



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007135399/02, 24.09.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.09.2007

(45) Опубликовано: 10.05.2009 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2081947 C1, 20.06.1997. RU 2166570 C1,
10.05.2001. RU 2136788 C1, 10.09.1999. US
6059897 A, 09.05.2000.Адрес для переписки:
440605, г.Пенза, пр. Байдукова/ул. Гагарина,
1а/11, Пензенская государственная
технологическая академия

(72) Автор(ы):

**Чуфистов Олег Евгеньевич (RU),
Демин Станислав Борисович (RU),
Чуфистов Евгений Алексеевич (RU),
Борисков Дмитрий Евгеньевич (RU),
Холудинцев Павел Александрович (RU)**

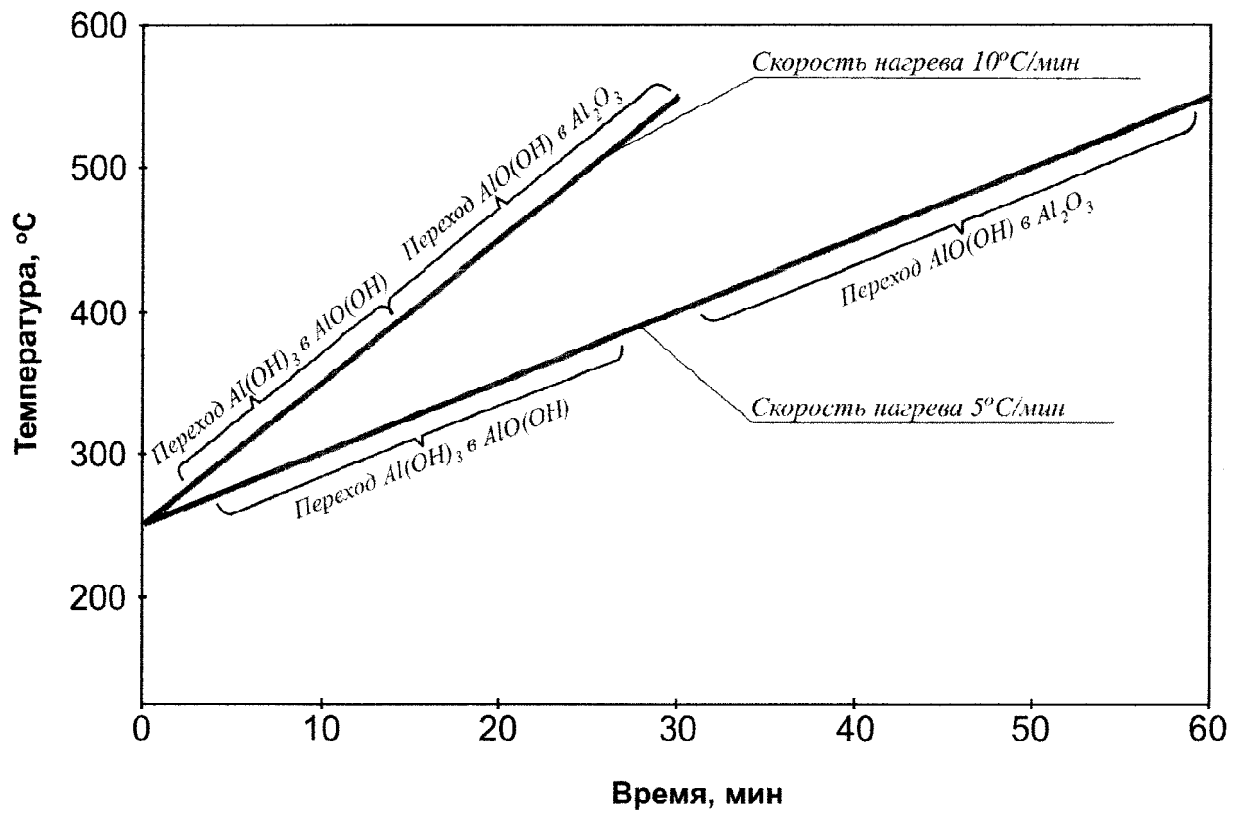
(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования Пензенская государственная
технологическая академия (RU)****(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области обработки поверхностей изделий и может использоваться в машиностроении, приборостроении и других отраслях промышленности. Способ включает оксидирование изделий в кислых растворах и последующий нагрев, при этом оксидирование осуществляют в течение 30-50 минут, затем изделия выдерживают в кипящем водном растворе с содержанием едкого натра 0,2-0,4

