

УДК 621.357.7

*Р.К. Салахова<sup>1</sup>, А.Б. Тихообразов<sup>1</sup>, Т.Б. Смирнова<sup>1</sup>*

## **О ВОЗМОЖНОСТИ ТОЛСТОСЛОЙНОГО МЕДНЕНИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-80-87

*Опробован процесс толстослойного электрохимического меднения титанового сплава ВТ6 как альтернатива традиционно используемой ремонтной технологии хромирования при восстановлении геометрических размеров изношенных деталей. Представлен способ подготовки поверхности титановых сплавов под осаждение медного покрытия и результаты исследования свойств медного покрытия толщиной более 100 мкм, полученного из пирофосфатного электролита меднения на основе калия пирофосфорнокислого. Проведена оценка прочности сцепления медного покрытия с титановой подложкой в сравнении со стандартным хромовым покрытием.*

**Ключевые слова:** титановые сплавы, электролиты меднения, скорость осаждения, адгезия, микротвердость, хромирование.

*R.K. Salakhova<sup>1</sup>, A.B. Tikhoobrazov<sup>1</sup>, T.B. Smirnova<sup>1</sup>*

## **ON THE PROCESS OF ELECTROCHEMICAL COPPER DURING REPAIR OF PARTS FROM TITANIUM ALLOYS**

*The process of thick-layer electrochemical copper plating of VT6 titanium alloy has been tested as an alternative to the traditionally used chromium repair technology for restoring the geometric dimensions of worn parts. A method is presented for preparing the surface of titanium alloys for the deposition of a copper coating and the results of a study of the properties of a copper coating with a thickness of more than 100 μm obtained from a copper-plating pyrophosphate electrolyte based on potassium pyrophosphate. The adhesion strength of a copper coating with a titanium substrate is compared with a standard chromium coating.*

**Keywords:** titanium alloys, copper plating electrolytes, deposition rate, adhesion, microhardness, chrome plating.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

### **Введение**

Развитие отечественной авиационной техники и ее глубокая модернизация требуют создания принципиально новых материалов и технологий для планера и двигателя летательных аппаратов [1]. Только применение перспективных материалов нового поколения позволит обеспечить конкурентоспособность современных двигателей для гражданской и военной авиации [2, 3].

В каждом конструкционном элементе воздушного судна воплощены технические идеи конструктора, материалововеда и технолога. Создание следующих поколений летательных аппаратов невозможно без новых материалов и технологических решений, направленных в том числе на обеспечение высокой надежности, долговечности и экономичности авиатехники в соответствии с утвержденными базовыми индикаторами развития отечественного воздушного транспорта. Снижение стоимости жизненного цикла до 20% и повышение назначенных межремонтных и календарных сроков службы

летательных аппаратов диктуют необходимость совершенствования ремонтных технологий. Среди технологий ремонта особое место занимают технологические процессы восстановления размеров изношенных деталей электрохимической обработкой (гальваника), при этом необходимо учитывать опыт применения прогрессивных ресурсосберегающих и экологически чистых технологий обработки конструкционных материалов [4–6].

Актуальность поставленной задачи вытекает из растущей потребности самолетостроительных и ракетостроительных отраслей в титановых сплавах, что связано с техническими характеристиками этого металла: низкой плотностью, высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью, повышенной жаропрочностью и др. [7, 8]. В настоящее время в производстве авиационных двигателей титан все больше вытесняет алюминий, и нержавеющую сталь [9].

Для проведения исследований авторами данной статьи выбран деформируемый титановый сплав ВТ6 с рабочей температурой эксплуатации до 400°C, широко используемый для изготовления деталей компрессора низкого давления газотурбинного двигателя (кольца, втулки и др.) [10].

