



УКРАЇНА

(19) UA (11) 89526 (13) C2
(51) МПК (2009)
C25D 11/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА ТИТАНІ ТА ЙОГО СПЛАВАХ

1

2

(21) а200711445

(22) 15.10.2007

(24) 10.02.2010

(46) 10.02.2010, Бюл.№ 3, 2010 р.

(72) САХНЕНКО МИКОЛА ДМИТРОВИЧ, ВЕДЬ
МАРИНА ВІТАЛІЙВНА, ЯРОШОК ТАМАРА ПЕТРИ-
ВНА, БОГОЯВЛЕНСЬКА ОЛЕНА ВОЛОДИМИРИВ-
НА

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) RU 2238351, C1, 20.10.2004

RU 2263163, C1, 27.10.2005

RU 2285066, C1, 10.10.2006

(57) Спосіб одержання оксидних покриттів на титані та його сплавах шляхом анодування мікродуговим способом, який відрізняється тим, що анодування здійснюють в гальваностатичному режимі при напрузі 100-140В, температурі 20-25°C, впродовж 30-60 хвилин при густині струму 1,0-7,0А/дм², з електроліту, що містить дифосфат лужного металу та катіон і/або оксоаніон співосадженого металу при такому співвідношенні компонентів, г/л:

дифосфат лужного металу	35-650
катіон і/або оксоаніон співосадженого металу	15-90.

Винахід відноситься до анодної обробки поверхні титану та його сплавів з метою надання їй поліфункціональних властивостей, наприклад, захисних та каталітичних, декоративних, адсорбційних, біоцидних, підвищення зносостійкості, жаротривкості і може бути використаний в аерокосмічній, машинобудівній, хімічній промисловості, автотранспорті, енергетиці, медицині, приладах побутового призначення.

Відомий спосіб отримання покриттів [1], який включає оксидування сплавів титану ВТ5 та ВТ1-0 в комбінованих режимах - послідовному чередуванні пакетів імпульсів змінного струму (анодно-катодних (АК)) тривалістю: $\tau_{AK}=1,0...1,5$ с з пакетами негативних імпульсів (катодних (К)) тривалістю $\tau_K=0,5...2,0$ с з частотою 50Гц. Стартову анодну густину струму ($j_{ан}$) в АК-пакеті задають в інтервалі 8...15А/дм² за умови $j_{ан}=j_{кат}$, а в К-пакеті $j_{кат}$ в інтервалі 0,8...3,5А/дм². Процес проводили з повітряним барботажем та охолодженням електроліту, температуру якого підтримували на рівні 40±2°C. Анодування проводили з розчину, який містить натрій алюмінат, натрій гексаметафосфат, калій гідроксид, розчинне (рідке) натрієве скло (ТУ 6-15-433-75) з модулем $\mu=3,02$ і густиною $\rho=1,42$ г/см³. Такий спосіб дозволяє отримувати вироби з теплостійкими покриттями товщиною до 340мкм, однак такі покриття мають підвищену шерхуватість. Відомий спосіб, обраний за прототип [2], мікродугового оксидування вентильних металів та їх сплавів, пере-

важно алюмінію та титану, який включає обробку при анодно-катодній поляризації з тривалістю імпульсів 0,0033...0,1с та ефективною густиною струму 0,01...0,3А/см², при цьому електроліт містить, г/л: тринатрійфосфат 12-водний - 20...120; натрій татрабрат 10-водний 10...80; натрій вольфрамат 2-водний 1...12.

Такий спосіб дозволяє отримувати покриття, які є ліпофільними та мають високу адгезію до фарб і лаків. Комбінований шар покриття-фарба (лак) забезпечує виробам високі захисно-декоративні властивості, зокрема, стійкість до атмосферної корозії в морському кліматі. Недоліками цього способу є неможливість отримати покриття з поліфункціональними властивостями, наприклад, з протикорозійними та каталітичними, що обмежує застосування виробів з такими покриттями в багатьох галузях виробництва.

В основу винаходу поставлено задачу отримання оксидних покриттів на титані та його сплавах, товщиною 50...100мкм з високою адгезією до поверхні титану, які містять оксиди металів з каталітичними властивостями, корозійностійких щодо дії агресивних середовищ.

Поставлена задача досягається тим, що згідно з винаходом отримання оксидного покриття на титані та його сплавах полягає в тому, що анодування здійснюють мікродуговим способом, який відрізняється тим, що анодування проводять в гальваностатичному режимі при напрузі

(13) C2

(11) 89526

(19) UA

100...140В, густині струму 1,0...7,0А/дм², температури 20...25°С, впродовж 30...60 хвилин з електроліту, що містить дифосфат лужного металу та катіон і/або оксоаніон співосаджуваного металу при такому співвідношенні компонентів, г/л:

дифосфат лужного металу 35...650

катіон і/або оксоаніон співосаджуваного металу 15...90.

