



УКРАЇНА

(19) UA (11) 20497 (13) A

(51)6 C 25 D 3/20

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті  
на підставі Постанови Верховної Ради України  
№ 3769-XII від 23 XII 1993 р.Публікується  
в редакції заявника

## (54) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ ОСАДЖЕННЯ СПЛАВУ ЗАЛІЗО-МАРГАНЕЦЬ

1

- (21) 94063366  
 (22) 23.06.94  
 (24) 15.07.97  
 (46) 27.02.98. Бюл. № 1  
 (47) 15.07.97  
 (72) Байрачний Борис Іванович, Зуївська Наталія Володимирівна  
 (73) Харківський політехнічний Інститут  
 (56) 1. Сообщ. АН Груз. ССР, 1964,33, N 3, с. 579-584.  
 2. Сборник "Вопросы надежности и долговечности машин". Красноярск, 1972, с. 7-11.  
 3. Сб. научн. тр. с/х акад., 1974, N 3, с. 58-59.

2

(57) Електроліт для осаждения сплава железо-марганец, включающий в себя водные растворы железа сернокислого закисного - 280-300 г/л и марганца сернокислого - 180-200 г/л, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что в его состав введена сульфаминовая кислота в количестве 3-5 г/л, т.о. электролит имеет следующую состав, г/л:

Железо сернокислое закисное	280-300
Марганец сернокислый	180-200
Сульфаминовая кислота	3-5

Изобретение относится к области гальваностегии, в частности к электролитическому осаждению сплава железо-марганец (ферро-марганец) из сульфатных электролитов.

Известны электролиты для осаждения ферро-марганца различного состава, содержащие сульфатные или хлоридные растворы железа и марганца. Содержание солей железа в этих электролитах колеблется в пределах 125-145 г/л. Как правило, эти электролиты содержат сульфат аммония 80-180 г/л и органические добавки. Данные электролиты работают при повышенных температурах (40-95°C) при катодной плотности тока 5-15 А/дм<sup>2</sup> и имеют выход по току 60-75%. При этом содержание марган-

ца в сплаве не превышает 20%. Из таких растворов получают плотные пористые осадки с микротвердостью 700-980 кг/мм<sup>2</sup> [1, 2]. Из указанных электролитов возможно получать сплавы железо-марганец различной толщины, однако, для реализации их работы требуются повышенные энергозатраты. Кроме того, указанные электролиты нельзя использовать для получения декоративных блестящих покрытий. Стабильность и ресурс работы этих электролитов ограничен из-за окисления ионов Fe<sup>2+</sup> с последующим образованием гидратов.

Наиболее близким техническим решением является электролит для осаждения ферро-марганца содержащий железо закисное (в виде соли Мора) - 150 г/л, сульфат

(19) UA (11) 20497 (13) A

марганца – 5–100 г/л и для стабилизации состава раствора и улучшения качества покрытий в него вводят сульфат аммония – 80 г/л и добавки – 4 г/л [3]. Однако, указанный электролит нестабилен в работе, в его состав входят дефицитные компоненты. Длительный ресурс работы не может обеспечиваться из-за возможности окисления металлсодержащих компонентов и их гидролиза. Кроме того, покрытия, полученные из этого электролита имеют недостаточно широкий спектр функциональных свойств.

Задачей изобретения является создание электролита для получения покрытий из сплава железо-марганец, обладающего повышенной стабильностью, длительным ресурсом работы с существенно меньшими по сравнению с известными электролитами энергозатратами. При этом покрытия из заявляемого электролита являются мелкокристаллическими, равномерными, блестящими и износостойкими.

Технический результат обеспечивается тем, что в состав электролита вводится сульфаминовая кислота ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) в количестве 3–5 г/л. Указанная добавка позволяет существенно повысить стабильность состава электролита в результате подавления гидролиза ионов железа и марганца в прикатодном слое, что влечет за собой повышение ресурса работы и эксплуатационных параметров. В данном электролите повышается ресурс работы благодаря тому, что сульфаминовая кислота, проявляя свойства восстановителя (за счет аминогруппы) препятствует окислению ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Из указанного раствора формируются равномерные, мелкокристаллические, блестящие покрытия в результате воздействия функциональных групп сульфаминовой кислоты. Электролит, согласно изобретению, содержит, г/л:

Железо серноокисное закисное	280–300
Марганец серноокислый	180–200
Сульфаминовая кислота	3–5

Процесс осаждения ведут при катодной плотности тока 1–5  $\text{A}/\text{dm}^2$ , температуре 20–25°C, pH = 2,0–2,5, перемешивании и при соотношении площади анода к площади катода не менее 2:1. Аноды: углеродистая сталь (Ст 3), обедненный ферро-марганец (до 30% Mn) или марганцовая сталь.

В указанном электролите получают блестящие, хорошо сцепленные с подложкой осадки сплава железо-марганец с содержанием 1–3% Mn. Выход по току сплава 60–80%, скорость осаждения 0,8–1 мкм/мин.

Электролит готовится следующим образом: железо серноокисное закисное растворяют в отдельной порции воды и туда высыпают сульфаминовую кислоту и размешивают до полного растворения. В этот раствор высыпают марганец серноокислый и снова перемешивают до полного растворения.

Раствор доводят до требуемого объема. Полученный электролит прозрачен и имеет светло-зеленую окраску. Свежеприготовленный электролит требует проработки в течение 1,5–2 часов. Для улучшения качества покрытий до проработки электролит можно обработать активированным углем.

