



УКРАЇНА

(19) UA (11) 63022 (13) U
(51) МПК (2011.01)
C25D 11/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОСАДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТЬ НА СПЛАВИ ТИТАНУ

1

2

(21) u201102223

(22) 25.02.2011

(24) 26.09.2011

(46) 26.09.2011, Бюл.№ 18, 2011 р.

(72) БАЙРАЧНИЙ БОРИС ІВАНОВИЧ, МІШИНА
ОЛЕНА БОРИСІВНА, БАЙРАЧНИЙ ВОЛОДИМИР
БОРИСОВИЧ, ТУЛЬСЬКИЙ ГЕННАДІЙ ГЕОРГІ-
ЙОВИЧ(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"(57) 1. Спосіб осадження електролітичних покрит-
тів на сплави титану, що включає знежирення,
активацію, осадження гальванічних покриттів, який

відрізняється тим, що проводиться катодна об-
робка в розчині сульфамінової кислоти з хлоридом
нікелю при наступному режимі: катодна густина
струму D_k - 0,8-1,0 А/дм², час обробки - 10-15хв,
температура - 20-25 °С; нікелювання при наступ-
ному режимі: катодна густина струму D_k - 3,0-
5,0А/дм², час обробки - 8-10 хв, температура - 20-
25°С; міднення та термічну обробку деталей при
температурі 300-320 °С.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що пе-
ред нікелюванням включає хімічну обробку сплавів
титану в розплаві пірофосфornoї кислоти при тем-
пературі 200-230 °С протягом 10-15 хвилин.

Корисна модель належить до галузі гальвано-
техніки, зокрема до електролітичного способу оса-
дження нікелю, а потім на нього заданих покриттів
функціонального призначення.

Відомі способи гальванічного осадження ме-
талів (нікель, мідь на титан) [1] передбачають хімі-
чну або електрохімічну обробку титанового сплаву
в концентрованих кислотах, таких як H₂SO₄, HCl,
HNO₃, HF, або в їх сумішах. Загальна концентрація
кислот повинна бути не менша 200-300 г/дм³. Ос-
новним недоліком цих способів є використання
високоагресивних токсичних речовин, які потребу-
ють застосування матеріалоємних методів поліп-
шення умов праці та витрат на екологічну безпеку.
Крім того, використання агресивних кислотних ме-
тодів активації не забезпечує надійний рівень яко-
сті покриттів титанових сплавів ОТ та ВТ.

Найбільш близьким технічним рішенням є спо-
сіб нанесення гальванічних покриттів на титанові
сплави [2], який включає знежирення, травлення,
осадження гальванічних покриттів в стандартних
електролітах та термічну обробку. Особливістю
цього способу є обробка в фосфатуючому розчині,
яка забезпечує високу адгезію покриттів і не викли-

кає наводнення титанових сплавів. Такий спосіб
дозволяє забезпечити високу працездатність де-
талей з покриттям в різноманітних умовах.

В той же час в даному способі передбачене
травлення в розчинах агресивних кислот, які впли-
вають на умови його реалізації та якість покриттів.
Це перш за все необхідність знешкодження токсич-
них викидів хлоридів та фторидів, інтенсивне ви-
ділення водню, який негативно впливає на якість
покриттів. Промислове використання цього спосо-
бу викликає необхідність розробки матеріалоєм-
них методів екологічної безпеки технології.

Задачею, що розв'язується даною корисною
моделлю, є забезпечення високого рівня екологіч-
ної безпеки осадження металів на титан та суттє-
вого підвищення адгезії покриття з поверхнею ти-
тану.

Для вирішення поставленої задачі запропоно-
ваний спосіб, в якому замість травлення титанових
сплавів в сумішах концентрованих сульфатної,
хлоридної, азотної та фторидної кислот викорис-
тана катодна обробка в розплаві пірофосфornoї
кислоти.