г/л в течение 40-50 минут, после чего нагревают от 250°C до 550°C со скоростью 5-10°C/мин. Технический результат: повышение механических, электрических и химических характеристик покрытий, в частности твердость повышается на 13-16%, износостойкость на 9-15%, электрическое сопротивление на 60-90%, коррозионная стойкость в нейтральных и кислых средах на 6-13%. 1 табл., 1 ил.



RU 2 3 5 4 7 5 9 С 1

RU 2 3 5 4 7 5 9 С 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C25D 11/24 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2007135399/02, 24.09.2007

(24) Effective date for property rights:
24.09.2007

(45) Date of publication: 10.05.2009 Bull. 13

Mail address:

440605, g.Penza, pr. Bajdukova/ul. Gagarina,
1a/11, Penzenskaja gosudarstvennaja
tehnologicheskaja akademija

(72) Inventor(s):

Chufistov Oleg Evgen'evich (RU),
Demin Stanislav Borisovich (RU),
Chufistov Evgenij Alekseevich (RU),
Boriskov Dmitrij Evgen'evich (RU),
Kholudintsev Pavel Aleksandrovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
Penzenskaja gosudarstvennaja tehnologicheskaja
akademija (RU)

(54) METHOD FOR PRODUCTION OF COATINGS

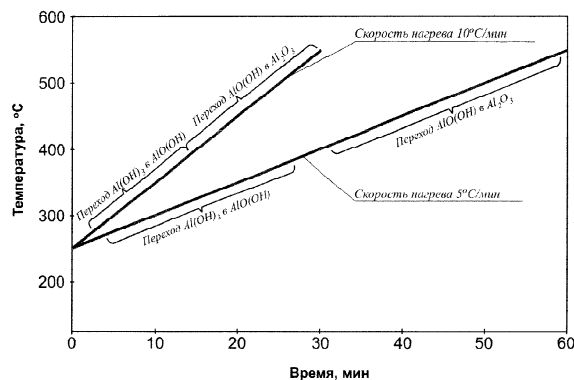
(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: method includes oxidation of products in acid solutions and further heating, at that oxidation is carried out for 30-50 minutes, then products are kept in boiling aqueous solution with content of caustic soda of 0.2-0.4 g/l for 40-50 minutes, afterwards it is heated from 250°C to 550°C with the rate of 5-10°C/min.

EFFECT: improved mechanical, electric and chemical properties of coatings.

1 tbl, 1 ex, 1 dwg



Изобретение относится к области обработки поверхностей изделий и может использоваться в машиностроении, приборостроении и других отраслях промышленности.

5 Из источников научно-технической и патентной информации известны способы получения покрытий на алюминии и его сплавах, включающие оксидирование и последующий нагрев [Патент RU №2136788. Способ получения покрытий. Атрощенко Э.С., Чуфистов О.Е., Казанцев И.А., Дурнев В.А. Бюл. 08/2002; Патент RU №2166570. Способ получения покрытий. Атрощенко Э.С., Чуфистов О.Е., Казанцев И.А.,
10 Дрязгин А.В., Симцов В.В. - Бюл. 11/2003]. При этом оксидирование реализуется в микродуговом режиме в щелочных растворах с содержанием едкого кали (4...6 г/л) при высокой плотности тока (25...35 А/дм²). Это обеспечивает формирование покрытий, состоящих в основном из кристаллического оксида алюминия и имеющих высокие физико-механические свойства. Кроме кристаллического оксида алюминия
15 данные покрытия содержат 5...8% кристаллического гидроксида алюминия, который при нагреве переходит в кристаллический оксид, обеспечивая дополнительное повышение свойств покрытий. Однако из-за большой энергоемкости оксидирования и высокой стоимости электролитов данные способы являются нерациональными.

