



УКРАЇНА

(19) UA (11) 34929 (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 КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМ

1

(21) u200804308

(22) 07.04.2008

(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

2

(57) Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт-вольфрам, що включає нанесення сплаву імпульсним струмом, який відрізняється тим, що процес ведуть з розчинним складеним анодом з кобальту та вольфраму при співвідношенні площ кобальту та вольфраму у межах від 1:1 до 1:5 та діапазоні значень анодних густин струму у 2-10А/дм<sup>2</sup>.

Корисна модель стосується способу електролітичного нанесення сплаву кобальт-вольфрам, який забезпечить стабільну роботу електроліту. Сплави Co-W знаходять застосування як спеціальні захисні покриття зі спектром корисних фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей, таких як підвищені міцність, твердість, термо- і жаротривкість, корозійна, зносо- та термостійкість, а останнім часом - електрокаталітична активність, причому зазначені властивості значною мірою визначаються вмістом вольфраму в сплаві. Запропонований спосіб може бути застосований для електроосадження покриттів сплавами Co-W, що використовують у машинобудівній, радіоелектронній та енергетичних галузях промисловості, а також при виготовленні електродних матеріалів та каталітичних конверторів токсичних газових емісій тощо.

Традиційні каталітичні нейтралізатори знешкодження відпрацьованих газів створюють на основі металів платинової групи, що дозволяє значно зменшити вміст оксидів нітрогену та неспалених вуглеводнів у газових викидах. Але, зважаючи на дефіцитність та надзвичайно високу собівартість платиноідів, наразі першочерговою задачею є пошук способів їх заміни на доступні та відносно недорогі матеріали при збереженні високого ступеню очищення токсичних емісій.

Відомо спосіб електроосадження сплаву кобальт-вольфрам з електроліту, до складу якого входять кобальту сульфат, магнію сульфат та натрію сульфат, натрію вольфрамат, кислота боратна. Процес проводять при рН 3,0...5,5, катодній густині струму у 0,4...4,0А/дм<sup>2</sup>, температурі електро-

літу 20...40°C та перемішуванні розчину, використовуючи кобальтовий анод. Залежно від режиму електролізу осади сплаву Co-W, отримані з такого електроліту, містять 3...15% мас. вольфраму [1].

Відомо спосіб електроосадження сплаву кобальт-вольфрам з розчину електроліту, що містить кобальту сульфат, натрію вольфрамат, кислоту цитратну та водний розчин аміаку. Імпульсний електроліз ведуть при рН 3...10, температурі розчину 30...70°C, катодній густині струму 7...15А/дм<sup>2</sup>, шпаруватості Q≥8 та частотах слідування імпульсів f≤30Гц. Як анод використовують металічний вольфрам. Осади, отримані за таких умов, є аморфними або аморфно-кристалічними, з високими показниками мікротвердості [2].

Недоліками вищенаведених способів є те, що електроліти у разі використання розчинних анодів поповнюються іонами лише одного із сплавоутворюючих металів - кобальту чи вольфраму, що може призвести до нестабільної роботи електроліту. Крім того, при перевищенні граничного значення анодного струму в електролітах, які не містять іони-депасиватори, можливою є пасивація металу, тому необхідно чітко визначити інтервал анодних густин струму, при яких електрод працює як розчинний.

Відомо обраний за прототип спосіб електроосадження сплаву кобальт-вольфрам з цитратного електроліту, до складу якого входять кобальту сульфат, натрію вольфрамат, кислота цитратна, кислота боратна та натрію гідроксид, рН 5, температура 60°C. Імпульсний електроліз проводять при катодній густині струму 10...15А/дм<sup>2</sup>, тривалості імпульсу 1·10<sup>-3</sup>-2·10<sup>-3</sup>с та паузи 1·10<sup>-2</sup>-5·10<sup>-2</sup>с з ви-

(19) UA (11) 34929 (13) U

користанням нерозчинного аноду. Покриття, отримані у такий спосіб, містять 17...30% мас. вольфраму, вихід за струмом процесу становить 47...53% [3].

