РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) 2 490 372 (13) C2

(51) МПК
C23C 28/04 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01)
C25D 5/28 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2011140794/02, 03.10.2011**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.10.2011

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **03.10.2011**

(43) Дата публикации заявки: **10.04.2013** Бюл. № 10

(45) Опубликовано: **20.08.2013** Бюл. № **23**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2341587 C2, 20.12.2008. RU 2288973 C1, 10.12.2006. RU 2346080 C2, 10.02.2009. CN 101698362 A, 28.04.2010. US 20090277782 A1, 12.11.2009.**

Адрес для переписки:
191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49, ФГУП "ЦНИИ КМ "ПРОМЕТЕЙ"

(72) Автор(ы):
Ешмеметьева Екатерина Николаевна (RU),
Малышевский Виктор Андреевич (RU),
Фармаковский Борис Владимирович (RU),
Васильев Алексей Филиппович (RU),
Быстров Руслан Юрьевич (RU),
Сомкова Екатерина Александровна (RU),
Коркина Маргарита Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли Российской Федерации (Минпромторг России) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАДИЕНТНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области нанесения покрытий, в частности к каталитическим оксидным покрытиям, а также к электрохимическим производствам, и может быть использовано при изготовлении электродных материалов. Способ получения градиентного каталитического покрытия на подложке из титана или его сплава включает формирование промежуточного пористого подслоя из оксидов титана и нанесение покрытия методом магнетронного напыления. При нанесении упомянутого покрытия магнетронное напыление металлической компоненты систем (Ti-Ru), (Ti-Ru-Ir) или (Zr-Ru) осуществляют в вакуумной камере в среде плазмообразующего газа аргона и реакционного газа кислорода. Давление аргона поддерживают постоянным в течение всего процесса напыления, а парциальное давление кислорода увеличивают по линейному закону от 0 Па до $8 \cdot 10^{-2}$ Па в течение 10 минут и при установившемся давлении кислорода напыляют указанную металлическую композицию до требуемой толщины с получением градиентного каталитического покрытия, в котором содержание оксидов увеличивается от 0% до 100% от промежуточного слоя к поверхности. Обеспечивается получение коррозионно-стойкого покрытия для увеличения ресурса работы анодов с покрытием с низким содержанием примесей металлов, снижающих коррозионную стойкость покрытия, высокими характеристиками электрокаталитической активности по отношению к процессам, протекающим в системах очистки воды, существенно более высокой механической прочностью самого покрытия и более высокой прочностью сцепления с промежуточным подслоем. 1 табл., 1 пр.

RU 2490372 C2

RU 2490372 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 490 372** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C23C 28/04 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01)
C25D 5/28 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011140794/02, 03.10.2011**

(24) Effective date for property rights:
03.10.2011

Priority:
(22) Date of filing: **03.10.2011**

(43) Application published: **10.04.2013** Bull. 10

(45) Date of publication: **20.08.2013 Bull. 23**

Mail address:
191015, Sankt-Peterburg, ul. Shpalernaja, 49, FGUP "TsNII KM "PROMETEJ"

(72) Inventor(s):
Eshmemet'eva Ekaterina Nikolaevna (RU),
Malyshevskij Viktor Andreevich (RU),
Farmakovskij Boris Vladimirovich (RU),
Vasil'ev Aleksej Filippovich (RU),
Bystrov Ruslan Jur'evich (RU),
Somkova Ekaterina Aleksandrovna (RU),
Korkina Margarita Aleksandrovna (RU)

(73) Proprietor(s):
Rossijskaja Federatsija, ot imeni kotoroj vystupaet Ministerstvo promyshlennosti i torgovli Rossijskoj Federatsii (Minpromtorg Rossii) (RU)

(54) METHOD FOR OBTAINING GRADIENT CATALYTIC COATING

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: method for obtaining gradient catalytic coating on a substrate from titanium or its alloy involves formation of an intermediate porous underlayer from titanium oxides and application of coating using a magnetron sputtering method. When applying the above coating, magnetron sputtering of a metal component of system (Ti-Ru), (Ti-Ru-Ir) or (Zr-Ru) is performed in a vacuum chamber in medium of plasma-forming gas - argon and reaction gas - oxygen. Argon pressure is maintained at constant level during the whole sputtering process, and partial oxygen pressure is increased as per linear law of 0 to $8 \cdot 10^{-2}$ Pa during 10 minutes and when oxygen pressure is steady, the above metal composition is sputtered till required thickness so that gradient catalytic coating is obtained, in which content of oxides is increased from 0% to 100% from the intermediate layer to surface.

EFFECT: obtaining corrosion-resistant coating to increase operating life of anodes with a coating with low content of metal impurities reducing corrosion resistance of the coating, high characteristics of electrocatalytic activity in relation to processes taking place in water cleaning systems, rather high mechanical strength of the coating itself and higher adhesive strength with an intermediate underlayer.

