



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **69127** (13) **U**  
(51) МПК (2012.01)  
**C25D 11/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2011 10234</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>22.08.2011</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.04.2012</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.04.2012, Бюл.№ 8</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Баніна Марина Володимирівна (UA), Богоявленська Олена Володимирівна (UA), Ярошок Тамара Петрівна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002, Україна (UA)</b></p>
---	--

## (54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНИХ ШАРІВ НА ТИТАНІ ТА ЙОГО СПЛАВАХ

### (57) Реферат:

Спосіб формування каталітично активних шарів на титані та його сплавах мікродуговим оксидуванням. Процес проводять на підкладках з титану та сплавів на його основі, в тому числі поруватих, в гальваностатичному режимі при напрузі 100...150 В, густині струму 0,5...4,0 А/дм<sup>2</sup>, температурі 20...25 °С, впродовж 30...60 хвилин з електроліту, що містить дифосфат, цитрат лужного металу та катіон і/або оксоаніон співосаджуваного металу.

UA 69127 U



Корисна модель належить до анодної обробки поверхні титану та його сплавів з метою надання їм каталітичних властивостей і може бути використана для окиснення вуглеводнів в хімічній, аерокосмічній промисловості, автотранспорті та електрокаталізі.

Відомий спосіб отримання вольфрам-, манган- та нікельвмісних каталітично активних шарів на вентиляльних металах методом плазмово-електролітичного оксидування [1]. Сутність цього способу полягає в тому, що формування покриттів відбувається з водних електролітів на основі тетраборату та/або гексаметафосфату натрію з додаванням солей вольфраму, мангану або нікелю. Одержані покриття виявили каталітичну активність в реакції окиснення оксиду карбону (II). Такий спосіб дозволяє отримувати каталітично активні шари на вентиляльних металах, однак покриття характеризуються досить незначною товщиною в межах 5...30 мкм.

Відомий спосіб, вибраний за прототип [2], одержання оксидних каталітично активних шарів на підкладках з вентиляльних металів та їх сплавів, переважно алюмінію, методом мікродугового оксидування, який включає обробку в лужному розчині з додаванням ультрадисперсних порошоків оксидів алюмінію та/або цирконію та солей перехідних металів (Mn, Cr, Cu, Co, Fe) або їх суміші. Процес відбувається в анодному режимі при частоті імпульсів 50 Гц, тривалості імпульсів 50...300 мкс, густині струму 10...120 А/дм<sup>2</sup>, напрузі 200...520 В, впродовж 1200-2400 с. Синтезовані покриття виявили каталітичну активність в реакції окиснення метану.

Даний спосіб дозволяє одержувати каталітично активні шари значної товщини із містом оксигенвмісних сполук перехідних металів в межах 3-25 % від загальної маси покриття, однак характеризується високою енерговитратністю, а формування покриттів відбувається тільки на неперуватих підкладках.

В основу корисної моделі поставлено задачу зниження енерговитрат процесу формування на титані та його сплавах каталітичних шарів значної товщини з високою адгезією до поверхні, які містять оксиди перехідних металів.

Поставлена задача досягається тим, що отримання каталітично активних шарів на титані та його сплавах здійснюють мікродуговим оксидуванням, який відрізняється тим, що процес проводять на підкладках з різних сплавів титану, в тому числі поруватих, в гальваностатичному режимі при напрузі 100...150 В, густині струму 0,5...4,0 А/дм<sup>2</sup>, температурі 20...25 °С, впродовж 30...60 хвилин з електроліту, що містить дифосфат, цитрат лужного металу та катіон і/або оксоаніон співсаджуюваного металу при такому співвідношенні компонентів, г/л:

дифосфат лужного металу	35...350
цитрат лужного металу	20...100
катіон і/або оксоаніон співсаджуюваного металу	15...90.

За результатами дослідження елементного складу синтезованих матеріалів методом рентгенівського флуоресцентного аналізу визначено, що одержані структури містять перехідні метали, а відсоткове співвідношення перехідний метал/метал підкладки варіюється в межах 7,306/92,694...16,86/83,14 залежно від складу електроліту. Встановлено, що вміст перехідних металів також залежить від густини струму поляризації, а найвищий ступінь включення допанту до складу покриття відбувається при густині струму близько 1 А/дм<sup>2</sup>.

Одержані покриття виявляють каталітичну активність в реакціях окиснення вуглеводнів та можуть застосовуватись як матеріали для знешкодження багатьох токсичних речовин, в тому числі бензолу та фенолу.

Витрати електроенергії на одиницю оброблюваної поверхні становлять 2,5...60 кВт·год./м<sup>2</sup> в залежності від складу та товщини покриття (табл.).

Зіставний аналіз корисної моделі і прототипу

	Прототип	Корисна модель
Матеріал	сплави титану	сплави титану
Спосіб обробки	мікродуговий	мікродуговий
Режим процесу	анодний режим при частоті імпульсів 50 Гц, тривалості імпульсів 50-300, мкс	гальваностатичний
Склад електроліту, г/л	силікат лужного металу - 20-50 гідроокис лужного металу - 1-2 ультрадисперсний порошок алюмінію та/або цирконію - 20-60 солі перехідних металів або їх суміші - 0,5-15	дифосфат лужного металу 35...350 цитрат лужного металу 20...100 катіон і/або оксоаніон співсаджуюваного металу 15...90.

