



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **111232** (13) **C2**
(51) МПК
C25D 3/20 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2014 04353</p> <p>(22) Дата подання заявки: 22.04.2014</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 11.04.2016</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 26.10.2015, Бюл.№ 20</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.04.2016, Бюл.№ 7</p>	<p>(72) Винахідник(и): Ведь Марина Віталіївна (UA), Каракуркчі Ганна Володимирівна (UA), Сахненко Микола Дмитрович (UA), Зюбанова Світлана Іванівна (UA), Єрмоленко Ірина Юріївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2003119935 A, 20.02.2005 RU 2088700 C1, 27.08.1997 UA 16429 U, 15.08.2006 JP 2002289097 A, 04.10.2002 DE 10013298 A1, 20.09.2001 DE 10303649 A1, 29.07.2004 Бобанова Ж.И. Электроосаждение и свойства сплава железо-вольфрам/ Ж.И. Бобанова, Д.З. Грабко, З. Даницэ, Я. Миргородская, А.И. Дикусар // Институт прикладной физики АНМ. MD-2028, г. Кишинев. 2007. № 4. С. 12?21.</p>
---	--

(54) СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ГАЛЬВАНІЧНОГО ПОКРИТТЯ СПЛАВАМИ ЗАЛІЗА ДЛЯ ЗМІЦНЕННЯ ПОВЕРХНІ ДЕТАЛЕЙ ЗІ СТАЛІ ТА ЧАВУНУ

(57) Реферат:

Винахід стосується гальванотехніки, використовується в хімічній та машинобудівній промисловості. Спосіб полягає в катодному осадженні з комплексного цитратного електроліту, процес проводять при температурі 20-25 °С, імпульсному струмі амплітудою 3,5-6,0 А/дм² при тривалості імпульсу $5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ с та паузи $1 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ с з електроліту складу, моль/дм³: сульфат заліза (III) - 0,1 - 0,15; молібдат натрію - 0,06-0,08; вольфрамат натрію - 0,04-0,06; цитрат натрію - 0,2-0,3; сульфат натрію - 0,1-0,15; борна кислота - 0,1. Технічний результат: спосіб, що заявляється, дозволяє наносити покриття з підвищеною мікротвердістю та корозійною тривкістю для деталей зі сталі та чавуну з вмістом молібдену 25-40 % мас. та вольфраму 6-9 % у сплаві при виході за струмом 65-85 %.

UA 111232 C2

Винахід стосується гальванотехніки, зокрема електроосадження гальванічних покриттів сплавами заліза з молібденом та вольфрамом для зміцнення робочих поверхонь сталевих та чавунних деталей, відновлення відпрацьованих деталей, підвищення зносостійкості та захисту виробів від корозійного руйнування.

5 Задачею винаходу є розробка способу нанесення для поверхонь зі сталі та чавуну зміцнюючих гальванічних покриттів сплавами залізо-молібден-вольфрам з підвищеною мікротвердістю та корозійною тривкістю при високих значеннях виходу за струмом та широким діапазоном вмісту сплавотвірних компонентів. Сформовані покриття сплавами залізо-молібден-вольфрам можуть бути застосовані для зміцнення робочих поверхонь деталей зі сталі та чавуну, відновленні зношених деталей автотранспорту та приладів, які використовуються в середовищах підвищеної агресивності, в хімічній та машинобудівній промисловості.

Відомий спосіб нанесення зносостійких гальванічних покриттів залізом [1], що складаються з декількох шарів різної твердості.

Почергове нанесення покриттів низької та високої твердості здійснюють при температурі 15 50 °С з електроліту наступного складу, г/л:

FeCl ₂ ·4H ₂ O	500
Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ ·2H ₂ O	3
H ₂ SO ₄	2
HCl	1-2(до pH=0,8-1,2).

Процес формування покриття здійснюють в етапи: попереднє осадження покриття залізом при густині струму 10 А/дм² протягом 1 години, яке служить металічною матрицею для другого етапу нанесення зносостійкого шару. Шари різної твердості формують шляхом варіювання густини катодного струму електролізу від 10 А/дм² до 60-100 А/дм², час нанесення - 6-18 хв. та 20 1-4 хв. відповідно. За таким способом формують 5-10 пар шарів зі співвідношенням твердості 4:8. Отримані покриття мають збільшену на 30 % зносостійкість у порівнянні з матеріалом основи.

Недоліком зазначеного способу слід вважати нестійкість електроліту для формування покриттів через наявність хлорид-іонів та окиснення заліза (II) до заліза (III) в процесі 25 електролізу, внаслідок чого якість покриттів погіршується, а також значна крихкість отриманих покриттів, можливість їх розшарування через низьку адгезію шарів між собою.

