

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2379381

ЭЛЕКТРОЛИТ ЖЕЛЕЗНЕНИЯ

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет" (ВолгГАСУ) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2008141671

Приоритет изобретения **20 октября 2008 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **20 января 2010 г.**

Срок действия патента истекает **20 октября 2028 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам



Б.П. Симонов

Автор(ы): **Фомичев Валерий Тарасович (RU), Федоров Федор
Сергеевич (RU)**



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU (11) 2 379 381 (13) C1

(51) МПК
C25D 3/20 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2008141671/02, 20.10.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.10.2008

(45) Опубликовано: 20.01.2010 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2088700 C1, 27.08.1997. RU 2110622 C1,
10.05.1998. SU 1468979 A1, 30.03.1989.

Адрес для переписки:

400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1,
ГОУ ВПО ВолгГАСУ, отдел
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Фомичев Валерий Таракович (RU),
Федоров Федор Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Волгоградский
государственный
архитектурно-строительный университет"
(ВолгГАСУ) (RU)

(54) ЭЛЕКТРОЛИТ ЖЕЛЕЗНЕНИЯ

(57) Формула изобретения

Электролит железнения, содержащий серно-кислое железо (II), отличающийся тем, что он дополнительно содержит пирофосфат калия и гидроксид натрия при следующем соотношении компонентов, г/л:

Железо (II) серно-кислое	0,76-2,28
Калия пирофосфат	49,5-148,5
Гидроксид натрия	0,08-0,96.

R U 2 3 7 9 3 8 1 C 1



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008141671/02, 20.10.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.10.2008

(45) Опубликовано: 20.01.2010 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2088700 C1, 27.08.1997. RU 2110622 C1, 10.05.1998. SU 1468979 A1, 30.03.1989.

Адрес для переписки:

400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1,
ГОУ ВПО ВолгГАСУ, отдел
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Фомичев Валерий Тарасович (RU),
Федоров Федор Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет" (ВолгГАСУ) (RU)

(54) ЭЛЕКТРОЛИТ ЖЕЛЕЗНЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области гальванистегии и может найти применение в радиоэлектронной промышленности и других областях, требующих получения тонких пленок, либо нанесения подслоя железа. Электролит

содержит, г/л: железо (II) сернокислое 0,76-2,28; калия пирофосфат 49,5-148,5; гидроксид натрия 0,08-0,96. Технический результат: улучшение выравнивающих свойств электролита при низком выходе по току. 2 табл.

RU 2 379 381 C1

RU 2 379 381 C1

Изобретение относится к области нанесения тонких высококачественных железных покрытий электролитическим способом и может найти применение в радиоэлектронной промышленности, а также в других, требующих получения тонких пленок либо нанесения подслоя железа в процессах, при создании магнитной памяти высокой плотности и изготовлении специальных изделий.

Известен электролит железнения, содержащий хлористое железо и янтарную кислоту [Патент №823471, 1981 г., SU - аналог].

Недостатком данного электролита является необходимость проведения процесса в 10 кислой среде, ведущего к стравливанию материала поверхности, что ухудшает качество поверхности готового изделия. Кроме того, высокий расход хлористого железа ведет к дополнительным экономическим затратам.

Известен электролит железнения, содержащий фторборат железа, фторид натрия и изопропиловый спирт [Патент №1380284 A1, 1986 г., SU - аналог].

Недостатком данного электролита является необходимость проведения процесса при низком pH среды, что ведет к стравливанию материала поверхности, что ухудшает качество покрытия. Кроме того, использование токсичных компонентов данного электролита негативно влияет на окружающую среду.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по достигаемому техническому результату является электролит для предварительного железнения, содержащий при следующем соотношении компонентов, г/л:

Железо (II) сернокислое	4-7
Аммоний щавелевокислый	40-60
Борная кислота	10-30
Ацетилсалициловая кислота	0,1-0,2,

[Патент №2088700 C1, 1997 г., RU - прототип].

Использование известного электролита позволяет получить достаточно тонкие покрытия, однако применение в составе электролита аммония щавелевокислого и ацетилсалициловой кислоты оказывает определенное, но недостаточное влияние на его выравнивающие свойства. На структуру получаемого покрытия негативное влияние оказывают «краевые эффекты» с образованием неровных поверхностей.

Покрытия получаются тусклые, довольно быстро окисляющиеся, при этом образование ионов Fe^{3+} сильно снижает стабильность электролита.

Кроме того, использование в качестве анодов железных электродов приводит к увеличению концентрации железа, что уменьшает стабильность электролита, а сам процесс электролиза протекает при высокой температуре.

