

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **19849**

(13) **С1**

(46) **2016.02.28**

(51) МПК

**C 25D 11/06** (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ  
НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ИЛИ ЕГО СПЛАВОВ**

(21) Номер заявки: а 20121785

(22) 2012.12.20

(43) 2014.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого" (ВУ)

(72) Авторы: Злотников Игорь Иванович; Пискунов Сергей Васильевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого" (ВУ)

(56) ВУ 6814 С1, 2005.

ВУ 15835 С1, 2012.

ПИСКУНОВ С.В. и др. Современные проблемы машиноведения. Тезисы докладов IX Международной научно-технической конференции. - Гомель, 2012. - С. 57-58.

SU 1125228 А, 1984.

(57)

1. Способ получения светопоглощающего покрытия на поверхности алюминия или его сплавов в режиме микродугового оксидирования с использованием переменного синусоидального напряжения частотой 50 Гц при постоянной плотности тока в электролите, содержащем гидроксид калия, силикат натрия, водорастворимую соль и воду, **отличающийся** тем, что используют электролит, содержащий в качестве водорастворимой соли аммоний молибденовокислый при следующем соотношении компонентов, г/л:

гидроксид калия	1,0-2,5
силикат натрия	10-16
аммоний молибденовокислый	4,5-9,0
вода	остальное,

процесс ведут при плотности тока 2-15 А/дм<sup>2</sup> до конечного напряжения 400-450 В.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что полученное покрытие дополнительно обрабатывают в 5-10 %-ном водном растворе формиата меди с последующей термообработкой при температуре 200-240 °С в атмосфере воздуха в течение 10-15 мин.

Изобретение относится к области электрохимического нанесения покрытий на изделия из алюминия или его сплавов, а именно к анодному микродуговому оксидированию (МДО), и может быть использовано для снижения рассеянного светового фона в оптических приборах, а также в гелиотехнике при изготовлении адсорберов солнечных коллекторов, применяемых для нагревания воды и теплоснабжения жилых и промышленных зданий и сооружений.

Известен способ получения черного светопоглощающего защитно-декоративного покрытия на вентильных металлах (в том числе алюминии) и их сплавах методом МДО в водном электролите, содержащем, г/л: дигидрофосфат натрия 20-60, цитрат железа 2-25 и

**ВУ 19849 С1 2016.02.28**

дополнительно поверхностно-активное вещество, например триэтанолламин 5-30 в импульсном анодном или анодно-катодном режиме с частотой следования импульсов 50-2500 Гц и длительностью 50-1000 мкс при плотности анодного тока 70-300 А/дм<sup>2</sup>, катодного тока 50-120 А/дм<sup>2</sup> [1]. Недостатком способа является очень высокая плотность применяемого тока, что сопровождается большим тепловыделением в электролите и большими энергозатратами. Кроме того, получаемое покрытие обладает недостаточно высоким коэффициентом светопоглощения.

Известен способ получения оптически черного светопоглощающего покрытия на поверхности алюминия и его сплавах методом МДО в импульсном анодно-катодном режиме с длительностью пачек анодных импульсов 50 мс, катодных 40 мс, паузами между ними 10 мс, соотношением средних анодных и катодных токов 1,1:0,9 в водных растворах электролита, состоящего из трех растворов, содержащих гидроксид натрия, метасиликат натрия, тетраборат натрия, бихромат калия, вольфрамат натрия, аммония парамолибдат и оксид вольфрама при последовательном оксидировании в каждом из растворов 10 мин при возрастании концентрации гидроксида натрия и метасиликата натрия в каждом последующем растворе [2]. Недостатком способа является его крайняя сложность, так как МДО проводят последовательно в трех различных растворах, содержащих по 7 компонентов каждый, многие из которых являются дорогостоящими, например соединения вольфрама. Кроме того, МДО осуществляют в особом анодно-катодном режиме со строго определенным временным режимом чередования анодных и катодных импульсов с заданными паузами между ними, что требует наличия специального оборудования.

Известен способ получения оптически черных защитных покрытий на вентильных металлах (в том числе и алюминии) в условиях электроискровых разрядов в гальваностатическом режиме при плотности постоянного тока 3-10 А/дм<sup>2</sup> в течение 5-20 мин в водном электролите, содержащем, г/л: дигидрофосфат натрия 15-20, ферроцианид калия 20-30, вольфрамат или молибдат натрия 3-7 [3]. Недостатками известного способа являются: применение в составе электролита токсичного ферроцианида калия, малая толщина получаемых покрытий (10-12 мкм) и малая их микротвердость, в результате чего покрытия легко повреждаются при механическом воздействии, а также невысокие светопоглощающие свойства (коэффициент отражения видимого света достигает 8 %).