(13) U
(11) 63022
(19) UA

Процес здійснюється наступним чином: після знежирення титанових деталей та промивки в теплій воді їх направляють в електролізер з електролітом катодної обробки, до якого входять сульфамінова кислота - 90-100 г/дм³ та хлористий нікель - 200-230 г/дм³. Обробку проводять на катоді густиною струму D_K - 0,8-1,0 А/дм² протягом 5-10 хв при температурі 20-25 °С. Після цього вони нікелюються в електролізері нікелювання з електролітом наступного складу (г/дм³):

NH ₂ SO ₃ H	100-120,
NiCl ₂	280-300,
MnSO ₄	8-10.

Режим електролізу:

катодна густина струму D_K - 3,0-5,0 А/дм, час обробки - 8-10 хв, температура - 20-25 °С.

Сульфат мангану вводиться для отримання дрібнокристалічних покриттів. Після нікелювання деталі відмивають в теплій воді і міднять в стандартному кислотному електроліті. В разі необхідності на нікелеве покриття можливо осадити інші метали (хром, срібло, олово, свинець). Після міднення деталі відмивають, висушують і нагрівають до температури 300-320 °С протягом 5-10 хв. Нагрів проводять з метою підвищення адгезії покриття до основи та контролю можливого відшарування.

На відміну від відомого процесу, активація титанових деталей катодною обробкою в розчині сульфамінової кислоти замість травлення в суміші концентрованих кислот не супроводжується викидами в атмосферу токсичних домішок та аерозолів з повітрям. Така обробка суттєво підвищує екологічну безпеку нанесення покриттів на титан за рахунок використання нетоксичної сульфамінової кислоти.

Крім того, катодне відновлення поверхні оброблюваних деталей в присутності іонів нікелю блокує їх поверхню від окиснення за рахунок осадження нікелевої плівки товщиною 10-15 нм. При такій обробці практично не відбувається наводнення поверхні титану завдяки утворенню тонкої плівки нікелю.

Таким чином, заміна кислотної активації титану катодною обробкою дозволяє виключити використання кислот (HF, HCl, H₂SO₄) і забезпечити високу якість покриттів.

Якщо сплави титану мають поверхневий оксид більшої товщини (до 10 мкм), наприклад після штамповки, то для активації використовують хімічну обробку в розплаві пірофосфорної кислоти протягом 10-15 хв. Після такої активації поверхня ти-

танового сплаву звільняється від оксиду і хімічно полірується. Використання розплаву H₄P₂O₇ не потребує утилізації шкідливих викидів завдяки утворенню оксидно-фосфатних сполук, які не завдають шкоди в разі потрапляння в промислові стічні води.

В таблиці наведені дані реалізації способів осадження на титан ОТ-4 та ВТ-1 нікелю та міді за допомогою запропонованих (варіанти 1-6) та відомого способів осадження. Оптимальним способом слід вважати варіант 2, в якому отримують найбільш якісні покриття нікелем та міддю з високою адгезією до титанової основи. Зменшення концентрації сульфамінової кислоти та хлориду нікелю (вар. 1) призводить до утворення поруватих нікелевих покриттів і їх відшаруванню від основи. Більш висока концентрація сульфамінової кислоти та хлориду нікелю (вар. 3, 4) призводить до кристалізації цих речовин при коливанні температури в межах 15-20 °С. Наявність поверхневих кристалічних плівок приводить до пасивації анодів та зменшенню адгезії покриттів.

Обробка деталей в розплаві H₄P₂O₇ також забезпечує якісну адгезію покриттів з кращою криючою можливістю за рахунок полірування деталей. Підвищення температури обробки (варіант 6) погіршує якість покриттів за рахунок їх окиснення.

Реалізація відомого способу (варіант 7) суттєво збільшує шкідливі викиди HF та HCl в атмосферу і потребує додаткових витрат на утилізацію цих викидів.

Таким чином, використання катодної активації сплавів титану в розчині NH₂SO₃H та NiCl₂, або їх хімічна обробка в розплаві H₄P₂O₇ дозволяє при електролітичному осадженні металів на поверхню титанових сплавів позбутись вторинних газових відходів у вигляді аерозолів хлористого та фтористого водню, а також відпрацьованих травильних розчинів, утворення яких неминуче при використанні відомих способів осадження металів на титанові сплави.

