



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **86694** (13) **U**
(51) МПК (2013.01)
C25D 11/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2013 07954</p> <p>(22) Дата подання заявки: 25.06.2013</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.01.2014</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.01.2014, Бюл.№ 1</p>	<p>(72) Винахідник(и): Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Герасимова Вікторія Володимирівна (UA), Майба Марина Володимирівна (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 НА ВЕНТИЛЬНИХ МЕТАЛАХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ ІЗ ВМІСТОМ ОКСИДІВ РІДКІСНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

(57) Реферат:

Електроліт для формування на вентильних металах функціональних покриттів із вмістом оксидів рідкісних елементів містить поліфосфат лужного металу, оксигенвмісну сполуку рідкісного елемента. Додатково містить буферуючий компонент.

UA 86694 U

Корисна модель належить до електрохімічних технологій, зокрема синтезу на вентиляльних металах та їх сплавах функціональних покриттів на основі оксидів рідкісних елементів, і може бути застосована у виробництвах та пристроях, в яких до покриттів висувають вимоги щодо каталітичних властивостей, високої корозійної та зносостійкості, твердості та термостабільності, наприклад, в електротехнічній, хімічній та машинобудівній галузях промисловості, медицині тощо.

Відомий електроліт для отримання анодно-оксидних покриттів на титанових сплавах, що містить, г/дм³: фосфорну кислоту - 25-30; сульфатну кислоту - 365-385; молібденово-кислий натрій - 2,5-12; вольфрамово-кислий натрій - 3,5-16,5; ренієву кислоту - 2,5-12,5 [1]. Анодування проводять при густині струму 5-20 А/дм², температурі від мінус 6 до мінус 12 °С до кінцевої напруги 200-250 В. Такий електроліт дозволяє одержувати змішані оксидні покриття аморфної комірчастої структури наступного фазового складу: TiO₂-анатаз; MoO₃; WO₂; ReO₃. До недоліків слід віднести необхідність значного охолодження електроліту та низьку товщину одержуваних оксидних шарів (11-22 мкм).

Відомий електроліт для електрохімічного осадження покриттів, який містить, г/дм³: цирконію сульфат - 35; натрію гідроксид - 40 [2]. Такий електроліт надає можливість формування на сплавах титану цирконійвмісних плівок плазово-електролітичним оксидуванням. При цьому на титані формуються низькопоруваті, щільні, гідрофобні плівки з фазовим складом: TiO₂-рутил, ZrTiO₄ та ZrO₂. До недоліків можна зарахувати низьку товщину осаджуваних плівок (5-8 мкм).

Відомий електроліт для нанесення ванадій- та вольфрамвмісних оксидних шарів на сплави алюмінію і титану на основі поліфосфатів, який містить, г/дм³: дигідрофосфат натрію - 45,9; метаванадат натрію - 15; вольфрамат натрію - 1-40 [3]. З такого електроліту методом анодно-іскрового оксидування осаджують покриття з високим вмістом ванадію (до 10 % ат.) та вольфраму (до 6 % ат.), однак до недоліків покриттів слід віднести високий вміст фосфору, що значно обмежує області їх застосування.

Відомий, вибраний за прототип [4], поліфосфатний електроліт для формування W- та Mo-вмісних покриттів на сплавах алюмінію та титану, що містить, моль/дм³: NaH₂PO₄·2H₂O-0,2-0,3; Na₂HPO₄·12H₂O - до 0,07; Na₂H[PW₁₂O₄₂]·9H₂O-0,006; Na₂WO₄·2H₂O - до 0,3; Na₂MoO₄·2H₂O - до 0,3. Такий електроліт надає можливість в анодно-іскровому режимі отримувати покриття з високим вмістом молібдену (до 5,4 % ат.) та вольфраму (до 8 % ат.). До недоліків можна віднести імпульсний режим оксидування, який передбачає використання складного обладнання та високе атомне співвідношення вмісту компонентів P/Mo(W) у покритті.

В основу корисної моделі поставлена задача розробки електроліту для формування на вентиляльних металах функціональних покриттів із вмістом оксидів рідкісних елементів з високою адгезією до підкладки.

Поставлена задача вирішується тим, що нанесення оксидних шарів із вмістом рідкісних елементів проводять на вентиляльних металах в електроліті, що містить поліфосфат лужного металу, буферуючий компонент та оксигенвмісну сполуку рідкісного елемента при такому співвідношенні компонентів, моль/дм³:

поліфосфат лужного металу	0,1-1
буферуючий компонент	до 0,2
оксигенвмісна сполука рідкісного елемента	0,05-0,3.

Застосування запропонованого електроліту, що містить поліфосфат, буферуючий компонент та оксигенвмісну сполуку рідкісного елемента дозволяє отримати оксидні покриття з високою міцністю зчеплення.

Буферуючі компоненти додають до складу електроліту з метою підвищення його стабільності та терміну дії. Співосаджувані елементи вводять у вигляді диспергованих оксидів або розчинних солей.

Аналіз елементного складу синтезованих матеріалів методом електронної спектроскопії показав наявність рідкісних елементів у синтезованих покриттях в кількості 2-10 % мас. в залежності від складу електроліту та густини струму поляризації.

