



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **107117** (13) **C2**
(51) МПК (2014.01)
C25D 11/00
C25D 3/54 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2013 00629</p> <p>(22) Дата подання заявки: 18.01.2013</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.11.2014</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 25.07.2014, Бюл.№ 14</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.11.2014, Бюл.№ 22</p>	<p>(72) Винахідник(и): Штефан Вікторія Володимирівна (UA), Смирнова Олександра Юрївна (UA), Стеценко Ганна Валентинівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Лысова Е. К. Физико-химические закономерности формирования поверхностных оксидных слоев на сплавах алюминия и титана // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Нижний Новгород. – 2007 RU 2070622 C1, 20.12.1996 SU 1819916 A1, 07.06.1993 SU 1782999 A1, 23.12.1992 RU 2367519 C1, 20.09.2009 EA 200800582 A1, 30.06.2008 CN 101608333 A, 23.12.2009 CN 102719864 A, 10.10.2012</p>
---	---

(54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА ТИТАНОВИХ СПЛАВАХ

(57) Реферат:

Винахід можна застосовувати у автотранспорті, аерокосмічній та хімічній промисловості. Спосіб формування оксидних покриттів на титанових сплавах містить мікродугове оксидування, при цьому процес проводять у гальваностатичному режимі при густині струму 3-30 А/дм² протягом 30-60 хвилин з електроліту, що містить сульфатну кислоту та катіон церію і/або сульфат церію при такому співвідношенні компонентів, г/л: сульфатна кислота - 24-50 та катіон і/або сульфат церію - 8-17. Технічний результат: підвищення мікротвердості.

UA 107117 C2

Винахід стосується електрохімічних технологій, зокрема синтезу оксидних функціональних покриттів на титанових сплавах, що містять у своєму складі сполуки церію, і може бути застосована у різноманітних галузях виробництва, де до покриттів висувають вимоги щодо наявності високої мікротвердості, корозійної стійкості та зносостійкості, наприклад, в металургійній, хімічній промисловостях.

Відомий спосіб нанесення зносостійких оксидних шарів на сплави алюмінію та титану методом мікродугового оксидування [1]. Суть цього способу полягає у тому, що формування покриттів відбувається у гальваностатичному режимі з електролітів на основі поліфосфатів, перший з яких містить натрій пірофосфат - 7 г/л, натрій сілікат - 5 г/л та калій гідроксид - 3 г/л; до складу другого розчину входять натрій гексаметафосфат - 20-50 г/л та амоній метаванадат - і 0-25 г/л. З таких електролітів методом мікродугового оксидування осаджують покриття, які характеризуються високою хімічною та термічною стійкістю, однак, до недоліків синтезованих покриттів слід віднести досить низьку товщину в межах 8-20 мкм, та високий вміст фосфору, який значно обмежує області їх застосування. Мікротвердість оксидних покриттів на сплаві титану VT9 синтезованих із першого електроліту при густині струму 15 А/дм² становить лише 490-486 Н/мм², тоді як наявність сполуки ванадію у складі другого розчину підвищує значення мікротвердості до 784 Н/мм². Таким чином, можна стверджувати, що введення сполук ванадію до складу оксидних шарів на сплавах титану суттєво підвищує їх мікротвердість.

Відомий спосіб, вибраний як найближчий аналог [2], нанесення керамічного покриття на металеву поверхню, який включає мікродугове оксидування, полягає у тому, що процес проводять імпульсним струмом з електроліту, який містить дифосфат лужного металу, натрій сілікат, та калій гідроксид при такому співвідношенні компонентів, г/л: дифосфат лужного металу - 7, натрій сілікат - 5 г/л та калій гідроксид - 3 г/л. Оксидування проводять при анодній густині струму 15 А/дм² при співвідношенні амплітудних значень анодного та катодного струму близько 1 впродовж 90 хвилин. Формування покриттів закінчують при досягненні напруги у анодний період 640 В, а у катодний період 410 В. Такий електроліт дозволяє одержувати оксидні покриття товщиною 180 мкм із високою термостійкістю. До недоліків способу слід віднести довготривалість процесу мікродугового оксидування, низьку мікротвердість оксидних шарів, що одержують із вищезазначеного електроліту, вона складає лише 530 Н/мм². Також слід зазначити, що використання лужних розчинів у процесі мікродугового оксидування характеризується коротким терміном експлуатації електроліту унаслідок шлакоутворення та залуговування, що веде до різкого зниження якості покриттів.

