



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **87365** (13) **U**  
(51) МПК (2014.01)  
**C25D 11/00**

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2013 07713</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>17.06.2013</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.02.2014</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.02.2014, Бюл.№ 3</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Штефан Вікторія Володимирівна (UA), Смирнова Олександра Юріївна (UA), Коваленко Вікторія Юріївна (UA), Стеценко Ганна Валентинівна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</b></p>
---	--

**(54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ КАТАЛІТИЧНО-АКТИВНОГО ПОКРИТТЯ НА ТИТАНОВИХ СПЛАВАХ**

**(57) Реферат:**

Спосіб формування каталітично-активного покриття на титанових сплавах включає метод мікродугового оксидування. Процес проводять у гальваностатичному режимі при густині струму 3-30 А/дм<sup>2</sup> протягом 30-60 хвилин з електроліту, що містить сульфатну кислоту та катіон церію і/або сульфат церію.

**UA 87365 U**

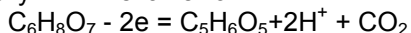


Корисна модель належить до електрохімічних технологій, зокрема синтезу оксидних каталітично-активних покриттів на титанових сплавах, що містять у своєму складі сполуки церію, і може бути застосована у різноманітних галузях виробництва, де до покриття висувають вимоги щодо наявності каталітичної активності, високої мікротвердості та зносостійкості, наприклад в автомобільній, металургійній, хімічній промисловості та системах очищення газових викидів. Наявність церію у складі каталізатора стабілізує його, запобігає руйнуванню при нагріванні й істотно підвищує його активність і адсорбційні властивості, забезпечуючи високий ступінь розкладання токсичних речовин. Примітною здатністю церієвих каталізаторів є ефект синергізму, завдяки чому, деякі церієві каталізатори порівняні за активністю із платиновими, а також володіють винятковою селективністю і термостійкістю.

Одним із перспективних та сучасних методів нанесення оксидного покриття є мікродугове оксидування (МДО), що також відоме як плазменно-електролітичне оксидування (ПЕО). Ця технологія полягає у формуванні на металевій поверхні оксидного покриття у режимі електричних пробоїв і дозволяє одержувати на поверхні виробів з титану оксидні шари різного функціонального призначення, що мають цілий ряд унікальних властивостей: високу твердість, корозійну стійкість, зносостійкість.

Відомий спосіб нанесення церійвмісного покриття на сплави алюмінію та титану методом плазменно-електролітичного оксидування [1]. Суть цього способу полягає в тому, що формування покриття відбувається у гальваностатичному режимі з електролітів на основі поліфосфатів, які готують додаванням до розчину натрій гексаметафосфату розрахованою кількістю солі церію, згідно із заданим мольним співвідношенням компонентів,  $n = 6, 4, 2, 1$ , де  $n = [P_6O_{18}^{6-}]/[Ce^{3+}]$ . До складу першого розчину входять натрій гексаметафосфат - 30 г/л та церію (III) нітрат із мольними співвідношеннями компонентів  $n = 6, 4$ ; другий розчин містить натрій гексаметафосфат - 30 г/л та церію (III) ацетат із мольним співвідношенням компонентів  $n = 2, 1$ . Цей спосіб, що містить мікродугове оксидування дозволяє формувати церійвмісні покриття, однак до недоліків синтезованих покриттів слід віднести низьку товщину в межах 20-40 мкм, невисокий вміст церію (2-8 ат. %) та високий вміст фосфору, який значно обмежує області їх застосування. Також відсутні відомості про каталітичну активність покриття, одержаних даним способом.

