



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 891798

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 27.03.80 (21) 2903923/22-02

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.12.81. Бюллетень № 47

Дата опубликования описания 26.12.81

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

С 23 С 3/02

(53) УДК 621.

.793.3:669.

.24(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

Ю. С. Рускол, В. А. Гринберг, Л. П. Фадеева  
и М. Н. Фокин

(71) Заявитель

Всесоюзный научно-исследовательский институт по защите  
металлов от коррозии

### (54) РАСТВОР ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ ТИТАНА

1

Изобретение относится к нанесению металлических покрытий химическим восстановлением из растворов, в частности к составам для химического никелирования, и может быть использовано для повышения коррозионной стойкости изделий из титана в агрессивных средах.

Известно, что титан в некоторых средах, например в горячих концентрированных растворах хлоридов подвергается коррозии. Для его защиты, в частности от щелевой коррозии, предложены способы, при которых в коррозионной активной зоне создается повышенная концентрация ионов никеля, например, путем предварительного нанесения химических никелевых покрытий.

Известны растворы для химического никелирования, содержащие наряду с обязательными компонентами: солью никеля, восстановителем и комплексообразователем, добавки твердых частиц, например, окись алюминия, окись титана и другие, что увеличивает твердость и абра-

2

зивную износостойкость покрытия за счет образования композиционного покрытия с включением твердых частиц [1], [2] и [3].

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является известный раствор химического осаждения сплава никель-титан-фосфор, содержащий соль никеля, гипофосфит щелочного металла, преимущественно гипофосфит калия, буферное соединение, преимущественно молочную кислоту, соединение титана и другие добавки [4].

Однако применение данного раствора для химического никелирования титана не обеспечивает сохранение устойчивого пассивного состояния после растворения полученного покрытия в агрессивной среде; не экономично с точки зрения большого расхода дефицитных солей титана и других малодоступных веществ, как например, молочная кислота; раствор имеет сложный состав и трудно поддается корректировке.

Цель изобретения — повышение коррозионной стойкости изделий из титана при работе в агрессивной среде, где ни титан, ни никель не стойки.

Указанная цель достигается тем, что раствор, содержащий соль никеля, гипофосфит щелочного металла, буферное соединение и соединение титана, в качестве гипофосфита щелочного металла, буферного соединения и соединения титана содержит соответственно гипофосфит натрия, уксуснокислый натрий и титаноэфир общей формулы  $Ti(OR)_4$ ,

где R —  $C_2H_5$ ;  $C_3H_7$  или  $C_4H_9$  при следующем соотношении компонентов, г/л:

Соль никеля	15-25
Гипофосфит натрия	5-15
Уксуснокислый натрий	5-15
Титаноэфир $Ti(OR)_4$ (в пересчете на Ti)	0,06-0,3

Введение небольших добавок частиц гидролиза  $Ti(OR)_4$  (предположительно золь гидроокиси  $Ti^{4+}$ ) в состав раствора для химического никелирования обеспечивает высокую коррозионную стойкость титана при работе в сильно агрессивной среде. Назначение остальных компонентов раствора общепринятое.

Раствор готовят следующим образом.

Расчетное количество каждой из солей, кроме добавки титаноэфира растворяют в отдельных емкостях в теплой дистиллированной воде ( $50-60^\circ C$ ). После отстаивания и фильтрования все растворы, кроме гипофосфита натрия, сливают вместе. Объем

раствора доводят до требуемого, перемешивают, определяют и корректируют pH. Раствор гипофосфита натрия и добавку  $Ti(OR)_4$  вводят непосредственно перед никелированием.

Процесс никелирования проводят при  $85-95^\circ C$  и pH 4,5-5,5 в течение 15 мин при плотности загрузки  $2 \text{ дм}^2/\text{л}$ . Скорость осаждения составляет 10-15 мкм/ч.

Предварительную подготовку образцов из титана и его сплавов перед нанесением покрытий осуществляют по обычной методике (обезжиривание, активирование и гидридная обработка).

Влияние продолжительности никелирования из предлагаемого раствора на коррозионную стойкость титана оценивают по длительности инкубационного периода в растворе  $25\% NH_4Cl + 2\% HCl$ .

С увеличением времени осаждения покрытия из предлагаемого раствора, время до начала активного растворения титана сначала возрастает, а затем достигает постоянного значения.

Для сравнительных коррозионных испытаний покрытия осаждают в течение 15 мин, при этом толщина составляет 1,5-2 мкм. Аналогичные толщины никелевых покрытий получают из известных составов химического никелирования, а также электроосаждением из обычного электролита. За базовые приняты 500 часовые испытания.

В табл. 1 и 2 приведены результаты сравнительных коррозионных испытаний титана и образцов титана никелированного из предлагаемого и известных растворов и составы опробованных растворов.

