



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110589** (13) **C2**
(51) МПК (2015.01)
C25D 11/04 (2006.01)
C25D 11/02 (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01)
C25D 15/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2015 00127</p> <p>(22) Дата подання заявки: 12.01.2015</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 12.01.2016</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 10.07.2015, Бюл.№ 13</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.01.2016, Бюл.№ 1</p>	<p>(72) Винахідник(и): Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Андрощук Дмитро Степанович (UA), Ярошок Тамара Петрівна (UA), Парсаданов Ігор Володимирович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 4612 U, 17.01.2005 UA 80762 C2, 25.10.2007 UA 89526 C2, 10.02.2010 RU 2152255 C1, 10.07.2000 DD 248064 A1, 29.07.1987 EP 1184079 A2, 06.03.2002 US 6916414 B2, 12.07.2005 UA 90106 U, 12.05.2014</p>
---	---

(54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНИХ ПОКРИТТІВ ОКСИДАМИ МАНГАНУ НА СПЛАВАХ АЛЮМІНІЮ

(57) Реферат:

Винахід належить до гальваностегії, зокрема електрохімічного отримання на алюмінієвих сплавах. Заявлено спосіб, у якому проводять анодно-іскрове оксидування, високолегованих сплавів алюмінію в дві стадії із загальною тривалістю процесу 30-60 хв. На першій - густиною струму 5-15 А/дм² до напруги U=130-140 В, на другій - 15-25 А/дм² до кінцевої напруги 190-240 В з постійним перемішуванням та охолодженням електроліту до 20-30 °С з розчину, що містить, г/л: гідроксид лужного металу - 0,2-50,0, калій перманганат 7,0-240,0. Спосіб дозволяє отримати міцно зчеплене, каталітично активне манганвмісне покриття, яке має високорозвинену поверхню, на носії з високолегованого сплаву алюмінію.

UA 110589 C2

Винахід належить до гальваностегії, зокрема до електрохімічного отримання функціональних покриттів на алюмінієвих сплавах, які можуть бути використані як каталізatori в хімічній промисловості, каталітичні покриття камер згоряння ДВС та при знешкодженні газових викидів автотранспорту. Відомий спосіб виготовлення блочного каталізатора для очистки

5 викидних газів від оксидів нітрогену, що включає формування блока з попередньо гофрованих та анодованих титанових пластин, на які нанесено каталітично активну речовину, отриману високотемпературним відновленням 10 %-го розчину гексахлороплатинової кислоти H_2PtCl_6 . Однак, наявність сполуки коштовного металу і складна технологічна схема, а саме: надання

10 пластинам потрібної форми, їх анодування, обробка мурашиною кислотою, просякання гексахлороплатиновою кислотою і прожарювання при 500 °С задля отримання майбутньої каталітично активної речовини [1], роблять спосіб енергозатратним, а, відповідно, і занадто дорогим.

Також, існує розробка, за якою каталізatori для знешкодження газових викидів автотранспорту отримують на основі перовськітів лантану, кобальту та мангану з додаванням

15 стронцію. За показниками каталітичної активності такі системи перевищують платину, але недоліки способу пов'язані зі значною вартістю сполук лантану та стронцію, а також складною технологічною схемою їх виготовлення [2].

Відомий також, обраний за найближчий аналог, спосіб електролітичного нанесення покриття діоксидом мангану на алюміній та його сплав Амц [3].

20 Згідно з винаходом, на попередньо обробленій в імпульсному режимі поверхні носія в анодно-іскровому режимі постійним струмом 5-15 А/дм² при температурі 20-25 °С і постійному перемішуванні формують оксидний шар до кінцевої напруги 90-150 В; в електроліті з наступним співвідношенням компонентів (г/л):

КОН	1-50
KMnO4	16-240.

25 За такого режиму на поверхні алюмінію і сплаву Амц утворюються змішані оксидні покриття, що містять 80-90 мас. % оксидів мангану. Головний недолік способу полягає у неможливості одержання покриттів оксидами мангану на поверхні легованих сплавів алюмінію, що містять кремній та мідь, зокрема Д16 та АЛ25, які використовують як конструкційні матеріали і які саме і є найбільш поширеними носіями каталітичних шарів.

30 В основу винаходу поставлено задачу отримати каталітично активні покриття змішаними нестехіометричними оксидами мангану, яке має високорозвинену поверхню і міцне зчеплення з носієм - високолегованими сплавами алюмінію, зокрема тими, з яких виготовляють поршневу групу двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ) - дизельних або бензинових.

