

Технологические рекомендации

Цветное декоративное анодирование титановых сплавов

I. Назначение рекомендации

Настоящая рекомендация определяет группу титановых сплавов для декоративного анодирования, последовательность технологических операций, режимы подготовки поверхности, составы электролитов и режимов анодирования, обеспечивающие получение окисных пленок широкой гаммы.

II. Технико-экономическое обоснование

Цветное декоративное анодирование титановых сплавов позволяет получать непосредственно в процессе электролиза цветные окисные пленки толщиной до 1000 мкм, относящиеся по своей природе к интерференционно – окрашенным. Цветное анодирование титановых сплавов используется для декоративной отделки изделий и отдельных деталей, для маркировки изделий из титановых сплавов. Декоративное анодирование увеличивает коррозионную стойкость изделий и обеспечивает высокую светостойкость окрашенной поверхности с сохранением блеска исходной поверхности.

Декоративное анодирование титановых сплавов позволяет получить различные интерференционно — окрашенные окисные пленки (коричнево-желтые, синие, голубые, различные оттенки желтого цвета, включая розовый, малиновый, а также различные оттенки зеленого цвета). Решающее влияние на цветность пленки оказывает напряжение анодирования и выбранный сплав титана. Наибольшая цветовая гамма и насыщение тона могут быть получены на сплавах титана ВТ-20 (псевдо- α -сплав) и ВТ-6 (α + β -сплав). На α + β -сплавах, содержащих молибден (Мо) и хром (Cr), качество анодных пленок более низкое. На технически чистом титане цветовая гамма ограничена. Сплавы, содержащие марганец (Mn), ОТ4, ОТ4-1 не рекомендуются для декоративного анодирования.

На титановых сплавах можно получить и различно окрашенные участки поверхности. Это может быть достигнуто последовательным погружением изделия в электролит с соответствующим уменьшением подаваемого напряжения. Можно использовать и метод повторного анодирования изделия при соответствующей изоляции поверхности. Процесс анодирования начинается с более высокого напряжения. Особенность такого окрашивания в том, что различно окрашенные участки поверхности могут находиться рядом, не влияя друг на друга.

III. Материалы и оборудование

Материалы

Щавелевая кислота	ч., ч.д.а.	ГОСТ 5873 – 68
Серная кислота, H ₂ SO ₄	ч., ч.д.а.	ГОСТ 4204 – 66
Сульфасалициловая кислота	ч., ч.д.а.	ГОСТ 4478 – 68
Трилон Б (двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты)	ч.	ГОСТ 10652 - 73
Азотная кислота	ч., ч.д.а.	ГОСТ 4461 – 67
Плавиковая кислота	ч., ч.д.а.	ГОСТ 10484 - 63
Уксусная кислота (ледяная)	х.ч.	ГОСТ 61 – 69
Ортофосфорная кислота		
Хромовый ангидрид, С ₂ О ₃	ч., ч.д.а.	ГОСТ 3776 - 68
Сульфонол НП-3		ТУ 84-509-74
КМ-1		ТУ 38-10796-76

ч. - чистая; ч.д.а. - чистая для анализа; х.ч. - химически чистая

Оборудование (ванны)

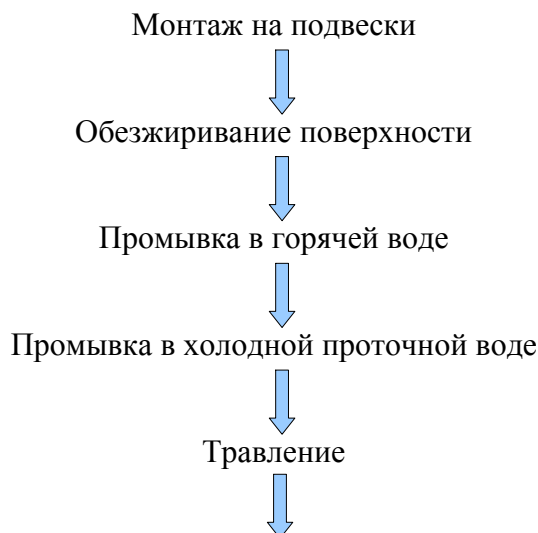
<u>Назначение ванн</u>	<u>Материал</u>
Обезжиривание (KM-1, сульфанол)	Нержавеющая сталь X18H9T, титан
Обезжиривание в $C_2O_3 + H_2SO_4$	Нержавеющая сталь X18H9T облицованная внутри винипластом
Промывка в проточной холодной воде	Нержавеющая сталь X18H9T
Промывка в горячей воде	Нержавеющая сталь X18H9T
Травление	Углеродистая сталь Ст.3 облицованная внутри винипластом, полиэтиленом или полипропиленом
Анодирование в сернокислом и сульфасалициловом электролитах	Свинец, углеродистая сталь Ст.3 облицованная внутри полиэтиленом или полипропиленом
Анодирование в щавелевокислом электролите	Углеродистая сталь Ст.3 облицованная внутри винипластом, полиэтиленом или полипропиленом
Анодирование в ортофосфорной кислоте	Нержавеющая сталь X18H9T облицованная внутри винипластом

