

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи



Жирухин Денис Александрович

Разработка процессов активации поверхности титана и химического нанесения никеля

2.6.17. Материаловедение

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

- Научный руководитель: **Ваграмян Тигран Ашотович**
Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
- Официальные оппоненты: **Киреев Сергей Юрьевич**
Доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет», декан факультета промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта, главный научный сотрудник лаборатории «Технологии, материалы, процессы и оборудование машиностроения»
- Гамбург Юлий Давидович**
Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина» Российской академии наук
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет", кафедра технологии керамики и электрохимических производств

Защита состоится «22» декабря 2022 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.07 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И.Менделеева и на официальном сайте:

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета РХТУ.2.6.07



к.т.н., Мазурова Д.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Титан и его сплавы применяются в качестве конструкционного материала в различных отраслях промышленности, что обусловлено совокупностью его механических и физико-химических свойств.

По сравнению со сталью, алюминием, медью и их сплавами, титан обладает большей коррозионной устойчивостью за счет образования на поверхности плотной пленки оксидов. Титан обладает высоким удельным электрическим сопротивлением ($\rho = 0,58 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$), что в ряде случаев приводит к необходимости гальванического или химического нанесения металлических покрытий с более высокой электропроводностью (медь, серебро). Нанесение гальванических покрытий позволяет значительно расширить сферу использования изделий из титана. Высокая склонность титана к пассивации осложняет процесс предварительной подготовки его поверхности к нанесению покрытий и приводит к необходимости применения большого количества промежуточных операций для обеспечения надежного сцепления покрытия с основой.

Из технической литературы известно, что обычно подготовка титана и его сплавов перед нанесением покрытий заключается в активации (травлении) концентрированными растворами кислот, способствующей модификации оксидных пленок на поверхности титана.

В зависимости от типа сплава титана подбирается соответствующий вариант подготовки поверхности. Как правило, используются смеси азотной, соляной, плавиковой и серной кислот. Применение кислотных растворов приводит к растравлению поверхности и образованию шлама, а накопление водорода в кристаллической структуре титана - к существенному ухудшению его механических свойств. Другим способом подготовки поверхности является цементация (контактное осаждение цинка и никеля) на предварительно обработанном титане, но из-за сложности используемых составов такой вид подготовки применяют значительно реже.

Степень разработанности темы.

Применяемые в настоящее время процессы обработки поверхности титана не позволяют обеспечить высокую адгезию химически осаждаемых на нём никелевых покрытий.

Поэтому разработка технологии обработки поверхности титана ВТ1-0 и широко используемого в промышленности сплава ОТ4-1 перед последующим химическим нанесением никель-фосфорных покрытий с высокой адгезией является актуальной задачей.

Настоящая работа выполнялась в рамках научного направления РХТУ им. Д.И. Менделеева «Новые технологии и материалы для обработки поверхности изделий и защиты от коррозии».

Цели и задачи работы.

Целью данной работы являлась разработка процессов активации поверхности титана и последующего химического никелирования, обеспечивающих высокую адгезию покрытия.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установление взаимосвязи между элементным составом поверхностной пленки на титане и величиной адгезии химически осажденного никелевого покрытия.
2. Разработка раствора активации поверхности титана перед нанесением химических никелевых покрытий.
3. Разработка раствора химического осаждения никель-фосфорного покрытия на титан, обеспечивающего высокую адгезию к активированной поверхности титана.
4. Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств полученных никелевых покрытий и определение параметров процессов активации поверхности титана и химического осаждения никель-фосфорного покрытия.

Научная новизна.

1. Впервые установлена связь между величиной адгезии никель-фосфорного покрытия к титановой основе и составом поверхностной пленки оксида титана. Показано, что образование на поверхности нестехиометрических оксидов титана (TiO_x , $x < 2$) способствует наилучшему сцеплению осаждаемого никелевого покрытия с титановой основой.
2. Впервые показано, что предложенный способ модификации поверхностной пленки на титане способствует химическому осаждению никеля при более низких температурах.

Теоретическая и практическая значимость.

Предложен новый состав раствора, позволяющий проводить процесс активации поверхности титана ВТ1-0 и его сплава ОТ4-1 для нанесения гальванических или химических покрытий с высокой адгезией. Разработан раствор для химического никелирования титана, обеспечивающий высокую адгезию (патент № RU 2762733 С1). Данные процессы внедрены на ООО ПК «НПП СЭМ.М», г. Москва; ООО «Специальные покрытия», г. Королев.

Методология и методы исследования.

Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по теме работы, а также общепринятыми методами проведения лабораторных исследований и обработки экспериментальных данных.

На защиту выносятся следующие положения:

- экспериментальные данные о влиянии компонентов активирующего раствора на строение и элементный состав поверхностной пленки на титане и последующую адгезию химически осажденных никелевых покрытий;
- экспериментальные данные о влиянии компонентов активирующего состава на процесс химического никелирования, а также структуру и свойства полученных никелевых покрытий на титановой основе.

Личный вклад автора.

