



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102421** (13) **C2**
(51) МПК (2013.01)
C25D 11/00

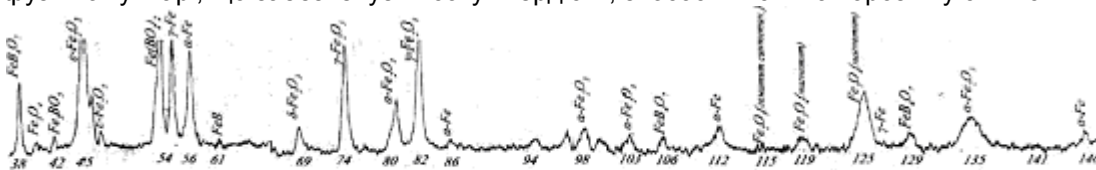
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2011 08696	(72) Винахідник(и): Федоренкова Любов Іванівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 11.07.2011	(73) Власник(и): ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА, пр. Гагаріна, 72, м. Дніпропетровськ, 49010 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.07.2013	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 12832 C1, 28.02.1997 UA 55833 U, 27.12.2010 RU 2360043 C1, 27.06.2009 RU 2263163 C1, 27.10.2005 BG 32942 A1, 30.11.1982 GB 1414026 A, 12.11.1975
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.01.2013, Бюл.№ 2	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.07.2013, Бюл.№ 13	

(54) СПОСІБ ОКСИДУВАННЯ ВИРОБІВ ЗІ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

(57) Реферат:

Винахід належить до хімічної промисловості, а саме до нанесення захисних покриттів на виробах із сплавів на основі заліза, які експлуатуються в умовах корозійноактивних середовищ. Спосіб оксидування виробів зі сплавів на основі заліза включає оксидування в катодному режимі при щільності струму 0,7-1,4 А/см², напрузі 30-85 В впродовж 20-30 хвилин в електроліті, до складу якого входять компоненти, що містять бор, карбонати лужних металів, гліцерин. Застосування винаходу дозволяє одержати на поверхні виробів зі сплаву на основі заліза зносостійке покриття з модифікованого оксидного шару, за рахунок присутності кисню та бору в дифузійному шарі, що забезпечує високу твердість, зносостійкість та корозійну стійкість.



Фіг.

UA 102421 C2

Винахід належить до нанесення захисних покриттів на виробах із сплавів на основі заліза, які експлуатуються в умовах корозійноактивних середовищ, в вузлах тертя і може бути використаний для виробів інструментального обладнання, що піддаються гідроабразивному зносу, в машинобудівній та хімічній промисловості.

Відомий спосіб нанесення захисних покриттів на виробах із сталі [1], включає оксидування поверхні сталі з використанням змінного струму в електроліті, де осадження оксиду метала здійснюється з використанням змінного асиметричного струму у кислому електроліті, що містить солі міді, або нікелю, або кобальту, або кадмію, пасиватор та стабілізатор при співвідношенні катодної та анодної складових струму 1,5:1 або 2:1 при напрузі 15 В або 20 В відповідно. Спосіб дозволяє отримати покриття з підвищеною корозійною стійкістю та міцністю.

Недоліками цього способу насичення є наявність ерозійних процесів в ході обробки, які погіршують утворене покриття зі збільшенням тривалості обробки, а також невисока адгезія осаджених оксидів.

Відомий спосіб зміцнення оксидами композиційного матеріалу на основі заліза [2] включає механічне легування з використанням порошків оксидів та сталеві матриці і наступний відпал, де у якості порошків оксидів беруть малостійкі оксиди Fe_2O_3 або Fe_3O_4 , а у якості сталеві матриці - порошки леговані елементами, що утворюють термостійкі наноксиди. Спосіб дозволяє отримати термостійке міцне покриття.

Недоліками цього способу є пористість, підвищена крихкість матеріалу та складність процесу отримання.