Відомий, обраний за прототип, спосіб формування зносостійких гальванічних покриттів двокомпонентними сплавами заліза з молібденом та вольфрамом асиметричним змінним струмом промислової частоти з густиною струму $j_k=40-50$ А/дм² та коефіцієнтом асиметрії $\beta=4-6$ 30 [2]. Для одержання покриттів залізо-молібден та залізо-вольфрам використовували хлоридні електроліти заліза (II), що містять наступні компоненти:

Тип покриття	Концентрація компонентів, кг/м				
	Хлорид заліза FeCl ₂ ·4H ₂ O	Вольфрамат натрію NaWO ₄ ·4H ₂ O	Молібдат амонію (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	Цитратна кислота C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	Соляна кислота HCl
Fe-Mo	350...400	-	0,5...2,0	4,0...5,0	1,0...1,5
Fe-W	350...400	0,5...5,0	-	4,0...6,0	1,0...1,5

Сформовані покриття мають вищі показники мікротвердості, міцності зчеплення з основою та зносостійкості у порівнянні з чистим електролітичним залізом. До недоліків вищенаведеного 35 способу слід віднести низьку стабільність електролітів, пов'язану з окисненням заліза (II) як киснем повітря, так і в анодному процесі. Крім того, вміст тугоплавких металів в електроосаджених сплавах (до 2,5 % мас.) є невисоким.

В основу винаходу поставлено задачу розробки способу нанесення для поверхонь зі сталі та чавуну гальванічних покриттів сплавом залізо-молібден-вольфрам з високими значеннями виходу за струмом та широким діапазоном вмісту сплавотвірних компонентів.

Задачею винаходу є розробка способу нанесення гальванічних покриттів заліза з молібденом і вольфрамом з високими показниками твердості та корозійної тривкості для 45 зміцнення поверхонь сталевих та чавунних деталей.

Поставлена задача досягається завдяки тому, що нанесення гальванічного покриття сплавами заліза для зміцнення поверхні деталей зі сталі та чавуну, що полягає в катодному осажденні з комплексного цитратного електроліту, відрізняється тим, що процес проводять при температурі 20-25 °С, імпульсному струмі амплітудою 3,5-6,0 А/дм² при тривалості імпульсу 5·10⁻³-1·10⁻² та паузи 1·10⁻²-2·10⁻² с з електроліту складу, моль/дм³:

сульфат заліза (III)	0,1-0,15
----------------------	----------

молібдат натрію	0,06-0,08
вольфрамат натрію	0,04-0,06
цитрат натрію	0,2-0,3
сульфат натрію	0,1-0,15
борна кислота	0,1.

Введення до складу електроліту сульфату натрію забезпечує підвищення електропровідності та високу розсіювальну здатність електроліту, внаслідок чого забезпечується осадження рівномірних та світлих покриттів. Використання борної кислоти обумовлюється необхідністю буферування прикатодного шару, підвищення стабільності електроліту та подовження термінів його працездатності. Крім того, в зазначеному інтервалі співвідношення концентрацій компонентів в електроліті утворюються цитратні та змішані комплекси, які забезпечують осадження дрібнокристалічних міцно зчеплених з основою покриттів.

5 Формування покриттів здійснюють уніполярним імпульсним струмом амплітудою від 3,5 до 6,0 А/дм² за тривалості імпульсу $5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ та паузи $1 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ с. Запропонований інтервал амплітуд густин струму обумовлений тим, що при густинах струму, більших за 6 А/дм², суттєво погіршується якість покриття. При густині струму, менше за 3,5 А/дм², знижується вихід за струмом та швидкість осадження сплаву. Вказаний інтервал тривалості імпульсу та паузи забезпечує прийнятну якість покриття та оптимальне співвідношення вмісту компонентів у сплаві. Нижня межа інтервалу тривалості імпульсів обумовлена зниженням виходу за струмом сплаву, а тривалості пауз - порушенням необхідного співвідношення компонентів у сплаві. Збільшення тривалості імпульсів приводить до підвищення середньої катодної густини струму вище за граничну дифузійну катодну густину струму і погіршує якість покриття, а збільшення тривалості пауз - до зниження ефективності осадження.

10 Таким чином, використання імпульсного уніполярного струму дає можливість формувати покриття сплавом залізо-молібден-вольфрам з виходом за струмом 65-85 % та вмістом молібдену 25-40 мас. % і вольфраму 6,0-9,0 мас. %. Мікротвердість одержаних покриттів сплавом залізо-молібден-вольфрам є вищою за основу у 2-2,5 рази. Корозійна тривкість у кислих, нейтральних та лужних середовищах значно перевищує показники для матеріалу основи.