35 Поставлена задача досягається тим, що плазмово-електролітичне оксидування проводять в дві стадії в одному і тому самому електроліті. На першій стадії оксидування здійснюють густиною струму 15-25 А/дм² до появи стабільного іскріння ($U = 130-140$ В), яке досягається за 5-10 хвилин. Другу стадію оксидування проводять густиною струму 5-15 А/дм² до кінцевої напруги 190-240 В при перемішуванні електроліту і температурі 20-30 °С з розчину, що містить гідроксид лужного металу, калій перманганат при такому співвідношенні компонентів (г/л):

гідроксид лужного металу	0,2-50,0
калій перманганат	7,0-240,0

Загальна тривалість оксидування (обидві стадії) становить 30-60 хвилин.

40 Для видалення забруднень та знежирення, поверхню зразка перед оксидуванням протравлюють у лужному розчині, ретельно промивають дистильованою водою і висушують. При цьому в способі, що заявляється, виключено процедуру попередньої електрохімічної обробки поверхні носія.

45 Згідно з винаходом, оксидування в анодно-іскровому режимі в електроліті, який містить гідроксид лужного металу та калій перманганат, внаслідок одночасної реалізації процесів електрохімічного оксидування носія та термічного розкладання компонентів електроліту, дає можливість формувати на поверхні алюмінієвого сплаву шар змішаних нестехіометричних оксидів мангану. Завдяки такій технології покриття має високі адгезійні характеристики, поверхневий вміст оксидів мангану в ньому сягає 85-95 %, а співвідношення вмісту мангану до

50 кисню в поверхневому шарі становить від 1:1,6 до 1:1,9, що відповідає високій каталітичній активності матеріалу. На фіг.1 та на фіг.2 показано рельєф та приведені співвідношення компонентів отриманих покривів. Процес нанесення покриття стабільно перебігає до напруги 240 В. Оксидування при напрузі понад значення 240 В призводить до появи електричних дуг, які «розбивають» поверхню, роблячи її поруватою і крихкою.

55 Запропонований спосіб здійснюють наступним чином.

Зразок зі сплаву алюмінію протравлюють в лужному розчині, ретельно промивають проточною водою і висушують. Формування покриття шаром нестехіометричних оксидів мангану на зразку проводять на серійному обладнанні в анодно-іскровому режимі за наступним алгоритмом. На першій стадії оксидування здійснюють густиною струму 15-25 А/дм² до появи стабільного іскріння (U=130-140 В), яке за досягається за 5-10 хвилин. Другу стадію оксидування проводять, густиною струму 5-15 А/дм² до кінцевої напруги 190-240 В при перемішуванні електроліту і температурі 20-30 °С з розчину, що містить гідроксид лужного металу, калій перманганат при такому співвідношенні компонентів (г/л):

гідроксид лужного металу 0,2-50,0
калій перманганат 7,0-240,0.

Загальна тривалість оксидування (обидві стадії) становить 30-60 хвилин.

Приклад 1

Для формування покриття використовували зразки сплаву марки АЛ25, хімічний склад якого наведено в таблиці нижче.

Таблиця

Хімічний склад сплаву марки АЛ25

Al		Si	Cu	Mg	Ni	Fe
79,5-58,55 %		11-13 %	1,5-3 %	0,8-1,3 %	0,8-1,3 %	до 0,8 %
Mn	Zn	Cr	Ti	Pb	Sn	домішки
0,3-0,6 %	до 0,5 %	до 0,2 %	0,05-0,2 %	до 0,1 %	до 0,02 %	всього 1,3 %

Робоча площа зразку становить 0,01 дм². Електроліт готували розчиненням компонентів у дистильованій воді за звичайних умов. Поверхню зразка протравлювали у лужному розчині, промивали, висушували і формували покриття із застосуванням серійного обладнання в анодно-іскровому режимі густиною струму 20 А/дм² на першій та 10 А/дм² на другій стадії, до кінцевої напруги 225 В із загальною тривалістю процесу 60 хвилин при постійному перемішуванні та охолодженні електроліту до температури 25-30 °С. Іскріння почалось на 8 хвилині.

Використовували електроліт складу (г/л):

гідроксид лужного металу 0,4
калій перманганат 15,8.

