



УКРАЇНА

(19) UA (11) 62268 (13) U
(51) МПК
C25D 3/56 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ЕЛЕКТРОЛІТ ОСАДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ ЗАЛІЗО-НІКЕЛЬ

1

2

(21) u201015893

(22) 29.12.2010

(24) 25.08.2011

(46) 25.08.2011, Бюл.№ 16, 2011 р.

(72) БАЙРАЧНИЙ БОРИС ІВАНОВИЧ, КОВАЛЕНКО ЮЛІЯ ІВАНІВНА, БАЙРАЧНИЙ ВОЛОДИМИР БОРИСОВИЧ

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) 1. Електроліт осадження функціональних покриттів сплавом залізо-нікель, який містить сульфамат нікелю та борну кислоту, який **відрізняється**

тим, що він містить сульфат заліза, сульфамінову кислоту та хлорид мангану, при такому співвідношенні компонентів (г/дм³):

Сульфамат нікелю	50-70
Сульфат заліза	150-300
Кислота борна	15-20
Сульфамінова кислота	5-10
Хлорид мангану	4-7.

2. Електроліт за п. 1, який **відрізняється** тим, що додатково містить суміш сполук рідкоземельних елементів: Ce, La, Nd та ін. (мішметал) у кількості 0,1-0,5 % (ваг.).

Корисна модель належить до гальванотехніки, а саме до електролітів для осадження покриттів сплавом залізо-нікель на сталю, мідну, латунну основи і може бути використана у хімічній промисловості, машинобудуванні та для захисту довкілля від токсичних викидів монооксиду вуглецю.

Найбільш поширеними в промисловості електролітами осадження сплаву Fe-Ni є хлоридні (г/дм³, хлорид заліза - 200, хлорид нікелю - 20, соляна кислота - 1,0; t=80 °C; j_к=40 А/дм²), сульфатні (г/дм³, сульфат заліза - 300-400, сульфат нікелю - 130, борна кислота - 30,1,3,6-трисульфонафталінова кислота - 5) [1] та сульфаматні електроліти, які мають низку недоліків; найбільш суттєвим з яких слід зазначити зміну складу електроліту, зумовленого окисненням іонів закисного заліза та вмістом органічних домішок, а також незадовільну якість покриттів, завдяки попаданню гідратів заліза в процесі його формування.

Найбільш близький за складом є сульфаматний електроліт осадження сплаву залізо-нікель [2], що містить (г/дм³):

Сульфамат заліза II	10-350
Сульфамат нікелю	100-440
Хлорид натрію	10-20
Кислота борна	30
Змочуюча домішка "Прогрес"	0,05-0,1 мл/л.

Катодна густина струму i_к=3-15 А/дм²; температура електроліту 25-75 °C; вихід за струмом ВТ_к=60-98 %. Вміст заліза в сплаві - від 5 до 90 %.

До недоліків прототипу слід віднести: зміну складу електроліту, зумовлену гідролізом та окисненням іонів Fe²⁺, які утворюють дрібнодисперсну суспензію Fe₂O₃ та Fe(OH)₃ в розчині. В процесі електролізу ці сполуки осаджуються на катоді разом з залізом та нікелем і впливають на якість осадів. Кількість нерозчинних сполук заліза в процесі експлуатації зростає і поступово призводить до утворення губчастих осадів сплаву. До складу електроліту входить сульфамат заліза, який треба синтезувати, та органічна домішка, яка призводить до зміни складу електроліту та є небажаною при викидах до навколишнього середовища.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалення електроліту шляхом введення в розчин компонентів, які перешкоджають гідролізу та окисненню іонів заліза II, забезпечують одержання покриттів на сталевій та мідній основі з якісним зчепленням та дрібнокристалевою структурою без механічних дефектів.

Поставлена задача вирішується тим, що в електроліт, який містить сульфамат нікелю та борну кислоту додається сульфат заліза II, сульфамінова кислота та хлорид мангану при такому співвідношенні компонентів (г/дм³):

Сульфамат нікелю	50-70
Сульфат заліза	150-300
Кислота борна	15-20
Сульфамінова кислота	5-10
Хлорид мангану	4-7.

UA (19) 62268 (11) (13) U

Запропонований електроліт можливо використувати для осадження покриття залізо-нікелевим сплавом на сталі або мідні деталі при температурі 25-35 °С, густині струму 1-3 А/дм² та перемішуванні.

Електроліт готують таким чином: в окремих посудинах розчиняють сульфатат нікелю, сульфат заліза (у теплій воді), кислоту борну (у гарячій воді) та хлорид мангану. Далі до сульфату заліза додають сульфамінову кислоту. Потім розчини змішують і доводять об'єм електроліту до робочого дистильованою водою.

Покриття сплавом Fe-Ni здійснювали на зразках зі сталі 08КП та міді. Підготовка зразків перед нанесенням покриттів здійснювалась відповідно держстандартам до загальноприйнятих технологічних операцій. Використовували аноди з заліза 08КП.

Для обґрунтування граничних концентрацій компонентів та умов електролізу була приготовлена серія розчинів. Порівняльні іспити були проведені в електроліті - прототипі. Конкретні приклади, які демонструють використання корисної моделі наведені в таблиці.