25 Покриття наносять на попередньо підготовлені за стандартною методикою деталі, що включає механічну обробку, знежирювання та травлення поверхні.

Приклад 1

30 В комірці для електролізу, заповненій цитратним електролітом, електроосадження сплаву Fe-Mo-W ведуть на зразок зі сталі марки 20 в імпульсному режимі при густині катодного струму 4,5 А/дм², тривалості імпульсу $5 \cdot 10^{-3}$ с, паузи - $1 \cdot 10^{-2}$ с. Вміст молібдену становить 26,3 % мас., вольфраму - 7,2 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 75 %. Покриття світле, блискуче та дрібнокристалічне, не має внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 2

35 В комірці для електролізу, заповненій цитратним електролітом, електроосадження сплаву Fe-Mo-W ведуть на зразок з сірого чавуну в імпульсному режимі при густині катодного струму 4,5 А/дм², тривалості імпульсу $0,5 \cdot 10^{-3}$ с, паузи - $2 \cdot 10^{-2}$ с. Вміст молібдену становить 35,5 % мас, вольфраму - 6,1 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 70 %. Покриття світле, блискуче та дрібнокристалічне, не має внутрішніх напружень та тріщин.

40 Відомості про режими електролізу, склад та характеристики сформованих покриттів наведено у таблиці.

Таблиця

Параметри електролізу і характеристики покриттів	Прототип		Винахід
	Fe-Mo	Fe-W	Fe-Mo-W
Склад електроліту:	г/дм ³		моль/дм ³
хлорид заліза (II)	350-400		-
сульфат заліза (III)	-		0,1-0,15
молібдат амонію	0,5-2,0	-	-
молібдат натрію	-		0,06-0,08
вольфрамат натрію	-	0,5-5,0	0,04-0,06
цитратна кислота	4,0-5,0	4,0-6,0	-
цитрат натрію	-		0,2-0,3
сульфат натрію	-		0,1-0,15
соляна кислота	1,0-1,5		-
борна кислота	-		0,1
Температура, °С	немає даних		20-25
pH електроліту	немає даних		3,0-4,0
Тривалість процесу, хв.	немає даних		15-60
Вміст компонентів в сплаві, % мас.			
залізо	98,5-99,0	97,5-98,5	49,0-58,0
молібден	1,0-1,5	-	25,0-40,0
вольфрам	-	1,5-2,5	6,0-9,0
Вихід за струмом, %	немає даних		65,0-85,0
Мікротвердість, Нμ	841-846		340-420
Швидкість корозії k _н , мм/рік	немає даних		0,025-0,04
Швидкість осадження, мкм/год.	немає даних		20-25

Таким чином, порівняно з прототипом, спосіб, що заявляється, дозволяє одержувати покриття з більшим вмістом тугоплавких металів ω(Mo)=25-40 % мас. та ω(W)=6-9 % мас., підвищеною мікротвердістю та корозійною тривкістю у середовищах різної кислотності.

Джерела інформації:

1. Пат. 2416679 Российская Федерация, МПК 8 C25D 3/20, C25D 5/10. Способ формирования износостойких гальванических железных покрытий. /Г.В. Гурьянов, Ю.А. Ивашкин. № 2009114009/02, заявл. 13.04.09; опубл. 20.04.11, Бюл. № 11. - 6 с.
2. Применение электролитических сплавов на основе железа для упрочнения и восстановления деталей машин /В.В. Серебровский, Е.А. Афанасьев, Д.С. Реутов, Р.В. Степашов //Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія "Механізація та автоматизація виробничих процесів". - 2012. - Вип. 6 (24). - С. 38-42.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб нанесення гальванічного покриття сплавами заліза для зміцнення поверхні деталей зі сталі та чавуну, що полягає в катодному осадженні з комплексного цитратного електроліту, який **відрізняється** тим, що процес проводять при температурі 20-25 °С, імпульсному струмі амплітудою 3,5-6,0 А/дм² при тривалості імпульсу 5·10⁻³-1·10⁻² с та паузи 1·10⁻²-2·10⁻² с з електроліту складу, моль/дм³:

сульфат заліза (III)	0,1-0,15
молібдат натрію	0,06-0,08
вольфрамат натрію	0,04-0,06
цитрат натрію	0,2-0,3
сульфат натрію	0,1-0,15
борна кислота	0,1.

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

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

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