Автором лично проведены все эксперименты по разработке процесса активации титана перед нанесением химических покрытий, самостоятельно подготовлены образцы для коррозионных испытаний, физических и физико-химических исследований, осуществлена интерпретация полученных результатов. Принимал непосредственное участие в подготовке публикаций.

Степень достоверности полученных результатов подтверждается проведением исследований на современном оборудовании, а также хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных.

Апробация работы.

Основные положения и результаты научно-квалификационной работы обсуждались на конференциях: Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов, посвященная 90-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарова (Москва, 2017); Всероссийская научно-техническая конференция “Современные достижения в области металлургии, технологий литья, деформации, термической обработки и антикоррозионной защиты легких сплавов” (ВИАМ, 2017); XIV Международный конгресс по химии и химической технологии (МКХТ-2018, Москва); International Conference on Metallurgy and Materials (Чехия, Острава, 2019); Международная конференция «Обработка поверхности и защита от коррозии», посвящённая году науки и технологий в РФ и 100-летию высшего образования в РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва, 2021); XVII Международный конгресс по химии и химической технологии (МКХТ-2021, Москва).

Публикации.

По результатам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 2 печатные работы в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК Минобрнауки, 1 печатная работа в рецензируемом журнале, цитируемом в SCOPUS и Web of Science, 7 тезисных докладов на международных конференциях. Получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа изложена на 116 страницах, содержит 32 рисунка, 24 таблицы и состоит из введения, обзора литературы, методик эксперимента, экспериментальной части, заключения, списка литературы из 159 наименований и 3-х приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы. Определена цель работы. Выбраны объекты и направление исследований.

В первой главе рассмотрены теоретические и практические аспекты коррозионного поведения титана в растворах различных кислот, в том числе влияние природы компонентов раствора на коррозионную стойкость, морфологию, структуру и свойства поверхности титана. Приведен обзор работ в области растворов химического никелирования, в частности, подробно проанализированы достоинства и недостатки существующих составов.

Во второй главе приведены методики исследований:

1. Для получения спектров электрохимического импеданса (СЭИ) использовали потенциостат IPC-pro и анализатор частотного отклика FRA. В качестве фонового раствора для измерения импеданса использовали 0,1 М раствор Na_2SO_4 .
2. Состав поверхности исследован методом рентгено-фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС) на приборе OMICRON ESCA+.
3. Морфологию поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе LEO SUPRA 50VPM.
4. Толщину пленок измеряли на эллипсометре SER-800.
5. Предел прочности на разрыв титановых образцов проводили на разрывной машине Shimadzu AGS-X.
6. Хронопотенциометрические измерения проводили с помощью прибора IPC – Res, электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ – 01М (нас. KCl).
7. Измерения pH проводили на приборе Аквилон pH-410.
8. Температуру раствора при измерениях поддерживали с помощью термостата LT-2 с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$.
9. Блеск покрытия измеряли на блескомере Elcometer 480.
10. Для оценки качества подготовки поверхности во всех случаях нами проводились эксперименты с определением адгезии нанесенного впоследствии химическо-

го никеля из рекомендованного ГОСТ 9.305-84 электролита. Адгезию никелевого покрытия на титане измеряли методами по ГОСТ 29150-91 и pull-off методом ГОСТ 32299-2013.

Исследования выполнялись с использованием аналитического оборудования кафедры ИМиЗК РХТУ им. Д.И. Менделеева и ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина.

В третьей главе приведены результаты исследований и их анализ.

Оценка качества активации (травления) поверхности титана производилась согласно ГОСТ путем визуального наблюдения наличия/отсутствия вздутий покрытий никель-фосфорным сплавом после термошока и согласно ГОСТ 32299-2013 методом нормального отрыва “грибка”.

Эксперименты по активации титана BT1-0 в рекомендуемых растворах показали, что удельное количество растворенного титана в серной кислоте достигает значения $60,8 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ (рисунок 1) при рекомендуемом ГОСТ 9.305-84 времени обработки – 1 час, что приводит к значительному изменению морфологии поверхности (рисунок 2) и образованию шлама, а накопление водорода в кристаллической структуре титана при большой удельной поверхности образцов приводит к существенному ухудшению их механических свойств.

Адгезия никель-фосфорных покрытий, осажденных из рекомендуемого ГОСТ глицинатного электролита на прошедшие обработку в растворе по ГОСТ (H_2SO_4 - 540 г/л) при 60°C образцы из титана BT1-0 составляет 1,2-2 МПа при испытаниях грибовым методом, а степень брака по отслоению (методом термошока) – 80 %.

Была изучена скорость растворения титана в широком спектре органических кислот с различными концентрациями и, в результате, был выбран ряд органических кислот, обладающих малой летучестью и высокой химической стабильностью.

Из исследованных нами органических кислот была выбрана молочная кислота. Удельное количество растворенного титана в растворах молочной кислоты находится в интервале $0,16\text{--}0,97 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. Однако молочная кислота не способна растворить продукты коррозии титана BT1-0 с его поверхности. Величина адгезии никель-фосфорного покрытия на обработанном в молочной кислоте титане составляет 0,5 МПа, что существенно ниже величины адгезии на титане BT1-0 после травления в растворе серной кислоты.