Найбільш близьким до заявленого є спосіб [3], який включає попередню обробку поверхні сталевих виробів плазово-електролітичним оксидуванням в анодному режимі впродовж 5-10 хвилин при напрузі формування від 0 до 180-200 В зі швидкістю 0,2-0,3 В/с та наступне плазово-електролітичне оксидування у біполярному режимі впродовж 5-10 хвилин при постійній анодній напрузі 180-200 В, постійній щільності катодної складової струму 0,5-1,0 А/см² та співвідношенні тривалості анодного та катодного періодів поляризації $a/k=1$, при цьому оксидовану поверхню додатково обробляють шляхом нанесення високодисперсного низькомолекулярного політетрафторетилена та нагрівом при 80-90 °С впродовж 50-70 хвилин, а плазово-електричне оксидування в анодному та біполярному режимах проводять в водному електроліті наступного складу, г/л: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 15,0-30,0; NaAlO_2 10,0-25,0; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 3,8-4,5. Спосіб дозволяє отримати покриття з високими антикорозійними властивостями. Недоліком цього способу є недостатньо міцне покриття, яке при гідроабразивній дії не витримує терміну експлуатації, та ускладнена технологія отримання покриття.

Задачею винаходу є удосконалення способу оксидування поверхні сплавів на основі заліза з метою отримання захисних оксидованих покриттів, які крім корозійної стійкості мають підвищену твердість та зносостійкість.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі оксидування виробів зі сплавів на основі заліза, який включає оксидування в водному електроліті новим є те, що процес оксидування проводять в катодному режимі при щільності струму 0,7-1,4 А/см², напрузі 30-85 В впродовж 20-30 хвилин в електроліті, до складу якого входять компоненти, що містять бор, карбонати лужних металів, гліцерин.

У способі, що заявляється, в прикатодній зоні формуються умови, за якими стало можливим отримати на поверхні сплавів на основі заліза дифузійний шар, до складу якого входять оксиди заліза Fe_3O_4 , е, б, г, д - Fe_2O_3 , FeO та трійні сполуки заліза, кисню та бору FeB_4O_7 , $\text{Fe}(\text{BO}_2)_2$, Fe_3BO_5 , Fe_3BO_6 . В залежності від локалізації кількість кисню коливається від 33,49 до 27,94 % ваг по границях зерен, а в самому зерні має величину порядку 24,1 % ваг. Згідно діаграмі стану Fe-O отримані концентрації кисню відносяться до багатой на кисень частини діаграми FeO (22,27 %O); Fe_3O_4 (27,64 %O); Fe_2O_3 (30,06 %O).

Присутність в дифузійній зоні зразків такої кількості кисню пояснюється значною здатністю до окислювання водяного пару. При даному способі обробки металу, навколо катоду утворюється паровий шар ("парова сорочка"). При високих температурах пар дисоціює з виділенням вільного кисню: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Кисень, що утворився в результаті дисоціації, взаємодіє з металом та окислює його: $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$, а далі здійснюється перехід від нижчого окисла до вищого: $6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$. Таким чином, основним легуючим компонентом в даному випадку є кисень. Він концентрується по границям зерен та утворює за даними рентгеноструктурного аналізу практично всі сполуки заліза з киснем. На рисунку зображена рентгенограма сталевих зразків після оксидування. За даними мікрорентгеноспектрального, рентгеноструктурного та металографічного аналізів виявлено, що Fe_3O_4 (магнетит) в основному утворюється в об'ємі зерна, а Fe_2O_3 (гематит) виділяється у вигляді крупних голок від границь

зерен та мілких голок в об'ємі зерна. При великій швидкості охолодження в зоні дії локальних температур розмір голок Fe_2O_3 досягає порядку 25-45 нм.

Специфіка умов, за якими відбувається насичення киснем поверхні катоду, дозволяє отримати тверде покриття на поверхні катоду, що складається зі стійких оксидів заліза, модифікованих бором.

Бор, згідно спектральному аналізу, присутній в шарі у кількості менше 1 %. Він суттєво впливає на процес насичення та формування фаз, змінює енергію активації при оксидуванні.

