



МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **117690** (13) **U**
(51) МПК
C25D 3/56 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2016 12357</p> <p>(22) Дата подання заявки: 05.12.2016</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.07.2017</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.07.2017, Бюл.№ 13</p>	<p>(72) Винахідник(и): Ведь Марина Віталіївна (UA), Сахненко Микола Дмитрович (UA), Єрмоленко Ірина Юріївна (UA), Каракуркчі Ганна Володимирівна (UA), Яр-Мухамєдова Гультіра Шаріфівна (KZ)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	--

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ ЗАЛІЗО-ВОЛЬФРАМ

(57) Реферат:

Спосіб одержання електролітичних покриттів залізо-вольфрам полягає в катодному осадженні із застосуванням нестаціонарного електролізу. Процес проводять уніполярним імпульсним струмом з амплітудою 3-8 А/дм², в робочому діапазоні тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ с і паузи $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ с, з електроліту, що містить сульфат заліза(III), сульфат кобальту, вольфрамат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при температурі 20-25 °С, рН 3,0-4,0.

UA 117690 U

Корисна модель належить до способу нанесення на метали та сплави електролітичних функціональних покриттів залізо-вольфрам. Запропонований спосіб може застосовуватись у машинобудівній, електротехнічній, хімічній промисловості.

Відомий спосіб нанесення покриттів [1] з електроліту, що містить 49,6-55,6 г/л сульфату заліза(II), 71,7-132,0 г/л вольфрамату натрію та 150 г/л цитрату натрію. Процес проводять при рН 7,4-7,8, в гальваностатичному режимі при катодній густині струму 3-10 А/дм² і температурі електроліту 53-90 °С.

Недоліками цього способу є проведення електролізу при підвищених температурах, що приводить до додаткових витрат електрики. Використання комплексного електроліту дозволяє нівелювати процес окиснення іонів Fe²⁺ з утворенням нерозчинного Fe(OH)₃ за рахунок комплексоутворення. Проте, концентрація вольфрамату, що застосовується у даному електроліті, навіть за підтримки рН розчину в межах 7,4-7,8, зумовлює утворення поліоксоаніонів складу H₂W₇O₂₄⁴⁻ і HW₂O₇⁻, що ускладнює відновлення тугоплавкого компонента та суттєво знижує ефективність процесу. За цих умов вихід за струмом не перевищує 35 %.

Більш близьким за технічним рішенням до заявленого, вибраний як найближчий аналог, є спосіб електролітичного осадження сплаву залізо-вольфрам [2], з електроліту, що містить 300-400 г/л хлориду заліза (II), 2-10 г/л вольфрамату натрію, 5-15 г/л цитратної кислоти та 0,5-1,5 г/л хлоридної кислоти. Процес осадження проводять із застосуванням змінного асиметричного струму в інтервалі катодних густин струму 35-40 А/дм², коефіцієнтом асиметрії 1,2-6 при температурі 20-40 °С, рН 0,8. Цей спосіб дозволяє одержувати покриття з високою мікротвердістю та зносостійкістю.

Недоліками цього способу слід вважати агресивність електроліту до матеріалу електролізерів. Застосування змінного асиметричного струму дозволяє проводити електроліз при підвищених густинах струму, але наявність анодного півперіоду приводить до надлишкових витрат електрики та викликає часткове розчинення одержаного покриття, що знижує ефективність електролізу. Осадження покриття за рН 0,8 підвищує імовірність утворення поліоксоаніонів складу H₂W₇O₂₄⁴⁻ і HW₂O₇⁻, що суттєво ускладнює відновлення вольфраму, внаслідок чого вміст тугоплавкого компонента в покритті не перевищує 3 мас. %.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробки способу одержання електролітичних покриттів залізо-вольфрам з широким діапазоном вмісту тугоплавкого компонента і підвищеним виходом за струмом. Це сприятиме створенню екологічних енергозощаджувальних технологій електрохімічного осадження покриттів сплавами залізо-вольфрам підвищеної функціональності.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб одержання електролітичних покриттів залізо-вольфрам, що полягає в катодному осадженні із застосуванням нестационарного електролізу, згідно з корисною моделлю, процес проводять уніполярним імпульсним струмом з амплітудою 3-8 А/дм, в робочому діапазоні тривалості імпульсу 2·10⁻² - 5·10⁻² с і паузи 5·10⁻³ - 5·10⁻² с, з електроліту, що містить сульфат заліза(III), вольфрамат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при температурі 20-25 °С, рН 3,0-4,0.

