



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **86680** (13) **U**
(51) МПК
C25D 3/56 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2013 07708</p> <p>(22) Дата подання заявки: 17.06.2013</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.01.2014</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.01.2014, Бюл.№ 1</p>	<p>(72) Винахідник(и): Ведь Марина Віталіївна (UA), Каракуркчі Ганна Володимирівна (UA), Сахненко Микола Дмитрович (UA), Зюбанова Світлана Іванівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
---	--

(54) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТЯ СПЛАВОМ ЗАЛІЗО-МОЛІБДЕНУ

(57) Реферат:

Електроліт для нанесення покриття сплавом залізо-молібдену містить сульфат заліза (III), молібдат натрію та додатково натрію цитрат, борну кислоту, натрій сульфат, гідроксид натрію.

UA 86680 U

Корисна модель належить до гальванотехніки, зокрема електроосадження гальванічних покриттів сплавом залізо-молібдену для відновлення відпрацьованих деталей, підвищення зносостійкості та захисту виробів від корозійного руйнування. Покриття, синтезовані з такого електроліту, можуть бути застосовані при здійсненні ремонтних робіт та відновленні деталей

5 автотранспорту, приладів, які використовують в середовищах підвищеної агресивності, в машинобудівній та хімічній промисловості, а також у процесах очищення газових викидів промислових підприємств і випускних газів автотранспорту.

Відомий цитратно-аміакатний електроліт [1], що містить у своєму складі наступні компоненти в концентрації, г/дм³:

хлорид заліза (II)	350-400
молібдат амонію	0,2-1,2
цитратна кислота	2-8
хлоридна кислота	0,5-2.

10 Значення рН розчину підтримують в діапазоні 0,8-1,2. Процес проводять при температурі 20-50 °С та густині струму 35-40 А/дм².

До недоліків вищенаведеного електроліту слід віднести його низьку стабільність, пов'язану з окисненням заліза (II) як киснем повітря, так і в анодному процесі. Крім цього вміст тугоплавкого металу у електроосадженому сплаві (до 10 % мас.) та вихід за струмом (до 30 %) є невисокими.

15 Низька концентрація молібдату амонію веде до швидкого збіднення розчину за вмістом тугоплавкого металу і вимагає безперервного коригування розчину за цим компонентом. Суттєвим недоліком електроліту слід вважати і його підвищену корозивну агресивність, яка обумовлена високою концентрацією хлорид-іонів.

Відомий, вибраний за прототип, аміакатно-цитратний електроліт [2], який містить, моль/дм³:

сульфат заліза (III)	0,1
молібдат натрію	0,04
цитратну кислоту	0,2
хлорид амоніаку	0,2
гідроксид натрію	до рН=3.

20 Процес проводять в гальваностатичному режимі при рН = 3 та густині струму 3-10 А/дм². Катодний та анодний простір розділені катіонообмінною мембраною. Осаджений при цьому сплав містить в своєму складі 35-40 % мас. молібдену.

Недоліком цього електроліту є його нестабільність, небезпека випаровування амоніаку та необхідність очищення стічних і промивних вод від його сполук (гранично припустима концентрація (ГПК) амоніаку складає 20 мг/м³).

30 Метою корисної моделі є розробка електроліту для формування світлих і дрібнокристалічних покриттів бінарними сплавами заліза з молібденом з високими значеннями виходу за струмом та широким діапазоном вмісту сплавотвірних компонентів для надання їм функціональних властивостей, а саме високої міцності, зносостійкості, мікротвердості, корозійної тривкості, електрокаталітичної та каталітичної активності.

В основу корисної моделі поставлена задача створення стабільного, нетоксичного електроліту для формування покриттів сплавом залізо-молібдену з широким діапазоном вмісту молібдену, якісним зчепленням з основою, дрібнокристалічною структурою, високою зносо- та корозійною стійкістю.

35 Поставлена задача вирішується тим, що до складу електроліту, що містить сульфат заліза (II), молібдат натрію (сплавотвірні метали), додатково вводять натрій цитрат (ліганд), борну кислоту, натрій сульфат та гідроксид натрію (компоненти, які забезпечують підвищення електропровідності, досягнення й підтримання необхідного діапазону рН).

40 Підвищення електропровідності забезпечує високу розсіювальну здатність, осадження рівномірних та світлих покриттів. Використання борної кислоти необхідно для буферування при катодного шару, підвищення стабільності електроліту та подовження терміну його працездатності. Крім цього в зазначеному інтервалі рН і співвідношення концентрацій в електроліті утворюються цитратні та змішані комплекси, які забезпечують осадження дрібнокристалічних міцно зчеплених з основою покриттів з вмістом сплавотвірних компонентів

45 Fe-60-80 %, Mo-40-20 %. Покриттям такого складу притаманні висока мікротвердість, зносостійкість, корозійний опір у агресивних середовищах, що є передумовою їх використання для відновлення зношених деталей.

Запропонований електроліт має наступний склад, моль/дм³:

сульфат заліза (III)	0,1-0,2
молібдат натрію	0,06-0,08
цитрат натрію	0,3

сульфат натрію 0,1
борна кислота 0,1
гідроксид натрію 0,1-0,2.