20 Также известны способы получения покрытий на алюминии и его сплавах, включающие оксидирование в кислых растворах [Анодные окисные покрытия на легких сплавах / Под ред. И.Н.Францевича. - Киев: Наукова думка, 1977. - С.128-158], при этом оксидирование реализуется в безыскровом режиме при низкой плотности
25 тока (1...5 А/дм²). Это обеспечивает формирование покрытий, состоящих в основном из аморфного оксида алюминия и имеющих низкие физико-механические свойства. Содержание кристаллического гидроксида алюминия в них не превышает 2...4%. Нагрев, обеспечивающий переход кристаллического гидроксида алюминия в кристаллический оксид, является нецелесообразным, поскольку не вызывает
30 значимого повышения свойств покрытий. Однако из-за невысокой энергоемкости и низкой стоимости электролитов данные способы являются экономичным и, в частности, требуют затрат энергии примерно в 20 раз меньше, чем способы, известные по патентам RU №2136788, 2166570. Поэтому представляет большой практический
35 интерес повышение физико-механических свойств и функциональных возможностей покрытий, формируемых оксидированием в кислых растворах.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому способу является способ получения покрытий на изделиях из алюминия и его сплавов, включающий оксидирование в кислых растворах продолжительностью не более 5 минут и нагрев
40 до 150...600°C с выдержкой не более 5 минут [Патент RU №2081947. Способ получения покрытий. Атрощенко Э.С., Розен А.Е., Казанцев И.А. - Бюл. 17/2002]. Однако этот способ применяется только для получения тонких декоративных покрытий с низкими физико-механическими свойствами.

45 Задачей предлагаемого изобретения является комплексное повышение механических, электрических и химических характеристик покрытий.

Технический результат при решении данной задачи заключается в повышении твердости на 13...16%, износостойкости на 9...15%, электрического сопротивления на 60...90%, коррозионной стойкости в нейтральных и кислых средах на 6...13%.

50 Согласно предлагаемому способу, поставленная задача достигается оксидированием изделий в кислых растворах в течение 30...50 минут, дальнейшей выдержкой в кипящем водном растворе с содержанием едкого натра 0,2...0,4 г/л в течение 40...50 минут и последующим нагревом от 250°C до 550°C со скоростью

5...10°С/мин.

Способ реализуется следующим образом. Изделие помещают в ванну с электролитом, в качестве которого могут использоваться растворы на основе щавелевой, серной, сульфосалициловой и других кислот. Затем на электроды, закрепленные на обрабатываемом изделии (анод) и на внутренней поверхности ванны (катод), подают электрический ток, плотность которого на аноде составляет 1...5 А/дм². При взаимодействии электрического тока, электролита и алюминия обрабатываемого изделия в течение 30...50 минут на изделии формируется оксидное покрытие. Далее изделие промывают водой, помещают в кипящий водный раствор с добавкой едкого натра 0,2...0,4 г/л и выдерживают в течение 40...50 минут. Потом изделие помещают в печь и постепенно нагревают от 250°С до 550°С со скоростью 5...10°С/мин в течение 30...60 минут.

Оксидирование в кислых растворах продолжительностью 30...50 минут обеспечивает формирование покрытий, состоящих преимущественно из аморфного оксида алюминия Al₂O₃. При этом данные покрытия содержат 2...4% кристаллического гидроксида алюминия, включая моногидроксид AlO(OH) и тригидроксид Al(OH)₃.

Промывка водой удаляет с поверхности покрытий остаток электролита. Последующая выдержка в кипящем водном растворе, содержащем 0,2...0,4 г/л едкого натра, нейтрализует кислотный остаток в порах покрытий, обеспечивая более высокую коррозионную стойкость покрытий при эксплуатации в нейтральных и кислотных средах. Вместе с тем, выдержка в кипящем водном растворе, содержащем 0,2...0,4 г/л едкого натра, в течение 40...50 минут обеспечивает частичный переход аморфного Al₂O₃ в кристаллические AlO(OH) и Al(OH)₃. В результате этого общее содержание кристаллических AlO(OH) и Al(OH)₃ в покрытии увеличивается от 2...4% до 5...10%, то есть в 2,5 раза.