Известно положительное воздействие фторид-ионов на растворение поверхностных слоев оксидов титана. С увеличением концентрации фторид-ионов в растворе молочной кислоты скорость растворения титана возрастает. На основании экспериментальных данных в качестве наилучшей, с учетом скорости травления оксидов, нами выбрана концентрация гидрофторида калия – 150 г/л. Как видно из рисунка 1, удельное количество растворенного титана в предложенном растворе молочной ки-

слоты с фторид-ионами за то же время обработки существенно ниже (около 36 г/м²•ч), чем в растворе серной кислоты (60,8 г/м²•ч):

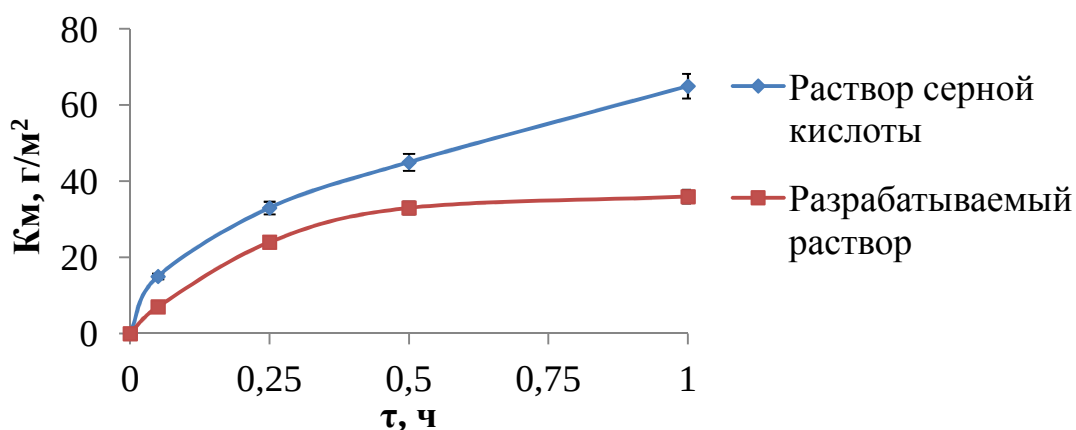


Рисунок 1 - Зависимость удельного количества растворенного титана ВТ1-0 от времени обработки в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в растворе серной кислоты (540 г/л), $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Активация поверхности титана в предлагаемом растворе позволяет проводить процесс при комнатной температуре, в отличие от раствора серной кислоты ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$), и существенно сократить время обработки поверхности с 60 до 5 минут. Испытания по определению адгезии покрытия грибковым методом продемонстрировали следующие результаты: величина адгезии при нормальном отрыве никель-фосфорного покрытия, нанесенного из раствора по ГОСТ на титановую основу, обработанную в растворе гидрофторида калия и молочной кислоты, составляет 5,2 МПа, по сравнению с 1,2 МПа для образцов, активированных в серной кислоте. После обработки в разработанном растворе морфология поверхности титана меняется незначительно, на что указывают и данные о блеске поверхности и ее шероховатости (таблица 1):

Таблица 1 - Зависимость степени блеска и шероховатости поверхности титанового образца от времени выдержки в различных растворах активации

Раствор серной кислоты (540 г/л), $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$			
τ, мин.	0	3	90
Блеск, GU	123	57	40
Rz, мкм	0,5	4	20
Раствор молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$			
τ, мин.	0	3	90
Блеск, GU	123	97	60
Rz, мкм	0,3	2	8

Из представленных на рисунке 2 фотографий видно, что структура поверхности титана после активации (травления) в растворе (а) имеет выраженное мелкокристаллическое строение, в то время как структура поверхности титана после активации (травления) в растворе (б) содержит крупные, четко различимые отдельные фрагменты. После травления в растворе серной кислоты в течение 5 минут морфология поверхности титановых образцов идентична формирующейся после травления в растворе (а). Установлено, что обработка поверхности титана в исследуемых растворах активации (травления) оказывает значительное влияние на величину адгезии химически осаждаемого в дальнейшем никель-фосфорного покрытия.

Для выявления особенностей строения поверхностных пленок на титане с помощью метода эллипсометрии исследовали корреляцию между временем обработки в различных растворах активации и толщиной пленки (рисунок 3). На образцах, которые в течение длительного времени находились на воздухе, толщина оксидных пленок составляла 70 нм. Установлено, что в растворе серной кислоты толщина оксидной пленки титана быстро уменьшается во времени, что согласуется с данными о скорости растворения титана, а в разработанном растворе толщина поверхностной пленки меняется во времени незначительно.

