

(19) **KG** (11) **1183** (13) **C1** (46) **30.09.2009**ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПАТЕНТНАЯ СЛУЖБА
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ(51) **C25D 15/00** (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**
к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя (владельца)

(21) 20070026.1

(22) 01.02.2007

(46) 30.09.2009, Бюл. №9

(75) Ярмухамедов Ш.Х. (KZ), Джаманбаев М.Д. (KG), Ярмухамедова Г.Ш. (KZ), Каримова И.С. (KG)

(73) Кыргызский государственный технический университет имени И. Рazzакова (KG)

(56) Патент JP №3253598, кл. C25D 15/02, 15/00, 1991

(54) Состав электролита и способ получения модифицированных поликомпозиционных электролитических покрытий

(57) Изобретение относится к области получения композиционных электролитических покрытий (КЭП), имеющее широкое применение в различных областях машиностроения. Задачей изобретения является повышение качества и упрощение технологии получения КЭП. Поставленная задача решается в составе электролита для получения поликомпозиционных электролитических покрытий, содержащем хромовый ангидрид, сернокислый стронций и нерастворимые в электролите дисперсные частицы, где в качестве дисперсных частиц используют модифицированный углеродом природный шунгит, при следующем соотношении компонентов (г/л):

хромовый ангидрид	100-400
сернокислый стронций	2.8-1.2
шунгит	2-100,

и в способе получения модифицированных поликомпозиционных электролитических покрытий, в предварительно проработанный электролит температурой 50-60°C вводят модифицированный в процессе измельчения природный шунгит, выдерживают в течение 24-30 часов при медленном перемешивании и проводят повторную проработку электролита при температуре 50-55°C, плотности тока 3.5-5кА/м². Высокое качество поли-КЭП по сравнению с КЭП достигается, главным образом, благодаря присутствию в металлической матрице не одного вида дисперсной фазы, обеспечивающего определенные свойства, а целой гаммы дисперсных фаз, обеспечивающих большое многообразие структур и свойств. 2 н. п. ф-лы, 4 пр., 5 табл., 1 ил.

(21) 20070026.1

(22) 01.02.2007

(46) 30.09.2009, Bull. №9

(75) Jarmuhamedov Sh.H. (KZ), Dzhamanbaev M.D. (KG), Jarmuhamedova G.Sh. (KZ), Karimova I.S. (KG)

(73) Kyrgyz State Technical University after I. Razzakov (KG)

(56) Patent JP № 3253598, cl. C25D 15/02, 15/00, 1991

(54) Structure of electrolyte and way of modified polycomposite electrolytic coverings reception

(57) Invention concerns area of reception of composite electrolytic coverings (CEC), which have wide application in various areas of mechanical engineering. The invention problem is improvement of the quality and simplification of the CEC reception technology. The assigned task is decided by the structure of electrolyte for polycomposite electrolytic coverings reception. Electrolyte contains chromic anhydride, sulfuric strontium and disperse particles, insoluble in electrolyte, where natural schungite, modified by carbon, is used as disperse particles, at the following parity of components (1 gram per litre):

Chromic anhydride	100-400
Sulfuric strontium	2.8-1.2
Schungite	2-100.

Also, the assigned task consists in a way of modified polycomposite electrolytic coverings reception. Modified during crushing natural schungite is injected into the electrolyte, preliminary worked out by the 50-60°C temperature, then it's settled during the 24-30 hours at slow hashing and performed the repeated handling of electrolyte at the 50-55°C temperature and 3.5-5 kiloA/m² current density. In comparison with CEC, high quality of poly-CEC is reached, mainly, due to presence of not the only one kind of disperse phase, which provides the certain properties, in a metal matrix, but the whole range of disperse phases, providing a big variety of structures and properties. 2 independ. claims, 4 examples, 5 tables, 1 ill.

Изобретение относится к области получения композиционных электролитических покрытий (КЭП), имеющее широкое применение в различных областях машиностроения.

Известен состав и способ получения КЭП на основе хрома путем электролитического осаждения покрытия из электролита, содержащего алмазную шихту (Патент RU №2121016, кл. C25B 15/00, 1998).

Основными недостатками этого состава и способа являются:

- КЭП содержит алмаз, обладающий высокой стоимостью, что делает КЭП дорогостоящим;
- алмаз, содержащийся в КЭП и придающий покрытию высокую твердость и износостойкость, не может обеспечить эти свойства при работе покрытия в условиях высоких температур, так как при температуре выше 700°C алмаз превращается в графит, обладающий исключительно низкой твердостью, в результате чего теряются полностью те высокие свойства, которые обеспечивал алмаз.

