



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **111559** (13) **U**
(51) МПК

C25D 3/12 (2006.01)

C25D 11/02 (2006.01)

C25D 11/04 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2016 05848</p> <p>(22) Дата подання заявки: 30.05.2016</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.11.2016</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.11.2016, Бюл.№ 21</p>	<p>(72) Винахідник(и): Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Каракуркчі Ганна Володимирівна (UA), Горохівський Андрій Сергійович (UA), Ярошок Тамара Петрівна (UA), Галак Олександр Валентинович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	--

(54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНИХ КОБАЛЬТОВІСНИХ ОКСИДНИХ ПОКРИВІВ НА АЛЮМІНІЇ ТА ЙОГО ЛЕГОВАНИХ СПЛАВАХ

(57) Реферат:

Спосіб формування каталітично активних кобальтовмісних оксидних покриттів на алюмінії та його легованих сплавах плазмово-електролітичним оксидуванням. Процес проводять до максимальної напруги 150...190 В протягом 15...60 хв., при поступовому зниженні потужності процесу за рахунок зміни густини струму від початкової 5...10 А/дм² до кінцевої 2...3 А/дм² в електроліті. Електроліт містить, г/л: калію пірофосфат - 66,0...165,0; кобальту сульфат - 14,0...35,0; рН - 10,5...12,0.

UA 111559 U

Корисна модель належить до гальванотехніки, а саме до способів електрохімічного формування функціональних покриттів на вентильних металах, зокрема на алюмінії та його легованих сплавах. Сформовані оксидні системи можуть використовуватись як каталізатори в хімічній промисловості, комунальному господарстві, на автотранспорті, зокрема як каталітичні

5 покриття деталей циліндропоршневої групи двигунів внутрішнього згоряння.

Відомий спосіб формування каталітично активних шарів на носії з вентильного металу або його сплаву, який здійснюють методом мікродугового оксидування у лужному силікатному електроліті із додаванням ультрадисперсних порошоків оксидів алюмінію та/або цирконію й суміші солей перехідних металів [1].

10 Для формування кобальтовмісних покриттів використовують лужний електроліт температурою 20...40 °С, який має наступний склад, г/л:

натрію силікат	50
калію гідроксид	2
ультрадисперсний порошок алюмінію (питома поверхня не менш ніж 100м ² /г)	20
кобальту нітрат	1.

Процес проводять в імпульсному режимі протягом 1800 с за густини струму 90 А/дм², напруги 200...520 В і частоті імпульсів 50 Гц.

15 Сформоване покриття є щільним з незначною поруватістю і вмістом Al-13 %, Co - 5 %, Si-38,61 %.

Недоліком даного способу є: 1) незначний вміст кобальту, який саме і забезпечує каталітичні властивості матеріалу; 2) використання нітрату кобальту у складі електроліту, що може призводити до утворення токсичного NO₂ в процесі оксидування; 3) значний вміст кремнію, що знижує селективність каталітичного матеріалу та його експлуатаційні властивості.

20 Відомий спосіб формування оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах [2], який здійснюють анодуванням при напрузі 30...45 В та густині струму 0,5...1 А/дм² впродовж 40...60 хвилин з електроліту температурою 40...55 °С, що містить наступні компоненти, г/л:

кислота борна	10...40
кобальту сульфат	1...10

25 Перед формуванням покриття поверхню алюмінію або його сплавів з метою її збільшення у 3...5 разів піддають формоутворюючій обробці, яку проводять шляхом анодного травлення за температури 40...50 °С в електроліті, який містить г/л: натрію хлорид - 10...15; натрію перхлорат - 5...10; натрію нітрат - 2...5 в гальваностатичному режимі при густині струму 8...10 А/дм² протягом 15...20 хв. Поєднання попередньої обробки поверхні з оксидуванням в кобальтоборатному електроліті дозволяє формувати покриття чорного кольору, яке є стійким до механічних руйнувань, міцно зчеплене з основним металом та містить до 65 % кобальту.

30 Недоліками зазначеного способу є: 1) використання борної кислоти в складі електроліту, що може призводити до її включення в поверхневі шари та зниження каталітичної активності одержуваного матеріалу; 2) необхідність проведення попередньої формоутворюючої обробки поверхні в розчині, який містить хлорид- і нітрат-іони, що збільшує час та ускладнює проведення технологічного процесу.

35 Відомий, вибраний за прототип, спосіб отримання кобальтовмісних покриттів на алюмінії та його сплавах [3], який полягає у формуванні покриттів в анодно-іскровому (плазмово-електролітичному) режимі при максимальній напрузі 160...220 В, густині струму 1...10 А/дм² впродовж 40...60 хв. із електроліту при температурі 20...25 °С, який містить наступні компоненти, г/л:

калію пірофосфат	0,0...50,0
кобальту сульфат	90,0...150,0
натрій гідроксид	0,5...1,0.

