

**Descriere:**

Invenția se referă la galvanostegie, în particular, la sedimentarea electrolitică a acoperirilor de fier și poate fi aplicată în industria constructoare de mașini, aviație, în procesul de reparare și regenerare a pieselor de la mașini.

Sunt cunoscuți electroliții ce se folosesc pe larg la obținerea acoperirilor de fier și conțin clorură de fier(II) și acid clorhidric în următoarea componență, (g/L):  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - 400, HCl - 1,65 [1]. Principalul component în acești electroliți este clorura de fier(II), care permite obținerea acoperirilor de fier. Acidul clorhidric suprimă procesul de hidroliză a sării de fier.

Dezavantajul electroliților de acest tip este mica lor stabilitate din cauza oxidării parțiale a fierului(II), fapt ce duce la acumularea în băile electrolitice a unor cantități considerabile de fier(III). În același timp, la depunerea electrolitică a fierului are loc eliminarea hidrogenului, ceea ce condiționează alcalinizarea compartimentului catodic. Ca rezultat se atinge valoarea pH-ului de formare a hidroxizilor de fier(III), chiar și la densități minime ale curentului. Totodată, prezența fierului(III) în soluție contribuie la formarea compușilor de fier(III) greu solubili, ceea ce cauzează depunerea necalitativă cu asperități și diminuarea proprietăților fizico-mecanice ale acoperirilor obținute, reducând concomitent randamentul de curent. Electroliții sus-numiți conduc de asemenea la formarea petelor de coroziune și sunt sensibili la diferite impurități și adaosuri organice. Pentru a evita acest fenomen negativ electrolitul proaspăt preparat se supune unei tratări suplimentare cu cărbune activat.

La modificarea componenței electrolitului prin folosirea stabilizatorilor multe din neajunsurile descrise mai sus pot fi înlăturate. În calitate de stabilizatori s-au propus acidul ascorbic [2] și acidul aminoacetic [3]. Însă cea mai reușită până în prezent soluționare tehnică a problemei o prezintă electrolitul ce conține în calitate de stabilizator hidrazina [4], ales de autori în calitate de analog proxim pentru invenția propusă. Acest electrolit conține, g/L:

clorură de fier (II)	200...600
acid clorhidric	1,5...2,0
hidrazină	20...30.

Hidrazina din componența electrolitului preîntâmpină procesul spontan de oxidare a fierului(II) în fier(III) în prezența oxigenului din aer, excluzând astfel formarea acoperirilor necalitative. Stabilitatea acestui electrolit nu este totuși suficientă, deoarece în prezența hidrazinei la anod se produc un șir de procese secundare: la potențiale pozitive are loc oxidarea hidrazinei, precum și a produselor ei de disociere. Deci, în timpul electrolizei hidrazina reduce fierul(III), concomitent oxidându-se. Ca rezultat se diminuează stabilitatea băilor, fapt ce duce în final la acumularea fierului(III) în electrolit. Acoperirile de fier obținute din acest electrolit nu au o rezistență suficientă față de coroziune. Drept consecință aplicarea lor la regenerarea pieselor de mașini este limitată.

Sarcina invenției constă în îmbunătățirea stabilității electrolitului și sporirea rezistenței la coroziune a acoperirilor. Esența invenției constă în aceea că electrolitul pentru depunerea acoperirilor de fier, conținând clorură de fier(II), acid clorhidric și stabilizator, adăugător conține sulfat de aluminiu, iar în calitate de stabilizator se utilizează acidul tiosemicarbaziddiacetic în următorul raport optim al componentelor, g/L:

clorură de fier(II)	200...600
sulfat de aluminiu	60...100
acid clorhidric	1,5...2,0
acid tiosemicarbaziddiacetic ( $\text{H}_2\text{L}$ )	2,0...4,0

Rezultatul tehnic al invenției constă în formarea în electrolit a compușilor coordinativi stabili de fier cu acidul tiosemicarbaziddiacetic.

$\text{H}_2\text{L}$  s-a obținut conform procedurii descris de D.R. Goddard și S.Z. Nwankwo în Journal of Chemical Society. Part A. 1967, nr. 8. P. 1731.

Componentele principale (clorura de fier(II) și acidul clorhidric) sunt utilizate în limitele descrise pentru diferiți electroliți, inclusiv pentru analogul proxim. Electroliții cu concentrația clorurii de fier(II) de 200...600 g/L și a acidului clorhidric de 1,5...2,0 g/L propuși pentru aplicare în industrie posedă o conductibilitate electrică bună, asigură concentrația constantă a ionilor de fier în timpul funcționării băii, admit folosirea densităților de curent mari. De aceea în electrolitul revendicat aceste componente au fost luate ca bază, păstrându-se raportul lor.

La introducerea în electrolit a sulfatului de aluminiu (în calitate de tampon) și a  $\text{H}_2\text{L}$  (ca stabilizator), s-au obținut cele mai bune rezultate. După cum s-a menționat mai sus, în timpul depunerii electrolitice a fierului în spațiul catodic crește bazicitatea soluției, ceea ce favorizează procesul nedorit de formare a hidroxizilor de fier(II) și fier(III), care se preîntâmpină prin tamponarea soluției cu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Concentrația optimă de sulfat de aluminiu (60...100 g/L) s-a determinat din analiza dependenței stabilității electrolitului de concentrația sulfatului de aluminiu în lipsa stabilizatorului -  $\text{H}_2\text{L}$ . La funcționarea băii în electrolit are loc acumularea fierului (III), dar viteza acestui proces este mică pentru concentrația sulfatului de aluminiu de 60...100 g/L. Stabilitatea electrolitului testat se exprimă prin concentrația ionilor de fier(III), care se acumulează în timpul funcționării băii.