При оксидуванні в середовищі, де бор відсутній (табл.) на поверхні металу утворюється оксидований шар з менш якісними характеристиками. Процес утворення оксидованого шару уповільнюється. Тобто присутність бору впливає на дифузійний процес при оксидуванні, що забезпечує більш якісні характеристики оксидного шару.

Процес оксидування здійснюють в електроліті, який складається з водного розчину карбонату лужних металів, гліцерину, порошку бормістячого компоненту, наприклад, B_4C , який є джерелом атомів бору. Гліцерин створює пружне середовище, у якому карбід бору знаходиться у зваженому стані. Водний розчин карбонату лужних металів забезпечує електропровідність розчину.

Характерним для заявленого способу є те, що оксидування здійснюється при відносно невеликій напрузі, в деякому її інтервалі, що забезпечує щільність струму на катоді, який сприяє процесу оксидування.

Заявлений спосіб здійснюється таким чином.

Виріб із сплаву на основі заліза поміщають в водний розчин електроліту у якості катода. Процес електролізу проводять при напрузі 30-85 В, щільності струму 0,7-1,4 А/см² впродовж 20-30 хвилин.

Приклад 1

Проводили обробку зразків з технічно чистого заліза по заявленому способу - обробка в електроліті, що містить B_4C , карбонат натрію, гліцерин при напрузі 30-80 В, щільності струму 0,7-1,3 А/см², впродовж 28 хвилин. В результаті обробки за заявленим способом на поверхні зразка отримали дифузійний шар, що складається з шару оксидів товщиною 70-90 мкм та мікротвердістю, що змінюється по глибині шару від 1947 кг/мм² до 549 кг/мм².

Приклад 2

Проводили обробку зразків з технічно чистого заліза по заявленому способу - обробка в електроліті, що містить B_4C , карбонат натрію, гліцерин при напрузі 85 В, щільності струму 0,5-1,23 А/см², впродовж 24 хвилин. В результаті обробки за заявленим способом на поверхні зразка отримали дифузійний шар, що складається з шару оксидів товщиною 20-25 мкм та мікротвердістю, що змінюється по глибині шару від 841 кг/мм² до 603 кг/мм².

Приклад 3

Проводили обробку зразків з технічно чистого заліза по заявленому способу - обробка в електроліті, що містить B_4C , карбонат натрію, гліцерин при напрузі 70 В, щільності струму 0,5-1,5 А/см², впродовж 24 хвилин. В результаті обробки за заявленим способом на поверхні зразка отримали дифузійний шар, що складається з шару оксидів товщиною 20-30 мкм та мікротвердістю, що змінюється по глибині шару від 946 кг/мм² до 739 кг/мм².

Приклад 4

Проводили обробку зразків з технічно чистого заліза по способу - обробка в електроліті, що містить B_4C , карбонат натрію, гліцерин при напрузі 80-90 В, щільності струму 0,5 А/см², впродовж 50 хвилин. В результаті обробки за даним способом на поверхні зразка отримали дифузійний шар, що складається з шару оксидів товщиною 20-30 мкм та мікротвердістю, що змінюється по глибині шару від 1006 кг/мм² до 458 кг/мм².

Приклад 5

Проводили обробку зразків з технічно чистого заліза по заявленому способу - обробка в електроліті, що містить карбонат натрію, гліцерин при напрузі 50-85 В, щільності струму 0,7-1,27 А/см², впродовж 24 хвилин. В результаті обробки за заявленим способом на поверхні зразка отримали дифузійний шар, що складається з шару оксидів товщиною 20-30 мкм та мікротвердістю, що змінюється по глибині шару від 1225 кг/мм² до 666 кг/мм².

Результати пошуку оптимальних умов оксидування поверхні сплавів на основі заліза при обробці в електроліті представлено в таблиці 1.