Все гальванические ванны, кроме ванны для промывки в проточной холодной воде, имеют бортовые вентиляционные устройства. Ванны для обезжиривания и промывки в горячей воде нагревают с помощью электрических или паровых нагревателей. Ванны анодирования охлаждаются циркулирующей холодной водой через полиэтиленовый или свинцовый змеевик, расположенный внутри ванны.

При работе в сернокислом электролите используют свинцовые катоды, в щавелевокислом электролите – угольные, в ортофосфорном – с нержавеющей стали. В случае применения ванны выполненной из свинца, корпус ее служит катодом. Перемешивание электролита осуществляется механическим путем или барботированием очищенного сжатого воздуха. Токопроводы и штанги изготавливаются из меди и местах контакта облуживаются, подвески для крепления деталей и контакты к ним – из титана.

IV. Схема технологического процесса

На цветное декоративное анодирование поступают детали после шлифования или полирования поверхности, а также после пескоструйной обработки. В зависимости от состояния поверхности и требований к цвету технологическая схема процесса декоративного анодирования несколько видоизменяется. Схема процесса обработки деталей со шлифованной и отпескоструенной поверхностью включает следующие операции:





Детали с полированной поверхностью очищают от остатков полирующих паст и тщательно обезжиривают, после чего они, минуя травление, поступают на анодирование.

V. Подготовка поверхности изделий к анодированию

Детали и изделия монтируют на титановые подвески и крепят зажимами или болтами из титана, что обеспечивает хороший контакт элементов конструкций с медными штангами.

Обезжиривание шлифованных и отпескоструенных изделий проводят в 1%-ном растворе сульфанола НП-3 при 40-50°C в течении 1-2 мин. или в 1%-ном растворе КМ-1 70-80°C, 1-2 мин.

Обезжиривание полированных деталей проводят в смеси кислот:

10 – 75 г CrO_3 + 100 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,84), при комнатной температуре, продолжительность обработки до 1 мин.

Этот состав может быть также использован для удаления с анодированных полированных изделий захватов от пальцев и других жировых пятен.

После обезжиривания детали промывают, неоднократно погружая их сначала в горячую (80–90°C), затем в холодную воду. Обмен воды – 1 объем в час.

Травление производят в следующих растворах:

1. 10% азотной кислоты (уд. вес 1,34) + 2% плавиковой кислоты (40%);
2. 44% азотной кислоты (уд. вес 1,34) + 10% плавиковой кислоты (40%).

Температура раствора комнатная. Продолжительность травления 1-2 мин.

Примечание: Первый раствор используют лишь для травления титана и малолегированных титановых сплавов.

Облагораживание проводится с целью удаления окисных слоев и способствует получению ярких и чистых тонов анодно – окисных пленок. Облагораживание проводится в растворе следующего состава (мл/л):

Азотная кислота (уд. вес 1,4) 700 ± 50;

Фтористоводородная кислота (уд. вес 1,13) 200 ± 20;

Вода остальное

Режим: температура раствора не выше 28°C, время обработки от 30 с до 10 мин.

VI. Анодирование

Цветные пленки на титане и его сплавах широкой цветовой гаммы получают при анодировании в следующих электролитах:

1. 150 – 180 г/л серной кислоты;
2. 40 – 80 г/л щавелевой кислоты;
3. 80 – 100 г/л сульфасалициловой кислоты, 4 – 5 г/л серной кислоты, 0,1 – 1 г/л трилона Б;
4. 45 – 55 г/л ортофосфорной кислоты (уд. вес 1,7).