В результаті, на поверхні носія сформовано дрібнодисперсне, компактне та рівномірне покриття, міцно зчеплене з основою, що містить 87% оксидів мангану складу MnO_{1,63} (фіг.1).

Приклад 2 :

Для формування покриття використовували зразки сплаву марки АЛ25 (див. табл.) площею 0,01 дм². Електроліти готували розчиненням компонентів у дистильованій воді за звичайних умов. Зразок протравлювали в лужному розчині, промивали і висушували. Покриття наносили із застосуванням серійного обладнання в анодно-іскровому режимі густиною струму 20 А/дм² на першій та 5 А/дм² на другій стадії. Загальний час оксидування 30 хвилин. Напруга іскріння була досягнута на 5-ій хвилині. Кінцева напруга - 210 В. Процес проводили при перемішуванні та охолодженні електроліту до температури 25-30 °С. Склад електроліту (г/л):

гідроксид лужного металу 0,8
калій перманганат 7,9.

На поверхні носія сформовано дрібнодисперсне, компактне та рівномірне покриття з розвиненою поверхнею, міцно зчеплене з основою, що містить 92 % оксидів мангану складу MnO_{1,87} (фіг.2).

Таким чином, анодно-іскрове оксидування алюмінію та його сплавів у лужному розчині калію перманганату дозволяє формувати покриття оксидами мангану з високим вмістом каталітичного компоненту.

Джерела інформації:

1. Пат. 90106 Україна, МПК В01J 35/00, В01J 37/00. Спосіб виготовлення блочного каталізатора очистки викидних газів від оксидів нітрогену / Заявник та власник патенту НТУ «ХПІ» № u201315001; заявл. 23.12.2013; опубл. 12.05.2014, Бюл. № 9.

2. Kim H.C., Qi G., Dahlberg K., Li W. Strontium-Doped Perovskites Rival Platinum Catalysts for Treating NO_x // Science. - 2010. - № 327. - pp. 1624-1627.

3. Пат. 74104 Україна, МПК С25D 11/02, 11/04. Спосіб електролітичного нанесення покритті діоксином мангану на алюміній та його сплави / Заявник та власник патенту Національний

технічний університет "ХПІ". - № u20040604983; заявл. 23.06.2004, опубл. 17.10.2005, Бюл. № 10.

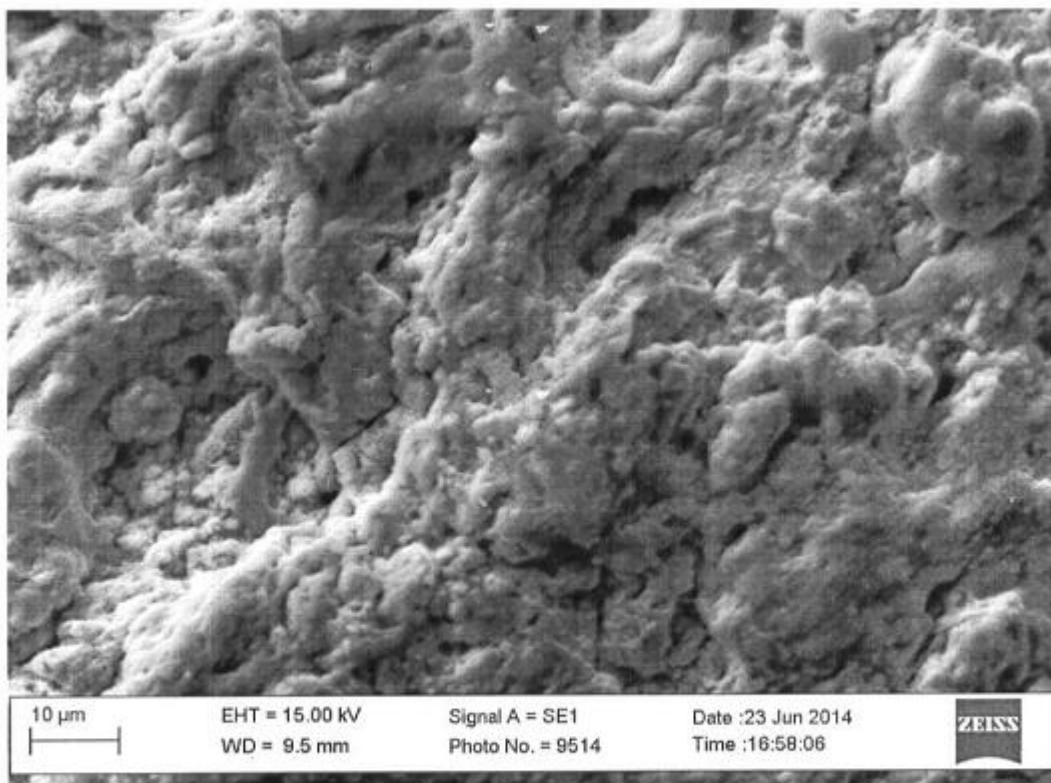
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5