Наиболее близким к заявляемому является состав и способ нанесения покрытия (Патент JP №3253598, кл. C25D 15/02, 15/00, 1991), в котором мелкие частицы диспергируют и супензируют в электролите для соосаждения их совместно с металлом в покрытие.

Саморегулирующийся электролит хромирования содержит хромовый ангидрид и сернокислый стронций. Перед вводом в электролит поверхность частиц модифицируют оксидом или нитридом металла с использованием золь-гелевой технологии. Природа частиц может быть самой разнообразной, а в качестве исходного вещества для золь-гелевой технологии используют алкоголят металла. Частицы с модифицированной поверхностью хорошо совместимы с электролитом для нанесения покрытия и образуют однородную дисперсионную систему.

Основными недостатками известного способа являются:

- необходимость специальной операции - модификации поверхности дисперсной фазы оксидами или нитридами с использованием золь-гелевой технологии, что увеличивает трудоемкость, повышает затратность на материалы и реактивы; дополнительно увеличивает себестоимость выпускаемой продукции;

- внесенные в процесс модификации оксидные или нитридные примеси в хромовую матрицу могут оказать отрицательное влияние на физико-химические и механические свойства КЭП;

- золь-гелевая технология модификации дисперсных частиц увеличивает их размер и массу, что ухудшает их соосаждаемость с металлом, в частности, с хромом, из-за низкой выравнивающей способности процесса хромирования;

- увеличение массы частиц в результате модификации увеличивает скорость их седиментации. Это вызывает необходимость увеличения частоты взмучивания супензии, что, естественно, приведет к увеличению трудоемкости и усложнению технологии получения КЭП.

Задачей изобретения является повышение качества и упрощение технологии получения КЭП.

Поставленная задача решается в составе электролита для получения поликомпозиционных электролитических покрытий, содержащем хромовый ангидрид, сернокислый стронций и

нерасторимые в электролите дисперсные частицы, где в качестве дисперсных частиц используют модифицированный углеродом природный шунгит, при следующем соотношении компонентов (г/л):

хромовый ангидрид	100-400
сернокислый стронций	2.8-1.2
шунгит	2-100,

и в способе получения модифицированных поликомпозиционных электролитических покрытий, в предварительно проработанный электролит температурой 50-60°C вводят модифицированный в процессе измельчения природный шунгит, выдерживают в течение 24-30 часов при медленном перемешивании и проводят повторную проработку электролита при температуре 50-55°C, плотности тока 3.5-5кА/м².

В качестве дисперсных частиц используют шунгит Коксуйского месторождения, модифицированный углеродом в процессе измельчения. Состав шунгита приведен в таблице 1.

Из данных таблицы 1 видно, что шунгит представляет собой набор разнообразных 5 химических соединений с кислородом и только один компонент - углерод - представлен в виде химического элемента.

Отсюда очевидно, что КЭП, полученное из электролита хромирования, содержащего шунгит, может быть только многокомпонентным, т. е. только поли-КЭП, так как в металлической матрице покрытия содержится не один вид дисперсной фазы, а целый набор и каждый из них влияет на структуру, состав и свойства покрытия.

Изобретение реализуется следующим образом: коксуйский шунгит состоит из достаточно крупных гранул, достигающих нескольких десятков миллиметров. Поэтому он подлежит измельчению до размеров частиц в несколько микрон, предпочтительно не более 5 микрона. В процессе измельчения он модифицируется и оказывается готовым к использованию.

В предварительно проработанный по стандартной методике электролит хромирования, имеющий температуру 55-60°C, вводят требуемое количество шунгита. В состоянии медленного перемешивания выдерживают суспензию в течение 24-30 часов. После этого перемешивание электролита прекращают, делают отстой не менее 10 часов и проводят повторную проработку электролита при температуре 50-55°C, плотности тока 3.5-5 кА/м² в течение 8-10 часов на 4-5 деталях. При этом первая половина деталей прорабатывается в отстоянном, не взмученном электролите, а вторая половина - при взмученном электролите.

Поскольку электролит содержит разнородные дисперсные частицы, которые обладают неодинаковой скоростью седиментации, а для получения поли-КЭП необходимо, чтобы плотность седиментационного пространства между катодом и анодом по возможности оставалась постоянной. Этого можно добиться двумя путями: осуществлять постоянное перемешивание электролита-сuspензии или же периодическое перемешивание через определенные промежутки времени так, чтобы в течение этого времени плотность седиментационного пространства оставалась постоянной. Последнее устанавливается с помощью нефелометра. Это время принимается за период взмучивания, обеспечивающего получение КЭП определенного состава при данной концентрации шунгита в электролите. Наряду с температурой, плотностью тока, периодическое перемешивание является одним из основных параметров электроосаждения поли-КЭП.