	Прототип	Корисна модель
Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	10...120	0,5...4,0
Напруга процесу, В	200...520	100...140
Тривалість процесу, хв	20...40	30...60
Товщина анодної плівки, мкм	150...250	до 300
Елементний склад анодної плівки	Mn, Cr, Cu, Co, Fe, вентильний метал	Co, Ni, Fe, Ti
Витрати електроенергії на одиницю оброблюваної поверхні кВт·год./м <sup>2</sup>	60...350	2,5...60

Мікродуговий спосіб обробки в гальваностатичному режимі забезпечує отримання каталітично активних шарів на підкладках з титану та різних сплавів на його основі, в тому числі поруватих, товщиною до 300 мкм з високою адгезією до поверхні та широким інтервалом вмісту оксидів перехідних металів (табл.).

#### Приклад 1

Пластину із сплаву титану BT1-0 розміром 25×20×3 мм оксидували у водному розчині, який містить, г/л: дифосфат лужного металу - 100, цитрат лужного металу - 30, кобальт (II) сполуку - 40 при густині струму 1 А/дм<sup>2</sup> максимальній напрузі формування 140 В впродовж 40 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту. Отримано покриття синьо-сірого кольору з чорними дрібнокристалічними вкрапленнями товщиною 270 мкм із вмістом кобальту 15,8±0,2 %. Ступінь перетворення в реакції окиснення монооксиду вуглецю становить 98 %.

#### Приклад 2

Пластину із сплаву титану OT4-1 розміром 50×10×2 мм оксидували у водному розчині, який містить, г/л: дифосфат лужного металу - 250, цитрат лужного металу - 40, кобальт (II) сполуку - 25 при густині струму 0,5 А/дм<sup>2</sup> максимальній напрузі формування 100 В впродовж 30 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту. Отримано покриття темно-синього кольору з чорними дрібнокристалічними вкрапленнями товщиною 230 мкм із вмістом кобальту 11,6±0,1 %. Ступінь перетворення в реакції окиснення монооксиду вуглецю становить 98 %.

#### Приклад 3

Зразок із сплаву титану BT1-0 у вигляді пластини розміром 25×20×3 мм оксидували в водному розчині, який містить, г/л: дифосфат лужного металу - 150, цитрат лужного металу - 50, нікель (II) сполуку - 25 при густині струму 2 А/дм<sup>2</sup> максимальній напрузі формування 150 В впродовж 60 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту. Отримано покриття сіро-коричневого кольору з чорними дрібнокристалічними включеннями товщиною 280 мкм із вмістом нікелю 11,1±0,1 %, Ступінь перетворення в реакції окиснення монооксиду вуглецю становить 96 %.

#### Приклад 4

Зразок із сплаву титану BT1-0 у вигляді пластини розміром 25×20×3 мм оксидували в водному розчині, який містить, г/л: дифосфат лужного металу - 150, цитрат лужного металу - 50, ферум (II) сполуку - 25 при густині струму 2 А/дм<sup>2</sup> максимальній напрузі формування 150 В впродовж 60 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту. Отримано покриття бурого кольору з чорними дрібнокристалічними вкрапленнями товщиною 290 мкм із вмістом феруму 17,2±0,2 %. Ступінь перетворення в реакції окиснення монооксиду вуглецю становить 92 %.

#### Приклад 5

Зразок із сплаву титану BT1-0 у вигляді поруватої пластини розміром 10×5×3 мм оксидували в водному розчині, який містить, г/л: дифосфат лужного металу - 150, цитрат лужного металу - 50, кобальт (II) сполуку - 25 струмом 1 А при максимальній напрузі формування 100 В впродовж 60 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту. Отримано покриття темно-синього кольору з чорними дрібнокристалічними вкрапленнями товщиною 200 мкм із вмістом кобальту 5±0,1 %. Ступінь перетворення в реакції окиснення монооксиду вуглецю становить 98 %.

#### Джерела інформації:

1. Руднев В.С., Кондрикков Н.Б., Тырина Л.М. и др. Каталитически активные структуры на металлах // Критические технологии. Мембраны. - 2005. - №4 (28). - С. 63-67.
2. Патент RU 2152255 МПК<sup>7</sup> C25D 11/02, 10.07.2000.

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

5 Спосіб формування каталітично активних шарів на титані та його сплавах мікродуговим оксидуванням, який **відрізняється** тим, що процес проводять на підкладках з титану та сплавів на його основі, в тому числі поруватих, в гальваностатичному режимі при напрузі 100...150 В, густині струму 0,5...4,0 А/дм<sup>2</sup>, температурі 20... 25 °С, впродовж 30...60 хвилин з електроліту, що містить дифосфат, цитрат лужного металу та катіон і/або оксоаніон співосаджуваного металу при такому співвідношенні компонентів, г/л:

дифосфат лужного металу	35...350
цитрат лужного металу	20...100
катіон і/або оксоаніон співосаджуваного металу	15...90.

10

---

Комп'ютерна верстка А. Рябко

---

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