Недоліком прототипу є використання у ході електролізу нерозчинного аноду, що зумовлює необхідність корегування вмісту основних компонентів електроліту у зв'язку із зменшення вмісту кобальту та вольфраму внаслідок катодного осадження покриття сплавом Co-W.

Задачею пропонованої корисної моделі є розробка способу електролітичного нанесення сплаву кобальт-вольфрам імпульсним струмом, який забезпечить стабільність електроліту та збільшення терміну його роботи без корегування.

Поставлену задачу вирішують тим, що процес електроосадження сплаву кобальт-вольфрам імпульсним струмом ведуть з розчинним складеним анодом з кобальту та вольфраму при співвідношенні площ кобальту та вольфраму у межах від 1:1 до 1:5 та діапазоні значень анодних густин струму  $2...10 \text{ A/dm}^2$ .

Складений анод для електроосадження сплаву Co-W являє собою окремі металеві пластини з кобальту та вольфраму, з'єднані між собою токопідводом. Вирішальний вплив на роботу розчинного аноду та електроліту в цілому має саме анодна густина струму, тому великого значення набуває співвідношення площ кобальту та вольфраму у складеному електроді. Вибір діапазону анодних густин струму  $2...10 \text{ A/dm}^2$  пояснюється тим, що у межах цих значень при імпульсному електролізі забезпечується активне розчинення кобальту та вольфраму. Так, встановлено, що кобальт розчиняється без пасивації за анодних густин струму від 2 до  $15 \text{ A/dm}^2$  у той час як для вольфраму цей діапазон становить  $1,5...4 \text{ A/dm}^2$ . Анодна густина струму, менша за  $2 \text{ A/dm}^2$ , небажана у зв'язку з малою швидкістю анодної реакції, а більша за  $10 \text{ A/dm}^2$  викликає пасивацію анодних матеріалів, що неприпустимо при використанні розчинного аноду у процесі електролізу. Діапазон співвідношень площ кобальту та вольфраму у складеному аноді рекомендовано варіювати у межах від 1:1 до 1:5 для забезпечення активного розчинення кожного з металів з достатньою швидкістю.

Запропонований спосіб нанесення покриття сплавом Co-W з розчинним анодом здійснюється наступним чином. Електроліз у водному розчині, що містить кобальту сульфат, натрію вольфрамат, кислоту цитратну, кислоту боратну та натрію гідроксид (рН розчину 6, температура  $60^\circ\text{C}$ ) проводять в імпульсному режимі при катодній густині струму  $10...15 \text{ A/dm}^2$ , тривалості імпульсу  $1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$  та паузи  $1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}$  з розчинним складеним анодом при співвідношенні площ кобальту та вольфраму у межах від 1:1 до 1:5 в діапазоні значень анодних густин струму  $2...10 \text{ A/dm}^2$ .

#### Приклад 1

Покриття сплавом Co-W осаджували з електроліту (температура електроліту  $60^\circ\text{C}$ ) наступного складу, моль/л:

кобальту сульфат	0,10
натрію вольфрамат	0,25

кислота цитратна	0,30
кислота боратна	0,38
натрію гідроксид	до рН 6,0

Електроліз проводили в імпульсному режимі при катодній густині струму  $12,5 \text{ A/dm}^2$ , анодній -  $3,5 \text{ A/dm}^2$ , тривалості імпульсу  $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$  та паузи  $20 \cdot 10^{-3} \text{ с}$  з розчинним складеним анодом, співвідношення площ кобальту та вольфраму становило 1:1. Осадження покриття сплавом Co-W тривало 3 год.

Із означеного електроліту у запропонований спосіб на поверхню носіїв з хромонікелевої сталі X18H10T осаджено покриття Co-W товщиною 15 мкм. Вміст W  $\omega(W)$  у сплаві, осадженому за першу годину, становив 42% мас, за третю - 41% мас. Вихід за струмом процесу осадження у середньому склав 85%.