После проведения вышеописанных подготовительных работ электролит, готов к использованию для получения КЭП хром-шунгит.

Пример 1.

В подготовленный вышеописанным способом электролит, состава (г/л): хромовый ангидрид - 100; сернокислый стронций - 2.8; шунгит - 20, устанавливают в качестве катода деталь и проводят электроосаждение поли-КЭП при температурах электролита 30-70°C с интервалом 10°C, плотности тока 3.5кА/м.

Результаты исследования выхода по току и микротвердости приведены в таблице 2.

Пример 2.

Электроосаждение нано-поли-КЭП проводят в электролите состава (г/л): хромовый ангидрид 100-400; сернокислый стронций - 7; шунгит - 2 при температуре 30°C точно так же, как в примере 1. Результаты исследования выхода по току и микротвердости приведены в таблице 3.

Пример 3.

Электроосаждение нано-поли-КЭП проводится в электролите состава (г/л): хромовый

ангидрид - 100; сернокислый стронций - 7; при температуре 50°C при различных концентрациях шунгита. Результаты исследования выхода по току и микротвердости приведены в таблице 4.

Из таблицы 4 следует, что при всех прочих неизменных условиях увеличение концентрации шунгита отрицательно сказывается на выходе по току. Это связано с тем, что сернокислый стронций адсорбируется на поверхности дисперсных частиц и перестает выполнять функцию саморегуляции электролита. Поэтому увеличение концентрации шунгита при малой концентрации сернокислого стронция нецелесообразно.

Пример 4.

Электроосаждение поли-КЭП проводится в электролите состава (г/л): хромовый ангидрид - 400; шунгит - 100, температура электролита 50°C при различных концентрациях сернокислого стронция. Результаты исследования выхода по току и микротвердости приведены в таблице 5.

Из сопоставления данных таблиц 3 и 4 следует, что значительное отклонение от общепринятого соотношения для саморегулирующихся электролитов $\text{CrO}_3: \text{SrSO}_4 = 35:1$ нецелесообразно из-за резкого падения выхода по току.

В качестве примера на фиг. 1 приведена микроструктура поли-КЭП, полученных при различных температурах электроосаждения: а - 30°C, б - 40°C, в - 50°C, г - 60°C, д - 70°C и постоянном перемешивании электролита - суспензии. Перемешивание производилось с помощью ультразвукового воздействия таким образом, чтобы плотность седиментационного пространства оставалась на одном и том же уровне. Из полученных результатов, очевидно, что микроструктура осадков разная и, следовательно, свойства тоже не одинаковы.

По сравнению с известным предлагаемый состав электролита и способ его получения имеет следующие существенные отличия: - для улучшения электролитической соосаждаемости дисперсной фазы с металлом в известном способе, дисперсная фаза подвергается модификации с использованием золь-гелевой технологии. В предлагаемом способе эта операция отпадает, так как при измельчении шунгита разнородные частицы, входящие в состав шунгита, обволакиваются тонким слоем самого мягкого компонента - углеродом. В результате этого разнородные частицы шунгита оказываются спонтанно модифицированными углеродом, обладающим очень высоким сродством к хрому:

- модификация происходит не в результате привнесения извне веществ, типа оксидов или нитридов, как это делается в известном методе, а углеродом, являющимся одним из основных компонентов шунгита;
- модификация углеродом практически не меняет размеры и массу модифицируемых частиц, так как углерод, в отличие от оксидов и нитридов, используемых в известном способе, имеет очень маленькую массу и обволакивает поверхность твердых частиц шунгита практически монослоем;
- модификация углеродом компонентов шунгита практически не меняет скорость седиментации дисперсных частиц, так как модификация практически не изменяет размеры и массу частиц.

Высокое качество поли-КЭП по сравнению с КЭП достигается главным образом благодаря присутствию в металлической матрице не одного вида дисперсной фазы, обеспечивающего определенные свойства, а целой гаммы дисперсных фаз, обеспечивающих большое многообразие структур и свойств.

