



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **94272** (13) **U**
(51) МПК
C25D 3/56 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2014 04748</p> <p>(22) Дата подання заявки: 05.05.2014</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.11.2014</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.11.2014, Бюл.№ 21</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) СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ ЗАЛІЗО-МОЛІБДЕН

(57) Реферат:

Спосіб нанесення покриттів залізо-молібден, по якому процес проводять при температурі 20-25 °С у гальваностатичному режимі при густини струму від 3,0 до 6,5 А/дм² або уніполярним імпульсним струмом з амплітудою 3,0-7,5 А/дм² при тривалості імпульсу 5·10⁻³ - 1·10⁻² с і паузи 1·10⁻² - 2·10⁻² с.

UA 94272 U

Корисна модель належить до способу нанесення на метали та сплави електролітичних покриттів залізо-молібден з підвищеними фізико-механічними властивостями (мікротвердістю, корозійною тривкістю, зносостійкістю, каталітичною активністю). Запропонований спосіб нанесення може бути застосований у машинобудівній та хімічній промисловості, технологіях протикорозійного захисту, у ремонтному виробництві.

Відомий спосіб електроосадження покриттів сплавом залізо-молібден на змінному асиметричному струмі з коефіцієнтом асиметрії 1,2-6,0 в інтервалі катодних густин струму 35-40 А/дм² при температурі 20-50 °С із хлоридного електроліту заліза (II) з додаванням молібдату амонію, цитратної та соляної кислот [1]. Як аноди використовують маловуглецеву сталь. Сформовані покриття мають підвищені щодо основи показники мікротвердості та міцності зчеплення з основою, достатньо високу швидкість осаження сплаву. Недоліком зазначеного способу слід вважати агресивність та нестійкість електроліту, що пояснюється наявністю хлорид-іонів та процесом окиснення заліза (II) до заліза (III).

Відомий, вибраний за прототип, спосіб формування покриттів сплавом залізо-молібден на мідній основі з аміакатно-цитратного електроліту [2], який містить сульфат заліза (III), молібдат натрію, цитратну кислоту, хлорид амоніаку та гідроксид натрію. Процес осаження проводять в гальваностатичному режимі при рН 3 та густині струму 3-10 А/дм² з розділенням катодного та анодного простору катіонообмінною мембраною. Осажений таким способом сплав містить в своєму складі до 35-40 % мас. молібдену.

Недоліком вказаного способу є нестабільність та екологічна небезпека електроліту через випаровування амоніаку й необхідність очищення стічних і промивних вод від його сполук, тріщинуватість сформованих покриттів та низький вихід за струмом (до 1,5 %).

В основу корисної моделі поставлено задачу розробки способу нанесення рівномірних, низькопоруватих, світлих, блискучих, дрібнокристалічних покриттів залізо-молібден з цитратного електроліту з широким діапазоном вмісту молібдену та високим виходом за струмом.

Поставлена задача вирішується завдяки тому, що нанесення покриттів залізо-молібден здійснюють при температурі 20-25 °С у гальваностатичному режимі при варіюванні густини струму від 3,0 до 6,5 А/дм² або уніполярним імпульсним струмом з амплітудою 3,0-7,5 А/дм² при тривалості імпульсу $5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ с і паузи $1 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ с.

Для нанесення покриттів залізо-молібден на метали та сплави використовують цитратний електроліт наступного складу, моль/дм³:

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

рН електроліту підтримують в інтервалі 3,0-4,0 додаванням гідроксиду натрію або сульфатної кислоти.

Запропонований інтервал амплітуд густин струму обумовлений тим, що при густинах струму, більше 6,5 А/дм² у гальваностатичному режимі та більше 7,5 А/дм² в режимі імпульсного електролізу, суттєво погіршується якість покриття внаслідок інтенсифікації виділення водню. При густинах струму, менше за 3,0 А/дм² в обох режимах, знижується швидкість осаження сплаву, ефективність процесу та вміст молібдену у сплаві. Інтервал запропонованих тривалості імпульсів та пауз в режимі імпульсного електролізу забезпечує вміст до 40 %, низьку шорсткість покриття та високу ефективність осаження.

Таким чином, використання постійного та уніполярного імпульсного струму дає можливість наносити покриття сплавом залізо-молібден на метали та сплави з виходом за струмом 60-85 % та вмістом молібдену в сплаві 20,00-40,00 % мас. Сформовані покриття мають підвищені показники мікротвердості та корозійної тривкості у середовищах різної кислотності у порівнянні з матеріалом основи (сірий чавун та маловуглецева сталь).

