

Винахід належить до гальваностегії, зокрема до електролітичного нанесення функціональних покриттів на алюміній та його сплави, які можуть бути використані як каталізатори в хімічній промисловості, електродизамельовачі в електрохімічному захисті металоконструкцій, при очищенні газових викидів автотранспорту.

Відомий хімічний спосіб отримання каталізатора - діоксиду мангану термічним розкладанням сполуки мангану (II) на поверхні носія з Al_2O_3 при температурі $200^\circ C$ [1]. Такий спосіб супроводжується виділенням токсичних оксидів азоту і не забезпечує достатню адгезію діоксиду мангану до носія.

Відомий також спосіб нанесення кольорових покриттів на вентильні метали та їх сплави, який включає мікродугове оксидування в водному електроліті, що містить натрій дигідрофосфат, натрій тетраборат, кобальт фосфат, натрій гексаметафосфат, натрій вольфрамат або калій вольфрамат при постійному струмі густиною $0,5-6,0 A/dm^2$ до кінцевої напруги $50-180V$ [2]. Цей спосіб дозволяє отримувати оксидні кольорові покриття на вентильних металах і їх сплавах, що мають високу адгезію до носія і містять включення компонентів електроліту, наприклад, кобальту до 30%. Однак, такий спосіб не дозволяє отримувати прокриття з вмістом включень більше 30% та, зокрема за ним неможливо одержати покриття діоксидом мангану, яке має каталітичні властивості.

В промисловості відомий також, обраний за прототип, електролітичний спосіб отримання осаду діоксиду мангану на аноді з інертного матеріалу (наприклад, карбоні) з кислотних розчинів, що містять сполуки мангану (II) [3]. Для отримання дрібнодисперсного діоксиду мангану електроліз проводять при $20-25^\circ C$, анодній густині струму $7,5 A/dm^2$ і катодній $10-12 A/dm^2$, напрузі $3,2-3,7V$ з електроліту, що містить манган сульфат і сульфатну кислоту при такому співвідношенні компонентів (г/л)

$MnSO_4$	300-350
H_2SO_4	180-200

Недоліками цього способу є повна відсутність зчеплення осаду діоксиду мангану з носієм. При електролізі діоксид мангану, що утворюється на аноді осаджується на дно електролізера. Основним недоліком є неможливість отримати покриття діоксидом мангану на вентильних металах, в тому числі на алюмінії та його сплавах.

В основу винаходу поставлено задачу отримати міцно зчеплене покриття діоксидом мангану на носії з алюмінію та його сплавів, що має високорозвинену поверхню.

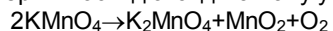
Поставлена задача досягається тим, що у відомому способі електролітичного нанесення покриття діоксидом мангану оксидування проводять в анодно-іскровому режимі постійним струмом густиною $5-15 A/dm^2$ до кінцевої напруги $90-150V$ впродовж $30-60$ хвилин при перемішуванні електроліту і температурі $20-25^\circ C$ з електроліту, що містить калій гідроксид, калій перманганат при такому співвідношенні компонентів (г/л):

калій гідроксид	1-50
калій перманганат	16-240

Згідно з винаходом для збільшення ефективної поверхні носія з алюмінію чи його сплаву перед оксидуванням його анодно обробляють в імпульсному режимі, тривалість імпульсу становить $5 \cdot 10^{-3}-5 \cdot 10^{-4}c$, тривалість паузи становить $1 \cdot 10^{-2}-2 \cdot 10^{-2}c$, густині струму $20-50 A/dm^2$, температурі $40-50^\circ C$ впродовж $15-25$ хвилин при перемішуванні в електроліті, що містить натрій хлорид, натрій перхлорат, натрій нітрат при такому співвідношенні компонентів (г/л):

натрій хлорид	10-15
натрій перхлорат	5-10
натрій нітрат	2-5

Обробка носія в імпульсному режимі забезпечує збільшення її площі у $3-5$ разів, причому склад електроліту та імпульсний режим дозволяють отримати рівномірний розподіл зон травлення та їх профілю, а також забезпечити підвищення адгезії діоксида мангану до носія. Оксидування в анодно-іскровому режимі в електроліті, який містить калій гідроксид та калій перманганат дає можливість одночасно формувати оксидну плівку Al_2O_3 на поверхні носія з алюмінію та його сплавів і діоксиду мангану. Густина струму в інтервалі $5-15 A/dm^2$ забезпечує досягнення нижньої межі напруги іскріння ($90V$) за $3-5$ хвилин. В іскровому режимі на поверхні носія діоксид мангану утворюється за реакцією:



Одночасна реалізація процесів оксидування та термічного розкладання калій перманганату приводить до формування покриття діоксидом мангану з його вмістом до $82-95\%$ і забезпечує високу адгезію діоксида мангану до носія. Процес нанесення покриття стабільно перебігає до напруги $150V$.

