

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **21417**

(13) **С1**

(46) **2017.10.30**

(51) МПК

C 25D 11/02 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ОКСИДИРОВАНИЯ ЗАГОТОВКИ ИЗ ВЕНТИЛЬНОГО МЕТАЛЛА**

(21) Номер заявки: а 20150087

(22) 2015.02.10

(43) 2016.10.30

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Томило Вячеслав Анатольевич; Соколов Юрий Валентинович; Паршутто Александр Александрович; Паршутто Александр Эрнстович; Хлебцевич Всеволод Алексеевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) ВУ 9520 U, 2013.

ВУ 17622 С1, 2013.

RU 2339745 С2, 2008.

RU 2001114500 А, 2003.

JPS 5792199 А, 1982.

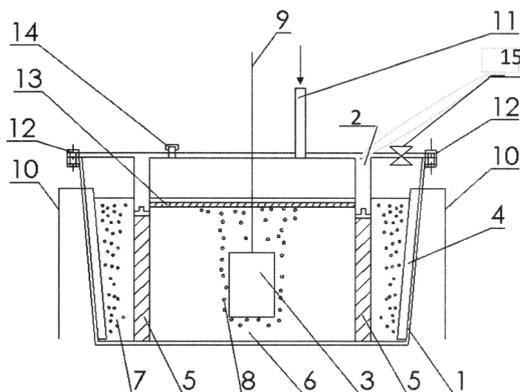
GB 1233582 А, 1971.

АНДРЕЕВ И. Н. Введение в электрохимические технологии. - Казань, 2006. - С. 7-11.

(57)

1. Способ оксидирования заготовки из вентильного металла, включающий загрузку заготовки в ванну с электролитом, включение источника питания и создание разности потенциалов между заготовкой и катодом для протекания на поверхности заготовки электрохимической реакции с образованием на указанной поверхности оксидной пленки, **отличающийся** тем, что в процессе оксидирования повышают концентрацию кислорода в электролите прианодной области путем отделения последней от воздушной среды над ней проницаемым для кислорода затвором и создания в указанной воздушной среде избыточного давления, а также исключают образующее гремучий газ смешивание выделяющихся на заготовке и катоде газов посредством отделения прианодной области от прикатодной ионопроводящим газонепроницаемым затвором.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве заготовки из вентильного металла используют заготовку из титана, или алюминия, или циркония, или ниобия, или их сплава.



ВУ 21417 С1 2017.10.30

ВУ 21417 С1 2017.10.30

Изобретение относится к технологии и оборудованию для электрохимической и электрохимической обработки металлов, преимущественно для оксидирования вентильных металлов, в частности алюминия, титана, циркония, ниобия и их сплавов методом ВЭО - высоковольтное электрохимическое оксидирование.

Известна технология для оксидирования - электрохимического нанесения защитных покрытий на поверхности металлических изделий и заготовок путем образования оксидной пленки. Установка для оксидирования содержит источник питания, ванну-катод с электролитом, держатель для обрабатываемой заготовки-анода. Оксидирование, как правило, применяют для заготовок из алюминия и его сплавов [1].

При оксидировании алюминиевых заготовок способом ВЭО - высоковольтное электрохимическое оксидирование, например, в щавелевом электролите плотностью тока $1,5 \text{ А/дм}^2$ и временем обработки 40 мин, толщина оксидной пленки составляет $40 \pm 1 \text{ мкм}$. Толщина плотного оксида - барьерный слой 5 мкм , толщина пористого слоя 35 мкм .

Способ позволяет получить пленки стабильного аморфного оксида алюминия при напряжениях свыше 500 В , скорость роста пленки оксида при этом составила $1-1,5 \text{ мкм/мин}$, рабочая температура до $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Повышенное напряжение формирования оксидной пленки приводит к уменьшению размера и числа пор в покрытии при коэффициенте теплопроводности оксида до $3,4 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, а общей теплопроводности заготовки $120 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Шероховатость образцов алюминия сплава 5052 после химической полировки и анодирования $R_a = 0,433 \text{ мкм}$, микротвердость $6,5-7,5 \text{ ГПа}$ [2].

