



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **115955** (13) **U**
(51) МПК

C25D 3/12 (2006.01)

C25D 11/02 (2006.01)

C25D 11/04 (2006.01)

C25D 11/06 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: а 2016 05066</p> <p>(22) Дата подання заявки: 06.05.2016</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.05.2017</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.05.2017, Бюл.№ 9</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)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
---	---

(54) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНИХ КОБАЛЬТОВМІСНИХ ОКСИДНИХ ПОКРИВІВ НА АЛЮМІНІЇ ТА ЙОГО ЛЕГОВАНИХ СПЛАВАХ

(57) Реферат:

Електроліт для формування каталітично активних кобальтовмісних оксидних покриттів на алюмінії та його легованих сплавах містить сульфат кобальту та пірофосфат калію. Крім цього, плазмово-електролітичне оксидування здійснюють в одну стадію з розчину, при наступному співвідношенні компонентів, (г/л): калію пірофосфат - 66,0...165,0; кобальту сульфат - 14,0...35,0; рН - 10,5...12,0.

UA 115955 U

Корисна модель належить до гальванотехніки, а саме до електролітів, що використовуються для електрохімічного формування функціональних покриттів на вентильних металах, зокрема на алюмінії та його легованих сплавах. Сформовані покриття можуть використовуватись як каталізатори в хімічній промисловості, машинобудуванні, зокрема як каталітичні покриття

5 деталей циліндропоршневої групи двигунів внутрішнього згоряння.

Відомий лужний електроліт із додаванням ультрадисперсних порошоків оксидів алюмінію та/або цирконію й суміші солей перехідних металів (Mn, Cr, Cu, Co, Fe) для формування каталітичного покриття методом мікродугового оксидування носія із вентильного металу або його сплаву [1].

10 Згідно з корисною моделлю кобальтовмісні покриття на сплавах алюмінію одержують із електроліту складу, г/л:

натрію силікат	50;
калію гідроокис	2;
ультрадисперсний порошок алюмінію	20;
кобальту нітрат	1.

Процес проводять у ванні із примусовим охолодженням та перемішуванням за температури електроліту 20...40 °С в анодному режимі, частота імпульсів - 50 Гц, тривалість імпульсів - 50...300 мкс, густина струму - 90 А/дм², напруга - 370 В, час обробки - 1800 с.

15 Із електроліту указанного складу формується щільне, низькопорувате покриття, що складається із внутрішнього шару оксиду вентильного металу та зовнішнього шару оксидних форм металу зі значними кількостями груп атомів або частинок ультрадисперсних порошоків алюмінію. До складу зовнішнього шару покриття входять, %: алюміній - 13; кремній - 38,61; кобальт - 5.

20 Серед недоліків даного електроліту можна відмітити: 1) низький вміст кобальту, який саме і має забезпечувати каталітичні властивості покриття; 2) використання нітрату кобальту у складі електроліту, що може призводити до утворення токсичного NO₂; 3) складність технологічного процесу через необхідність попереднього одержання ультрадисперсних порошоків із заданою питомою поверхнею. Перелічені чинники суттєво здорожують процес одержання каталітично

25 активних матеріалів. Крім того, значний вміст кремнію негативно впливає на селективність та працездатність каталізатора.

Відомий електроліт формування оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах [2], який містить компоненти, г/л:

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

30 Оксидне покриття отримують звичайним оксидуванням при густині струму 0,5...1 А/дм² та напрузі 30...45 В, час обробки складає 40...60 хвилин, температура електроліту - 40...55 °С.

Процесу формування покриття передуює етап формоутворюючої обробки поверхні з метою її збільшення, 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. Оксидування в

35 зазначеному електроліті дозволяє одержувати стійке до механічних руйнувань покриття чорного кольору, яке міцно зчеплене з основним металом (алюмінієм) з вмістом кобальту до 65 %.

Недоліком зазначеного електроліту є наявність борної кислоти, яка може включатися до поверхневих шарів та знижувати каталітичну активність матеріалу. Необхідність проведення попередньої формоутворюючої обробки поверхні в розчині, який містить хлорид- і нітрат-іони, збільшує час та ускладнює проведення технологічного процесу.