Технической задачей заявляемого электролита является получение тонких высококачественных равномерных по толщине железных покрытий за счет улучшения выравнивающих свойств электролита при низком выходе железа по току.

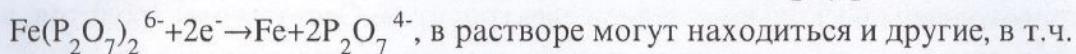
Поставленная техническая задача решается тем, что электролит железнения, содержащий сернокислое железо (II), дополнительно содержит пирофосфат калия и гидроксид натрия при следующем соотношении компонентов, г/л:

Железо (II) сернокислое	0,76-2,28
Калия пирофосфат	49,5-148,5
Гидроксид натрия	0,08-0,96

Пирофосфат калия представляет собой основную комплексообразующую добавку, применение которой позволяет увеличить выравнивающую способность электролита

при получении сверхтонких пленок 10-500 нм электрохимическим путем.

Пирофосфатный электролит с избытком ионов пирофосфата хорошо выравнивает растущие пленки, снижая возможное влияние неровностей структуры электрода и краевых эффектов при электролизе. При этом выделение железа происходит из шестизарядных пирофосфатных комплексных ионов $\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$:



в растворе могут находиться и другие, в т.ч.

смешанные комплексные соединения.

Использование гидроксида натрия как ПАВ препятствует восстановлению комплексов железа, снижает выход металла по току и также усиливает эффект выравнивания покрытия по площади осаждения, способствует получению блестящих поверхностей. Использование инертного анода, например платинового, позволяет избежать изменения концентрации железа, что дает возможность поддерживать выход металла по току на заданном низком уровне.

Таким образом, использование щелочного пирофосфатного электролита малой концентрации, а также использование инертных анодов способствует получению, в сравнении с прототипом, более тонких высококачественных и равномерных по толщине железных покрытий, что является новым техническим результатом заявляемого электролита.

Примеры конкретного исполнения.

Электролит для получения железных электролитических покрытий готовили на основе пирофосфата калия с небольшой добавкой гидроксида натрия.

Готовили несколько составов электролитов, отличающихся друг от друга содержанием сульфата железа (II), пирофосфата калия и гидроксида натрия. К раствору сульфата железа добавляли раствор пирофосфата калия. При этом соотношение между сульфатом железа и пирофосфатом калия брали равным 1:30, затем вводили раствор гидроксида натрия и доводили водой до требуемого объема. Процесс электроосаждения железа проводили при температуре $t=30-35^\circ\text{C}$ и плотности тока $j=1,5-5 \text{ A/dm}^2$.

В качестве катода брали медную фольгу площадью $0,25 \text{ dm}^2$, а в качестве анода - платиновую пластину. Медные электроды перед электролизом химически полировались, декапировались и в электролит вводились под током. Для осуществления процесса использовали постоянный ток.

Выход по току рассчитывали по данным использования медного кулонометра. Толщина покрытия рассчитывалась стандартным весовым методом.

Для сравнения готовили электролит по прототипу при следующем соотношении компонентов, г/л:

Железо (II) сернокислое	6
Аммоний щавелевокислый	50
Борная кислота	20
Ацетилсалациловая кислота	0,15.

Пример

Электролит готовили следующим образом: брали навеску сульфата железа (II) 7-водного $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч.) 13,9 г и растворяли в небольшом объеме воды, подкисленной 5 мл 10% серной кислоты H_2SO_4 , общий объем доводили до 100 мл. На 1 л электролита брали 25 мл этого раствора, к нему добавляли 187,5 мл 2 M раствора пирофосфата калия, 30 мл 0,2 M раствора гидроксида натрия и общий объем доводили

до 1 л дистиллированной водой. Раствор пирофосфата калия 2 М готовили растворением 330 г безводной соли (ЧДА) в 0,5 л воды. Раствор гидроксида натрия 0,2 М готовили из фиксанала 0,1 н. растворением его в 0,5 л воды. Полученный раствор подвергали электролизу при температуре $t=30^{\circ}\text{C}$ и плотности тока $j=2,5 \text{ A/dm}^2$.
5 Показатель кислотности раствора электролита составил 10,3.

Были приготовлены несколько составов электролитов. Составы электролитов, а также зависимость качества и толщины пленок, выхода по току металла от соотношения концентраций сульфата железа и пирофосфата калия, гидроксида натрия
10 приведены в таблице 1.

