

Винахід стосується гальванотехніки, а саме одержання стійких захисних покриттів на алюмінію та його сплавах і може бути використаний в приладобудуванні, електротехніці, машинобудуванні та будівництві.

Однією з вимог, що висуваються до експлуатаційних характеристик деталей, є вимога отримання якісного покриття на металі для захисту від корозії. Для деталей, що працюють у складних умовах, із коливанням температури і підвищеною вологістю повітря, дією тиску і абразивних частинок, агресивних середовищ, поверхня яких піддається корозійному та абразивному зносам, ставляться підвищені вимоги до якості та стійкості захисного покриття.

Відомий спосіб підвищення захисних властивостей анодно-оксидних плівок на алюмінії і його сплавах [1], що включає ущільнення анодно-оксидних плівок алюмінію та його сплавів у киплячій дистильованій воді при температурі 90-95°C на протязі 20-30хв.

Використання даного способу дає невисоку ефективність ущільнення, оскільки не усуває пористості покриття.

Відомий спосіб підвищення захисних властивостей анодно-оксидних покриттів [2], що включає ущільнення пористих оксидних покриттів у 7% колоїдній суспензії поліуританової смоли при температурі 82°C. Ванна ущільнення має рН 7,8-8,2, який підтримується диметилетаноламіном. Після повітряної сушки на протязі тижня при кімнатній температурі (або за 60 хв. при  $T=149^{\circ}\text{C}$ ) складник, яким просочене покриття твердне.

За даним способом проникаюча здатність суспензії є слабкою, в результаті чого можливе руйнування плівки, що утворилася зі смоли на поверхні оксиду, під-час експлуатації в умовах корозійного середовища та абразиву, або потоку агресивного середовища, і, як наслідок, це призводить до зниження захисних властивостей покриття.

Відомий розчин для наповнення анодно-оксидних покриттів на алюмінію та його сплавах [3], що містить полівініловий спирт і дистильовану воду з наступним співвідношенням компонентів, г/л:

полівініловий спирт	1-10
дистильована вода	до 1л.

Однак корозійна стійкість оксидних покриттів, наповнених вказаним розчином, підвищується несуттєво тому, що пори залишаються не закупореними.

Найбільш близькими до запропонованого способу відомі операції технологічного процесу отримання покриттів, які включають промивку, підготовку поверхні основного металу до нанесення покриття, осадження металів на алюмінію та його сплавах, (отримання металічних або неметалічних покриттів), заключну обробку. Підчас виконання цих операцій зокрема, для анодного окислення алюмінію та його сплавів, застосовують воду і різноманітні композиції для покращення технологічних параметрів електроліту, підвищення корозійної стійкості тощо [4].

Поверхня алюмінію та його сплавів, внаслідок схильності до пасивації, постійно вкрита природною оксидною плівкою, що має велику захисну дію, її товщина залежить від температури навколишнього середовища та його вологості. При дії на алюміній водних розчинів солей, що мають внаслідок їх гідролізу кислу або лужну реакцію, захисна плівка руйнується і алюміній починає помітно розчинятись із виділенням із розчинів водню.

Для підвищення корозійної стійкості і механічної міцності алюмінію та його сплавів, їх поверхню піддають анодному оксидуванню у розчинах кислот або лугів. При накладанні на алюмінієвий електрод анодної напруги спочатку формується компактна оксидна плівка, зовнішня частина якої в електролітах, які розчиняють оксид, починає розчинюватись у дефектних місцях і переходити в пористе покриття. Подальший ріст анодно-оксидного покриття здійснюється на дні утворених пор, за рахунок переходу все більш глибоких шарів металу в оксид.

Із збільшенням кількості домішок у алюмінію, підвищенні температури електроліту і густини анодного струму, збільшується нерівномірність мікроструктури оксидних покриттів (порушується перпендикулярність росту пор, їх параметри стають більш нерівномірними), що веде до зниження захисних властивостей анодно-оксидних покриттів.