40 Перед анодуванням основний метал (алюміній або його сплави) піддають формоутворюючій обробці протягом 15...25 хв. в гальваностатичному режимі за густини струму 8...10 А/дм² із електроліту температурою 40...50 °С, що містить, г/л: натрій хлорид - 10...15; натрій перхлорат - 5...10; натрій нітрат - 2...5. В такий спосіб на алюмінії та його сплавах можна формувати високорозвинені, товстошарові, дрібнокристалічні покриття, які міцно зчеплені з носієм, забарвлені у темно-синій колір з включеннями кобальту у вигляді дрібних крапель.

45 Недоліками даного способу є: 1) наявність натрію гідроксиду в складі електроліту, що зумовлює сильне залуження розчину і призводить до розтравлювання поверхні зі зменшенням товщини оксидного покриття; 2) необхідність проведення попередньої формоутворюючої обробки поверхні; 3) нерівномірний розподіл кобальту у покритті, що негативно впливає на

50 працездатність одержаного каталітичного матеріалу.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробки способу формування на алюмінії та його легованих сплавах каталітично активних кобальтовмісних оксидних покривів з високорозвиненою поверхнею, рівномірним розподілом легуючого компонента і міцним зчепленням з основним металом в одну стадію без попередньої електрохімічної обробки

5

основного металу.
Поставлена задача вирішується тим, що формування каталітично активних кобальтовмісних оксидних покривів на алюмінії та його легованих сплавах здійснюють плазмово-електролітичним оксидуванням, який відрізняється тим, що процес проводять до максимальної напруги 150...190 В протягом 15...60 хв. при поступовому зниженні потужності процесу за рахунок зміни густини струму від початкової 5...10 А/дм² до кінцевої 2...3 А/дм² в електроліті, який містить, г/л: калію пірофосфат - 66,0...165,0; кобальту сульфат - 14,0...35,0; рН - 10,5...12,0.

10

Спосіб, що заявляється, не передбачає процедуру попередньої електрохімічної формоутворюючої обробки поверхні і дозволяє одержувати на поверхні алюмінію та його легованих сплавів рівномірний шар змішаних нестехіометричних оксидів з вмістом кобальту до 50 ат. % (у перерахунку на метал) в одну стадію. Підготовка поверхні основного металу для формування покривів включає травлення у лужному розчині для видалення забруднень і знежирення з наступним ретельним промиванням дистильованою водою і сушінням. Процес проводять при постійному примусовому перемішуванні та охолодженні електроліту до 20...25 °С.

15

20

Початкова густина струму 5...10 А/дм² дозволяє досягти напруги початку іскріння 115...125 В протягом 10 хв. Процес ПЕО-покривів стабільно перебігає до напруги 190 В, її збільшення понад 190 В призводить до переходу процесу у "дуговий" режим, при якому електричні дуги "розбивають" поверхню сформованого покриву, зумовлюють зниження його товщини, збільшення крихкості та поруватості. Саме цьому по досягненню напруги мікродугового режиму густину струму поступово знижують до 2...3 А/дм² для підтримання інтенсивного іскріння, яке забезпечує формування товстошарових оксидних покривів з рівномірним розподілом кобальту у поверхневих шарах. При формуванні покривів на алюмо-кремнієвих сплавах типу АК12М2МгН (АЛ25) вміст кремнію у поверхневих шарах не перевищує 2,5 ат. %.

25

30

Крім того, режим поступового зниження потужності дозволяє економити витрати електроенергії на процес оксидування.

Одержані оксидні покриви мають високорозвинену поверхню та нестехіометричне співвідношення вмісту кобальту до кисню, що зумовлює високу каталітичну активність сформованого матеріалу.

35

Приклад 1

Покриття формували плазмово-електролітичним оксидуванням зразків алюмінію АЛ99 робочою площею 0,02 дм² з використанням серійного обладнання при постійному перемішуванні та охолодженні до температури 20...25 °С електроліту, який має склад, (г/л):

калію пірофосфат	132,0
кобальту сульфат	28,2
рН	11,5.

40

Початкова густина струму оксидування складає 5 А/дм², напруга початку іскріння 118 В, кінцева напруга формування - 180 В. По досягненні напруги мікродугового режиму 160...170 В густину струму знижено до 3 А/дм², починаючи з 3 хв. ПЕО. Загальна тривалість процесу - 10 хв.

На поверхні зразків сформовано компактне, рівномірне дрібнодисперсне і міцно зчеплене з основою покриття з розвиненою поверхнею, що містить: Al-36,65 ат. %; Со-4,64 ат. %; О - 58,71 ат. %.

45

Приклад 2

Покриття формували плазмово-електролітичним оксидуванням зразків сплаву АК12М2МгН (АЛ25) робочою площею 0,02 дм² з використанням серійного обладнання при постійному перемішуванні та охолодженні до температури 20...25 °С електроліту, який має склад, (г/л):

калію пірофосфат	99,0
кобальту сульфат	14,1
рН	10,9.

50

Початкова густина струму оксидування складає 10 А/дм², напруга початку іскріння 115 В, кінцева напруга формування - 190 В. По досягненні напруги мікродугового режиму 150...160 В густину струму поступово знижено: 1) до 8 А/дм², починаючи з 10 хв.; 2) до 6 А/дм², починаючи з 15 хв.; 3) до 3 А/дм², починаючи з 20 хв. Загальна тривалість процесу - 30 хв.