В основу винаходу поставлено задачу розробки способу для формування на сплавах титану функціональних покриттів із підвищеною мікротвердістю, високою корозійною стійкістю та зносостійкістю.

Поставлена задача вирішується тим, що формування оксидних покриттів на титанових сплавах, що містить мікродугове оксидування проводять у гальваностатичному режимі при густині струму 3-30 А/дм² протягом 30-60 хвилин з електроліту, що містить сульфатну кислоту та катіон церію і/або сульфат церію при такому співвідношенні компонентів, г/л:

сульфатна кислота	24-50
катіон і/або сульфат церію	8-17.

Введення в розчин електроліту катіону церію змінює кінетику процесу формування мікродугових покриттів на титані, а отже, морфологію й властивості оксидного шару. Крім того, створюються умови для утворення твердих розчинів, за рахунок підвищення мобільності кисню та заміщення атомів титану на атоми церію у кристалічній решітці оксиду, що сприяє підвищенню мікротвердості оксидних покриттів на титані.

Застосування запропонованого способу дозволяє за рахунок зменшення тривалості ведення процесу наносити тонкі оксидні шари із підвищеною мікротвердістю.

Аналіз елементного складу синтезованих матеріалів методом скануючої електронної мікроскопії показав наявність іонів церію в синтезованих покриттях у кількості від 5-10 % залежно від складу електроліту.

Синтезовані покриття мають підвищену мікротвердість та високу адгезію. Мікротвердість одержаних зразків визначена за способом Вікерса з використанням ГТМТ-3 І комп'ютерною обробкою результатів.

Зіставний аналіз винаходу і найближчого аналога

	Найближчий аналог	Винахід
Матеріал	сплав титану ВТ 1-0, ОТ4-0	сплави титану
Склад електроліту, г/л	дифосфат лужного металу - 7 натрій силікат - 5 калій гідроксид - 3	сульфатна кислота 24-50 катіон і/або сульфат церію 8-17
Режим процесу	імпульсний	гальваностатичний
Густина струму, А/дм ²	15	3-30
Кінцева напруга, В	410-640	100-300
Тривалість процесу, хв.	90	30-60
Товщина анодної плівки, мкм	180	30-150
Мікротвердість покриття, кг/мм ²	530	600-800

Приклад 1

5 Пластину із сплаву титану ОТ4-1 розміром 50×10×2 мм оксидували у розчині електроліту, який містить, г/л: сульфатна кислота - 25, сполука церію - 8 при густині струму 10 А/дм² впродовж 30 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту.

Отримано покриття світло-жовтого кольору із вмістом церію 9,06±0.1 %. Мікротвердість складає 800 кг/мм².

10 Приклад 2

Пластину із сплаву титану ВТ1-0 розміром 25×10×2 мм оксидували в розчині електроліту, який містить, г/л: сульфатна кислота - 35, сполука церію - 10 при густині струму 17 А/дм² впродовж 30 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту.

15 Отримано покриття світло-жовтого кольору із вмістом церію 7,38±0,1 %. Мікротвердість складає 740 кг/мм².

Приклад 3

Пластину із сплаву титану ВТ1-0 розміром 25×10×2 мм оксидували в розчині електроліту, який містить, г/л: сульфатна кислота - 50, сполука церію - 17 при густині струму 25 А/дм² впродовж 30 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту.

20 Отримано покриття світло-жовтого кольору із вмістом церію 5,22±0,1 %. Мікротвердість складає 660 кг/мм².

Джерела інформації:

1. Лысова Е.К. Физико-химические закономерности формирования поверхностных оксидных слоев на сплавах алюминия и титана: автореф. дис. канд.тех.наук: 02.00.04/ Лысова Елена Константиновна. - Нижний Новгород, 2007. - 22 с.

2. Патент RU 2070622, МПК C25D11/02, C25D11/06, C25D11/04, C25D11/26, 20.12.1996.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

30 Спосіб формування оксидних покриттів на титанових сплавах, що містить мікродугове оксидування, який **відрізняється** тим, що процес проводять у гальваностатичному режимі при густині струму 3-30 А/дм² протягом 30-60 хвилин з електроліту, що містить сульфатну кислоту та катіон церію і/або сульфат церію при такому співвідношенні компонентів, г/л:

сульфатна кислота	24-50
катіон і/або сульфат церію	8-17.

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601