



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **95918** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C25D 11/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2014 08399	(72) Винахідник(и): Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Майба Марина Володимирівна (UA), Биканова Вікторія Валеріївна (UA), Ярошок Тамара Петрівна (UA), Герасимова Вікторія Володимирівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 23.07.2014	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.01.2015	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.01.2015, Бюл.№ 1	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)

(54) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ SnO_x -ВМІСНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ НА ВЕНТИЛЬНИХ МЕТАЛАХ

(57) Реферат:

Електроліт для формування SnO_x -вмісних функціональних покриттів на вентильних металах містить оксигенвмісну кислоту та/або її сіль і сполуку стануму та додатково містить буферуючі компоненти.

UA 95918 U

Корисна модель належить до електрохімічних технологій, зокрема синтезу SnO_x -вмісних функціональних покриттів на вентильних металах, і може бути застосована у різноманітних галузях виробництва, де до покриттів висувають вимоги щодо наявності каталітичних властивостей, високих зносостійкості та адгезійної взаємодії, наприклад в хімічній промисловості, мікроелектроніці, гетерогенному та електрокаталізі, машинобудуванні та ін.

Відомий електроліт для нанесення плівок SnO_2 на підкладки з нержавіючої сталі [1], який містить, моль/дм: сульфатну кислоту - 1,5, станум сульфат - 0,15. З такого електроліту електрохімічно осаджують плівки SnO_2 дендритної структури, які можуть застосовуватись для створення газових сенсорів. До недоліків синтезованих покриттів слід віднести досить високу наскрізну поруватість при низькій товщині плівок (20 нм).

Відомий електроліт для нанесення нанорозмірних плівок SnO_2 [2] на доповані фтором підкладки SnO_2 , одержані піролітично, який містить: станум (II) хлорид, натрію нітрат та нітратну кислоту. З такого електроліту електрохімічно осаджують поруваті плівки SnO_2 з розміром зерна 100-200 нм, які можуть застосовуватись для фотоелектрохімічного знешкодження органічних бар'єрів, однак, до недоліків слід віднести низьку товщину покриттів та використання екологічно небезпечних речовин.

Відомий електроліт формування анодних матеріалів Sn/SnO_x , TiO_y [3], який містить, моль/дм³: калію гідроксид - 0,5 та титанвмісну сполуку - $(1,0-23,4) \cdot 10^{-3}$. Оксидні плівки одержують анодуванням олов'яних електродів впродовж 5 хв. при потенціалі 3 В. З такого електроліту синтезують оксидні плівки змішаного складу, які можуть використовуватись як анодний матеріал для електрохімічного окиснення метил-трет-бутилового етеру, однак до недоліків слід віднести неможливість нанесення SnO_x -вмісних покриттів на метали і сплави іншого складу, а також необхідність безперервного корегування електроліту за титанвмісною сполукою.

Відомий вибраний за прототип [4], електроліт анодного нанесення покриття оксидною керамікою на алюміній та/або титан, який містить водорозчинні та/або вододисперговані комплексні фториди елементів, вибраних з групи, що складається з Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge та В. Технологічний процес включає приготування водного розчину анодування, до складу якого входить фосфорвмісна кислота та/або її сіль і один або більше компонентів, вибраних з групи комплексних водорозчинних або вододиспергованих фторидів, оксифторидів наступних елементів: Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge і В та їх сумішей; розміщення катода та виробу з алюмінію, алюмінієвого сплаву, титану або титанового сплаву як анода у наведеному розчині; пропускання постійного або змінного струму густиною 1-44 А/дм² та пікових напругах 200-600 В через розчин. Такий електроліт дозволяє формувати захисні оксиднокерамічні покриття, зокрема SnO_x -вмісні, до складу яких входить фосфор у кількості менше 10 мас. %, які характеризуються високою корозійною стійкістю та стійкістю до нагрівання й абразивного зношування, однак до недоліків слід віднести використання екологічно небезпечних фторидів і оксифторидів та високі енергетичні витрати технологічного процесу формування покриттів.

В основу корисної моделі поставлена задача розробки електроліту для формування SnO_x -вмісних функціональних покриттів на вентильних металах.

Поставлена задача вирішується тим, що нанесення оксидних шарів із вмістом SnO_x здійснюють мікродуговим окисдуванням вентильних металів в електроліті, що містить оксигенвмісну кислоту та/або її сіль, станум (II) сполуку та буферуючі компоненти при такому співвідношенні, моль/дм³:

оксигенвмісна кислота та/або	0,1-1,0
її сіль	
станум (II) сполука	0,02-0,2
буферуючі компоненти	до 0,05.

Застосування запропонованого електроліту, що містить оксигенвмісну кислоту та/або її сіль, станум (II) сполуку та буферуючі компоненти дозволяє отримати функціональні оксидні покриття з високою адгезією до підкладки. Введення до складу електроліту буферуючих компонентів забезпечує підвищення його стабільності та терміну дії.

За результатами дослідження елементного складу одержаних матеріалів методом скануючої електронної мікроскопії визначено, що одержані структури містять до 2 мас. % стануму. Синтезовані покриття виявляють активність при фотокаталітичному окисненні органічних сполук, зокрема азобарвника метилового жовтогарячого. Ступінь фотодеградації цієї сполуки впродовж 60 хв. становить 60–75 %.