За означеним способом електрохімічне осадження покриттів залізо-вольфрам відбувається під час імпульсу з гетероядерних цитратних комплексів вольфраматів із залізом. Водночас, під час імпульсу відбувається відновлення заліза(III) до заліза(II). В період паузи реалізуються процеси адсорбції реагентів, відновлення Fe²⁺ до металічного стану, хімічного відновлення проміжних оксидів вольфраму ад-атомами водню та хімічна реакція вивільнення лігандів. Отже, застосування режиму програмованого електролізу дозволяє розширити діапазон вмісту сплавотвірних компонентів та підвищити вихід за струмом за рахунок прискорення уповільнених хімічних стадій та розряду сплавотвірних компонентів.

Приклад 1

Осадження покриття залізо-вольфрам проводять на зразок зі сталі марки 08Кп з водного розчину електроліту, що містить сульфат заліза(III), вольфрамат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при тривалості імпульсу 1·10⁻² і паузи 2·10⁻², густині струму 4 А/дм², температурі 25 °С протягом 30 хв. Вміст заліза в покритті становить 80 мас. %, вольфраму 20 мас. %. Вихід за струмом сплаву 74 %. Покриття матове, дрібнокристалічне, з низькою поруватістю.

Приклад 2

Осадження покриття залізо-кобальт-вольфрам проводять на зразок зі сталі марки 08Кп з водного розчину електроліту, що містить сульфат заліза(III), вольфрамат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при тривалості імпульсу 1·10⁻² і паузи 2·10⁻², густині струму 7 А/дм², температурі 25 °С протягом 30 хв. Вміст заліза в покритті становить 73 мас. %, вольфраму 27 мас. %. Вихід за струмом сплаву 67 %. Покриття матове, дрібнокристалічне, з низькою поруватістю.

Наведені приклади демонструють, що підвищення катодної густини струму при фіксованій тривалості імпульсу та співвідношенні тривалості імпульсу та паузи 1:2 приводить до збільшення вмісту вольфраму в покритті за рахунок зменшення вмісту заліза, при цьому спостерігається зниження виходу за струмом до 67 %.

5 Джерела інформації:

1. Бобанова Ж.И. Электроосаждение и свойства сплава железо-вольфрам /[Ж.И. Бобанова, Д.З. Грабко, З. Даницэ, Я. Миргородская, А.И. Дикусар] //Электронная обработка материалов. - 2007. - № 4. - С. 12-21.

10 2. Пат. 2192509 Российская федерация, МПК С25D 3/56. Способ электролитического осаждения сплава железо-вольфрам /Серебровский В.И.; Серебровская Л.Н.; Серебровский В.В.; Коняев Н.В.; заявитель и патентообладатель Курская государственная сельскохозяйственная академия им. проф. И.И. Иванова. - № 2001100264/02; заявл. 04.01.2001; опубл. 10.11.2002, Бюл. № 31.

15

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

20 Спосіб одержання електролітичних покриттів залізо-вольфрам, що полягає в катодному осадженні із застосуванням нестационарного електролізу, який **відрізняється** тим, що процес проводять уніполярним імпульсним струмом з амплітудою 3-8 А/дм², в робочому діапазоні тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ с і паузи $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ с, з електроліту, що містить сульфат заліза (III), сульфат кобальту, вольфрамат натрію, цитрат натрію, сульфат натрію, борну кислоту, при температурі 20-25 °С, рН 3,0-4,0.

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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