40 Відомий, вибраний за прототип, електроліт для отримання кобальтовмісних покриттів на алюмінії та його сплавах, що містить наступні компоненти [3], г/л:

калію пірофосфат	30,0...50,0;
кобальту сульфат	90,0...150,0;
натрій гідроксид	0,5...1,0.

45 Формування покриттів на алюмінії та його сплавах із указанного електроліту проводять в анодно-іскровому режимі при максимальній напрузі іскріння 160...220 В, густині струму 1...10 А/дм² і температурі електроліту 20...25 °С впродовж 40...60 хв. Перед анодуванням зразок піддають формоутворюючій обробці в гальваностатичному режимі за густині струму 8...10 А/дм² протягом 15...25 хв. із електроліту з температурою 40...50 °С, що містить, г/л: натрій хлорид - 10...15; натрій перхлорат - 5...10; натрій нітрат - 2...5.

Анодно-іскрова обробка алюмінію та його сплавів у комплексному електроліті дозволяє формувати високорозвинені, товстошарові, дрібнокристалічні покриття, міцно зчеплені з носієм, які забарвлені у темно-синій колір та мають включення кобальту у вигляді дрібних крапель.

Недоліком даного електроліту є наявність натрію гідроксиду, що зумовлює сильне залуження розчину, внаслідок чого відбувається розтравлювання поверхні зі зменшенням товщини оксидного шару, а також необхідність проведення попередньої формуючої обробки поверхні. Крім того, електроліт не забезпечує рівномірний розподіл каталітично активного компонента у покритті, що негативно впливає на працездатність одержаного матеріалу.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробки стабільного нетоксичного електроліту для формування на алюмінії та його легованих сплавах каталітично активних кобальтовмісних оксидних покриттів з високорозвиненою поверхнею, рівномірним розподілом легуючого компонента і міцним зчепленням з основним металом в одну стадію (без попередньої обробки).

Поставлена задача вирішується тим, що формування каталітично активних кобальтовмісних оксидних покриттів на алюмінії та його легованих сплавах проводять із електроліту, що містить сульфат кобальту та пірофосфат калію, який відрізняється тим, що плазмово-електролітичне оксидування здійснюють в одну стадію з розчину, при наступному співвідношенні компонентів, (г/л):

калію пірофосфат	66,0...165,0
кобальту сульфат	14,0...35,0
pH	10,5...12,0.

Електроліт готують розчиненням розрахункової кількості калію пірофосфату у дистильованій воді із наступним додаванням до утвореного розчину кобальту сульфату.

Електрохімічну обробку алюмінію та його легованих сплавів в електроліті указанного складу рекомендовано проводити у режимі плазмово-електролітичного оксидування (ПЕО) при температурі електроліту 20...25 °С і густині струму 2...10 А/дм² протягом 15...60 хв.

Гідроліз пірофосфат-іонів, що входять до складу електроліту, обумовлює лужний характер середовища і забезпечує утворення оксидної плівки та формування нестехіометричних оксидних систем в ПЕО-режимі. Водночас, за відсутності додаткового натрію гідроксиду не відбувається надлишкове розтравлювання поверхневого шару оксиду алюмінію. Інкорпорування кобальту до складу оксидних покриттів відбувається з негативно заряджених пірофосфатних комплексів $[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$, які в електричному полі прямують до аноду. Причому при меншій порівняно із прототипом концентрації іонів кобальту в електроліті забезпечується їх високий вміст та рівномірний розподіл в оксидному покритті за рахунок включення в матрицю оксиду алюмінію і перебігу термохімічних реакцій за участю компонентів електроліту.

Із заявленого електроліту в режимі ПЕО в одну стадію на алюмінії та його легованих сплавах формуються щільні рівномірні оксидні покриття характерного рожево-фіолетового кольору із вмістом кобальту до 50,0 ат. % (у перерахунку на метал). При оксидуванні кремнійвмісних сплавів типу АК12М2МгН (АЛ25) вміст кремнію у поверхневому шарі не перевищує 2,5 ат. %. Одержані оксидні плівки мають високорозвинену поверхню і характеризуються нестехіометричним співвідношенням вмісту металів (алюмінію, кобальту) до кисню в поверхневому шарі, що забезпечує високу каталітичну активність матеріалу.

