



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **100346** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C25D 15/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2015 00128</p> <p>(22) Дата подання заявки: 12.01.2015</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 27.07.2015</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 27.07.2015, Бюл.№ 14</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>
--	--

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

(57) Реферат:

Спосіб електролітичного формування каталітично активних покриттів оксидами мангану на сплавах алюмінію для високолегованих сплавів містить анодно-іскрове оксидування яке здійснюють в тому самому електроліті в дві стадії: 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.

Загальна тривалість процесу становить 30-60 хв, отриманий каталітично активний матеріал, окрім відмивання від розчину електроліту, не потребує додаткових етапів обробки, має високу адгезію до підкладки та високорозвинену поверхню.

UA 100346 U

Корисна модель належить до гальваностегії, зокрема до електрохімічного отримання функціональних покриттів на алюмінієвих сплавах, які можуть бути використані як каталізатори в хімічній промисловості, каталітичні покриття камер згоряння ДВС та при знешкодженні газових викидів автотранспорту.

5 Відомий спосіб виготовлення блочного каталізатора для очистки 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 дорогого металу і складна технологічна схема, а саме: надання пластинам потрібної форми, їх анодування, обробка мурашиною кислотою, просякання гексахлороплатиновою кислотою і прожарювання при $500\text{ }^\circ\text{C}$ задля отримання майбутньої каталітично активної речовини [1], роблять спосіб енергозатратним, а, відповідно, і занадто дорогим.

10 Також, існує розробка, за якою каталізатори для знешкодження газових викидів автотранспорту отримують на основі перовскитів лантану, кобальту та мангану з додаванням 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].

20 Відомий також, вибраний за прототип, спосіб електролітичного нанесення покриття діоксидомі мангану на алюміній та його сплав Амц [3]. Згідно з винаходом, на попередньо обробленій в імпульсному режимі поверхні носія в анодно-іскровому режимі постійним струмом $5-15\text{ A/дм}^2$ при температурі $20-25\text{ }^\circ\text{C}$ і постійному перемішуванні формують оксидний шар до кінцевої напруги $90-150\text{ В}$ в електроліті з наступним співвідношенням компонентів (г/л):

КОН	1-50
КМnO4	16-240.

25 За такого режиму на поверхні алюмінію і сплаву Амц утворюються змішані оксидні покриття, що містять $80-90\text{ мас}\%$ 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 корисної моделі поставлена задача 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 вирішується тим, що плазмово-електролітичне оксидування проводять в дві стадії в одному і тому самому електроліті. На першій стадії оксидування здійснюють густиною струму $15-25\text{ A/дм}^2$ до появи стабільного іскріння ($U=130-140\text{ В}$), яке досягається за $5-10$ хвилин. Другу стадію оксидування проводять густиною струму $5-15\text{ A/дм}^2$ до кінцевої напруги $190-240\text{ В}$ при перемішуванні електроліту і температурі $20-30\text{ }^\circ\text{C}$ 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 корисною моделлю, 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 кисню в поверхневому шарі становить від $1:1,6$ до $1:1,9$, що відповідає високій каталітичній активності матеріалу. 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.

Запропонований спосіб здійснюють наступним чином.

55 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):

- 5 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.

10

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 зразка 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.

15

Використовували електроліт складу (г/л):

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

20

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

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.

25

30

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} (рис. 1б).

35

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. і

40

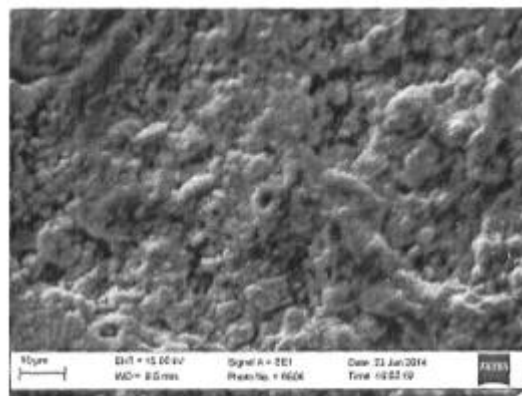
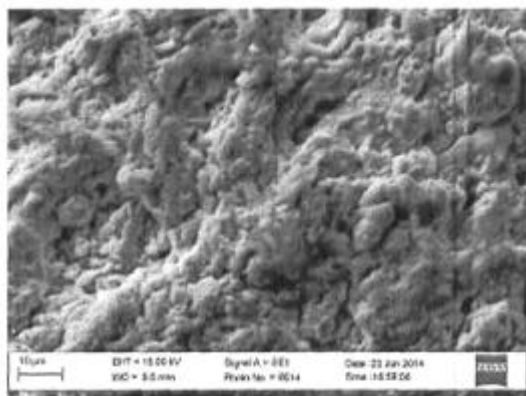
2. Kim H.C., Qi G., Dahlberg K., Li W. Strontium-Doped Perovskites Rival Platinum Catalysts for Treating NO_x і Li // Science.-2010. - № 327. - pp. 1624-1627.

3. Пат. 74104 Україна, МПК С25D11/02, 11/04. Спосіб електролітичного нанесення покриття 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.

45

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Спосіб електролітичного формування каталітично активних покриттів оксидами мангану на сплавах алюмінію, який **відрізняється** тим, що для високолегованих сплавів анодно-іскрове оксидування здійснюють в тому самому електроліті в дві стадії: 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,
- 10 загальна тривалість процесу становить 30-60 хв, отриманий каталітично активний матеріал, окрім відмивання від розчину електроліту, не потребує додаткових етапів обробки, має високу адгезію до підкладки та високорозвинену поверхню.



Вміст елементів, ат%

O – 59,49; Mn – 36,62;
Al – 3,32; Si – 0,58

а

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

б

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