До того ж, осадження металів на алюмінію та цього сплавах пов'язане з певними ускладненнями, а саме: наявність на поверхні оксидної плівки, що важко видаляється та швидко відновлюється; різко негативний електродний потенціал зумовлює легкість переходу іонів алюмінію у розчини солей, що веде до розчинення виробів із алюмінію та цього сплавів; наявність значної кількості мікропор і оклюдованого водню, що збільшують нерівномірність росту шару при нанесенні покриття та спричиняють його крихкість; значна відмінність коефіцієнтів температурного розширення алюмінію від більшості металів, які осаджують на його поверхні у вигляді оксидів (нанесення покриття), що зменшує стійкість та збільшує пористість покриття; значна величина перенапруги водню на поверхні алюмінію, призводить до того, що для його виділення з поверхні необхідний більший ступінь поляризація ніж для виділення з поверхні інших металів, і як наслідок - складність керування процесом нанесення якісного покриття.

Спеціальна підготовка алюмінію та його сплавів до процесу осадження, в деякій мірі, дозволяє зменшити дію вищенаведених негативних факторів, але не забезпечує достатньої щільності захисного покриття з задовільним зовнішнім виглядом.

В основу винаходу поставлено задачу вдосконалення способу підвищення захисних властивостей оксидних покриттів на алюмінію та цього сплавах, шляхом збільшення ступеню поронаповнення оксидних покриттів із застосуванням створеного розчину для термічної обробки та колоїдної суспензії, що дозволяють підвищити захисні, зносостійкі, антикорозійні властивості анодно-оксидних покриттів і тим самим покращити експлуатаційні характеристики деталей.

Поставлена задача вирішується завдяки тому, що у способі підвищення захисних властивостей оксидних покриттів на алюмінію та цього сплавах, який включає промивку, обробку поверхні основного металу, нанесення анодно-оксидного покриття і заключну обробку, згідно з винаходом, оксидне покриття на алюмінію та його сплавах, додатково піддають термічній обробці при температурі 80-95°C у водному розчині етилового спирту в присутності йоду на протязі 15-25 хв. після чого здійснюють ущільнення у колоїдній суспензії смоли при температурі 180-200°C на протязі 50-70хв. і потім витримують у сушильній камері до повного висихання.

Розчин для термічної обробки включає дистильовану воду і, згідно з винаходом, додатково містить етиловий спирт і йод при наступному співвідношенні компонентів, г/л:

етиловий спирт	120-150
----------------	---------

йод 5-10  
 дистильована вода до 1л;  
 Колоїдна суспензія для ущільнення включає епоксидну смолу і, згідно з винаходом, додатково містить ацетон і дистильовану воду при наступному співвідношенні компонентів, г/л:

епоксидна смола 150-200  
 ацетон 200-300  
 дистильована вода до 1л.

Розчини для термічної обробки, а також для ущільнення готують простим змішуванням компонентів у дистильованій воді при температурі 70-80°C.

У процесі термічної обробки пористих оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах завдяки високій змочувальній спроможності та великій кількості полярних гідроксильних груп етиловий спирт глибоко проникає в пори анодно-оксидного покриття їх і тим самим полегшує проникнення в пори оксиду металу смоли та покращує умови її полімеризації.

Для максимального ступеню поронаповнення концентрація етилового спирту в розчині для термічної обробки повинна знаходитись у межах 120-150г/л і йоду до 5-10г/л, подальше збільшення їх концентрації в розчині зменшує проникність в пори епоксидної смоли за рахунок чого проходить зменшення корозійної стійкості оксидного покриття. Концентрації етилового спирту менше 120г/л та йоду менше 5г/л не впливають на збільшення проникності епоксидної смоли і лише в незначній мірі покращують захисні властивості покриття.

Якість ущільнення і захисні властивості покриття зростають при концентрації епоксидної смоли від 150 до 200г/л і ацетону від 200 до 300г/л, подальше збільшення їх вмісту в суспензії не забезпечує покращення показників, крім того, погіршується зовнішній вигляд покриття. При концентраціях епоксидної смоли менше 150г/л і ацетону менше 200г/л не проходить покращення захисних властивостей покриття у порівнянні з відомими способами.

Поверхня деталей, оброблених запропонованим способом, має мінімальну кількість дефектів, що впливають на захисні властивості і кінцеву обробку покриттів. Пори, тріщини, каверни наповнюються епоксидною смолою, що при наступній температурній обробці за температури 180-200°C на протязі 50-70хв. полімеризується, внаслідок чого збільшується стійкість утвореного захисного покриття.

Введення в ущільнюючий розчин ацетону сприяє збільшенню зчеплення смоли із нанесеним оксидним покриттям і, як наслідок, покращенню якості поронаповнення та його стійкості.

В таблиці 1 наведені склади запропонованих розчинів і режим обробки. В таблиці 2 результати корозійних досліджень ущільнених оксидних покриттів.