Недостаток известной технологии и установки проявляется в ограничении технологических возможностей для производства изделий преимущественно на основе алюминия и низкой экологии вследствие значительного выпара электролита в атмосферу.

Известна технология электрохимического нанесения покрытий на листовые и пластинчатые металлические заготовки. Отличительной особенностью химических покрытий является высокая равномерность их осаждения по всей поверхности. Благодаря низкой пористости такие покрытия обладают высокой защитной способностью, что имеет важное значение при их эксплуатации. Например, никелевое покрытие с успехом применяют для защиты от коррозии энергетического оборудования, работающего при температуре $600-6500 \text{ }^\circ\text{C}$ в газовой среде, для покрытия магниевых и титановых деталей вертолетных роторов, а также алюминиевых зеркал, используемых в условиях космоса. Оно применяется для защиты от коррозии хирургических инструментов и деталей часов [3].

В качестве прототипа выявлен способ оксидирования заготовки из вентильного металла, преимущественно титана, алюминия, циркония, ниобия и их сплавов, включающий загрузку заготовки в ванну с электролитом, включение источника питания и инициирование в электролите разности потенциалов между заготовкой и катодом для протекания электрохимической реакции с образованием оксидной пленки на поверхности заготовки [4].

Недостаток известного технического решения проявляется в том, что при одновременном погружении изделий возникает высокая токовая нагрузка, что отражается на стабильности качества обработки изделий, сужает технологические возможности в отношении производительности и экологии. Известная технология не исключает образование выделяющихся газов, соответственно, на катоде - водорода, а на аноде - кислорода с возможностью возникновения взрывоопасного гремучего газа при смешивании газов.

В основу изобретения поставлена задача получения заданных свойств алюмооксидной керамики, формируемой на изделии из алюминия в зависимости изменения напряжения от катодной плотности тока в процессе оксидирования путем повышения давления кислорода, приводящего к увеличению выхода по току оксидных пленок оптимизации толщины покрытия на поверхности заготовки, а также улучшения экологии.

Решаемая задача достигается тем, что в способе оксидирования заготовки из вентильного металла, включающем загрузку заготовки в ванну с электролитом, включение источ-

ника питания и создание разности потенциалов между заготовкой и катодом для протекания на поверхности заготовки электрохимической реакции с образованием на указанной поверхности оксидной пленки, согласно изобретению, в процессе оксидирования повышают концентрацию кислорода в прианодной области путем отделения последней от воздушной среды над ней проницаемым для кислорода затвором и создания в указанной воздушной среде избыточного давления, а также исключают образующее гремучий газ смешивание выделяющихся на заготовке и катоде газов посредством отделения прианодной области от прикатодной ионопроводящим газонепроницаемым затвором.

Технологично, чтобы в способе в качестве заготовки из вентильного металла использовали заготовку из титана, или алюминия, или циркония, или ниобия, или их сплава.

Совокупность существенных признаков изобретения обладает новизной и неочевидностью и, следовательно, отвечает критерию "изобретательский уровень". Промышленный макет изобретения проходит опытную апробацию и, следовательно, соответствует критерию "промышленная применимость".

Технический результат заявленного способа характеризуется исключением образования гремучего газа при оксидировании.

Для лучшего понимания изобретения рассмотрим конкретный пример его исполнения со ссылками на фигуру, где дан общий вид технологической схемы способа оксидирования заготовок из вентильных металлов в режиме инициирования в электролите разности потенциалов между заготовкой и катодом для протекания электрохимической реакции.