Третий электролит может быть использован при необходимости совмещения процесса анодирования титана и алюминия.

Анодирование проводят по режиму:

- a) температура электролита 12 – 25°C;
- b) плотность тока:
 - 0,2 А/дм² при напряжении до 50 В;
 - 0,5 А/дм² от 50 до 100 В;
 - 0,8 А/дм² от 100 до 150 В.
- c) Продолжительность 1 – 5 минут.

Процесс анодного окисления проводится при постоянной плотности тока до достижения требуемого напряжения.

Изделия из титана и его сплавов в ванну анодирования загружают при минимальном начальном напряжении, которое быстро (за 1 мин.) поднимается до напряжения, соответствующего выбранному цвету. Процесс анодирования проводится при перемешивании и охлаждении электролита. В процессе работы электролит не корректируется.

Зависимость цвета анодной пленки от напряжения для полированных и неполированных изделий из титановых сплавов дана в таб. 1 и 2.

Примечание: Не допускается одновременно анодировать различные титановые сплавы.

После анодирования детали промывают сначала в холодной проточной воде, а затем в горячей воде. Заключительной операцией является сушка сухим сжатым воздухом при температуре 60 -90°C.

Таблица 1

**Характеристика анодных пленок, полученных на полированной поверхности титановых сплавов
(8% H₂C₂O₄ 2H₂O, температура комнатная, продолжительность 2 мин.)**

Напряжение, В	Группы декоративности титановых сплавов			
	I	II	III	IV
	BT20 BT6	BT14 BT15 BT16 BT3-1 4201	BT1-0 BT5-1	OT4 OT4-1
8	Светло-коричневый	Светло-коричневый	Светло-коричневый	Светло-коричневый
10	Коричневый	Коричневый	Коричневый	Коричневый
12	Темно-коричневый	Темно-коричневый	Темно-коричневый	Темно-коричневый
15	Лиловый	Лиловый	Лиловый	
20	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	
25	Синий	Синий	Синий	
30	Голубой	Голубой	Голубой	
35	Светло-голубой	Светло-голубой	Светло-голубой	
40	Светло-салатовый	Светло-салатовый	Светло-салатовый	
45	Светло-желтый			
50	Желтый			
55	Розовый			
60	Светло-малиновый			

Таблица 2

Характеристика анодных пленок, полученных на шлифованных и отпескоструенной поверхности титановых сплавов

Напряжение, В	Группы декоративности титановых сплавов			
	I	II	III	IV
	BT20 BT6	BT14 BT15 BT16 BT3-1 4201	BT1-0 BT5-1	OT4 OT4-1
8	Светло-коричневый	Светло-коричневый	Светло-коричневый	Светло-коричневый
10	Коричневый	Коричневый	Коричневый	Коричневый
12	Лиловый	Лиловый	Лиловый	Лиловый
15	Темно-синий	Темно-синий	Синий	Темно-синий
20	Синий	Синий	Светло-синий	Синий
25	Темно-голубой	Темно-голубой	Голубой	Голубой
30	Голубой	Голубой	Бледно-желтый	Светло-голубой
35	Светло-голубой	Светло-голубой	Светло-желтый	
40	Слабо выраженный светлозеленый	Слабо выраженный светлозеленый	Желтый	
45	Светло-желтый	Светло-желтый		
50	Желтый	Желтый		
55	Желто-розовый	Желто-розовый		
60	Светло-розовый	Светло-розовый		
65	Розовый	Розовый		
70	Розово-малиновый	Розово-малиновый		
75	Малиново-фиолетовый	Темно-бирюзовый		
80	Бирюзовый	Зеленовато-желтый		
85	Зеленый			
87	Желто-зеленый			

ПРИМЕЧАНИЕ: На BT1-0 при анодировании выше 40В возможно неравномерное окрашивание.