Вищенаведений електроліт готують наступним чином. Всі компоненти електроліту змішують у вигляді водних розчинів при перемішуванні у наступній послідовності: цитрат натрію, сульфат заліза (III), молібдат натрію, сульфат натрію та борна кислота. При необхідності доведення електроліту до рН 5-6 послідовність приготування електроліту наступна: цитрат натрію, гідроксид натрію, молібдат натрію, сульфат натрію, борна кислота та сульфат заліза (III). Для встановлення рівноваги та утворення комплексів електроліт витримують протягом доби. Покриття наносять на попередньо підготовлені за стандартною методикою деталі.

Електроліз рекомендовано проводити при температурі 20-40 °С у гальваностатичному режимі густині струму 2-10 А/дм². Процес осадження сплаву залізо-молібден здійснюється на деталі зі сталі з використанням сталевих анодів, тому витрату солі молібдату натрію слід поповнювати за рахунок коригування.

Приклад 1.

Для осадження покриття сплавом Fe-Mo електроліт готують почерговим розчиненням компонентів у дистильованій воді при перемішуванні з введенням в наступній послідовності, моль/дм³:

цитрат натрію 0,3
сульфат заліза (III) 0,15
молібдат натрію 0,06
сульфат натрію 0,1
борна кислота 0,1.

Значення рН електроліту без додавання гідроксиду натрію становить 2,0-3,0. Покриття сплавом залізо-молібдену наносять на зразки із Ст. 3. Вміст молібдену в сплаві становить 15-20 % мас. Вихід за струмом до 70-75 %. Покриття світлі, дрібнокристалічні, не мають внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 2.

Для осадження покриття сплавом Fe-Mo електроліт готують почерговим розчиненням компонентів у дистильованій воді при перемішуванні з введенням в наступній послідовності, моль/дм³:

цитрат натрію 0,3
гідроксид натрію 0,1-0,2
молібдат натрію 0,08
сульфат натрію 0,1
борна кислота 0,1
сульфат заліза (III) 0,15.

рН електроліту становить 5,0-6,0. Покриття сплавом залізо-молібдену наносять на зразки із Ст. 3. Вміст молібдену в сплаві становить 35-35 % мас. Вихід за струмом до 50 %. Покриття світлі, дрібнокристалічні, не мають внутрішніх напружень та тріщин.

З наведених прикладів витікає, що з підвищенням рН зростає вміст молібдену в сплаві, але вихід за струмом дещо зменшується. Таким чином запропонований електроліт дозволяє одержувати покриття з широким діапазоном вмісту молібдену.

Відомості про склад запропонованого електроліту, режими електролізу та отримані результати наведено у таблиці.

Таблиця

Параметри електролізу і характеристики покриттів	Прототип	Корисна модель
Склад електроліту, моль/дм ³	Fe ₂ (SO ₄) ₃ •9H ₂ O 0,1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ •9H ₂ O 0,1-0,2
	Na ₂ MoO ₄ •2 H ₂ O 0,04	Na ₂ MoO ₄ •2 H ₂ O 0,06-0,08
	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 0 2	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 0,3
	NH ₄ Cl 0,2	Na ₂ SO ₄ 0,1
		H ₃ BO ₃ 0,1
	NaOH до рН=3	NaOH 0,1-0,2
Режим електролізу	стаціонарний	стаціонарний
Температура, °С	немає даних	20-40
рН електроліту	3	2-6

Продовження таблиці

Параметри електролізу і характеристики покриттів	Прототип	Корисна модель
Густина струму, А/дм ²	3-10	2-10
Вміст молібдену, % мас.	немає даних	20-40
Вихід за струмом, %	немає даних	50-75
Характеристики покриття	Задовільна морфологія, невелика кількість тріщин та мікросфероїдів	Покриття світлі, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень та тріщин
Експлуатаційна характеристика (А•год/дм ³)	Помутніння після проходження електрики кількістю 5 А•год./дм ³	Прозорий після проходження електрики кількістю 10 А•год./дм ³

5 Таким чином, порівняно з прототипом, з електроліту, що заявляється, можна одержувати покриття сплавом залізо-молібдену з вмістом молібдену $\omega(\text{Mo}) = 20-40\%$ мас, при виході за струмом 50-75 %. Електроліт стабільний, не містить амоніаку. Покриття світлі, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень і тріщин.

Джерела інформації:

10 1. Пат. 2174163 Российская Федерация, МПК8 C25D 3/56. Способ электролитического осаждения сплава железо-молибден. / В.И. Серебровский, Л.Н. Серебровская, Н.В. Коняев и др. - № 2000118248/02, заявл. 14.06.00; опубл. 10.01.01, Бюл. №1.-6 с.

2. Электроосаждение сплава железо-молибден из аммиачно-цитратного электролита / В.В. Кузнецов, К.Е. Голянин, Т.В. Пшеничкина // Электрохимия. - 2012. - Т. 48. - № 11. - С. 1216-1221.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

15

Електроліт для нанесення покриття сплавом залізо-молібдену, що містить сульфат заліза (III), молібдат натрію, який **відрізняється** тим, що додатково введено натрій цитрат, борну кислоту, натрій сульфат, гідроксид натрію, в такому співвідношенні компонентів, моль/дм³:

сульфат заліза (III)	0,1-0,2
молібдат натрію	0,06-0,08
цитрат натрію	0,3
сульфат натрію	0,1
борна кислота	0,1
гідроксид натрію	0,1-0,2.

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601