Способ оксидирования заготовки из вентильного металла иллюстрируется на примере работы технологической схемы устройства для электрохимического оксидирования заготовок из вентильных металлов. Конструктив устройства выполнен в виде ванны 1 с герметичной крышкой 2. Внутри ванны 1 вводят обрабатываемое изделие - заготовку 3, являющуюся анодом, соответственно, в пристеночной зоне расположен по меньшей мере один катод 4.

В прианодной области, вблизи анолита, создают ионопроводящий затвор в виде газонепроницаемой ионопроводящей мембраны 5, погруженной в электролит 6 концентрично заготовке 3. Таким образом, прикатодная область 7 в электролите 6 отделена от прианодной области 8 ионопроводящим затвором в виде газонепроницаемой ионопроводящей мембраны 5.

В сущности, в способе в процессе оксидирования повышают концентрацию кислорода в прианодной области 8 путем отделения последней от воздушной среды над ней проницаемым для кислорода затвором и создания в указанной воздушной среде избыточного давления.

От высоковольтного источника питания в ванне 1 посредством токоподвода 9 запитывают заготовку 3, являющуюся анодом, а посредством токоподвода 10 - катод 4 и иницируют в электролите 6 разность потенциалов между заготовкой 3 и катодом 4.

Крышка 2 снабжена штуцером 11 для создания избыточного давления сжатого воздуха над зеркалом электролита 6. Герметичность крышки 2 обеспечивает запорное крепление 12.

Для повышения концентрации кислорода в электролите 6 в прианодной области 8 в зоне зеркала электролита 6 на границе анодной области и воздушной среды создают газонепроницаемый-кислородопроницаемый затвор в виде мембраны 13 из пористого кислородопроницаемого материала. Газонепроницаемая ионопроводящая мембрана 5 обеспечивает разделение выделяющихся газов, соответственно, на катоде 4 - водорода, а на аноде, заготовке 3 - кислорода для исключения образования взрывоопасного гремучего газа при смешивании газов.

В сущности, в способе в процессе оксидирования повышают концентрацию кислорода в прианодной области 8 путем отделения последней от воздушной среды над ней прони-

цаемым для кислорода затвором и создания в указанной воздушной среде избыточного давления

Для удаления из рабочей зоны избытка выделяющихся газов, соответственно, на аноде - заготовке 3 выделяющегося кислорода, а на катоде 4 выделяющегося водорода, ванна 1 оснащена, соответственно, предохранительными стравливающими клапанами 14 и 15.

При монтаже ванны 1 крышка 2 крепится герметично при помощи запорного крепления 12 с уплотнителем к ванне 1. На стенках ванны 1 расположен по меньшей мере один или несколько катодов 4, которые выполняют из нержавеющей стали. Токоподводы 10 герметизированы и проходят через стенки ванны 1 к катодам 4. В качестве материала газонепроницаемой ионопроводящей мембраны 5 применен мембранный материал типа RALEX CM(H) [5]. На границе фаз электролит 6 - воздух в прианодной области 8 в крышке 2 крепится газопроницаемая мембрана 13, выполненная из инертного материала на основе углерода типа "Графитерм, УУКМ" [6]. Мембрана 13 разделяет фазы газа и жидкости для повышения растворимости кислорода в электролите 6. Новый технологический прием, заключающийся в повышении давления кислорода в области обработки изделия-заготовки 3, способствует увеличению количества кислорода в прианодной области 8. Повышение давления кислорода приводит к увеличению выхода по току оксидных пленок, формирующихся в процессе электрохимического оксидирования.

Установка высоковольтного оксидирования заготовок 3, например, из алюминия и алюминиевых сплавов работает следующим образом. Обрабатываемую заготовку 3 или изделие посредством автономного привода перемещения загружают в ванну 1 с электролитом 6. С помощью токоподводов 9 и 10 к обрабатываемой заготовке 3 и катодам 4 подают технологическое импульсное напряжение 200-515 В с длительностью импульсов 1,0-3,3 мс в зависимости от параметров покрытия (толщина, твердость, укрывистость и т. п.).