Приклад 1

Покриття формували на зразках сплаву марки АК12М2МгН (АЛ25) з робочою площею зразка 0,02 дм² із електроліту складу, (г/л):

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

Формування покриттів здійснювали з використанням серійного обладнання в плазмово-електролітичному режимі густиною струму 10 А/дм², до кінцевої напруги 190 В із загальною тривалістю процесу 30 хв. при постійному перемішуванні та охолодженні електроліту до температури 25 °С.

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

Приклад 2

Покриття формували на зразках сплаву марки АК12М2МгН (АЛ25) з робочою площею 0,02 дм² із електроліту складу (г/л):

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

Формування покриттів здійснювали з використанням серійного обладнання в плазмово-електролітичному режимі густиною струму 5 А/дм², до кінцевої напруги 170 В із загальною тривалістю процесу 40 хв. при постійному перемішуванні та охолодженні електроліту до температури 20 °С.

5 На поверхні зразків сформовано компактне, рівномірне дрібнодисперсне і міцно зчеплене з основою покриття з розвиненою поверхнею і характерним рожево-фіолетовим кольором, що містить: Al-48,98 ат. %.; Co-23,27 ат. %; O - 25,94 ат. %; Si-1,82 ат. %.

Приклад 3

10 Покриття формували на зразках алюмінію АЛ99 з робочою площею 0,02 дм² із електроліту складу (г/л):

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

Формування покриттів здійснювали з використанням серійного обладнання в плазмово-електролітичному режимі густиною струму 5 А/дм², до кінцевої напруги 180 В із загальною тривалістю процесу 10 хв. при постійному перемішуванні та охолодженні електроліту до температури 20 °С.

15 На поверхні зразків сформовано компактне, рівномірне дрібнодисперсне і міцно зчеплене з основою покриття з розвиненою поверхнею і характерним рожево-фіолетовим кольором, що містить: Al-36,65 ат. %.; Co-4,64 ат. %; O - 58,71 ат. %.

Наведені приклади свідчать, що варіювання концентрації компонентів електроліту та режимів ПЕО дозволяє формувати рівномірні, міцно зчеплені з основним металом кобальтовмісні оксидні покриття з вмістом кремнію не більше 3 ат. %.

20 Відомості щодо складу електроліту, що заявляється, наведено у таблиці.

Таблиця

Параметри	Прототип	Корисна модель
Склад електроліту, г/л:	калію пірофосфат - 30,0-50,0; кобальту сульфат - 90,0-150,0; натрію гідроксид - 0,5-1,0	калію пірофосфат 66,0-165,0; кобальту сульфат 14,0-35,0.
pH	немає даних	10,5-12,0
Температура електроліту, °С	20-25	20-25
Густина струму, А/дм ²	1-10	2-10
Напруга, В	160-220	140-190
Загальний час формування, хв...	40-60	15-60
Характеристика покриття	товстошарове, дрібнокристалічне, забарвлене в темно-синій колір, з включенням кобальту у вигляді дрібних крапель	рівномірне, компактне, дрібнодисперсне, з розвиненою поверхнею, 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, з електроліту, що заявляється, на алюмінії та його легованих сплавах в режимі плазмово-електролітичного оксидування в одну стадію без попередньої обробки можна формувати рівномірні, дрібнодисперсні, міцно зчеплені з основою, високорозвинені каталітично активні покриття нестехіометричними оксидами кобальту.

Джерела інформації:

30 1. Пат. 2152255 РФ, МПК В01J37/34, В01J21/00, В01J21/04, В01J23/16, В01J23/70. 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.

35 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.

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.

5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

10

Електроліт для формування каталітично активних кобальтовмісних оксидних покриттів на алюмінії та його легованих сплавах, що містить сульфат кобальту та пірофосфат калію, який **відрізняється** тим, що плазмово-електролітичне оксидування здійснюють в одну стадію з розчину, при наступному співвідношенні компонентів, (г/л): калію пірофосфат - 66,0...165,0; кобальту сульфат - 14,0...35,0; рН - 10,5...12,0.

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601