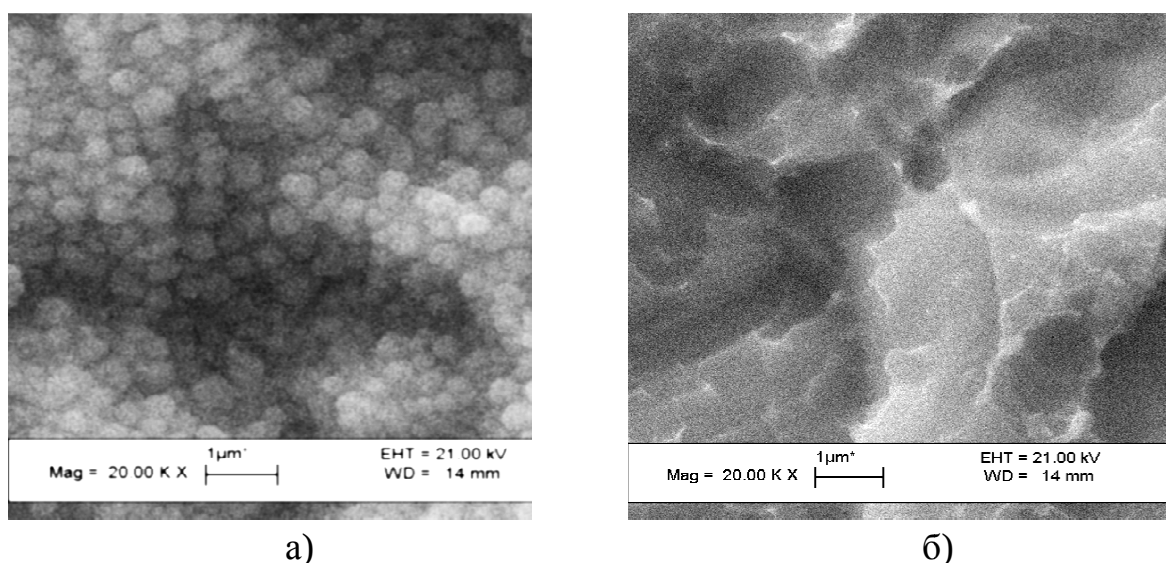


Рисунок 2 - Фотографии поверхности титана после активации в растворах: а - молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5\text{ мин}$; б - серной кислоты (540 г/л), $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60\text{ мин}$.

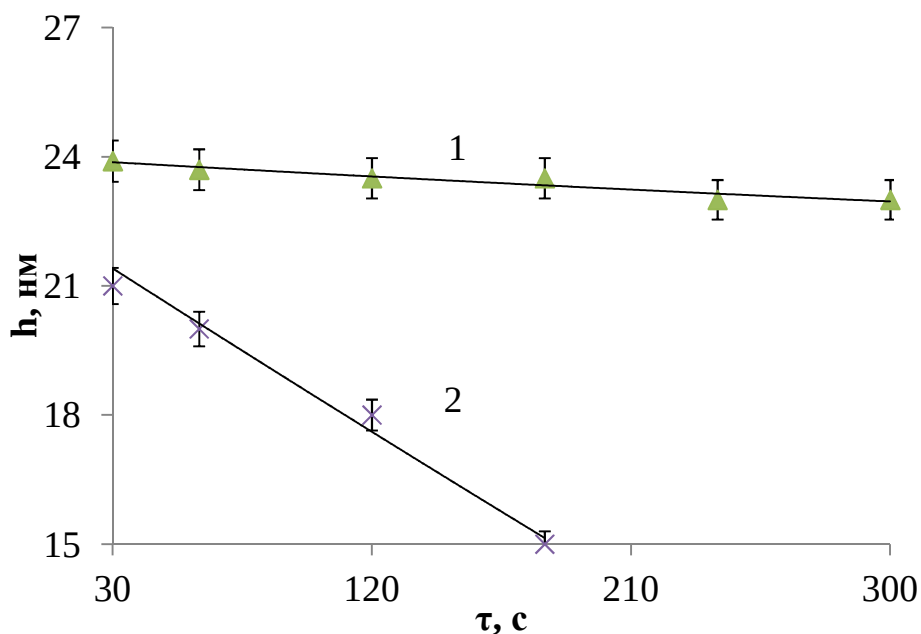


Рисунок 3 - Зависимость толщины пленки на поверхности титанового образца от времени обработки в различных растворах активации (травления):

1 – раствор молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$;

2 – серная кислота (540 г/л), $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности титановых образцов было показано, что после обработки в разработанном растворе активации (травления) на спектрах наблюдается изменение соотношения пиков кислорода к титану, свидетельствуя, по-видимому, об изменении состава пленки и образованию на поверхности титана нестехиометрических оксидов TiO_x , где $x < 2$. Кроме того, после обработки в растворе гидрофторида калия (150 г/л) и молочной кислоты (150 г/л) обнаружено наличие небольшого пика фторида $\text{F}1s$ (вероятно это связано с его низким содержанием - $\sim 1\%$ по массе) в области энергии 683 эВ, что подтверждает гипотезу о модификации поверхностных пленок в разработанном растворе активации.