В процессе обработки в электролите 6 выделяется джоулево тепло, приводящее к протеканию электрохимической реакции с образованием оксидной пленки на поверхности заготовки 3 и изменению параметров покрытия, толщины и плотности на заготовке 3.

При оксидировании алюминия и его сплавов важно постоянно контролировать концентрацию кислорода и состав электролита 6. При уменьшении концентрации кислорода в электролите 6 оксидные пленки получаются тонкие, а при увеличении концентрации кислорода в электролите 6 и высокой температуре раствора имеют плотную укрывистость, стабильные диэлектрические свойства и минимальные отклонения оксидной пленки на заготовке 3 по толщине.

Пример.

В качестве примера рассматривается процесс формирования алюмооксидной керамики на установке высоковольтного электрохимического оксидирования. Для получения укрывистых оксидных слоев с твердостью 600HV необходимо соблюдать следующие режимы: температура 15 °С электролита, плотность тока 1 А/дм², время процесса 0,45 ч.

В процессе обработки при прохождении тока через электролит 6 при катодных и анодных реакциях по известной технологии происходит снижение концентрации кислорода в электролите 6 в прианодной области 8. Это приводит к нарушению технологических режимов. Вследствие чего повышается вероятность брака. Для предотвращения возможности нарушения технологии оксидирования используют разработанный способ, который позволяет контролировать концентрации кислорода в электролите 6 в прианодной области 8 и регулировать концентрацию кислорода в электролите с помощью создания газонепроницаемого ионопроводящего затвора в прианодной области 8, а на границе анодной области и воздушной среды посредством газопроницаемого-кислородопроницаемого затвора-давление и концентрацию кислорода.

Непосредственный контроль зависимости концентрации кислорода в электролите, среднего напряжения с течением времени от плотности тока процесса позволяет изменять токовые режимы и возможности последующей обработки информации, что позволяет из-

ВУ 21417 С1 2017.10.30

бежать возникновения отклонения от заданных характеристик алюмооксидных слоев, снизить вероятность брака на этапе высоковольтного электрохимического оксидирования и исключить образование взрывоопасного гремучего газа при смешивании газов.

Управление процессом концентрации кислорода в электролите высоковольтного электрохимического оксидирования вентильных металлов, в частности алюминия, титана, циркония, ниобия и их сплавов, позволяет обеспечить требуемое качество алюмооксидных слоев после процесса оксидирования и снизить брак в производстве. Оксидный слой приблизительно на 80-85 % формируется вглубь основного металла. Только 20-25 % покрытия находится снаружи изделия. Толщина покрытий, полученных высоковольтным способом электрохимического оксидирования, составляет до 300 мкм - достаточно толстое.

Способ оксидирования вентильных металлов с наибольшим успехом может быть использован для финишных операций обработки наружной поверхности металлических изделий, преимущественно титана, алюминия, циркония, ниобия и их сплавов, в различных областях хозяйственной деятельности. Промышленное освоение устройства подготовлено в условиях НАН Беларуси и БНТУ.

Источники информации:

1. Энциклопедический словарь по металлургии. - М.: Интермет Инжиниринг. - Т. 1. - 2000. - С. 31-32.
2. Журнал Печатные платы. - Вып. № 3/2007. - С. 22-25 С.
3. Кузнецов А.М. Электрохимия. - 1991. - Т. 27. - С. 1516-1521.
4. ВУ 9520U, МПК С 25F 7/00, 2013.
5. [http://ralex.eu/MEGA/media/Produktove-listy/Membrany/RU-PDS-DMP-CM\(H\)-PES-REV02-PREVIEW.pdf](http://ralex.eu/MEGA/media/Produktove-listy/Membrany/RU-PDS-DMP-CM(H)-PES-REV02-PREVIEW.pdf).
6. <http://www.khai.edu/csp/nauchportal/Arhiv/OIKIT/2013/OIKIT62/p71-79.pdf>.