#### Приклад 2

Покриття сплавом Co-W осаджували з електроліту (температура електроліту  $60^\circ\text{C}$ ) наступного складу, моль/л:

кобальту сульфат	0,10
натрію вольфрамат	0,25
кислота цитратна	0,30
кислота боратна	0,38
натрію гідроксид	до рН 6,0

Електроліз проводили в імпульсному режимі при катодній густині струму  $12,5 \text{ A/dm}^2$ , анодній -  $7 \text{ A/dm}^2$ , тривалості імпульсу  $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$  та паузи  $20 \cdot 10^{-3} \text{ с}$  з розчинним складеним анодом, співвідношення площ кобальту та вольфраму становило 1:2. Осадження покриття сплавом Co-W тривало 3 год.

Із означеного електроліту у запропонований спосіб на поверхню носіїв з хромонікелевої сталі X18H10T осаджено покриття Co-W товщиною 15 мкм. Вміст W у сплаві, осадженому за першу годину, становив 42% мас, за третю - 41% мас. Вихід за струмом процесу осадження у середньому склав 87%.

#### Приклад 3

Покриття сплавом Co-W осаджували з електроліту (температура електроліту  $60^\circ\text{C}$ ) наступного складу, моль/л:

кобальту сульфат	0,10
натрію вольфрамат	0,25
кислота цитратна	0,30
кислота боратна	0,38
натрію гідроксид	до рН 6,0

Електроліз проводили в імпульсному режимі при катодній густині струму  $12,5 \text{ A/dm}^2$ , анодній -  $15 \text{ A/dm}^2$ , тривалості імпульсу  $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$  та паузи  $20 \cdot 10^{-3} \text{ с}$  з розчинним складеним анодом, співвідношення площ кобальту та вольфраму становило 1:5. Осадження покриття сплавом Co-W тривало 3 год.

Із означеного електроліту у запропонований спосіб на поверхню носіїв з хромонікелевої сталі X18H10T осаджено покриття Co-W товщиною 16 мкм. Вміст W у сплаві, осадженому за першу годину, становив 42% мас, за третю - 42% мас. Вихід за струмом процесу осадження у середньому склав 86%.

Порівняльну характеристику прототипу та виходу наведено у Таблиці 1.

Таблиця 1

Параметр порівняння	Прототип	Винахід
$\omega(W)$ , % мас. на початку електролізу	22	42
$\omega(W)$ , % мас. після 200А-год роботи електроліту	17	41
Термін роботи електроліту зі збереженням сталого складу сплаву Со-W, А-год	50	500

Таким чином, спосіб електролітичного нанесення сплаву кобальт-вольфрам, що пропонується, дозволяє забезпечити стабільність електроліту та збільшити термін його роботи без корегування.

Джерела інформації:

1. Авторское свидетельство SU 1108139 А, МПК С 25 D 3/54. Электролит для осаждения покрытий из сплава никель-вольфрам// Канчуковский О.П., Мороз Л.В. - Заявка №3489369/22-02 10.09.82. Оpubл. 15.08.84. Бюл. №30. - 3с.

2. Пат. 8488 UA, МПК С25D3/56. Спосіб електролітичного осадження аморфних сплавів кобальт-вольфрам // Баскевич О.С., Ганіч Р.П., Герасименко О.М. та ін., ДНУЗТ ім. ак. В. Лазаряна. - №U20041210363; Заявл. 16.12.2004; Оpubл. 15.08.2005; Бюл. №8. -2с.

3. Пат. 24601 UA, МПК С25D3/56. Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт-вольфрам// Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д., Помощник Л.О., НТУ «ХПІ». - №U200700961; Заявл. 30.01.2007; Оpubл. 10.07.2007; Бюл. №10. - 5с.