Как известно, строение пленок на поверхности металла можно охарактеризовать с помощью поляризационного сопротивления:

Таблица 2 – Показатели сопротивления и емкости поверхности титановых образцов ($S = 1\text{ см}^2$) после обработки в различных растворах активации

Образец	Поляризационное сопротивление, Ом	Емкость, мкФ
Титан без обработки	100000	25
Титан обработанный в серной кислоте (540 г/л), $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$	14000	121
Титан обработанный в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	52000	29

Результаты импедансной спектроскопии поверхности титановых образцов (таблица 2) показали, что суммарное сопротивление поверхности титанового образца после активации (травления) в растворе на основе молочной кислоты (150 г/л) с добавкой гидрофторида калия (150 г/л) меньше, чем на необработанном образце. Вероятно это связано с меньшей толщиной поверхностной пленки, что подтверждается эллипсометрическими исследованиями (рисунок 3). Диаметр емкостной полуокружности на диаграммах Найквиста при высоких частотах для образцов титана ВТ1-0, прошедших обработку в растворе серной кислоты, уменьшается по сравнению с диаметром полуокружности для образцов, прошедших обработку в растворе, содержащем молочную кислоту и фторид-ионы, что свидетельствует о большей коррозионной стойкости титана в разработанном растворе. Кроме того, на основе анализа графиков Боде можно сделать предположение о формировании модифицированной пленки, состоящей из барьероподобного внутреннего слоя и пористого наружного слоя (максимальные значения фазовых углов приближаются примерно к 70°) после обработки титана ВТ1-0 в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л).

Измерение зависимости потенциала разомкнутой цепи поверхности титанового образца от времени обработки в различных растворах активации показали, что потенциалы титановых образцов момент после соприкосновения с раствором существенно различаются (рисунок 4):

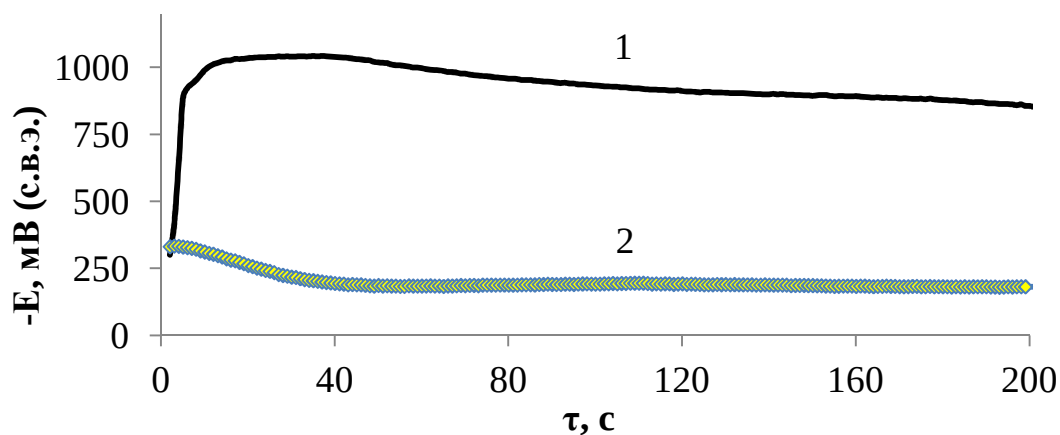


Рисунок 4 - Зависимость потенциала поверхности титанового образца от времени обработки в различных растворах активации: 1 – раствор гидрофторида калия (150 г/л) и молочной кислоты (150 г/л), $t = 25^\circ\text{C}$; 2 – раствор серной кислоты (540 г/л), $t = 60^\circ\text{C}$

Исследования позволили установить, что при использовании раствора молочной кислоты (150 г/л) в присутствии гидрофторида калия (150 г/л) поверхность титана активируется в большей степени, потенциал становится на 800 мВ более отрицательным, чем в растворе серной кислоты. Потенциал устанавливается постепенно, достигая постоянного значения в растворе серной кислоты за 40 секунд, а в растворе

молочной кислоты с добавкой гидрофторида калия за 2,5 минуты, оставаясь на 600 мВ отрицательнее, чем в растворе серной кислоты.

На основании проведенных исследований нами был разработан следующий состав раствора активации поверхности титана ВТ1-0:

Таблица 3 – Разработанный состав раствора для активации поверхности титана

Компонент	Концентрация, г/л
Молочная кислота	150
Гидрофторид калия	150

Исследования показали, что в результате изменения состава раствора активации происходит изменение состава поверхностной пленки на титане ВТ1-0, в связи с чем возможно снижение длительности обработки и уменьшение температуры раствора последующего нанесения никель-фосфорных покрытий без ухудшения адгезии. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на модификацию состава раствора химического никелирования для обеспечения требуемых характеристик никель-фосфорного покрытия при снижении температуры растворов химического никелирования.