Таблиця

Склад електролітів (г/дм), режим осадження сплаву, якість покриття, властивості покриття	Приклади роботи електролітів										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Відомий
Сульфат заліза	130	200	200	200	250	200	250	250	250	250	-
Сульфатат заліза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	350
Сульфатат нікелю	60	60	60	70	60	50	60	60	60	60	100
Хлорид натрію	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
Хлорид мангану	5	6	6	6	6	8	6	6	6	6	-
Сульфамінова кислота	5	7	7	3	20	10	7	7	7	7	-
Борна кислота	17	17	17	20	15	15	17	17	17	17	30
Змочуюча домішка "Прогрес", мл/л	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05-0,1
Суміш сполук рідкозем. елементів (міш-метал), (% ваг.)	-	-	-	-	-	-	0,1	0,3	0,3	0,5	-
Густина струму (к) А/дм ²	1,5	1,5	2	2	2	1,5	2	1,5	2	2	1-3
Якість покриття	м, дк, нвш	дк, нвш	дк, нвш	кк, вш	темні, кк, вш	хрупке	нвш	нвш	нвш	нвш	напружене (хрупке)
Домішки РЗМ в КЕП, %	-	-	-	-	-	-	Ce~2, La~1, 8	Ce~3,1, La~2,8	Ce~3,2, La~3	Ce~4,3, La~3,8	-
Перенапряга виділення водню, мВ	-	560	580	-	-	-	535	500	514	490	580-590
Ступінь окиснення СО (t=250 °С)	-	-	-	-	-	-	90-92	92	95	96	-
Покриття матове (м); дрібнокристалічне (дк); крупнокристалічне (кк); відшаровується (вш); не відшаровується (нвш)											

При введенні в електроліт сульфату заліза менше за 150 г/дм³ осаджуються матові покриття і працездатність електроліту зменшується, а збільшення концентрації FeSO₄ за 300 г/дм³ не призводить до зміни якості покриттів Fe-Ni. Разом з тим, збільшення концентрації FeSO₄ призводить до інтенсивного гідролізу іонів Fe²⁺ і утворенню оксидів та гідроксидів заліза. Сульфат заліза II більше розповсюджений в порівнянні з сульфатом Fe II, що впливає на широке використання поданого електроліту в техніці.

Сульфамінова кислота вводиться в електроліт для стабілізації його складу. Вона суттєво зменшує окиснення іонів Fe²⁺ за рахунок сульфатних аніонів, які утворюються при гідролізі аніонів сульфамінової кислоти. При введенні кислоти менш

за 5 г/дм³ стабільність та працездатність електроліту зменшується, має місце окиснення Fe²⁺ з поступовим утворенням оксидів та гідроксидів заліза III. Підвищення концентрації сульфамінової кислоти більше за 10 г/дм³ погіршує якість покриття. Покриття мають матовий темний колір крупнокристалічну структуру.

Концентрація хлориду мангану менша за 4 г/дм³ не забезпечує отримання блискучих дрібнодисперсних покриттів. А при концентрації MnCl₂ більше за 7 г/л спостерігається крихкість та розтріскування окремих ділянок покриття.

Густина струму осадження сплаву при температурі 25-35 °С не перевищує 3 А/дм². Висока густина струму при осадженні покриття Fe-Ni сплавом призводить до появи дендритів по краях зразків та

погіршенню якості покриття в цілому. Зменшення густини струму менше 1 A/дм^2 призводить до утворення матових темних покриттів, а швидкість осадження сплаву зменшується.

Таким чином додаткове введення в електроліт сульфату заліза II, сульфамінової кислоти та хлориду мангану сприяє стабілізації складу електроліту, його працездатності, покращенню функціональних властивостей покриття сплавом Fe-Ni, подрібнює їх структуру та поліпшує зчеплення покриття з основою. Використання запропонованого електроліту забезпечує одержання світлих блискучих дрібнозернистих покриттів.

Для отримання каталітично активних композиційних покриттів у запропонований електроліт додатково вводили суміш сполук рідкоземельних елементів Ce, La, Nd та ін. (мішметал), яка має склад (% ваг.): Ce - $45 \div 50$; La - $23 \div 25$; Nd - $15 \div 17$; Pr та метали ітрієвої групи - 10. Додавання до еле-

ктроліту мішметалу у кількості менше за 0,1 % (ваг.) не забезпечує каталітично активних властивостей покриття, а більше за 0,5 % (ваг.) - суттєво на них не впливає. Як видно з таблиці, при введенні мішметалу до електроліту перенапряга виділення водню на катоді (лужний електроліз) зменшується на $100 \div 150 \text{ мВ}$. Крім того, композиційні покриття суттєво окиснюють монооксид вуглецю в маловмісних газових сумішах ($0,5 \div 2 \%$ CO). На КЕП, які мають $3,8 \div 8,5 \%$ в своєму складі Ce та La, коефіцієнт переведення CO в CO₂ складає $90 \div 95 \%$.

Джерела інформації:

1. Гальванотехника: Справ, изд. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. - М.: Металлургия, 1987.-736 с.

2. Садаков Г.А. Гальванопластика - М, Машиностроение, 1987.-186 с.