Важно отметить, что концентрация едкого натра 0,2...0,4 г/л обеспечивает повышение интенсивности перехода аморфного Al₂O₃ в кристаллические AlO(OH) и Al(OH)₃ и нейтрализацию кислотного осадка в порах покрытий. Меньшая концентрация не обеспечивает проявления данных процессов, а большая вызывает травление покрытий и появление в их порах щелочного остатка. Выдержка изделий в кипящем растворе указанного состава в течение 40...50 минут обеспечивает максимально полные превращения аморфного Al₂O₃ в кристаллические AlO(OH) и Al(OH)₃ в покрытиях.

Дальнейший нагрев от 250°С до 550°С со скоростью 5...10°С/мин обеспечивает переход кристаллических AlO(OH) и Al(OH)₃ в кристаллический Al₂O₃, который превосходит аморфный Al₂O₃ и кристаллические AlO(OH) и Al(OH)₃ по твердости и износостойкости в 3...6 раз, а по электрическому сопротивлению на 1...2 порядка.

Важно отметить, что при постепенном нагреве переход Al(OH)₃ и AlO(OH) в кристаллический Al₂O₃ происходит ступенчато. При нагреве от 250°С до 350...400°С Al(OH)₃ переходит в AlO(OH), который при дальнейшем нагреве до 500...550°С переходит в кристаллический Al₂O₃. Данные переходы требуют времени, с увеличением скорости нагрева они завершаются быстрее, но уже при более высоких значениях температуры. При этом скорость нагрева не должна быть выше 10°С/мин. В противном случае кристаллический Al(OH)₃ может непосредственно перейти в

кристаллический Al_2O_3 , минуя состояние кристаллического $AlO(OH)$, поэтому из-за быстрого одновременного перехода кристаллических $AlO(OH)$ и $Al(OH)_3$ в кристаллический Al_2O_3 могут возникнуть ускоренные изменения объема отдельных структурных составляющих покрытий, приводящие к возникновению микротрещин и снижению твердости, износостойкости, коррозионной стойкости. При этом скорость нагрева не должна быть меньше $5^\circ C/мин$. В противном случае увеличивается время обработки и повышаются затраты энергии. Понижение скорости нагрева на 10% приводит к повышению времени обработки и затрат энергии примерно на 10%.

Предлагаемый способ поясняется схемой, приведенной на фиг.1. На схеме показаны интервалы описанных переходов при скоростях нагрева $5^\circ C/мин$ и $10^\circ C/мин$. При скорости нагрева $5^\circ C/мин$ между интервалами переходов имеется пауза продолжительностью не более 5 минут, а при скорости нагрева $10^\circ C/мин$ между интервалами переходов паузы практически нет. Желательно, чтобы при нагреве имела место небольшая пауза (не более 5 минут), поскольку это гарантирует последовательность переходов и отсутствие микротрещин в покрытии.

Экспериментальные исследования в лабораторных условиях и в условиях опытного производства показывают, что по сравнению с прототипом предлагаемый способ позволяет в 2,5 раза увеличить содержание кристаллического Al_2O_3 в покрытиях, получаемых оксидированием в кислых растворах. Одновременно повышается твердость на 13...16%, износостойкость на 9...15%, электрическое сопротивление на 6...90%. Предлагаемый способ позволяет увеличить коррозионную стойкость покрытий в нейтральных и кислых средах на 6...13% относительно прототипа за счет нейтрализации кислотного остатка в порах покрытия. При этом себестоимость обработки покрытий в условиях серийного производства увеличивается всего на 5...7%.