Синтезовані покриття виявляють високу корозійну стійкість та каталітичну активність в реакціях окиснення вуглеводнів, можуть знайти застосування при нанесенні поверхневих шарів каталітичних матеріалів для керування перебігом окисно-відновних реакцій.

Зіставний аналіз корисної моделі і прототипу

Матеріал	Прототип	Корисна модель
	сплави алюмінію та титану	вентильні метали
Склад електроліту, моль/дм ³	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O-0,2-0,3; Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O - до 0,07; Na ₂ H[PW ₁₂ O ₄₂] 9H ₂ O-0,006; Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O - до 0,3; Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O - до 0,3.	поліфосфат лужного металу - 0,1-1; буферуючий компонент - до 0,2; оксигенвмісна сполука рідкісного елемента - 0,05-0,3.
Режим процесу	імпульсний	гальваностатичний
Густина струму, А/дм ²	5,0	0,5-5,0
Напруга процесу, В	74-324	58-190
Час електролізу, хв.	5-10	10-60
Вміст допantu в покритті	до 8 % ат.	2-10 %мас.
Атомне співвідношення Р/Мо(W)	до 35	до 20
Корозійна стійкість покриттів, ((K _h ·10 ⁴), мм/рік)	-	0,36-1,97

Приклад 1.

5 Пластину із сплаву титану ОТ4-1 розміром 50×10×2 мм оксидували у розчині електроліту, який містить, моль/дм³: поліфосфат лужного металу - 0,1; оксид ванадію (V) - 0,2 при густині струму 2 А/дм² і максимальній напрузі формування 112 В впродовж 20 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту.

10 Отримано покриття коричневого кольору із вмістом ванадію 3,93±0,1 % мас. Швидкість корозії складає 0,49·10⁻⁴ мм/рік, що відповідає групі стійкості "Вельми стійкі". Потенціал корозії становить - 0,104 В.

Приклад 2.

15 Пластину із сплаву титану ВТ1-0 розміром 50×10×2 мм оксидували у розчині електроліту, який містить, моль/дм³: поліфосфат лужного металу - 0,1; ацетат лужного металу - 0,05; оксид цирконію - 0,2 при густині струму 1,5 А/дм² і максимальній напрузі формування 115 В протягом 10 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту.

Отримано покриття сірого кольору із вмістом цирконію 1,80±0,1 % мас. Швидкість корозії складає 0,36·10⁻⁴ мм/рік, що відповідає групі стійкості "Вельми стійкі". Потенціал корозії становить - 0,08 В.

20 Приклад 3.

Пластину із сплаву алюмінію А99 розміром 50×10×2 мм оксидували у розчині електроліту, який містить, моль/дм³: поліфосфат лужного металу - 0,1; тетраборат лужного металу - 0,2; оксид молібдену (II) - 0,1 при густині струму 2,5 А/дм² і максимальній напрузі формування 160 В впродовж 40 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту.

25 Отримано покриття темно-коричневого кольору із вмістом молібдену в синтезованих плівках 3,18±0,1 % мас. Швидкість корозії складає 0,98·10⁻⁴ мм/рік, що відповідає групі стійкості "Вельми стійкі". Потенціал корозії становить - 0,122 В.

Приклад 4.

30 Пластину із сплаву цирконію Э100 розміром 50×10×2 мм оксидували у розчині електроліту, який містить, моль/дм³: поліфосфат лужного металу - 0,1; тетраборат лужного металу - 0,2; вольфрамат натрію - 0,3 при густині струму 3 А/дм² і максимальній напрузі формування 140 В впродовж 30 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту.

35 Отримано покриття сірого кольору, які містять 10,57±0,1 % мас. вольфраму. Швидкість корозії складає 1,97·10⁻⁴ мм/рік, що відповідає групі стійкості "Вельми стійкі". Потенціал корозії становить - 0,17 В.

Джерела інформації:

1. Патент РФ 2383664, МПК С25D 11/26 (2006.01), 10.03.2010.

2. Руднев В.С. Оксидные цирконийсодержащие пленки на титане / В.С. Руднев, К.Н. Килин, Т.П. Яровая, П.М. Недозоров // Защита металлов. - 2008. - Т. 44, № 1. - С. 69-71.

3. Руднев В.С. Анодно-искровые слои на сплавах Al и Ti из фосфатно-ванадатного электролита, содержащего вольфрамат / В.С. Руднев, И.В. Лукиянчук, Д.Л. Богута и др. // 5 Защита металлов. - 2002. - Т. 38, № 2. - С. 220-223.

4. Руднев В.С. Анодно-искровое осаждение Р- и W- или Mo-содержащих покрытий на сплавы алюминия и титана / В.С. Руднев, И.В. Лукиянчук, В.В. Коньшин, П.С. Гордиенко // Журнал прикладной химии. - 2002. - Т. 75, вып. 7. - С. 1099-1103.

10

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Електроліт для формування на вентильних металах функціональних покриттів із вмістом оксидів рідкісних елементів, що містить поліфосфат лужного металу, оксигенвмісну сполуку рідкісного елемента, який **відрізняється** тим, що додатково містить буферуючий компонент при наступному співвідношенні компонентів, моль/дм³:

15

поліфосфат лужного металу	0,1-1
буферуючий компонент	до 0,2
оксигенвмісна сполука	
рідкісного елемента	0,05-0,3.

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