Порівняння технічного рішення, що заявляється, з відомим дозволяє зробити висновок про відповідність запропонованого способу критеріям "новизна" та "істотні відмінності" завдяки підвищенню екологічної безпеки та якості отриманих покриттів.

Джерела інформації:

1. Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Е.И. Болдырев. Гальванотехника. Справочник. // К., Наукова думка. 1993. 445 с.

2. Авторское свидетельство России. 2065896 С1 С25Д 11/26. Опубликовано 27.08.1996.

Таблиця

Варіанти реалізації запропонованого та відомого методів

№	Електроліт активзації, г/дм ³	Режим електролізу				Нікелювання	Режим електролізу				Міднення	Режим електролізу				Якість покриття
		D _к , А/дм ²	Час, хв	t _{ел.} , °C	t _{т.обр.} , °C		D _к , А/дм ²	Час, хв	t _{ел.} , °C	t _{т.обр.} , °C		D _к , А/дм ²	Час, хв	t _{ел.} , °C	t _{т.обр.} , °C	
1	NH ₂ SO ₃ H - 100 NiCl ₂ - -	1,0	5-10	20-25	-	NH ₂ SO ₃ H - 100-120 NiCl ₂ - 280-300 MnSO ₄ - 8-10	3,0-5,0	10-15	20-25	300-320	CuSO ₄ - 100 H ₂ SO ₄ - 50	0,8-1,0	>20	20-25	300-320	Покриття з темними включеннями, відшаровується
2	NH ₂ SO ₃ H - 100-120 NiCl ₂ - 280-300	0,8-1,0	5-10	20-25	-	NH ₂ SO ₃ H - 100-120 NiCl ₂ - 280-300 MnSO ₄ - 8-10	3,0-5,0	10-15	20-25	300-320	CuSO ₄ - 100 H ₂ SO ₄ - 50	0,8-1,0	>20	20-25	300-320	Покриття якісні, не відшаровуються
3	NH ₂ SO ₃ H - 70-80 NiCl ₂ - 280-300	0,8-1,0	5-10	20-25	-	NH ₂ SO ₃ H - 100-120 NiCl ₂ - 280-300 MnSO ₄ - 8-10	3,0-5,0	10-15	20-25	300-320	CuSO ₄ - 100 H ₂ SO ₄ - 50	0,8-1,0	>20	20-25	300-320	Покриття якісні, не відшаровуються
4	NH ₂ SO ₃ H - 140-150 NiCl ₂ - 300-320	0,8-1,0	5-10	20-25	-	NH ₂ SO ₃ H - 100-120 NiCl ₂ - 280-300 MnSO ₄ - 8-10	3,0-5,0	10-15	20-25	300-320	CuSO ₄ - 100 H ₂ SO ₄ - 50	0,8-1,0	>20	20-25	300-320	Покриття неякісні, електроліт кристалізується.
5	H ₄ P ₂ O ₇ - 950	-	5-7	200-230	-	NH ₂ SO ₃ H - 100-120 NiCl ₂ - 280-300 MnSO ₄ - 8-10	3,0-5,0	10-15	20-25	300-320	CuSO ₄ - 100 H ₂ SO ₄ - 50	0,8-1,0	>20	20-25	300-320	Покриття якісні, не відшаровуються
6	H ₄ P ₂ O ₇ - 950	-	5-7	220-250	-	NH ₂ SO ₃ H - 100-120 NiCl ₂ - 280-300 MnSO ₄ - 8-10	3,0-5,0	10-15	20-25	300-320	CuSO ₄ - 100 H ₂ SO ₄ - 50	0,8-1,0	>20	20-25	300-320	Покриття з темними включеннями, не відшаровуються
7	Відомий електроліт HCl - 180-200 HF - 100-150	-	5-7	20-25	-	NH ₂ SO ₃ H - 100-120 NiCl ₂ - 280-300 MnSO ₄ - 8-10	3,0-5,0	10-15	20-25	300-320	CuSO ₄ - 100 H ₂ SO ₄ - 50	0,8-1,0	>20	20-25	300-320	Покриття якісні Відшаровуються при δ>15 мкм