Пример. Изделия из алюминия АД0 и сплавов АМгЗ, Д16 подвергали оксидированию согласно способу, описанному в работе [3, с.158], в растворе щавелевой кислоты (40 г/л) при плотности электрического тока на аноде $3 A/дм^2$ и температуре электролита $20^\circ C$ в течение 35 минут. Затем изделия из каждого сплава делили на 4 группы. Изделия первых групп не подвергали дополнительной обработке. Изделия вторых групп подвергали нагреву до $550^\circ C$ с выдержкой 5 минут согласно прототипу [4]. Изделия третьих групп подвергали нагреву до $550^\circ C$ с выдержкой 45 минут, увеличив время выдержки по прототипу [4] до времени выдержки по предлагаемому способу. Четвертые группы изделий подвергали выдержке в кипящем водном растворе с добавкой едкого натра 0,2...0,4 г/л в течение 45 минут, а затем нагревали в печи от $250^\circ C$ до $550^\circ C$ со скоростью $7,5^\circ C/мин$ в течение 40 минут.

Далее по стандартным методикам [5,6] определяли твердость, износостойкость и электрическое сопротивление покрытий. Твердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3. Износостойкость определяли по результатам испытаний на трение и изнашивание на установке УМТ-1 и станке ЦРС-50М. Электрическое сопротивление измеряли на терраомметрах Е6-3 и ЕК6-7. Также определяли коррозионную стойкость покрытий по известной методике [7], при выдержке изделий в 5-% растворе уксусной кислоты в течение 1000 часов.

Результаты определения твердости, износостойкости, электрического сопротивления и коррозионной стойкости покрытий, представленные в таблице 1, указывают, что обработка согласно предлагаемому способу позволяет повысить все перечисленные свойства покрытий.

Таблица 1 Свойства изделий после оксидирования и дополнительной обработки					
Марка сплава	№ группы изделий	Физико-механические свойства			Скорость коррозии, мг/м ² /год
		Поверхностная твердость, ГПа	Поверхностная износостойкость, условные единицы	Электрическое сопротивление, Ом	
5 АД0	1	408,76	1,16	3,67×10 ¹¹	189,15
	2	424,71	1,21	5,17×10 ¹¹	201,32
	3	442,26	1,26	6,65×10 ¹¹	206,70
	4	509,07	1,45	1,24×10 ¹²	170,13
10 АМг3	1	356,79	1,08	3,81×10 ¹¹	217,44
	2	384,51	1,14	5,20×10 ¹¹	234,13
	3	420,35	1,23	8,12×10 ¹¹	243,29
	4	484,23	1,41	1,41×10 ¹²	192,67
15 Д16	1	323,90	1,00	3,98×10 ¹¹	270,21
	2	361,37	1,09	6,58×10 ¹¹	291,76
	3	394,72	1,21	9,65×10 ¹¹	303,92
	4	458,13	1,33	1,56×10 ¹²	248,25

Источники информации

1. Патент RU №2136788. Способ получения покрытий. Атрощенко Э.С., Чуфистов О.Е., Казанцев И.А., Дурнев В.А. - Бюл. 08/2002.
2. Патент RU №2166570. Способ получения покрытий. Атрощенко Э.С., Чуфистов О.Е., Казанцев И.А., Дрязгин А.В., Симцов В.В. - Бюл. 11/2003.
3. Анодные окисные покрытия на легких сплавах / Под. ред. И.Н.Францевича - Киев: Наукова думка, 1977. - 259 с.
4. Патент RU №2081947. Способ получения покрытий. Атрощенко Э.С., Розен А.Е., Казанцев И.А. - Бюл. 17/2002, прототип.
5. Испытательная техника: Справ. в 2-х т. / Под ред. Ключева В.В. М.: Машиностроение, 1982. - 528 с.
6. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.
7. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защита металлов. - М.: Изд-во АН СССР, 1959. - 328 с.

Формула изобретения

Способ получения покрытий на изделиях из алюминия и его сплавов, включающий оксидирование изделий в кислых растворах и последующий нагрев, отличающийся тем, что оксидирование осуществляют в течение 30-50 мин, затем изделия выдерживают в кипящем водном растворе с содержанием едкого натра 0,2-0,4 г/л в течение 40-50 мин, после чего нагревают от 250 до 550°С со скоростью 5-10°С/мин.