На поверхні зразків сформовано компактне, дрібнодисперсне, рівномірне, міцно зчеплене з основою покриття характерного рожево-фіолетового кольору, що містить, ат. %: Al-33,3; Co - 9,0; O - 55,2; Si-2,5.

Приклад 3

5 Покриття формували плазмово-електролітичним оксидуванням зразків сплаву АК12М2МгН (АЛ25) робочою площею 0,02 дм² з використанням серійного обладнання при постійному перемішуванні та охолодженні до температури 20...25 °С електроліту, який має склад, (г/л):

калію пірофосфат	132,0
кобальту сульфат	28,2
pH	11,5.

10 Початкова густина струму оксидування складає 5 А/дм², напруга початку іскріння 120 В, кінцева напруга формування - 170 В. По досягненні напруги мікродугового режиму 140...150 В густину струму знижено до 3 А/дм², починаючи з 15 хв. ПЕО. Загальна тривалість процесу - 40 хв.

На поверхні зразків сформовано компактне, дрібнодисперсне, рівномірне, міцно зчеплене з основою покриття характерного рожево-фіолетового кольору, що містить, ат. %: Al-48,98; Co-23,27; O - 25,94; Si-1,82.

15 Наведені приклади свідчать, що проведення плазмово-електролітичного оксидування алюмінію та його легованих сплавів у кобальто-пірофосфатних електролітах при поступовому зниженні потужності процесу за рахунок зміни густини струму дозволяє формувати каталітично активні кобальтовмісні оксидні покриття, які міцно зчеплені з основним металом та характеризуються рівномірним розподілом легуючого компонента і високорозвиненою

20 поверхнею.
Відомості щодо способу формування каталітично активних кобальтовмісних оксидних покриттів, що заявляється, наведено у таблиці.

Таблиця

Параметри	Прототип	Корисна модель
Режим	гальваностатичний, з попередньою формоутворюючою обробкою поверхні	гальваностатичний, з поступовим зниженням потужності процесу
Густина струму, А/дм ² :	1-10	2-10
початкова	-	5-10
кінцева	-	2-3
Напруга початку іскріння, В	немає даних	115-125
Час до початку іскріння, хв	немає даних	до 10
Максимальна напруга формування, В	160-220	150-190
Загальний час формування, хв	40-60	15-60
Склад електроліту, г/л:	калію пірофосфат - 30,0-50,0;	калію пірофосфат 66,0-165,0;
	кобальту сульфат - 90,0-150,0;	кобальту сульфат 14,0-35,0.
	натрій гідроксид - 0,5-1,0	
pH	немає даних	10,5-12,0
Температура електроліту, °С	20-25	20-25
Характеристика покриття	товстшарове, дрібнокристалічне, забарвлене в темно-синій колір, з включенням кобальту у вигляді дрібних крапель	компактне, дрібнодисперсне, з розвиненою поверхнею і рівномірним розподілом кобальту в поверхневому шарі, міцно зчеплене з основою
Вміст каталітично активних компонентів	до 65 %	кобальту до 50 ат. % (у перерахунку на метал), нестехіометричні оксиди Co _x O _y

25 Таким чином, способом, що заявляється, в режимі плазмово-електролітичного оксидування алюмінію та його легованих сплавів в одну стадію без попередньої електрохімічної обробки основного металу можна формувати рівномірні, дрібнодисперсні, міцно зчеплені з основою, високорозвинені каталітично активні покриття нестехіометричними оксидами кобальту з рівномірним розподілом легуючого компонента.

Джерела інформації:

1. Пат. 2152255 РФ, МПК В01J 37/34, В01J 21/00, В01J 21/04, В01J 23/16, В01J 23/70. Способ получения оксидных каталитически активных слоев и каталитически активный материал, полученный данным способом / Патентообладатель Мамаев А.И. - № 98113500/04, заявл. 14.07.1998; опубл. 10.07.2000.
- 5 2. Пат. 9332 Україна, МПК С25 11/02, 11/06. Спосіб отримання оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах / Заявник та власник патенту Національний технічний університет "ХПІ". - № u200502609; заявл. 22.03.2005; опубл. 15.09.2005, Бюл. № 9.
- 10 3. Пат. 9330 Україна, МПК С25 11/02. Спосіб отримання кобальтовмісних покриттів на алюмінії та його сплавах / Заявник та власник патенту Національний технічний університет "ХПІ". - № u200502607; заявл. 22.03.2005; опубл. 15.09.2005, Бюл.№ 9.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 15 Спосіб формування каталітично активних кобальтовмісних оксидних покриттів на алюмінії та його легованих сплавах плазмово-електролітичним оксидуванням, який **відрізняється** тим, що процес проводять до максимальної напруги 150...190 В протягом 15...60 хв., при поступовому зниженні потужності процесу за рахунок зміни густини струму від початкової 5...10 А/дм² до кінцевої 2...3 А/дм² в електроліті, який містить, г/л: калію пірофосфат - 66,0...165,0; кобальту
- 20 сульфат - 14,0...35,0; рН - 10,5...12,0.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

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