Таблица 1

Химический состав	Количественный состав, %
C	4.0-15.0
Al_2O_3	15.0
Na_2O	0.2-0.6
SiO_2	29.0-70.0
TiO_2	0.3-0.9
K_2O	2.0-0.4
CaO	0.2-30.0
Fe_2O_3	3.5-4.0

MgO	0.7-3.7
Микропримеси	остальное

Таблица 2

№ партии образцов	Температура электролита, °C	Выход по току, %	Микротвердость, МПа
1	30	19.4	11792
2	40	17.3	11922
3	50	10.6	9646
4	60	9.1	7948
5	70	8.5	7578

Таблица 3

№ партии образцов	Концентрация хромового ангидрида, г/л	Выход по току, %	Микротвердость, МПа
1	100	18.4	10792
2	150	16.3	9922
3	200	12.6	8546
4	300	7.8	8948
5	400	5.5	8228

Таблица 4

№ партии образцов	Концентрация шунгита, г/л	Выход по току, %	Микротвердость, МПа
1	2	14.3	8320
2	50	11.7	10150
3	100	9.4	11340

Таблица 5

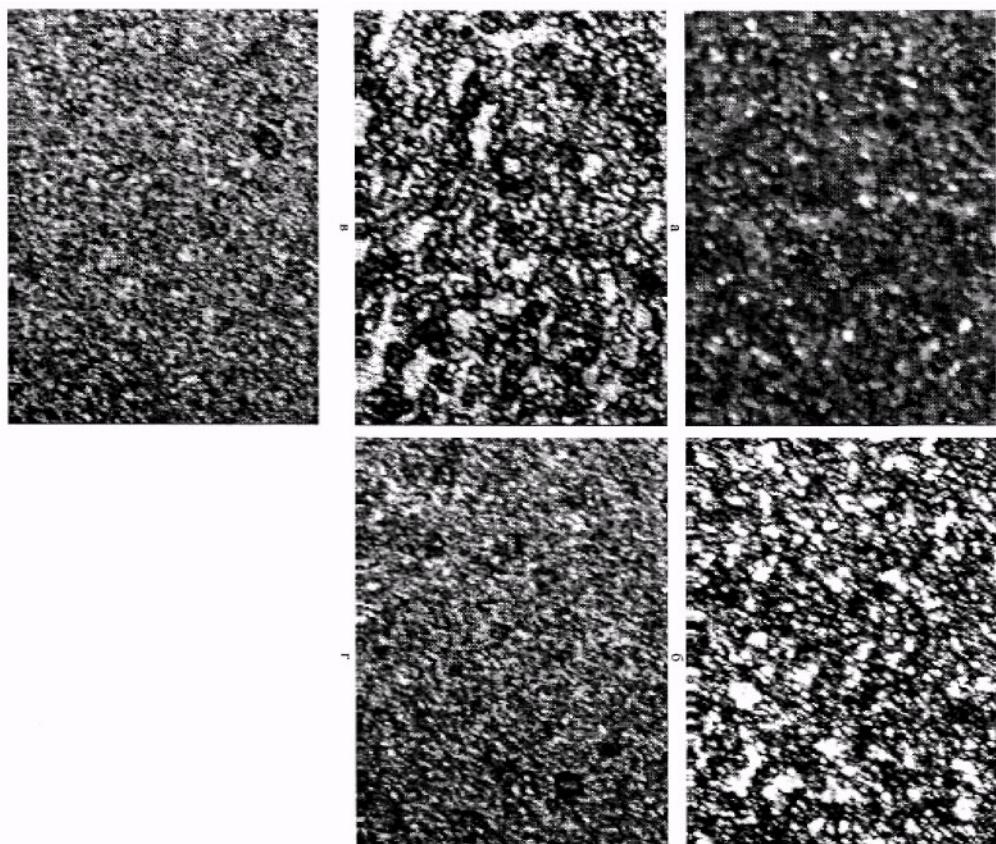
№ партии образцов	Концентрация сернокислого стронция, г/л	Выход по току, %	Микротвердость, МПа
1	2.8	3.2	5870
2	5.6	9.4	10896
3	11.2	17.3	11370

Формула изобретения

1. Состав электролита для получения поликомпозиционных электролитических покрытий, содержащий хромовый ангидрид, сернокислый стронций и нерастворимые в электролите модифицированные дисперсные частицы во взвешенном состоянии, отличающийся тем, что в качестве дисперсных частиц используют модифицированный углеродом природный шунгит при следующем соотношении компонентов (г/л):

хромовый ангидрид	100-400
сернокислый стронций	2.8-1.2
шунгит	2-100.

2. Способ получения модифицированных поликомпозиционных электролитических покрытий по п. 1, отличающийся тем что, в предварительно проработанный электролит температурой 50-60°C вводят модифицированный в процессе измельчения природный шунгит, выдерживают в течение 24-30 часов при медленном перемешивании и проводят повторную проработку электролита при температуре 50-55°C, плотности тока 3.5-5кA/m².



Фиг. 1
Составитель описания
Усубакунова З.К.
Ответственный за выпуск
Чекиров А.Ч.

Государственная патентная служба КР, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03