Відомий спосіб, вибраний за прототип [2], формування функціонального покриття на основі оксидів перехідних металів на сплавах титану, який включає мікродугове оксидування полягає у тому, що процес проводять в електроліті, який містить поліфосфат, цитрат лужного металу та катіон і/або оксоаніон співсадженого металу при такому співвідношенні компонентів, г/л: поліфосфат лужного металу 50-300, цитрат лужного металу 30-200, катіон і/або оксоаніон співсадженого металу 15-90. Мікродугове оксидування проводять при густині струму 5-20 А/дм<sup>2</sup> протягом 30-60 хвилин до кінцевої напруги 100-150 В при температурі 20-25 °С. Такий спосіб дозволяє одержувати оксидні покриття із відсотковим співвідношенням перехідного металу/метал підкладки в межах 5,3/94,7-17,2/82,8 залежно від складу електроліту з високою адгезією до підкладки. Синтезовані покриття виявляють високу корозійну та зносостійкість, а також каталітичну активність в реакціях окиснення вуглеводнів. До недоліків даного способу слід віднести недостатню розвиненість поверхні покриття та нестабільність електроліту, що обумовлена наявністю цитрат-іонів у його складі. Це пояснюється тим, що цитрат-іони володіють відновними властивостями та беруть участь в анодних процесах окиснення за наступним механізмом:



Цей процес знижує вихід за струмом цільової реакції формування оксидного покриття на титані і суттєво змінює хімічний склад робочого розчину, що є причиною нестабільності електроліту.

В основу корисної моделі поставлена задача розробки способу для формування каталітично активного покриття на титанових сплавах з високою мікротвердістю, корозійною та зносостійкістю.

Поставлена задача вирішується тим, що формування оксидного покриття на титанових сплавах, що містить мікродугове оксидування проводять у гальваностатичному режимі при густині струму 3-20 А/дм<sup>2</sup> протягом 30-60 хвилин з електроліту, що містить сульфатну кислоту та катіон церію і/або сульфат церію, при такому співвідношенні компонентів, г/л:

сульфатна кислота	24-50
катіон і/або сульфат церію	8-17.

Сульфат-іони анодно індиферентні та у поєднанні з катіонами церію III та IV, утворюють розчинні сполуки, що обумовлює стабільність запропонованого електроліту протягом тривалого часу.

Введення в розчин електроліту катіону церію змінює кінетику процесу формування мікродугового покриття на титані, а отже, морфологію й властивості оксидного шару, надаючи йому унікальних окислювально-відновних властивостей, які визначаються тим, що церій може легко змінювати ступінь окиснення ( $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ ). Завдяки здатності церійвмісних оксидів вивільняти кисень із кристалічної решітки в контакт з відновлювальним газовим середовищем і поглинати кисень в окислювальному середовищі, введення їх у каталізатори очищення газових викидів дозволяє знизити негативний вплив коливань складу вихлопних газів на роботу каталітичних нейтралізаторів. Крім цього за наявності церію у складі електроліту створюються умови для утворення твердих розчинів, за рахунок підвищення мобільності кисню та заміщення атомів титана на атоми церію у кристалічній решітці оксиду, що сприяє підвищенню мікротвердості оксидного покриття на титані.

Аналіз елементного складу одержаних покриття методом скануючої електронної мікроскопії показав наявність елемента церію в синтезованих покриттях кількістю від 5-10 % залежно від складу електроліту та режиму електролізу.

Синтезовані покриття володіють надзвичайно розвиненою поверхнею. Останнє є головним чинником високої питомої площі, яка дозволяє одержаним покриттям виявляти каталітичну активність в реакціях окиснення монооксиду карбону та бензолу.

Каталітичні властивості одержаних церійвмісних покриттів визначали у вищезазначених реакціях. Було встановлено, що у реакції окиснення CO до  $CO_2$  при температурі 340 °C ступінь перетворення CO сягає 100 %, тобто відбувається повна конверсія CO до  $CO_2$ .

У реакції окиснення бензолу максимальна ступінь перетворення сягає 65-78 % при температурі 450-500 °C.

Таким чином, незважаючи на невеликий вміст церію у складі синтезованих покриття, розвинена поверхня та більш виражені загальновідомі каталітичні властивості церію забезпечують високий ступінь конверсії монооксиду карбону та бензолу.