VII. Возможные дефекты при анодировании и способы их устранения

Наиболее характерные дефекты и способы их устранения приведены в табл.3

<i>Дефекты, обнаруживаемые при цветном декоративном анодировании</i>		
Дефекты	Причины возникновения дефектов	Способы устранения дефектов
Несоответствие цвета и заданного напряжения.	Неправильный выбор марки титанового сплава.	Уточнить марку сплава, выбрать напряжение, соответствующее цвету данного сплава.
	Отклонение в величине напряжения или большие колебания напряжения в процессе анодирования.	Ужесточить режим анодирования и поддерживать напряжение постоянным в течении всего процесса.
	Окисление поверхности в процессе полировки.	Строго соблюдать режим полировки.
Разнотонность анодированной поверхности на полированных изделиях.	Неравномерность механической полировки поверхности.	Повторная полировка поверхности
Отсутствие анодного покрытия на отдельных участках поверхности изделия.	Недостаточно тщательно выполнена операция обезжиривания поверхности.	Тщательно обезжирить изделие.

Недоброкачественные покрытия снимают в растворах следующего состава:

1. 75% об. Уксусной кислоты (ледяной), 20% об. серной кислоты (уд. вес 1,84), 5% об. плавиковой кислоты (40%). Температура комнатная, продолжительность от 2 до 15 мин.
2. 20% об. фосфорной кислоты (уд. вес 1,86), 0,1% об. хромового ангидрида. Температура 90-100°C, продолжительность от 1 до 2 час.

Повторное анодирование осуществляется по схеме технологического процесса (раздел IV). При необходимости перед анодированием проводится дополнительная операция механической полировки поверхности изделия (глянцовка).

Таблица 4

Химический состав титановых сплавов

Марка сплава	Содержание металлов в сплаве, %									
	Титан, Ti	Алюминий, Al	Марганец, Mn	Вольфрам, W	Молибден, Mo	Ниобий, Nb	Ванадий, Va	Цирконий, Zr	Хром, Cr	Олово, Sn
BT 1-00	99,05									
BT 1-0	98,28									
OT 4-0	96,018	1,4	1,3							
OT 4-1	94,168	2,6	2							
OT 4	91,668	6	2							
BT 6	86,585	6,8					5,3			
BT 5-1	88,665	6								
BT 5	90,416	6,2								
BT 6C	87,716	6,5					4,5			
BT 3-1	85,785	7			3				2	
BT 8	87,385	7			3,8					
BT 9	85,986	7			3,8			2		
BT 14	86,685	6,3			3,8		1,9			
BT 15	74,368	3,6			8				11,5	
BT 16	84,385	3,8			5,5		5			
BT 18	84,465	8,2			1	1,5		1,8		
BT 20	84,985	7			2		2,5	2,5		
BT 22	79,206	5,7			5,5		5,5		1,5	
BT 25	82,595	7,2		0,5-1,5	2,5			2,5		2
BT 18y	81,665	7,3			1	1,5		4,5		
ПТ 3В	91,232	6					2,5			
ПТ 7М	93,534	2,5						3		
19	86,414	6,5				4		2,5		
14	87,734	5,6			3,5		2,5			
28	94,944	2,5					2			
40	94,374	3,6					1,6			
3М	94334	6								
17	84,164	6,5					2,2		6,5	

ПРИМЕЧАНИЕ:

Во всех сплавах допуск суммы Cu и Ni – 0,1% , в том числе Ni – 0,08%, в сплавах, не содержащих Cr и Mn (последнее – допуск в сумме 0,15%).

Во всех сплавах содержание Mo допускается частичная замена его W – 0,3%.

Таблица 5

Кислота		Удельный вес	Содержание, г	
			в 100 г	в 1 л
Серная	H_2SO_4	1,84	100	1831
Азотная	HNO_3	1,34	55	736,6
		1,4	67	938,3
Фтористоводородная (плавиковая)	HF	1,13	40	
Фосфорная	H_3PO_4	1,86	100	1870
Ортофосфорная		1,7	92	1628

В табл. приведены цвета анодно-окисной пленки при различных напряжениях (температура электролита 20°C). С понижением температуры электролита цветная шкала сдвигается в область более высоких напряжений.

Сплав ВТ20. Электролит: ортофосфорная кислота (уд. вес 1,7)

Напряжение, В	Цвет анодно-окисной пленки
10	Цвет бронзы
20	Темно-синий
30	Голубой
40	Светло-голубой
50	Желтоватый
60	Ярко-желтый
70	Пурпурный
80	Электрик
90	Цвет морской волны
100	Ярко-зеленый
110	Траянистый
120	Золотисто-розовый
130	Вишневый
140	Темно-зеленый
150	Темно-зеленый с розовым отливом