Зіставний аналіз корисної моделі і прототипу

	Прототип	Корисна модель
1	2	3
Матеріал	алюміній, титан та їх сплави	вентильні метали та їх сплави
Склад електроліту, моль/дм ³	фосфорвмісна кислота та/або її сіль - 0,01-1,0; фториди елементів групи Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge та B - 0,01	оксигенвмісна кислота та/або її сіль - 0,1-1,0; станум (II) сполука - 0,02-0,2; буферуючі компоненти - до 0,05
Спосіб синтезу	анодне оксидування	мікроплазмове оксидування
Густина струму, А/дм ²	1-44	0,5-4,0
Напруга процесу, В	200-600	58-190
Температура розчину, °С	0-90	15-25
Тривалість обробки, хв.	2-6	10-60
Товщина покриттів, мкм	5-11	30-60
Корозійна стійкість, ($k_h \cdot 10^4$, мм/рік)	-	0,24-2,16
Ступінь фотодеградації азобарвника метилового жовтогарячого впродовж 60 хв, %	-	60-75

Приклад 1

5 Формування SnO_x-вмісного покриття здійснювали мікродуговим оксидуванням пластини із сплаву титану ВТ 1-0 розміром 25×20×3 мм у водному розчині, який містить, моль/дм: сульфатну кислоту - 1,0, станум (II) сполуку - 0,1 при густині струму 1,0 А/дм² та максимальній напрузі формування 152 В впродовж 20 хв. при перемішуванні та охолодженні електроліту.

10 Одержано покриття світло-сірого кольору товщиною 37 мкм із вмістом 1,51 мас. % стануму. Швидкість корозії в розчині 0,1 М натрій хлориду складає 0,64·10⁴ мм/рік, що відповідає групі стійкості "Вельми стійкі". Ступінь фотодеградації азобарвника метилового жовтогарячого впродовж 60 хв. складає 65-70 %.

Приклад 2

15 Формування SnO_x-вмісного покриття здійснювали мікродуговим оксидуванням пластини із сплаву титану ОТ4-1 розміром 50×10×2 мм у водному розчині, який містить, моль/дм³: карбонат лужного металу - 0,5, станум (II) сполуку - 0,05, буферуючі компоненти - 0,02 при густині струму 1,25 А/дм² та максимальній напрузі формування 160 В впродовж 30 хв. при перемішуванні та охолодженні електроліту.

20 Одержано покриття світло-сірого кольору товщиною 41 мкм із вмістом 1,26 мас. % стануму. Швидкість корозії в розчині 0,1 М натрій хлориду складає 1,04·10⁴ мм/рік, що відповідає групі стійкості "Вельми стійкі". Ступінь фотодеградації азобарвника метилового жовтогарячого впродовж 60 хв. складає 60-65 %.

Приклад 3

25 Формування SnO_x-вмісного покриття здійснювали мікродуговим оксидуванням пластини із сплаву цирконію Э-125 (ТУ 95.166-98) [5] розміром 40×20×2 мм у водному розчині, який містить, моль/дм³: калій дифосфат - 0,3, станум (II) сполуку - 0,02, буферуючі компоненти - 0,03 при густині струму 0,5 А/дм² та максимальній напрузі формування 210 В впродовж 60 хв. при перемішуванні та охолодженні електроліту.

30 Одержано покриття сірого кольору товщиною 56 мкм із вмістом 1,33 мас. % стануму. Швидкість корозії в розчині 0,1 М натрій хлориду складає 0,32·10⁴ мм/рік, що відповідає групі стійкості "Вельми стійкі". Ступінь фотодеградації азобарвника метилового жовтогарячого впродовж 60 хв. складає 70-75 %.

Таким чином, електроліт для формування SnO_x-вмісних функціональних покриттів на вентильних металах дозволяє надавати матеріалам, що обробляються, високу корозійну стійкість, забезпечувати високий рівень адгезійної взаємодії та фотокаталітичну активність.

Електроліт відрізняється високою стабільністю та ресурсом в умовах експлуатації, екологічною безпечністю та економічною доцільністю.

Джерела інформації:

1. Hoon J.-H. Synthesis of Porous SnO₂ Foam by Electrochemical Deposition and its Gas Sensing Properties /J.-H. Jeun, D.-H. Kim, S.-H. Hong //220th ECS Meeting, 2011. - Abstract 2563.
2. Cachet H. Electrochemically deposited porous tin dioxide films for photoelectrochemical applications /H. Cachet, T. Toupance, V. Vivier //17th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion - (QUANTSOL 2005). - Rauris, Salzburg, Österreich, March 13-19, 2005. - Режим доступу: www.quantisol.org/pub/pub_254.pdf.
3. Варгальок В.Ф. Електрохімічний розклад МТБЕ на електрохімічно сформованих на олові оксидних плівках змішаного складу /В.Ф. Варгальок, К.А. Плясовська, Ю.В. Сирота //Вопросы химии и химической технологии. - 2011. - № 4(1). - С. 96-98.
4. Патент 2420615 Российская Федерация МПК⁶ C25D011/08, C25D011/26 Изделие производства и способ анодного нанесения покрытия из оксидной керамики на алюминий и/или титан /ДОЛАН Шон Э. (US); заявитель и патентообладатель ХЕНКЕЛЬ АГ УНД КО КГаА (DE). - 2007119381/02; заявл. 25.10.2005; опубл. 27.11.2008.
5. Дуглас Д. Металловедение /Д. Дуглас - М.: Атомиздат, 1975. - 360 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- Електроліт для формування SnO_x-вмісних функціональних покриттів на вентильних металах, що містить оксигенвмісну кислоту та/або її сіль і сполуку стануму, який **відрізняється** тим, що додатково містить буферуючі компоненти при такому співвідношенні, моль/дм³:
- | | |
|--------------------------------------|----------|
| оксигенвмісна кислота та/або її сіль | 0,1-1,0 |
| станум (II) сполука | 0,02-0,2 |
| буферуючі компоненти | до 0,05. |

Комп'ютерна верстка В. Мацело

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