Т а б л и ц а 1

Составы растворов, г/л							
Известный		Предлагаемый					
		1		2		3	
$NiSO_4$	30	$NiCl_2$	15	$NiCl_2$	20	$NiCl_2$	25
Молочнокислый титан	4	$NaH_2PO_2$	5	$NaH_2PO_2$	10	$NaH_2PO_2$	15
Молочная кислота	40-50	$CH_3COONa$	5	$CH_3COONa$	10	$CH_3COONa$	15
$KH_2PO_2$	25	$Ti(OC_2H_5)_4$		$Ti(OC_2H_5)_4$		$Ti(OC_2H_5)_4$	
$H_3BO_3$	15	(в пересчете на Ti)	0,06	(в пересчете на Ti)	0,18	(в пересчете на Ti)	0,3
Тиомочевина	4						

Т а б л и ц а 2

Свойства раствора	Известные	Предлагаемые		
		1	2	3
pH	5,8-6,8	4,5-5,5	4,5-5,5	4,5-5,5
Температура осаждения, °C	85-95	85-95	85-95	85-95
Скорость осаждения покрытия, мкм/ч	-	10-15	10-15	10-15
Твердость после осаждения, кгс/мм <sup>2</sup>	230-270	490-530	500-540	450-530
Объемная плотность загрузки, дм <sup>3</sup> /л	2-3	2	2	2
Скорость коррозии титана мм/г, после растворения покрытия				
а) 25% NH <sub>4</sub> Cl + 0,75% HCl	7,5	<0,001	<0,001	<0,001
б) 30% MgCl <sub>2</sub> + 0,2% HCl	0,6	<0,001	<0,001	<0,001

В табл. 3 приведены данные по порогам устойчивости титана без покрытия титана после различных способов никелирования в известных растворах и описываемом растворе, а также сплавов титана (Ti -2% Ni и Ti -0,2% Pd). Выше указан-

ных концентрация соляной кислоты материалы активны (K > 0,5 мм/г), а ниже пассивны (K < 0,001 мм/г).

Данные по порогам устойчивости никелированного титана приведены после полного растворения покрытия.

Т а б л и ц а 3

Материал	HCl крит. в %	
	25% NH <sub>4</sub> Cl	30% MgCl <sub>2</sub>
Известный		
Ti	0,25	0,05
Ti + Ni - электроосажденный [Y1]	0,25	0,05
Ti + Ni - P (химический) [11]	0,5	0,1-0,15
Ti + Ni - P - Ti (химический) [Y]	0,3-0,4	0,1
Ti + Ni - P + твердый TiO (химический) [1Y]	0,3	0,1
Предлагаемый		
Ti + Ni - P + золь гидроксида Ti	0,75-1	0,3
Ti -2%	0,3	0,25
Ti -0,2%Pd	1,5	0,5

Как показывают данные табл. 3 никелирование титана в предлагаемом растворе значительно повышает пороги устойчивости титана в агрессивной среде, а именно в 3-4 раза по сравнению с чистым титаном и в 1,5-2 раза по сравнению с никелированным титаном из известных составов.

Данные таблицы 1-3 свидетельствуют, что этот эффект достигается введением в раствор для химического никелирования, содержащий никель сернокислый или хлористый, гипофосфит натрия и уксуснокислый натрий, 0,06-0,3 г/л (в пересчете на Ti) золя гидроксида титана, образующегося при гидролизе титаноэфира  $Ti(OR)_4$ .

где R =  $C_2H_5$ ; -  $C_3H_7$ ; -  $C_4H_9$ , введено в водный раствор для химического никелирования.

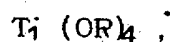
Кроме того, технические характеристики процесса химического никелирования не уступают процессам никелирования из известных составов.

Предлагаемый раствор химического никелирования обладает по сравнению с известными растворами следующими технологическими преимуществами: значительно повышаются пороги устойчивости в 3-4 раза по сравнению с чистым титаном и в 1,5-2 раза по сравнению с никелированным титаном из известных составов), обеспечивается высокая коррозионная стойкость титана в концентрированных хлоридах после растворения покрытия (остаточное действие), позволяет расширить диапазон применения титана в агрессивных средах, раствор имеет прос-

той экономический состав, который легко поддается корректировке.

#### Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

5 Раствор химического никелирования титана и его сплав, содержащий соль никеля, гипофосфит щелочного металла, буферное соединение и соединение титана, отличающийся тем, что, с целью повышения коррозионной стойкости изделий, он в качестве гипофосфита щелочного металла, буферного соединения и соединения титана содержит соответственно гипофосфит натрия, уксуснокислый натрий титаноэфир общей формулы



где R -  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$  или  $C_4H_9$ , при следующем соотношении компонентов, г/л:

20	Соль никеля	15-25
	Гипофосфит натрия	5-15
	Натрий уксуснокислый	5-15
25	Титаноэфир $Ti(OR)_4$	
	(в пересчете на титан) 0,06-0,3	

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

- 30 1. Заявка Японии № 53-4736, кл. С 23 С 9/00, 1978.
2. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Государственный стандарт СССР 9.047-75, карта 32.
3. Шалкаускас А., Вашкялис М. Химическая металлизация пластмасс. Л., "Химия", 1977, с. 145.
- 35 4. Авторское свидетельство СССР № 565947, кл. С 23 С 3/02, 1977.

Составитель М. Иванов

Редактор Н. Рогоulich

Техред З. Фанга

Корректор М. Шароши

Заказ 11157/40

Тираж 1051

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4