Таблиця 1.

Назва операції	Склад розчину, режим обробки	Відомий		Заявлений						
		[2]	[3]	Приклади						
Термічна обробка перед ущільненням	Полівініловий спирт, г/л	-	6	-	-	-	-	-	-	-
	Етиловий спирт, г/л	-	-	100	120	135	150	170	135	-
	Йод, г/л	-	-	2	5	7,5	10	14	-	7,5
	Дистильована вода, г/л	до 1л	теж	теж	теж	теж	теж	теж	теж	тех
	Температура, °C	-	90	70	80	87,5	95	95	87,5	87,5
	Тривалість процесу, хв	-	25	10	15	20	25	30	20	20
Ущільнення	Епоксидна смола, г/л	68	-	110	150	175	200	220	175	
	Ацетон, г/л	-	-	140	200	250	300	370	-	250
	Дистильована вода, г/л	до 1л	теж	теж	теж	теж	теж	теж	теж	теж
	Температура, °C	82	-	80	85	90	95	99	90	90
	Тривалість процесу, хв	25	-	15	20	25	30	35	25	25
Сушіння	Температура, °C	140	25	160	180	190	200	215	190	190
	Тривалість процесу, хв	60	20	40	50	60	70	80	60	60

Таблиця 2

Показник	Відомий		Заявлений							
	[2]	[3]	Приклади							
Час до зміни кольору краплі розчину, хв.	12	7	16	18	26	19	17	6	4	
Час до появи перших вогнищ корозійних уражень, хв.	160	90	170	190	225	180	175	85	70	
Кількість піттингів на одиницю площі, шт/см <sup>2</sup>	15	20	9	8	2	7	10	14	19	

#### Приклад

Для ущільнення використовували оксидні покриття, сформовані на алюмінієвому сплаві Діб у мікродуговому режимі в силікатно-лужному електроліті оптимального складу (температура 45-50°C) при густині струму 6-40А/дм<sup>2</sup> і тривалості процесу - 3год, товщина покриття 150мкм.

Сушку зразків після ущільнення проводили в сушильній камері.

Захисні властивості анодно-оксидних покриттів, що отримані згідно із запропонованим способом визначали шляхом випробовування в камері сольового туману, методом краплі і циклічним зануренням в електроліт.

Метод краплі, що ґрунтується на взаємодії краплі розчину, що наноситься на поверхню зразків із оксидним покриттям металу.

Показником корозійної стійкості служить час до зміни кольору краплі розчину, чим час більший тим вища корозійна стійкість нанесеного покриття. Розчин містить наступні компоненти:

Соляна кислота (питома вага

1,19г/см<sup>3</sup>) 250мл/л

Біхромат калію 30г/л

Дистильована вода до 1л.

Випробовування в камері сольового туману проводили за температури 25 С. Склад туману:

Хлорид натрію 27г/л

Хлорид магнію 6г/л

Хлорид кальцію 1г/л

Хлорид калію 1г/л.

Дисперсність крапель 120мкм.

Об'єм дослідної камери 1м<sup>3</sup>.

Випробування завершували при появі перших вогнищ корозійного ураження. Час фіксували. Циклічні випробування проводили в розчині нижченаведеного складу:

Хлорид натрію 50г/л

Хлорид міді 0,3г/л

Оцтова кислота до рН 3,3-3,5.

Зразки випробовували за режимом: 10хв. у розчині і 50хв. на повітрі. Тривалість випробовування - доба.

Після випробовування зразки промивали в проточній воді і підраховували кількість піттингів на одиницю поверхні.

Як видно з таблиці 2, захисні властивості поронаповнених анодно-оксидних покриттів, що отримані запропонованим способом у 2-3 рази вищі, ніж такі, що отримували відомими способами.

Джерела інформації, що прийняті до уваги при проведенні експертизи:

1. Ажогин Ф.Ф., Биленький М.А., Галль И.Е. и др. Гальванотехника. Справочник. М.: Металургія, 1987. С.509-511.

2. Уплотнение смолами анодно-оксидных покрытий. Реферативный журнал «Коррозия и защита от коррозии», 1988, №12 реферат (12К565), С.68.

3. А.с. №1135818, С25D11/18. Раствор для наполнения анодно-оксидных покрытий на алюминии и его сплавах. 1985, БИ №3.

4. ГОСТ 9.305-84. СКЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.