Спосіб електролітичного формування каталітично активних покриттів оксидами мангану на сплавах алюмінію, який **відрізняється** тим, що як електролітичне формування проводять анодно-іскрове оксидування, а як сплави алюмінію використовують високолеговані сплави, анодно-іскрове оксидування яких здійснюють в тому самому електроліті в дві стадії із загальною тривалістю процесу 30-60 хв.: на першій - густиною струму 5-15 А/дм² до напруги U=130-140 В, на другій - 15-25 А/дм² до кінцевої напруги 190-240 В з постійним перемішуванням та охолодженням електроліту до 20-30 °С з розчину, що містить, г/л:

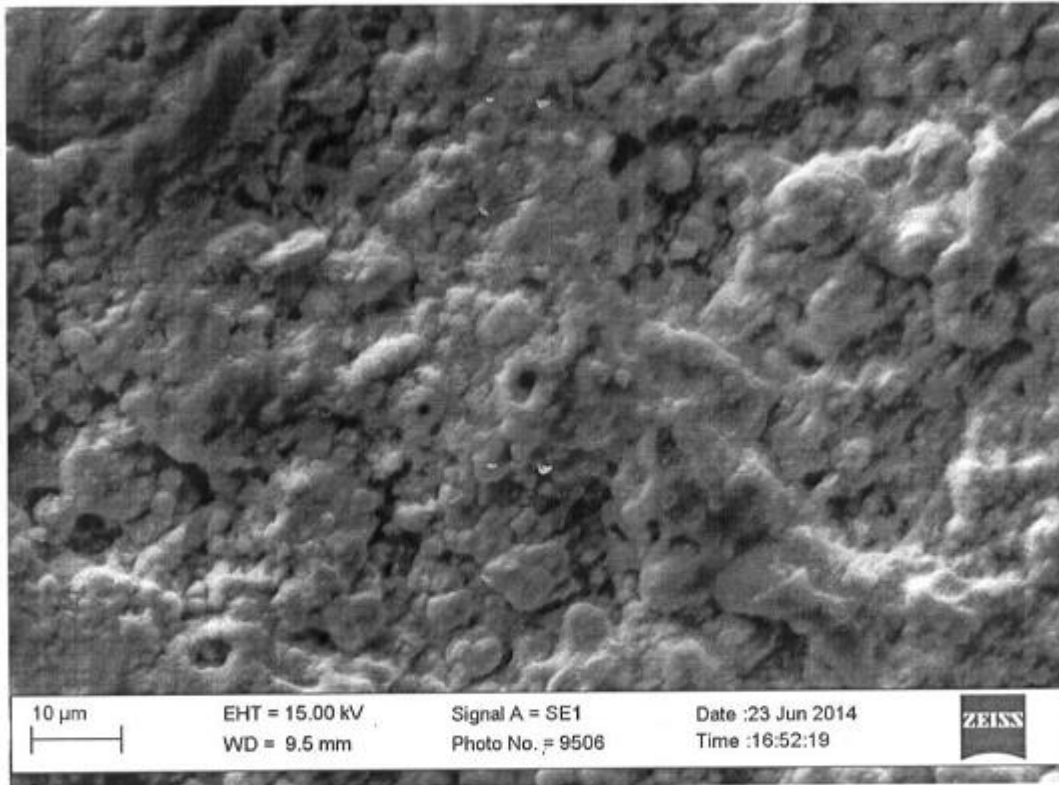
10

гідроксид лужного металу 0,2-50,0
калій перманганат 7,0-240,0.



Вміст елементів, ат%:
O – 59,49; Mn – 36,62; Al – 3,32; Si – 0,58

Fig. 1



Вміст елементів, ат%:

O – 62,06; Mn – 33,25; Al – 3,82; Si – 0,87

Fig. 2

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

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