наступним їх змішуванням у вказаній послідовності. Реактиви класу «ч» або «хч» вводять у такій кількості, моль/л:

натрію вольфрамат	0,05
кобальту сульфат	0,15
кислота цитратна	0,30
кислота боратна	0,40
натрію гідроксид	до рН 8,0

Із означеного електроліту на поверхню носіїв з хромонікелевої сталі Х18Н10Т осаджували покриття сплавом нікель-вольфрам товщиною 5...20мкм залежно від параметрів режиму та тривалості електролізу. Вміст W становив 38 % мас., вихід за струмом - 45%. Густина струму обміну водню на такому покритті в 0,001моль розчині сульфатної кислоти становить $6,3 \cdot 10^{-2} \text{A/cm}^2$, швидкість корозії 0,04мм/рік.

Відомості про склад запропонованого електроліту, рекомендований режим електролізу та отримані результати зведено у Таблиці 1.

Таблиця 1

Склад електроліту (моль/л), режим електролізу	Прототип	Винахід
натрію вольфрамат	0,10	0,05...0,25
металу родини Феруму сульфат	0,25	0,05...0,25
кислота цитратна	0,30	0,10...0,30
кислота боратна	-	0,30...0,50
натрію гідроксид	-	до рН 4,0... 8,5
амонію гідроксид	до рН 2,0...7,0	-
температура електроліту	-	60...70°C
амплітуда густини струму, A/dm^2	5	10...15
тривалість імпульсу, с	$5 \cdot 10^{-3}$	$(0,1...5) \cdot 10^{-3}$
тривалість паузи, с	$15 \cdot 10^{-3}$	$(1...50) \cdot 10^{-3}$
вміст вольфраму в сплаві, %	42...58	5...58
вихід за струмом, %	15...20	45...95
швидкість осадження, мкм/хв	-	0,05...0,22
швидкість корозії, мм/рік	-	0,001...0,13
густина струму обміну водню, A/dm^2	-	$1,6 \cdot 10^{-4} \dots 6,8 \cdot 10^{-2}$
метал носія	мідь	мідь, нержавіюча сталь, ніхром

Таким чином, з електроліту, що заявляється, можна отримувати покриття сплавами вольфраму з металами родини Феруму на пасивні метали та їх сплави з широким діапазоном вмісту вольфраму у них при високих значеннях виходу за струмом. Покриття мають міцну адгезію до носія, гарний зовнішній вигляд та демонструють високі функціональні властивості, зокрема, каталітичну активність та корозійну стійкість.

Джерела інформації:

1. Васько А.Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов. К: Техника. - 1983. - с.94-95.
2. Бубялис Ю.С., Бярнотас А.К., Норкавичюс А.А. Об использовании пульсирующего тока для получения кобальт-вольфрамовых гальванопокрытий из хлоридно-цитратного электролита. - Вильнюс. - 1982. - с.11.
3. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов. К: Наукова думка. - 1996. - с.83-84.