1 tbl, 1 ex

RU 2490372 C2

RU 2490372 C2

Изобретение относится к области нанесения покрытий с функциональными и специальными свойствами, в частности к каталитическим оксидным покрытиям, а также к электрохимическим производствам, в частности к способу изготовления электродов, и может быть использовано при изготовлении электродных материалов для комплексной очистки воды и стоков, для производства хлора и хлорсодержащих соединений и др.

Известно смешанное металлооксидное покрытие [пат. РФ №2379380, опубл. 20.01.2010 г.] на электродной основе из вентильного металла, содержащее оксиды металлов платиновой группы и оксид титана. Недостатком изобретения является сложность процедуры получения покрытия, требующей нанесения нескольких слоев раствора солей металлов и проведения термообработки при температурах от 450°С до 550°С после нанесения каждого слоя. Такие покрытия обладают низкой коррозионной стойкостью вследствие плохой адгезии и характеризуются трещинообразной структурой.

Известен электрод и способ его изготовления [пат. US №6,123,816, опубл. 26.09.2000 г.]. Электрод содержит электрокаталитическое покрытие, нанесенное на подложку из вентильного металла, включающее смесь рутения и/или его оксида и неблагородного металла или его оксида. Покрытие наносится методом конденсации из газовой фазы. Недостатком способа является разность коэффициентов термического расширения (КТР) металла подложки и наносимого покрытия. Разница КТР приводит к возникновению напряжений, являющихся возможной причиной отслоения покрытия в процессе эксплуатации электрода.

В патенте пат. РФ №2288973 [опубл. 10.12.2006 г.] электрод изготавливается из титана или его сплавов с электрокаталитическим покрытием из оксидов титана и рутения при соотношении (мол.%) 25-30:70-75%, при этом он содержит промежуточные подслои из оксидов титана, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования. Электрокаталитическое покрытие из оксидов титана и рутения получают термическим разложением смеси солей рутения и титана - $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ и $TiCl_3$.

Наиболее близким по техническому решению является пат. РФ №2341587, опубл. 20.12.2008 г. (прототип), в котором методом магнетронного напыления формируют градиентное покрытие на подложке из титана или титанового сплава. Недостатками данного способа являются:

1. Покрытие имеет недостаточно развитую поверхность;

2. Не обеспечивается достаточный уровень электрокаталитической активности покрытия электродов для эффективной работы в системах очистки воды;

3. Не обеспечивается высокая адгезия наносимого покрытия к подложке вследствие разницы в значениях КТР материала подложки и покрытия, что приводит к возникновению внутренних напряжений и возможному отслоению покрытия.

Техническим результатом настоящего изобретения является разработка способа получения градиентных покрытий с предварительным нанесением коррозионностойкого покрытия для увеличения ресурса работы анодов с покрытием с низким содержанием примесей металлов, снижающих коррозионную стойкость покрытия, развитой поверхностью, высокими характеристиками электрокаталитической активности по отношению к процессам, протекающим в системах очистки воды, существенно более высокой механической прочностью самого покрытия и более высокой прочностью сцепления с подложкой.

Технический результат достигается за счет того, что на подложке из титана или

титанового сплава формируется пористый подслой из оксидов титана и наносится градиентное оксидное покрытие каталитического класса методом магнетронного напыления металлической композиции систем (Ti-Ru), (Ti-Ru-Ir) или (Zr-Ru) при регулируемом поступлении реакционного газа кислорода в вакуумную камеру по линейному закону изменения давления от 0 Па до $8 \cdot 10^{-2}$ Па в течение 10 мин.

Пористая структура подслоя способствует формированию контакта градиентного оксидного покрытия с подложкой. Содержание оксидов в покрытии увеличивается от 0 до 100%, чем обеспечивается плавное изменение КТР по толщине покрытия, что исключает возникновение внутренних напряжений, приводящих к растрескиванию покрытия и снижению коррозионной стойкости, и обеспечивает высокую адгезию покрытия к подложке.

Формируемый пористый подслой из оксидов титана служит носителем электрокаталитического покрытия и имеет толщину до 10 мкм. Такая структура обеспечивает защиту подложки электрода от коррозии и развитую поверхность электрода.

Пористый подслой из оксидов титана обладает изолирующими свойствами, однако магнетронное напыление покрытий каталитического класса систем (Ti-Ru), (Ti-Ru-Ir) или (Zr-Ru) при регулируемом поступлении реакционного газа кислорода в вакуумную камеру по линейному закону на предварительно полученный на титане или его сплавах пористый подслой из оксидов титана делает подслой проводящим и обеспечивает достаточную электропроводность электрода и его высокую электрокаталитическую активность за счет постепенного увеличения содержания оксидов от промежуточного слоя к поверхности.

Разработанное покрытие обладает высокой эффективностью при работе в системах очистки воды и стоков, принцип действия которых основан на электроуправляемой сорбции. В таблице приводятся результаты анализа проб воды до и после прохождения системы очистки.