З таблиці видно, що металографічні та механічні характеристики шару залежать від режиму електролізу та складу електроліту, а саме від присутності в ньому такого компонента, як бор. Високі мікротвердісні характеристики оксидованого шару отримали при порівняно невеликій напрузі (порядку 30-80 В) та щільності струму в межах 1,27-1,3 А/см². При других параметрах обробки якість оксидованого шару знижується (має меншу товщину та мікротвердість). При

відсутності бору в електроліті встановлення оптимального режиму отримання окисованого шару ускладнюється не рівноважними процесами в прикатодній зоні, що приводять до утворення більш нерівномірного окисованого шару, до складу якого входять нестійкі компоненти оксидів заліза, які сприяють руйнуванню покриття.

Отримане за заявленим способом покриття в порівнянні з покриттям, приведеним в роботах [1-3] має високі мікромеханічні характеристики. Структура дифузійного шару складається з фаз, що належать до багатой на кисень частини діаграми FeO (22,27 % O); Fe₃O₄ (27,64 % O); Fe₂O₃ (30,06 % O).

В спосіб, що заявляється, створено прості за рішенням умови насичення, які дозволяють одержати на поверхні виробів зі сплаву на основі заліза зносостійке покриття з модифікованого оксидного шару, за рахунок присутності кисню та бору в дифузійному шарі, що забезпечує високу твердість, зносостійкість та корозійну стійкість. Застосування запропонованого способу технічно просте та можливе для реалізації на будь-якій термічній ділянці інструментального виробництва.

Використані

Джерела інформації:

1. Способ оксидирования поверхности стали. RU 2293802 C1 МПК C25D 11/02, 20.02.2007.

2. Способ получения упрочняемого оксидами композиционного материала на основе железа. RU 2005136612 А МПК C22C 1/05, C22C 33/02, B22F 1/00, 27.05.2007.

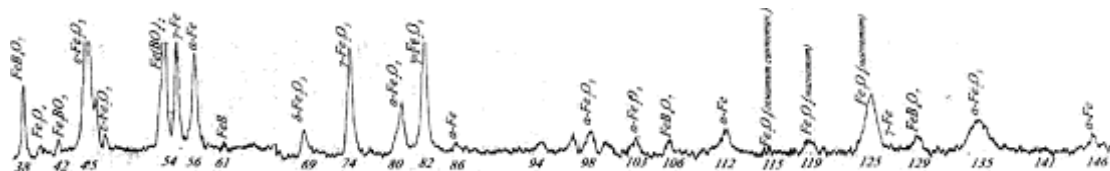
3. Способ получения защитных покрытий на стали. RU 2353716 C1, МПК C25D 11/02, 27.04.2009.

Таблица

№ п/п	Склад електроліту	Режим електролізу			Товщина шару, мкм	Мікротвердість шару, кг/мм ²	Примітки
		U, В	J, А/см ²	t, хв.			
1	містить бор	70	0,5-1,5	24	20-30	946, 739, 268	Примір
2	містить бор	85	0,41-1,23	24	20	841, 603	Примір
3	містить бор	85	0,4-0,74	24	20	1006, 946, 532, 258, 185	Примір
4	містить бор	85	0,27-0,88	20	-	-	Примір
5	містить бор	30-80	0,72-1,4	28	80-90	1947,1693 1413, 666, 549	заявлено
6	містить бор	50-85	0,4-1,54	28	50-60	1314, 1006	заявлено
7	містить бор	50-100	0,42-0,48	31			Примір
8	містить бор	70-90	0,64-1,50	20	10	841, 795, 603	Примір
9	містить бор	90	0,4-0,8	20	-	-	Примір
10	без бору	50-85	0,72-1,45	24	30	1225, 739, 666	Примір

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб оксидування виробів зі сплавів на основі заліза, що включає оксидування в водному електроліті, який **відрізняється** тим, що процес оксидування проводять в катодному режимі при щільності струму 0,7-1,4 А/см², напрузі 30-85 В впродовж 20-30 хвилин в електроліті, до складу якого входять компоненти, що містять бор, карбонати лужних металів, гліцерин.



Комп'ютерна верстка І. Скворцова

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