15

20

25

30

35

40

45

50

Таблица 1

Составы электролитов, зависимость качества и толщины пленок, выхода по току металла от соотношения концентраций сульфата калия и гидроксида натрия

Состав электролита (г/л), режимы электролиза, свойства покрытий и электролита	При различной концентрации пирофосфата калия и сульфата железа (II)						Пример	При различной концентрации гидроксида натрия	Прототип
	1	2	3	4	5	6			
Железо (II) сернокислое	0,76	1,14	1,52	1,9	2,28	3,8	7,6	1,9	1,9
Пирофосфат калия	49,5	74,25	99	123,75	148,5	247,5	495	123,75	123,75
Гидроксид натрия	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,08	0,16	0,24
Катодная плотность тока, А/дм ²	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Температура, °C	30	30	30	30	30	30	30	30	30
pH	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10	10,3	10,3
Выход по току, %	4,2	3,9	5,4	3,2	8,9	-	-	3,3	4,2
Толщина покрытия, нм	233	216	299	177	493	-	-	183	233
Внешний вид покрытия	Ровное устойчивое блестящее покрытие хорошего качества	Ровное устойчивое блестящее покрытие хорошего качества	Ровное устойчивое блестящее покрытие хорошего качества	Ровное устойчивое блестящее покрытие хорошего качества	Блестящее покрытие, плотоя алгезия, внутренние напряже ния, быстро разрушается	Ровное устойчи вое блестя щее покрытие хорошего качества	Ровное устойчи вое блестя щее покрытие хорошего качества	Ровное устойчи вое блестя щее покрытие хорошего качества	Ровное устойчи вое блестя щее покрытие хорошего качества

Из таблицы 1 видно, что наилучшие по блеску и равномерности покрытия получаются из электролита по примеру №4 при концентрации пирофосфата калия 123,75 г/л. Увеличение концентрации пирофосфата калия в электролите более 148,5 г/л приводит к значительному снижению качества получаемого покрытия за счет

увеличения внутренних напряжений в полученном покрытии и уменьшения его адгезии к основе, а уменьшение концентрации пирофосфата калия в электролите ниже 49,5 г/л требует более частой корректировки состава электролита. Увеличение концентрации гидроксида натрия более 0,96 г/л резко снижает стабильность электролита (выпадает осадок), а уменьшение концентрации менее 0,08 г/л требует более частой корректировки его состава.

Зависимость качества и толщины покрытия от плотности тока приведены в таблице 2.

10

Таблица 2

Состав электролита (г/л), режимы электролиза, свойства покрытий и электролита	Пример					
	1	2	3	4	5	Прототип
Железо (II) сернокислое	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	6
Пирофосфат калия	123,75	123,75	123,75	123,75	123,75	-
Гидроксид натрия	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	-
Катодная плотность тока, А/дм ²	1	2,5	5	7,5	10	2,5
Температура, °C	30	30	30	30	30	60
pH	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	6,0
Выход по току, %	6,3	3,2	3,2	0,8	0,5	26,6
Толщина покрытия, нм	139	177	354	133	111	1472
Внешний вид покрытия	Темное ровное устойчивое покрытие	Ровное устойчивое блестящее покрытие наилучшего качества	Ровное устойчивое блестящее покрытие хорошего качества	Темное матовое с черными вкраплениями	Темное матовое с черными вкраплениями	Тусклое покрытие, быстро окисляется, менее ровное, наличие «краевых эффектов»

На основе зависимостей качества и толщины покрытий от катодной плотности тока видно, что наилучшие покрытия получаются при плотностях тока от 2,5 до 5 А/дм².

Увеличение плотности тока приводит к появлению на катоде пленки гидроксосоединений, что резко снижает качество покрытия.

Таким образом, из анализа представленных данных видно, что применение заявляемого электролита с использованием пирофосфата калия в качестве комплексообразующей добавки обеспечивает в сравнении с электролитом по прототипу получение более качественных тонких железных пленок.

Использование предлагаемого электролита позволяет получать тонкие наноразмерные качественные пленки железа 10-500 нм; практически исключить реакции растворения, происходящие в кислой среде, и таким образом снизить влияние pH электролита на поверхность осадка; использовать небольшое количество сульфата железа (II), а также проводить процесс в условиях низкой температуры.

Формула изобретения

Электролит железнения, содержащий сернокислое железо (II), отличающийся тем, что он дополнительно содержит пирофосфат калия и гидроксид натрия при следующем соотношении компонентов, г/л:

Железо (II) сернокислое 0,76-2,28

RU 2 379 381 C1

Калия пирофосфат 49,5-148,5
Гидроксид натрия 0,08-0,96.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50