Для надання наочності та адекватного визначення корозійної стійкості сплавів титану з оксидними покриттями в хлоридвмісних середовищах, її

оцінювали за групою стійкості із застосуванням глибинного показника швидкості корозії (k_n , мм/рік).

Фазовий склад анодних покриттів проводили за допомогою рентгенівського дифрактомера ДРОН-3.

Визначено витрати електроенергії на одиницю оброблюваної поверхні, яка складає 6...35кВт·год/м² в залежності від режимів формування покриттів (Табл.).

Таблиця

Зіставний аналіз винаходу і прототипу

	Прототип	Винахід
Матеріал	сплави титану	сплави титану
Спосіб обробки	мікродуговий	мікродуговий
Режим процесу	змінна анодно-катодна поляризація з тривалістю імпульсів 0,0033...0,1с	гальваностатичний
Склад електроліту, г/л	тринатрійфосфат 12-водний - 20...120; натрій татрабрат 10-водний 10...80; натрій вольфрамат 2-водний 1...12	дифосфат лужного металу 35...650; катіон і/або оксоаніон співосаджуваного металу 15...90
Густина струму, А/дм ²	1...30	1,0...7,0
Кінцева напруга, В	-	100...140
Час електролізу, хвилин	3...30	30...60
Товщина анодної плівки, мкм	-	50...100
Фазовий склад анодної плівки	-	TiO, TiO ₂ , Ti ₃ O ₅ та CoTi ₂ O ₅ , CoTiO ₃ , Co(OH) ₂ або TiO, TiO ₂ , Ti ₃ O ₅ та MnO ₂ , MnO _{1,88} , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , MnO
Витрати електроенергії на одиницю оброблюваної поверхні кВт·год/м ²	6...35	6...35
Корозійна стійкість, (($k_n \cdot 10^2$), мм/рік)	-	0,95...4,8

Мікродуговий спосіб обробки в гальваностатичному режимі забезпечує отримання товстощарових покриттів з високою адгезією до титану та його сплавів з включеннями оксидів металів з каталітичними властивостями, корозійностійких щодо дії агресивних середовищ.

Приклад 1

Пластину із сплаву титану BT1-0 розміром 50×10×2мм оксидували у водному розчині, який містить, г/л: калій дифосфат - 330, при густині струму 3А/дм² максимальній напрузі формування 120В впродовж 30 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту. Отримано емалеподібне покриття світло-сірого кольору фазового складу: TiO, TiO₂, Ti₃O₅, товщиною 50мкм,

$k_n=4,8 \cdot 10^{-2}$ мм/рік, що відповідає групі стійкості «Вельми стійкі».

Приклад 2

Пластину із сплаву титану BT1-0 розміром 10×50×2мм оксидували в водному розчині, який містить, г/л: калій дифосфат - 330, кобальт сульфат - 70, при густині струму 5А/дм² максимальній напрузі формування 115В впродовж 30 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту. Отримано покриття синього кольору фазового складу: CoTi₂O₅, CoTiO₃, Co(OH)₂, TiO, TiO₂, Ti₃O₅, товщи-

ною 60мкм, $k_n=0,95 \cdot 10^{-2}$ мм/рік, що відповідає групі стійкості «Вельми стійкі».

Приклад 3

Зразок із сплаву титану OT4-0 у вигляді пластини розміром 10×50×2мм оксидували в водному розчині, який містить, г/л: калій пірофосфат - 330, манган сульфат 50, при густині струму 2А/дм² максимальній напрузі формування 135В впродовж 30 хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту. Отримано склоподібне незабарвлене покриття з включеннями чорного кольору товщиною 80мкм фазового складу: Mn₂O₃, Mn₃O₄, TiO, TiO₂, $k_n=1,1 \cdot 10^{-2}$ мм/рік, що відповідає групі стійкості «Вельми стійкі».

Приклад 4

Зразок із сплаву титану OT4-0 у вигляді пластини розміром 10×50×2мм оксидували в водному розчині, який містить, г/л: калій дифосфат - 330, калій перманганат - 30, при густині струму 3А/дм² максимальній напрузі формування 130В впродовж 30хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту. Отримано покриття фазового складу: MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO, TiO, TiO₂ темно-сірого кольору товщиною 55мкм., $k_n=2,1 \cdot 10^{-2}$ мм/рік, що відповідає групі стійкості «Вельми стійкі».

Приклад 5

Зразок із сплаву титану VT1-0 у вигляді пластини розміром 10×50×2мм оксидували в водному розчині, який містить, г/л: калій дифосфат - 330, калій перманганат - 50, кобальт сульфат - 20 при густині струму 7А/дм² максимальній напрузі формування 100В впродовж 30 хвилин при перемішу-

ванні та охолодженні (температура 20...25°С) електrolіту. Отримано покриття фазового складу: CoTi₂O₅, CoTiO₃, Co(OH)₂, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO, TiO, TiO₂ темно-сірого кольору товщиною 50мкм., $k_p=2,0 \cdot 10^{-2}$ мм/рік, що відповідає групі стійкості «Вельми стійкі».