Сопоставительный анализ заявляемого электролита с прототипом показывает, что заявляемый электролит отличается от известного тем, что имеет более длительный ресурс работы и обладает высокой стабильностью (за счет аминогруппы, входящей в состав сульфаминовой кислоты). Для осаждения покрытий из заявляемого электролита требуется меньше энергозатрат по сравнению с электролитом-прототипом.

**Пример 1.** Нанесение покрытий (способ-прототип) осуществляют из электролита следующего состава: железо закисное (в виде соли Мора) – 150 г/л, марганец серноокислый – 5–100 г/л, сульфат аммония – 80 г/л и добавки – 4 г/л. Электролит работает при pH 3,5–4 и катодной плотности тока 50–70  $\text{A}/\text{dm}^2$ . Этот электролит со временем окисляется кислородом воздуха. Покрытия из этого электролита получаются матовые, крупнокристаллические с пригаром и отслаиванием. Технические показатели этого электролита приведены в табл. 1.

**Пример 2.** Осаждение покрытия из электролита следующего состава: железо серноокисное закисное – 300 г/л, сульфат марганца – 200 г/л, сульфаминовая кислота – 5 г/л, осуществляется при температуре 20–25°C, катодной плотности тока ( $D_k$ ) – 1–5  $\text{A}/\text{dm}^2$  с использованием перемешивания. Покрытия отличаются мелкокристаллическостью, имеют равномерный блеск и хорошее сцепление с основой. Электролит обладает высокой стабильностью в работе.

**Пример 3.** Осаждение покрытия из электролита состава: железо серноокисное закисное – 200 г/л, марганец серноокислый – 100 г/л, сульфаминовая кислота – 5 г/л. Условия осаждения согласно примеру 2. Покрытия осаждаются с низкой скоростью, имеют питтинг и плохое сцепление с основой, хотя электролит отличается высокой стабильностью.

**Пример 4.** Покрытие осаждают из электролита следующего состава: железо

сернокислое закисное – 300 г/л, марганец сернокислый – 200 г/л, сульфаминовая кислота – 1 г/л. Условия осаждения см. пример 2. Покрытия осаждаются крупнокристаллические, темные, электролит неустойчив в работе, легко окисляется кислородом воздуха.

**П р и м е р 5.** Покрытие осаждают из электролита следующего состава: железо сернокислое закисное – 400 г/л, марганец сернокислый – 280 г/л, сульфаминовая кислота – 5 г/л. Условия осаждения см. пример 2. Электролит обладает меньшей стабильностью, чем электролит из примера 2. Покрытия получаются мелкокристаллические, блестящие с легкими следами питтинга.

**П р и м е р 6.** Покрытие осаждают из электролита следующего состава: железо сернокислое закисное – 300 г/л, марганец

сернокислый – 200 г/л, сульфаминовая кислота – 10 г/л, pH = 1,2–1,5. Условия осаждения см. пример 2. Электролит обладает высокой стабильностью за счет большого количества сульфаминовой кислоты, но ее избыток плохо влияет на качество покрытий. Покрытия получаются блестящие, но напряженные, имеют неровности и легко отслаиваются от основы.

В табл. 2 приведены характеристики покрытий в зависимости от режима работы электролита.

Таким образом, заявляемый электролит обладает повышенной стабильностью, длительным ресурсом работы с существенно меньшими, по сравнению с известными электролитами, энергозатратами.

Таблица 1

Показатели	№ примера					
	1 (прототип)	2 (заявл. способ)	3	4	5	6
FeSO <sub>4</sub> , г/л	–	300	300	300	400	300
MnSO <sub>4</sub> , г/л	5–100	200	200	200	280	200
NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H, г/л	–	5	5	1	5	10
Соль Мора, г/л	150	–	–	–	–	–
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/л	80	–	–	–	–	–
добавки, г/л	4	–	–	–	–	–
pH	3,5–4	2,0–2,2		3,6		1,2–1,5
Дк, А/дм <sup>2</sup>	50–70	1–5	1–5	1–5	1–5	1–5
ВТ, %	40–60	60–80	60–80	60–80	60–80	60–80
Качество покрытий	Покрытия: Крупнокристаллические, матовые, с пригаром и отслаиванием	Мелкокристаллич. светлые, блестящие	Крупнокрист. темные	Крупнокрист. темные	Мелкокрист. светлые, блестящие	Мелкокрист. светлые блестящие, напряженные, отслаивающиеся

Таблиця 2

Параметры электролиза		Качество осаждаемых покрытий
T, °C	D <sub>к</sub> , A/дм <sup>2</sup>	
20-25	0,5	Скорость осаждения покрытий менее 0,3 мкм/мин, покрытия тонкие, неравномерные
	1-5	Скорость осаждения покрытий 0,8-1 мкм/мин покрытия мелкокристаллические, гладкие, блестящие
	10-20	Скорость осаждения покрытий свыше 1,5 мкм/мин, покрытия напряженные, отслаивающиеся, по краям покрытия образуются "подгары"
40-50	0,5-20	Покрытия имеют едва заметный блеск, крупнокристаллические, шероховатые, отслаиваются при осаждении с высокой плотностью тока. При температуре 50°C и выше происходит окисление электролита (из-за гидролиза сульфаминовой кислоты), т.е. электролит теряет свою стабильность, которая при последующем охлаждении электролита не восстанавливается в растворе образуются и накапливаются примеси гидроксидов железа, которые могут внедряться в покрытия

Упорядник

Техред М.Келемеш

Коректор Л.Лукач

Замовлення 4387

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101