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ нанесения покрытия на алюминий и его сплавы в режиме МДО с использованием переменного синусоидального напряжения частотой 50 Гц при постоянной плотности тока 5-35 А/дм<sup>2</sup> до конечного напряжения 400-440 В в электролите, содержащем (г/л): гидроксид калия (1,5-2,8), силикат натрия (10,5-18,2), водорастворимую соль (0,2-0,9) и воду [4]. Способ позволяет получать на многих алюминиевых сплавах цветные декоративные покрытия, обладающие высокой механической прочностью, однако получаемые покрытия мало пригодны для использования в качестве светопоглощающих покрытий из-за сравнительно низкого коэффициента поглощения видимого света.

Задачей данного изобретения является повышение светопоглощающей способности покрытия при сохранении его высоких механических свойств.

Поставленная задача решается за счет того, что в способе получения светопоглощающего покрытия на поверхности алюминия или его сплавов в режиме микродугового оксидирования с использованием переменного синусоидального напряжения частотой 50 Гц при постоянной плотности тока в электролите, содержащем гидроксид калия, силикат натрия, водорастворимую соль и воду, согласно изобретению, используют электролит, содержащий в качестве водорастворимой соли аммоний молибденовокислый при следующем соотношении компонентов, г/л:

гидроксид калия	1,0-2,5
силикат натрия	10-16
аммоний молибденовокислый	4,5-9,0
вода	остальное,

## ВУ 19849 С1 2016.02.28

процесс ведут при плотности тока 2-15 А/дм<sup>2</sup> до конечного напряжения 400-450 В, а также за счет того, что полученное покрытие дополнительно обрабатывают в 5-10 %-ном водном растворе формиата меди с последующей термообработкой при температуре 200-240 °С в атмосфере воздуха в течение 10-15 мин.

Использование в заявляемом способе в качестве водорастворимой соли молибденово-кислого аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  обеспечивает присутствие в электролите ионов молибдена, которые в процессе формирования покрытия внедряются в кристаллическую решетку оксидов алюминия и кремния, изменяя структуру и свойства керамического покрытия, что позволяет получать (в отличие от способа по прототипу) на алюминии и его сплавах керамические покрытия с выраженным черным цветом и низким коэффициентом отражения видимого света. При содержании в электролите молибденовокислого аммония менее 4,5 г/л черный цвет покрытия выражен недостаточно, а при содержании более 9,0 г/л снижается механическая прочность покрытия.

При концентрациях силиката натрия более 16 г/л не удается получить керамическое покрытие с высокой механической прочностью, так как на поверхности алюминия кроме высокопрочного оксида алюминия выделяется кремниевая кислота. При содержании силиката натрия менее 10 г/л процесс образования покрытия сильно замедляется.

Введение в состав электролита гидроксида калия ускоряет процесс образования покрытия и увеличивает его механическую прочность. При содержании в электролите гидроксида калия в количестве меньше 1,0 г/л снижается микротвердость покрытия, а при содержании более 2,5 г/л скорость роста покрытия уменьшается, возрастает его пористость и уменьшается прочность.

Использование для проведения процесса МДО синусоидального напряжения с частотой 50 Гц позволяет использовать обычное промышленное напряжение, не прибегая к преобразователям частоты, что значительно упрощает способ. Применение тока с плотностью менее 2 А/дм<sup>2</sup> значительно удлиняет процесс получения покрытий, а применение тока с плотностью более 15 А/дм<sup>2</sup> не способствует дополнительному улучшению свойств покрытия, но сопровождается значительным разогревом электролита, что требует его интенсивного охлаждения и приводит к неоправданному перерасходу электроэнергии. Завершение процесса МДО при достижении напряжения меньше 400 В приводит к получению покрытий малой толщины, а проведение процесса при напряжениях более 450 В может привести к переходу процесса из микродугового режима в дуговой, что сопровождается разрушением покрытия.

Дополнительного улучшения светопоглощающих свойств можно достичь, если нанести на поверхность полученного керамического покрытия тонкий слой оксида меди (CuO). В заявляемом изобретении это достигается путем пропитки полученного покрытия в водном растворе терморазлагающейся соли меди (формиата меди) с последующим ее разложением при температуре 200-240 °С. При термическом разложении формиата меди на поверхности керамического покрытия выделяется тонкий слой коллоидных частиц меди, которые вследствие их высокой химической активности и наличия высокой температуры очень быстро окисляются с образованием слоя оксида меди, прочно сцепленного с керамической подложкой. Как показали проведенные исследования, наличие на поверхности покрытия оксида меди увеличивает коэффициент поглощения света и снижает излучательную способность поверхности, что в частности повышает КПД преобразования солнечного излучения в тепло в случае применения разработанного покрытия в гелиоустановках. Предположительно это может быть связано с особыми полупроводниковыми свойствами кристаллического оксида меди.

Использование водного раствора формиата меди с концентрацией менее 5 % не позволяет получить на поверхности керамического покрытия слой оксида меди достаточной толщины, а использование растворов с концентрацией более 10 % ухудшает смачивающую и проникающую способность раствора. Термообработка при температуре ниже

200 °С сильно замедляет процесс терморазложения формиата меди, а повышение температуры свыше 240 °С нецелесообразно, так как не способствует улучшению свойств покрытия, но приводит к повышению расхода электроэнергии.