Таблица

Результаты анализа проб воды по станции метро «Старая деревня» до и после очистки

№ п/п	Показатели	Единицы измерения	Результаты анализа до очистки	Результаты анализа после очистки	ПДК по СанПин
1	pH	Ед. pH	8,2	8,0	6-9
2	Запах	Балл	2	0	2,0
3	Привкус	Балл	3	0	2,0
4	Мутность	мг/дм^3	43	0,28	1,5
5	Цветность	град.	39	2,3	20,0
6	Железо общее	мг/дм^3	1,2	<0,05	0,3
7	Окисляемость	мг O_2/дм^3	8,9	1,7	5,0
8	Ост. акт. хлор	мг/дм^3	0,50	<0,15	0,8-1,2
9	Ост. алюминий	мг/дм^3	0,33	<0,04	0,5
10	Аммиак	мг/дм^3	1,0	0,5	2,0
11	Жесткость	мг-экв/дм^3	1,3	0,95	7,0
12	Хлороформ	мг/дм^3	0,03	<0,001	0,2

Сущность способа заключается в следующем. На подготовленной пластине из титана или его сплавов формируют промежуточный пористый оксидный слой, например, методом электрохимического легирования окисляемой поверхности (ЭЛОП). Далее подложку с полученным пористым оксидным подслоем помещают в вакуумную камеру установки магнетронного напыления, предварительно нагревают

в вакууме до температуры 400-450°С, затем осуществляют напыление металлической композиции систем (Ti-Ru), (Ti-Ru-Ir) или (Zr-Ru) в среде плазмообразующего газа аргона и реакционного газа кислорода, причем, давление аргона поддерживают постоянным в течение всего процесса напыления, а парциальное давление кислорода изменяют по линейному закону от 0 Па до $8\cdot10^{-2}$ Па в течение 10 мин, и по достижению указанного максимального давления кислорода проводят напыление оксидного покрытия требуемой толщины. В результате этого содержание оксидов в покрытии увеличивается от 0% до 100% по тому же закону от промежуточного слоя к поверхности.

Пример осуществления способа.

Пластину из титана марки ВТ 1-0 обезжиривают, промывают дистиллированной водой и высушивают на воздухе.

Подготовленную пластину подвергают электрохимическому легированию окисляемой поверхности в водном растворе солей натрия при pH 8-10 в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,1 А/дм, времени оксидирования 15 мин и температуре электролита 25°С. Напряжение изменялось от 0 В до 360 В.

В результате обработки формируется пористый оксидный подслой толщиной 6-8 мкм из диоксида титана.

Далее на подготовленную таким образом поверхность образца на установке магнетронного напыления с использованием металлической мишени композиции (Ti-Ru) производили нанесение градиентного оксидного покрытия. Пластины помещаются в вакуумную камеру установки магнетронного напыления. Камеру откачивают до остаточного давления не выше $2\cdot10^{-3}$ Па. Затем образцы нагреваются в вакууме до температуры 400±30°С. После этого в вакуумную камеру подается плазмообразующий газ - аргон до давления $(3\text{-}5)\cdot10^{-1}$ Па и поддерживают на заданном уровне в течение всего процесса напыления. На композиционную мишень (Ti-Ru) подается напряжение и возбуждается плазменный разряд с плотностью тока ~0,25 А/см^2. После этого подается реакционный газ кислород в вакуумную камеру при увеличении парциального давления кислорода по линейному закону от 0 Па до $8\cdot10^{-2}$ Па в течение 10 мин. Далее покрытие наносится при установившемся давлении кислорода в течение 20 мин.

Заявляемая технология обеспечивает низкое содержание примесей металлов, снижающих коррозионную стойкость покрытия, и однородность состава покрытия, развитую поверхность для обеспечения высокой электрокаталитической активности покрытия при работе в системах очистки воды, отсутствие внутренних напряжений и высокую адгезию покрытия к подложке.

Формула изобретения

Способ получения градиентного каталитического покрытия на подложке из титана или его сплава, включающий нанесение покрытия методом магнетронного напыления, отличающийся тем, что перед нанесением упомянутого покрытия формируют промежуточный пористый подслой из оксидов титана, а при нанесении упомянутого покрытия магнетронное напыление металлической компоненты систем (Ti-Ru), (Ti-Ru-Ir) или (Zr-Ru) осуществляют в вакуумной камере в среде плазмообразующего газа аргона и реакционного газа кислорода, причем давление аргона поддерживают постоянным в течение всего процесса напыления, а парциальное давление кислорода увеличивают по линейному закону от 0 Па до $8\cdot10^{-2}$

Па в течение 10 мин и при установившемся давлении кислорода напыляют указанную металлическую композицию до требуемой толщины с получением градиентного каталитического покрытия, в котором содержание оксидов увеличивается от 0% до 100% от промежуточного слоя к поверхности.