Приклад 1

В комірці для електролізу, заповненій цитратним електролітом, електроосадження покриття Fe-Mo ведуть в гальваностатичному режимі на зразок зі сталі марки 3 при густині катодного струму 3,5 А/дм². Вміст молібдену в покритті (креслення а) складає 36,5 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 83 %. Покриття світле, блискуче, дрібнокристалічне, не має внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 2

В комірці для електролізу, заповненій цитратним електролітом, електроосадження покриття Fe-Mo ведуть в імпульсному режимі на зразок з сірого чавуну СЧ 18 при густині катодного струму 6,0 А/дм², тривалості імпульсу $0,5 \cdot 10^{-3}$ с, паузи - $2 \cdot 10^{-2}$ с Вміст молібдену в покритті

(креслення б) становить 31,0 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 67 %. Покриття світле, блискуче, дрібнокристалічне, не має внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 3

В комірці для електролізу, заповненій цитратним електролітом, електроосадження покриття Fe-Mo ведуть в гальваностатичному режимі на зразок з міді марки М1 при густині катодного струму 3,5 А/дм². Вміст молибдену в покритті (креслення в) становить 28,8 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 70,0 %. Покриття світле, блискуче та дрібнокристалічне, не має внутрішніх напружень та тріщин.

Приклад 4

В комірці для електролізу, заповненій цитратним електролітом, електроосадження покриття Fe-Mo ведуть в імпульсному режимі на зразок з міді марки М1 при густині катодного струму 4,5 А/дм², тривалості імпульсу 5·10⁻³ с, паузи - 1·10⁻² с. Вміст молибдену в покритті (креслення г) становить 21,5 % мас. Вихід за струмом сплаву складає 60 %. Покриття світле, блискуче, дрібнокристалічне, не має внутрішніх напружень та тріщин.

Відомості про способи нанесення покриттів залізо-молибден наведено у таблиці.

Таблиця

Параметри електролізу 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
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O		0,04	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0,06-0,08
H ₃ C ₆ H ₅ O ₇		0,2	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,2-0,3
NH ₄ Cl		0,2	Na ₂ SO ₄	0,1-0,15
NaOH		до рН 3	H ₃ BO ₃	0,1
Температура, °С	немає даних		20,0-25,0	
рН електроліту	3,0		3,0-4,0	
Режим електролізу	стаціонарний		стаціонарний	імпульсний
Густина струму, А/дм ²	3,0-10,0		3,0-6,5	3,0-7,5
Тривалість імпульсу, с	-		-	5·10 ⁻³ -1·10 ⁻²
Тривалість паузи, с	-		-	1·10 ⁻² -2·10 ⁻²
Вміст молибдену, % мас.	35,0-40,0		30,0-40,0	20,0-30,0
Вихід за струмом, %	до 10,0		70,0-85,0	60,0-75,0
Характеристики покриття	Задовільна морфологія, невелика кількість тріщин та мікросфероїдів		Покриття рівномірні, світлі, блискучі, дрібнокристалічні, без внутрішніх напружень та тріщин	
			Значна шорсткість та поруватість, більша кількість неметалічних включень	Низька шорсткість та поруватість, невелика кількість неметалічних включень

Таким чином спосіб, що заявляється, дозволяє наносити рівномірні, низькопоруваті світлі, блискучі, дрібнокристалічні покриття залізо-молибден з вмістом молибдену 20,0-40,0 % мас. у сплаві з виходом за струмом 60-85 %.

Джерела інформації:

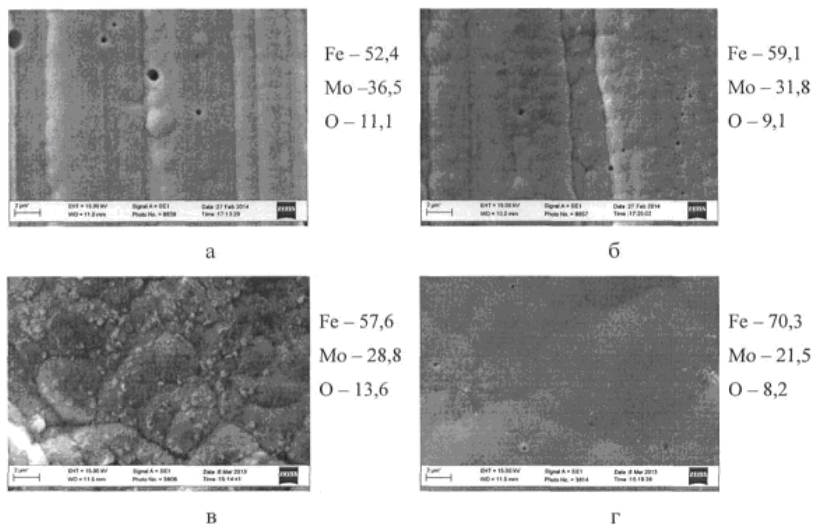
1. Пат. 2174163 Российская Федерация, МПК8 С25D 3/56. Способ электролитического осаждения сплава железо-молибден. / В.И. Серебровский, Л.Н. Серебровская, Н.В. Коняев и др. - № 2000118248/02, заявл. 14.06.00; опубл. 10.01.01, Бюл. № 1. - 6 с.

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

Спосіб нанесення покриттів залізо-молибден, який відрізняється тим, що процес проводять при температурі 20-25 °С у гальваностатичному режимі при густині струму від 3,0 до 6,5 А/дм² або

уніполярним імпульсним струмом з амплітудою 3,0-7,5 А/дм² при тривалості імпульсу $5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ с і паузи $1 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ с.



Морфологія та склад (% мас.) покриттів сплавом Fe-Mo, сформованих у стаціонарному (а, в) та імпульсному (б, г) режимах. Збільшення $\times 5000$

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

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