Нами было показано, что замена сульфата никеля на органические соли никеля, в особенности на лактат, увеличивает скорость осаждения до 12–14 мкм/ч при температуре 70 °С. Это позволяет осаждать никель-фосфорные покрытия толщиной 10–15 мкм, обеспечивающие последующее осаждение металла электролитическим способом (рисунок 5):

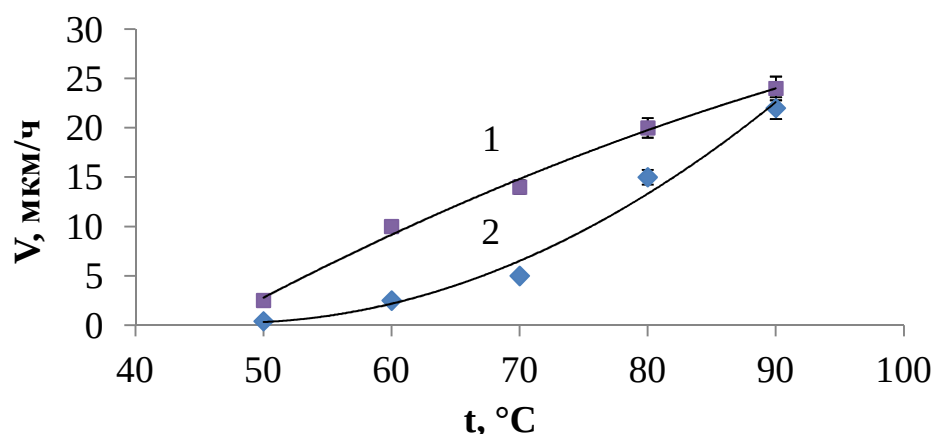


Рисунок 5 - Зависимость скорости химического осаждения никель-фосфорного покрытия из растворов различного состава от температуры: 1 – раствор на основе лактата никеля, 2 - глицинатный раствор по ГОСТ 9.305-84

Максимальная скорость осаждения (14 мкм/ч) была получена при концентрации лактата никеля, в пересчете на металл, равной 7 г/л для объемной загрузки 0,2-0,5 дм²/л в интервале pH 6,5-7,0. В качестве добавок, улучшающих качество покрытия в растворе химического никелирования, исследован широкий спектр органических кислот из группы оксикарбоновых, аминокарбоновых, аминокислотных. Обнаружено, что добавление нитрилотриметиленфосфоновой кислоты в количестве 10–20 г/л не только улучшает внешний вид покрытия, но и значительно увеличивает устойчивость раствора химического никелирования. Методом РФА определено количество фосфора в осаждаемом покрытии, которое колеблется в пределах 7-12 % в зависимости от параметров процесса никелирования.

На основе представленных результатов был разработан состав раствора низкотемпературного химического никелирования, на который получен патент № RU 2762733 C1. Процесс восстановления никеля на поверхности титана, по-видимому, имеет автокаталитический характер, о чем свидетельствует сопоставление зависимостей потенциалов разомкнутой цепи титанового и стального электродов в процессе химического никелирования. Значения потенциалов и идентичный характер их изменения во времени на титане и стали позволяет сделать вывод о наличии автокаталитического, а не контактного механизма восстановления никеля на титановой подложке. Эти эксперименты согласуются с данными в работах Головчанской Р.Г., где впервые показано, что процессы химического осаждения меди и никеля являются автокаталитическими.

Испытания методом термошока и грибковым методом показали существенное улучшение адгезии никелевых покрытий на титане при активации (травлении) его поверхности разработанным раствором по сравнению с раствором серной кислоты (9,2 МПа против 1,2 МПа), что, по-видимому, обусловлено формированием прочной тонкой эластичной пленки.

Таким образом, модификация поверхностной пленки на титане в разработанном растворе активации существенно меняет её состав и морфологию и улучшает адгезионные свойства наносимых никелевых покрытий.

Кроме того, активация (травление) в разработанном растворе не ухудшает прочностные свойства титана ВТ1-0 и его сплава ОТ4-1 при длительности обработки 60 минут (рисунок 6, 7), что обусловлено, по всей видимости, меньшим наводороживанием металла:

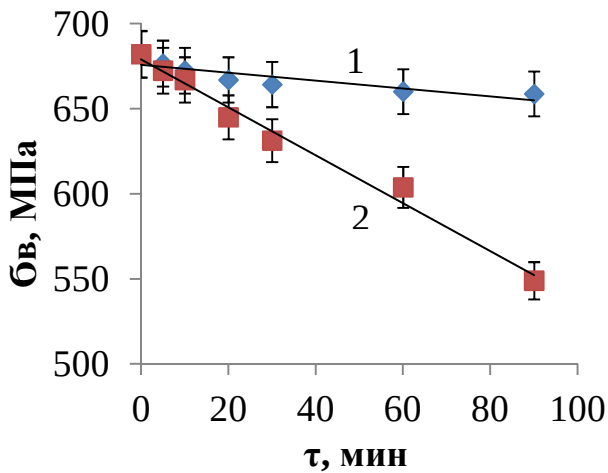


Рисунок 6 - Зависимость предела прочности на разрыв титановых образцов ВТ1-0 (удельная поверхность $5 \text{ м}^2/\text{кг}$) от времени травления (активации) в различных растворах: 1 – раствор гидрофторида калия (150 г/л) и молочной кислоты (150 г/л), $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 – серная кислота (540 г/л), $t = 60^\circ\text{C}$