Зіставний аналіз корисної моделі і прототипу

	Прототип	Корисна модель
Матеріал	сплави титану	сплави титану
Склад електроліту, г/л	поліфосфат лужного металу 50-300 цитрат лужного металу 30-200 катіон і/або оксоаніон співосаджуваного металу 15-90	сульфатна кислота 24-50 катіон і/або сульфат церію 8-17
Режим процесу	гальваностатичний	гальваностатичний
Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	5-20	3-30
Кінцева напруга, В	100-150	100-200
Тривалість процесу, хв.	30-60	30-60
Елементний склад і анодної плівки	Co, Ni, Fe, Ti	Ce, Ti
Вміст співосаджуваного металу мас. %	5,3-17,2	5,22-10
Ступінь конверсії CO, %	92-98	80-100
Температура повної і конверсії CO, °C	-	340
Ступінь конверсії бензолу, %	-	65-78
Температура максимальної конверсії бензолу, °C	-	500

Застосування запропонованого способу дозволяє отримати якісні оксидні покриття з великим ступенем адгезії та високою мікротвердістю.

Приклад 1

Пластину із сплаву титану OT4-1 розміром 50 × 10 × 2 мм оксидували у розчині електроліту, який містить, г/л: сульфатна кислота - 25, сполука церію - 8 при густині струму 10 А/дм впродовж 30 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту.

Отримано покриття світло-жовтого кольору із вмістом церію 9.06±0.1 %. Ступінь конверсії CO до  $CO_2$  складає 100 % при температурі 340 °C. Ступінь конверсії бензолу, складає 78 % при температурі 500 °C.

## Приклад 2

Пластину із сплаву титану VT1-0 розміром 25 × 10 × 2 мм оксидували в розчині електроліту, який містить, г/л: сульфатна кислота - 35, сполука церію - 10 при густині струму 17 А/дм<sup>2</sup> впродовж 30 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту.

5 Отримано покриття світло-жовтого кольору із вмістом церію 7.38±0.1 %. Ступінь конверсії СО до СО<sub>2</sub> складає 90 % при температурі 335 °С. Ступінь конверсії бензолу, складає 71 % при температурі 454 °С.

## Приклад 3

10 Пластину із сплаву титану VT1-0 розміром 25 × 10 × 2 мм оксидували в розчині електроліту, який містить, г/л: сульфатна кислота - 50, сполука церію - 17 при густині струму 25 А/дм<sup>2</sup> впродовж 30 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту.

Отримано покриття світло-жовтого кольору із вмістом церію 5,22±0,1 %. Ступінь конверсії СО до СО<sub>2</sub> складає 80 % при температурі 330 °С. Ступінь конверсії бензолу, складає 65 % при температурі 410 °С.

15 Таким чином, використання запропонованого способу забезпечує просте одностадійне формування на поверхні титанового сплаву церійвмісних шарів, що володіють каталітичними властивостями в реакціях окиснення СО та бензолу.

## Джерела інформації:

20 1. В.С. Руднев, Т.П. Яровая, П.М. Тырина Плазменно-электролитическое формирование церийсодержащих поверхностных структур на титане и алюминии // Журнал физической химии. - 2008. - № 5 - Т. 82. - С. 945-948.

2. Патент України на корисну модель № 69126, МПК(2012) С25D 11/00, опубл. в бюл. № 8 25.04.2012.

25

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб формування каталітично-активного покриття на титанових сплавах, що включає метод мікродугового оксидування, який **відрізняється** тим, що процес проводять у гальваностатичному режимі при густині струму 3-30 А/дм<sup>2</sup> протягом 30-60 хвилин з електроліту, що містить сульфатну кислоту та катіон церію і/або сульфат церію, при наступному співвідношенні компонентів, г/л:

сульфатна кислота	24-50
катіон і/або сульфат церію	8-17.

---

Комп'ютерна верстка М. Ломалова

---

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