Запропонований спосіб здійснюють наступним чином.

Зразок алюмінію або його сплаву піддають анодній обробці в імпульсному режимі, де тривалість імпульсу становить $5 \cdot 10^{-3}-5 \cdot 10^{-4}c$, тривалість паузи становить $1 \cdot 10^{-2}-2 \cdot 10^{-2}c$, густині струму $20-50 A/dm^2$, температурі $40-50^\circ C$ впродовж $15-25$ хвилин при перемішуванні електроліту в комірці для електролізу за двоелектродною схемою в електроліті, що містить натрій хлорид, натрій перхлорат, натрій нітрат при такому співвідношенні компонентів (г/л):

натрій хлорид	10-15
натрій перхлорат	5-10
натрій нітрат	2-5

Нанесення покриття діоксидом мангану на зразок з алюмінію або його сплава з попередньо високорозвиненою поверхнею проводять на стандартному обладнанні в анодно-іскровому режимі постійним струмом густиною $5-15 A/dm^2$ до кінцевої напруги $90-150V$ впродовж $30-60$ хвилин при перемішуванні електроліту і температурі $20-25^\circ C$ з електроліту, що містить калій гідроксид, калій перманганат при такому співвідношенні компонентів (г/л):

калій гідроксид	1-50
калій перманганат	16-240

Густину струму і напругу впродовж процесу контролюють за допомогою серійних приладів.

	Прототип	Винахід
Матеріал носія	Карбон	Алюміній та його сплави
Зчеплення з носієм	Не має	Міцно зчеплене
Склад електроліту	Сульфатна кислота, манган сульфат	Калій гідроксид, калій перманганат
Вихід діоксиду мангану	80-85	82-95

Порівняння прототипу та винаходу вказує, що заявляємий спосіб дозволяє отримати міцно зчеплене покриття діоксидом мангану на алюмінії та його сплавах.

Приклад 1

Для нанесення покриття діоксидом мангану використовували зразки, виготовлені з алюмінію (Al) з вмістом алюмінію 99,5% з площею 0,01дм². Електроліти готували розчиненням компонентів у дистильованій воді у звичайних умовах. Анодну обробку зразка проводили в імпульсному режимі з метою збільшення його поверхні, тривалість імпульсу становила 5-10⁻⁴с, тривалість паузи становила 1-10⁻²с, густині струму 50А/дм², температурі 50°С впродовж 20 хвилин при перемішуванні електроліту в комірці для електролізу за двохелектродною схемою в електроліті, що містить натрій хлорид, натрій перхлорат, натрій нітрат при такому співвідношенні компонентів (г/л):

натрій хлорид	15
натрій перхлорат	7
натрій нітрат	3

Потім зразок промивали, висушували і проводили нанесення покриття на стандартному обладнанні в анодно-іскровому режимі постійним струмом густиною 10А/дм² до кінцевої напруги 120В впродовж 60 хвилин при перемішуванні електроліту і температурі 25°С з електроліту, що містить калій гідроксид, калій перманганат при такому співвідношенні компонентів (г/л):

калій гідроксид	2
калій перманганат	16

Отримали покриття, що містить 82% діоксида мангану міцно зчеплене з носієм.

Приклад 2

Для нанесення покриття діоксидом мангану використовували зразки, виготовлені з алюмінію (Al) з вмістом мангану 1,0-1,6% з площею 0,01дм². Електроліти готували розчиненням компонентів у дистильованій воді у звичайних умовах. Анодну обробку зразка проводили в імпульсному режимі з метою збільшення його поверхні, тривалість імпульсу становила 5-10⁻⁴с, тривалість паузи становила 1-10⁻²с, густині струму 50А/дм², температурі 50°С впродовж 20 хвилин при перемішуванні електроліту в комірці для електролізу за двохелектродною схемою в електроліті, що містить натрій хлорид, натрій перхлорат, натрій нітрат при такому співвідношенні компонентів (г/л):

натрій хлорид	15
натрій перхлорат	7
натрій нітрат	3

Потім зразок промивали, висушували і проводили нанесення покриття на стандартному обладнанні в анодно-іскровому режимі постійним струмом густиною 15А/дм² до кінцевої напруги 150В впродовж 60 хвилин при перемішуванні електроліту і температурі 25°С з електроліту, що містить калій гідроксид, калій перманганат при такому співвідношенні компонентів (г/л):

калій гідроксид	5
калій перманганат	40

Отримали покриття, що містить 95% діоксида мангану міцно зчеплене з носієм.