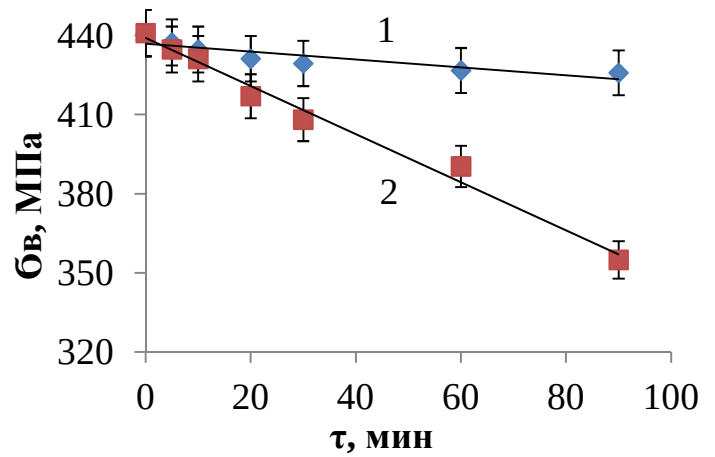


Рисунок 7 - Зависимость предела прочности на разрыв титановых образцов ОТ4-1 (удельная поверхность $5 \text{ м}^2/\text{кг}$) от времени травления (активации) в различных растворах: 1 – раствор гидрофторида калия (150 г/л) и молочной кислоты (150 г/л), $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 – серная кислота (540 г/л), $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

Паяемость никелевого покрытия, осажденного из разработанного раствора, сохраняется в течение 2 месяцев хранения деталей, а покрытия, осажденного из электролита по ГОСТ - менее 1 месяца.

Были проведены исследования влияния выработки лактат-содержащего раствора химического нанесения никель-фосфорного покрытия на скорость осаждения покрытия и были рассчитаны составы концентратов для приготовления готового раствора и его корректировки по расходуемым компонентам (рисунок 8):

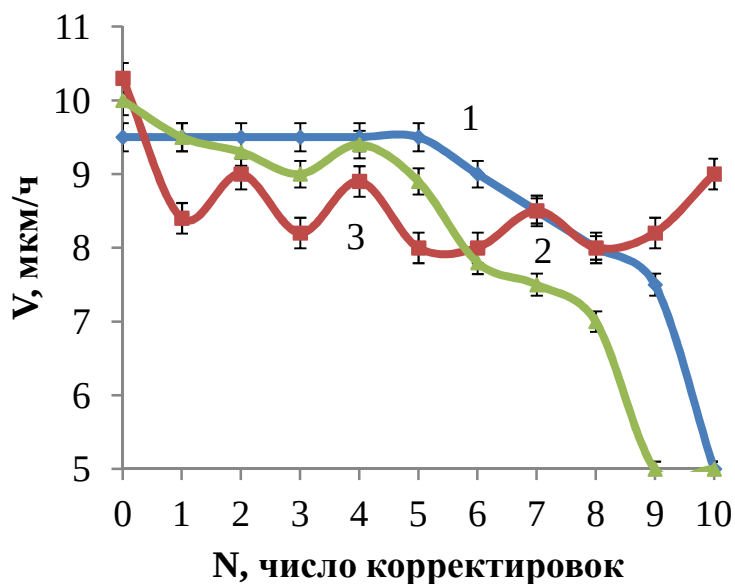


Рисунок 8 - Зависимость скорости осаждения никель-фосфорного покрытия при удельной загрузке $0,5 \text{ дм}^2/\text{л}$ от числа корректировок рабочего раствора по расходуемым компонентам в присутствии различных добавок: 1 — без введения добавок ионов осадителей, 2 — добавка солей кальция, 3 — добавка солей бария

Установлена возможность сохранения стабильности раствора химического осаждения сплава никель-фосфор при длительных корректировках. Выявлено, что введение солей бария несколько снижает скорость осаждения никелевого покрытия, однако позволяет проводить многократные корректировки рабочего раствора химического никелирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны технологии подготовки поверхности титана ВТ1-0 и его сплава ОТ4-1 к гальванохимической обработке, а также технология низкотемпературного химического никелирования указанных поверхностей, отличающиеся улучшенными технологическими характеристиками процесса и осаждающихся покрытий.

1. Впервые установлена связь между величиной адгезии никель-фосфорного покрытия к титановой основе и составом поверхностных слоев оксида титана, формирующихся в результате активирования его поверхности раствором, содержащим молочную кислоту. Показано, что образование на поверхности нестехиометрических оксидов титана (TiO_x , $x < 2$) и включение фторид-ионов в поверхностные слои способствует наибольшему сцеплению никель-фосфорного покрытия с титановой основой.

2. Разработан раствор активации поверхности титана на основе молочной кислоты и гидрофторида калия для подготовки к последующему процессу нанесения химического никель-фосфорного покрытия, позволяющий снизить рабочую температуру раствора активации до 25°C и сократить необходимое время обработки в 12 раз, не ухудшая механические свойства подложки.