A acțiunea  $\text{H}_2\text{L}$  diferă de cea a hidrazinei. În timp ce hidrazina reduce ionii de  $\text{Fe}^{3+}$  în  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{L}$  leagă ionii de  $\text{Fe}^{3+}$  în complex în așa fel încât în electrolit practic sunt prezenți în stare liberă numai ionii de  $\text{Fe}^{2+}$ . Astfel se exclud toate procesele secundare descrise mai sus.

Prezența complexului fierului(III) cu  $\text{H}_2\text{L}$  în electrolitul de fier s-a determinat spectrofotometric. S-a demonstrat că soluția apoasă, care conține  $\text{FeCl}_3$  și  $\text{H}_2\text{L}$  în raport de 1:1, are același spectru electronic de absorbție cu un maxim pronunțat la 235 nm ca și complexul coordinativ  $\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})$  (Í.Á. Áyđáyéyó, Á.Á. Áíř. Óóđí. ílídáří. öččč. 1971, n.16, Nr.12, n.3277-3281) obținut în stare cristalină din soluțiile etanolicale ale  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{H}_2\text{L}$ , ceea ce indică formarea în electrolit a unui complex termodinamic stabil cu raportul fier (III):ligand egal cu 1:1.

Din analiza dependenței rezistenței la coroziune a acoperirilor și stabilității electrolitului de cantitatea  $\text{H}_2\text{L}$  adăugat s-a determinat concentrația optimă a stabilizatorului.

Introducerea cantităților de până la 1 g/L de  $\text{H}_2\text{L}$  îmbunătățește neînsemnat rezistența la coroziune a acoperirilor, micșorează cantitatea de fier(III) ce se formează în urma oxidării fierului(II). Pentru concentrațiile cuprinse între 2,0...4,0 g/L rezistența la coroziune a acoperirilor și stabilitatea electrolitului cresc simțitor, ionii de fier(III) sunt absenți iar randamentul de curent se mărește. La concentrații mai mari (până la 10 g/L) crește rezistența la coroziune a acoperirilor și stabilitatea electrolitului, pe când

randamentul de curent se micșorează. Analiza datelor obținute permite alegerea concentrațiilor optime pentru toate componentele noului electrolit prezentate în revendicări.

Tabelul 1

Influența componenței electrolitului de fier asupra stabilității acestuia și asupra rezistenței la coroziune a acoperirilor

Proprietățile	Componența electrolitului, g/L		
	Clorură de fier - 100, HCl - 1,5(analogul [1])	Clorură de fier- 400,HCl - 1,5, Hidrazină- 25(analogul proxim)	Clorură de fier - 400, HCl - 2,0, Sulfat de aluminiu- 100, H <sub>2</sub> L - 4,0 (electrolitul propus)
Rezistența la coroziune 10 <sup>-2</sup> g/cm <sup>2</sup>	7,5	5,8	0,62
Concentr. de fier(III) după 100 ore de funcționare a băii, g/L	4,0	2,5	0,015

În tabelul 1 sunt prezentate datele referitor la mărimea coeficientului capacității de acoperire, obținute la utilizarea electrolitului propus, precum și stabilitatea lui în raport cu analogul și analogul proxim.

Componența electrolitului propus se deosebește esențial în aspect pozitiv de cea a analogului și a analogului proxim. H<sub>2</sub>L și sulfatul de aluminiu adăugați în cantitățile indicate mai sus sporesc stabilitatea electrolitului și rezistența la coroziune a acoperirilor de fier.

Exemple de realizare a invenției

Electrolitul propus se obține printr-o adăugare a tuturor componentelor în condiții obișnuite, iar H<sub>2</sub>L se adaugă ultimul. Procesul de acoperire cu fier se efectuează prin metoda electrochimică la densitatea curentului de 15 A/dm<sup>2</sup> și temperatura de 40°C. Componența diferitelor variante de electrolit revendicat și proprietățile lor sunt prezentate în tabelul 2.

Rezistența la coroziune a acoperirilor obținute s-a determinat conform GOST 9.012-73. Concentrația ionilor de fier(III) în soluție s-a determinat prin metoda mercurometrică. Randamentul de curent s-a determinat gravimetric cu ajutorul coulombometrului de cupru.

Tabelul 2

Nr.	Componența electrolitului, g/L				Proprietățile electrolitului	
	FeCl <sub>2</sub> (-4H <sub>2</sub> O)	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (-18H <sub>2</sub> O)	HCl	H <sub>2</sub> L	Rezistența la coroziune * 10 <sup>-3</sup> , g/cm <sup>2</sup>	Concentrația de fier(III) după 100 ore de funcționare a băii, g/L
1	400	70	1,50	2,0	0,60	0
2	200	60	1,50	2,0	0,62	0
3	400	80	1,75	3,0	0,62	0
4	600	100	2,00	4,0	0,58	0,015

Efectul pozitiv al invenției constă în sporirea rezistenței la coroziune a acoperirilor obținute din noul electrolit, precum și ridicarea stabilității electrolitului, ceea ce majorează termenul de folosire a lui de circa două ori.