Способ осуществляют следующим образом. Деталь из алюминия или его сплавов подключают к регулируемому источнику переменного напряжения и погружают в электролит. Вторым электродом может служить деталь из того же материала или корпус ванны, изготовленной из нержавеющей стали или титана. Плавно повышая напряжение на электродах, добиваются начала искрения и затем поддерживают выбранную постоянную плотность тока до завершения процесса (до 400-450 В). После завершения процесса нанесения покрытия деталь извлекают из электролита, промывают проточной водой и сушат. Для улучшения светопоглощающих свойств деталь с покрытием погружают в водный раствор формиата меди, выдерживают в нем несколько минут, извлекают из раствора, сушат (не обязательно до полного удаления влаги) и помещают в печь с температурой 200-240 °С на 10-15 мин. После этого деталь извлекают из печи и охлаждают на воздухе при температуре производственного помещения.

Предлагаемый способ получения светопоглощающего покрытия был реализован следующим образом.

### **Пример 1.**

Прямоугольный образец из алюминия марки А0, подключив к аноду регулируемого источника постоянного напряжения, погружали в электролит, содержащий, г/л: гидроксид калия 1,0, натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078-81) 10 (по сухому остатку) и аммоний молибденовокислый 4,5. Вторым электродом служила емкость для электролита, изготовленная из нержавеющей стали. Плавно повышая напряжение, устанавливали плотность тока на образце равную 2 А/дм<sup>2</sup>. Через несколько минут на образце начиналось искрение. По мере формирования покрытия его сопротивление возрастает, и для обеспечения постоянства плотности тока напряжение периодически повышали. Через 40 мин напряжение достигло 440 В и процесс прекратили.

### **Пример 2.**

Прямоугольный образец из алюминия марки А0, подключив к аноду регулируемого источника постоянного напряжения, погружали в электролит, содержащий, г/л: гидроксид калия 2,5, натрий кремнекислый мета девятиводный Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (ГОСТ 4214-78) 16 (в пересчете на основное вещество) и аммоний молибденовокислый 9,0. Вторым электродом служила емкость для электролита, изготовленная из нержавеющей стали. Плавно повышая напряжение, устанавливали плотность тока на образце равную 15 А/дм<sup>2</sup>. После начала искрения для обеспечения постоянства плотности тока напряжение периодически повышали. Через 20 мин напряжение достигло 440 В и процесс прекратили.

### **Пример 3.**

Прямоугольный образец из алюминиевого сплава марки Д16, подключив к аноду регулируемого источника постоянного напряжения, погружали в электролит, содержащий, г/л: гидроксид калия 1,8, натриевое жидкое стекло 13 (по сухому остатку) и аммоний молибденовокислый 7,0. Вторым электродом служила емкость для электролита, изготовленная из нержавеющей стали. Плавно повышая напряжение устанавливали плотность тока на образце, равную 8 А/дм<sup>2</sup>. После начала искрения для обеспечения постоянства плотности тока напряжение периодически повышали. Через 25 мин напряжение достигло 440 В и процесс прекратили.

### **Пример 4.**

На прямоугольный образец из алюминиевого сплава марки Д16 наносили покрытие согласно примеру 3. Затем образец промывали проточной водой и погружали на 3 мин в 7 %-ный водный раствор формиата меди Cu(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (ТУ 6-09-4384-77). Образец извлекали из раствора, высушивали на воздухе и помещали в печь с температурой 220 °С на 10 мин, после чего извлекали из печи и охлаждали на воздухе.

# ВУ 19849 С1 2016.02.28

Сравнительные свойства покрытий, полученных по предлагаемому способу и по известным способам, приведены в таблице.

## Сравнительные свойства покрытий

Характеристика	Патент РБ 6814	Патент РФ 2459890	Покрытие по примеру			
			1	2	3	4
Коэффициент поглощения солнечного света, %	65,0-76,5	95,8	95,2	95,5	95,8	97,2
Микротвердость, ГПа	22,4-24,2	23,5	24,0	24,0	24,4	24,0

Как следует из представленных данных, коэффициент поглощения у покрытий, полученных по изобретению, значительно больший, чем у покрытий, полученных по известному способу. Микротвердость покрытий, полученных по предлагаемому способу и по способу-прототипу, находится на одном уровне. Пример 4 показывает, что дополнительная обработка покрытий в формиате меди с последующей термообработкой позволяет заметно повысить коэффициент поглощения света.

Коэффициент поглощения света (отношение величины поглощенной световой энергии к величине световой энергии, падающей на поверхность) полученных покрытий определяли с помощью накладного фотометра модели ФМ-59. Микротвердость покрытий определяли по стандартной методике на приборе ПМТ-3 при нагрузке 2 Н.

### Источники информации:

1. Патент РФ 2285066, МПК С 25D 11/02, 2006.
2. Патент РФ 2459890, МПК С 25D 11/14, С 25D 15/00, 2012.
3. Патент РФ 2096534, МПК С 25D 11/02, С 25D 11/14, 1997.
4. Патент РБ 6814, МПК С 25D 11/06, 2005 (прототип).