3. Установлено, что модификация поверхностной пленки на титане позволяет проводить химическое осаждение никеля при более низких температурах. Разработан низкотемпературный раствор химического никелирования титана, обеспечивающий высокую адгезию (патент № RU 2762733 C1).

4. Методом XRF (РФА) получены данные о количестве фосфора в покрытии после химического осаждения сплава никель-фосфор из лактат-содержащего раствора на активированную поверхность титана. Содержание фосфора находится в интервале от 7 до 12 % при температуре осаждения 70 °С.

5. Установлено, что величина адгезии полученного никелевого покрытия к титановой основе после активации поверхности титана в разработанном растворе значительно выше, чем после активации в сернокислотном растворе, и составляет 9,2 МПа (1,2 МПа для раствора H₂SO₄).

6. На основании полученных экспериментальных данных предложены методики корректирования раствора для осаждения сплава никель-фосфор при его длительном использовании, а также составы применяемых корректировочных растворов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

В изданиях, индексируемых в международных базах цитирования

Web of Science и Scopus:

1. **Zhiruhin D.** Method of treating OT4-1 titanium alloy used in severe climate conditions before applying chemical coatings / **Zhiruhin D.**, Kapustin Yu, Vagramyan T., Smirnov K., Odinkova I. // Transportation Research Procedia. 2021. Vol. 57, P.777-786. DOI: 10.1016/j.trpro.2021.09.113

В периодических изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. **Жирухин Д.А.** Применение композиции ЦКН-60Ti для никелирования титановых сплавов / **Жирухин Д.А.**, Смирнов К.Н., Одиноква И.В. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2017. – Т. 25. – № 3. – С. 22-26. – DOI 10.47188/0869-5326_2017_25_3_22. – EDN ZGUJLN.

2. **Жирухин Д.А.** Эксплуатация раствора химического никелирования ЦКН-111 при высоких плотностях загрузки / Смирнов К.Н., Архипов Е.А., **Жирухин Д.А.** и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2018. – Т. 26. – № 3. – С. 18-22. – DOI 10.47188/0869-5326_2018_26_3_18. – EDN UZKIQZ.

В материалах тезисов докладов:

1. **Жирухин Д.А.** Раствор для автокаталитического осаждения композиционных покрытий Ni-P-C / **Жирухин Д.А.**, Абрашов А.А., Архипов Е.А., Ваграмян Т.А. и др. // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов : Тезисов докладов конференции, Москва, 28–29 ноября 2017 года / ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2017. – С. 50. – EDN XZYSFF.

2. **Жирухин Д.А.** Низкотемпературный раствор химического никелирования / **Жирухин Д.А.**, Абрашов А.А., Архипов Е.А., Ваграмян Т.А. и др. // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов : Тезисов докладов конференции, Москва, 28–29 ноября 2017 года / ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2017. – С. 49. – EDN UZYWKG.

3. **Жирухин Д.А.** Подготовка поверхности алюминиевых сплавов перед химическим никелированием / **Жирухин Д.А.**, Архипов Е.А., Ваграмян Т.А. и др. // Современные достижения в области металловедения, технологии литья, деформации, термической обработки и антикоррозионной защиты легких металлов : Программа всероссийской научно-технической конференции ФГУП ГНЦ РФ ВИАМ, Москва, – 2017, С. 15

4. **Жирухин Д.А.** Низкотемпературный электролит для нанесения покрытий сплавом никель-фосфор / **Жирухин Д.А.**, Архипов Е.А., Москвин В.И., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А. // Успехи в химии и химической технологии : сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева – 2018. – Т. XXXII. – №13(209). – 143 С.

5. **Zhiruhin Denis** Influence of the Nature of Organic Additives on the Rate of Chemical Deposition of Nickel / Averina Julia, Kapustin Yuri, **Zhiruhin Denis**, Zhukov Dmitriy, Vagramyan Tigran // 28th International Conference on Metallurgy and Materials, May 22nd - 24th , proceedings. Ostrava TANGER Ltd., Ostrava, 2019, P. 979 – 984.

6. **Жирухин Д.А.** Влияние состава активирующего раствора на структуру титанового электрода / **Жирухин Д.А.**, Капустин Ю.И., Ваграмян Т.А. // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 8(243). – С. 108-110. – EDN PMGJAQ.

7. **Жирухин Д.А.** Подготовка поверхности титана перед нанесением покрытия сплавом никель-фосфор / **Жирухин Д.А.**, Капустин Ю.И., Графушин Р.В., Ваграмян Т.А. // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 5(240). – С. 29-30. – EDN WYUSLN.

Патент:

1. Пат. RU 2762733 С1 Российская Федерация, МПК С23С18/34 С23С18/36. Раствор для химического никелирования металлических изделий / **Жирухин Д.А.**, Ваграмян Т.А., Капустин Ю.И., Архипов Е. А., Арзамасов А. В., Алешина В.Х., Графушин Р.В., заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО “РХТУ им Д.И. Менделеева” - №2021104077; заявл. 2021-02-18, опубл. 22.12.2021. Бюл. № 36 – 8 С.