



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 8488

(13) U

(51) 7 C25D3/56

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ОСАДЖЕННЯ АМОРФНИХ СПЛАВІВ КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМ

1

2

(21) 20041210363

(22) 16.12.2004

(24) 15.08.2005

(46) 15.08.2005, Бюл. №8, 2005р.

(72) Заблудовський Володимир Олександрович, Герасименко Дмитро Валерійович, Дорогань Тетяна Євгенівна, Штапенко Едуард Пилипович, Дудкіна Валентина Василівна, Красва Віолета Святославівна, Гулівець Олексій Миколасевич, Ганіч Руслан Пилипович, Баскевич Олександр Семенович

(73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ ІМЕНІ АКАДЕМІКА В. ЛАЗАРЯНА

(57) Спосіб електролітичного осадження аморфних сплавів кобальт-вольфрам із електроліту, що містить сірчаноокислий кобальт 1,5-2,5 г/л в перерахунку на метал, вольфрамат натрію, лимонну кислоту 50-100 г/л, водний розчин аміаку, який забезпечує рН 3-10, осадження в якому проводять електричним струмом густиною 700-1500 А/дм² при температурі електроліту 30-70°C та вольфрамовому аноді, який відрізняється тим, що осадження проводиться імпульсним струмом з частотою слідування імпульсів $f \leq 30$ Гц та шпаруватістю $Q \geq 8$ при вмісті вольфраму натрію в розчині електроліту 2,5-3 г/л в перерахунку на метал.

Корисна модель належить до області отримання металевих покриттів з аморфною структурою електролітичним методом, і може бути використана в гальванічних цехах практично всіх підприємств.

Вдосконалення способів осадження металевих плівок викликано необхідністю подальшого покращення якості плівок, підвищення їх захисно-декоративних і функціональних властивостей.

Відомий спосіб отримання аморфних металевих покриттів [Патент США №4101389 по класу C25D3/56. Опублікований у 1978р.]. В електроліт для отримання плівок кобальта введено аморфізуючий додаток вольфраму натрію. Осадження відбувається при постійному струмі.

Недоліком цього способу є потреба у використанні великої кількості висококоштовних компонентів.

Найбільш близьким по технічній сутності і досягнутому позитивному результату являється спосіб електролітичного осадження сплавів кобальт-вольфрам [Патент України №28326А. Опублікований 16.10.2000], в якому осадження здійснюється постійним струмом густиною 7-15 А/дм² з електроліту наступного складу, г/л: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 1,5-2,5 в перерахунку на метал; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 25-30 в перерахунку на метал; лимонну кислоту - 50-100 г/л, водяний розчин аміаку, який забезпечує рН

3-10. Температура електроліту 30-70°C. В цьому способі аморфний стан в сплаві Co-W досягається за рахунок введення вольфраму натрію. В залежності від вмісту останнього сплав може мати кристалічну, аморфну структуру, або структуру, яка складається з аморфної та кристалічної фаз.

До недоліків цього способу слід віднести наступне:

- для отримання аморфної чи нанокристалічної структури в сплавах Co-W в електроліт потрібно вводити висококоштовну аморфізуючу добавку - вольфрамат натрію, не менше 25-30 г/л, в перерахунку на метал, що збільшує витрати на виробництво.

- використання постійного струму сприяє формуванню в гальванічних плівках Co-W великих внутрішніх напруг і не дає можливості підвищити середню густину струму, щоб інтенсифікувати процес отримання плівок Co-W.

Технічною задачею, що вирішується корисною моделлю, є покращення фізико-хімічних властивостей за рахунок нерівноважності процесу кристалізації; здешевлення процесу виготовлення аморфних плівок Co-W за рахунок зменшення кількості в електроліті висококоштовної добавки вольфраму натрію не менш, ніж на 22 г/л в перерахунку на метал.

(13) U

(11) 8488

(19) UA

Суть способу електролітичного осадження аморфних сплавів кобальт-вольфрам струмом із розчину електроліту, що містить сірчаноокислий кобальт 1,5-2,5г/л в перерахунку на метал, вольфрамат натрію, лимонну кислоту - 50-100г/л, водний розчин аміаку, який забезпечує рН 3-10, при температурі електроліту 30-70°C та вольфрамовому аноді, полягає у тому, що осадження проводять імпульсним струмом з середньою густиною 700-1500А/дм², шпаруватістю $Q \geq 8$ при частотах слідування імпульсів f : 30Гц із електроліту, що містить вольфрамат натрію 2,5-3г/л в перерахунку на метал.

Приклад виконання способу

Для отримання плівок Co-W, використовували електроліт с добавкою - вольфрамат натрію. Склад електроліта, г/л: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 1,5-2,5 в перерахунку на метал; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 2,5-3 в перерахунку на метал; лимонна кислота - 50-100г/л; водний розчин аміаку, який забезпечує рН 3-10. Осадження здійснюється імпульсним струмом шпаруватістю $Q \geq 8$ при частотах слідування імпульсів f : 30Гц. Середня густина струму, при якому здійснюється осадження, дорівнює 700-1500А/дм². Температура електроліту 30-70°C. При осадженні

використовується вольфрамовий анод. В раніше відомих способах осадження здійснювалося постійним струмом і необхідна кількість вольфраму для утворення аморфних структур досягалась підвищенням концентрації вольфрамату натрію. Застосування імпульсного струму, який характеризується великими густинами струму в імпульсах, великими значеннями пересичення на фронті кристалізації і великими швидкостями зміни пересичення на фронті кристалізації сприяє тому, що процес кристалізації проходить в сильно нерівноважних умовах і це дозволяє суттєво зменшити концентрацію вольфрамату натрію, необхідну для досягнення аморфного стану.

В залежності від частоти (f) і шпаруватості імпульсів струму (Q) при осадженні з електроліту одного складу на фронті кристалізації досягаються різні значення пересичення і швидкості його зміни. Тому в залежності від частоти і шпаруватості змінюється і структура електролітичних плівок. В таблиці 1 наведені дані про структуру плівок Co-W, отриманих при різних частотах і шпаруватостях імпульсів струму.

Таблиця 1

Структура плівок Co-W отриманих імпульсним струмом

Шпаруватість	Частота імпульсів струму (f), Гц			
	10	20	30	40
6	A+K	A+K	A+K	K
8	A	A	A	A+K
10	A	A	A	A

A - аморфна фаза

K - кристалічна фаза

A+K - спільне існування аморфної і кристалічної фаз

Дані про умови отримання плівок Co-W і їх властивості наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Структура і властивості плівок Co-W

Спосіб осадження	Форми струму	Концентрація Na_2WO_4 г/л в перерахунку на метал	Структура	Внутрішні напруги, МПа	Мікротвердість, МПа
Відомий	постійний	40	A	250-350	5400-5600
		30	A	200-300	4800-5000
		25	A	200-300	4400-4600
		4	K	150-250	4000-4300
Що пропонується	імпульсний	4	A	150-250	6000-6200
		3	A	150-250	5900-6100
		2,5	A	150-250	5900-6100
		0,5	A+K	150-250	5500-5800

Структуру плівок Co-W досліджували методами рентгеноструктурного аналізу на установці ДРОН-3.

Мікротвердість вимірювали приладом ПМТ-3 при навантаженні на індентор 50гр.

Таким чином, використання запропонованого способу дозволить отримати аморфні та аморфно-кристалічні плівки Co-W з кращими фізико-хімічними властивостями при менших витратах.