До сих пор в России при ремонте деталей в машиностроительной отрасли самой востребованной из гальванических технологий остается технология хромирования. Хромовое покрытие используется практически для всех конструкционных материалов, в том числе и для титановых сплавов. Однако процесс хромирования титановых сплавов вызывает наибольшие трудности, так как брак при хромировании этих сплавов может достигать 30%, что связано, как правило, с неудовлетворительной адгезией хромового покрытия к титановой подложке. На практике для повышения адгезионной прочности хромового покрытия к титановым сплавам приходится использовать ряд сложных технологических приемов. Как правило, это травление поверхности в смеси концентрированных кислот для образования защищающей от окисления гидридной пленки [11], осаждение двухслойного хромового покрытия «молочный хром–твердый хром» с промежуточным термодиффузионным вакуумным отжигом или комбинированное двухслойное хромирование при осаждении молочного хрома в присутствии поверхностно-активного вещества «Хромоксан» [12, 13]. Кроме того, что эти процессы хромирования сами по себе трудоемки и энергозатратны, ремонт сложнопрофилированных деталей требует также изготовления сложной индивидуальной оснастки для каждого вида деталей (вспомогательные аноды, катоды, экраны) ввиду низкой рассеивающей и кроющей способности электролитов хромирования, не позволяющих получать равномерные по толщине покрытия.

Предлагаемый способ восстановления размеров изношенных деталей из титановых сплавов путем толстослойного электрохимического меднения имеет некоторые конкурентоспособные преимущества перед существующей технологией хромирования титановых сплавов:

- эффективность и производительность процесса за счет высокой рассеивающей и кроющей способности электролитов меднения;
- технологичность ремонта сложнопрофилированных деталей за счет отсутствия необходимости изготовления индивидуальной оснастки.

Следует отметить, что для получения функционального покрытия полный технологический цикл ремонта деталей из титановых сплавов через подслоя меди должен включать последующие операции осаждения износостойких покрытий (никель, хром и т. д.), т. е. в конечном итоге необходимо наносить аддитивным способом [14] комбинированное покрытие «медь–износостойкое покрытие» [15]. Кроме того, допустимая рабочая температура эксплуатации медного покрытия до 300°C ограничивает применение этого варианта ремонта и распространяет его лишь на детали первой ступени компрессора низкого давления (КНД).

Таким образом, целью данной работы является отработка процесса толстослойного меднения (толщина покрытия – не менее 100 мкм) титанового сплава ВТ6, обеспечивающего адгезионную прочность покрытия к основе без применения операций термодиффузионного вакуумного отжига и гидридной обработки.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия», комплексной научной проблемы 17.3. «Многослойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие эрозионно- и коррозионностойкие, износостойкие, антифреттинговые покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

### **Материалы и методы**

При выборе электролитов меднения авторы данной статьи руководствовались двумя критериями: технологичностью (выход по току и рассеивающая способность) и токсичностью.

Известно, что по своему составу и особенностям осаждения все электролиты меднения делятся на две основные группы: щелочные и кислые [16, 17]. Группу щелочных электролитов возглавляют цианистые электролиты, группу кислых – серно-кислые; электролиты стандартизованы по ГОСТ 9.305. До сих пор равноценная замена цианистым электролитам не найдена. Но несмотря на неоспоримые преимущества цианистых электролитов (высокие рассеивающая способность и скорость осаждения, мелкокристаллическая структура меди), из-за высокой токсичности и неустойчивости цианистых соединений в настоящее время в гальваническом производстве эти электролиты заменяют на экологически чистые бесцианистые электролиты. В свою очередь, и сернокислые электролиты не нашли широкого использования, так как непосредственное меднение из сернокислого электролита затруднено вследствие выпадения рыхлого осадка контактной меди, не имеющего прочной связи с подложкой. Поэтому меднение в сернокислых электролитах рекомендуется проводить через подслои меди, осажденный из тех же токсичных цианистых электролитов, или с применением различных органических добавок [18]. Исходя из вышеизложенного, для проведения данной работы выбраны щелочные пирофосфатные электролиты меднения. Они, конечно, не могут быть полноценными заменителями цианистых электролитов, но благодаря хорошей растворимости, устойчивости и электропроводности пирофосфатных комплексных ионов меди характеризуются лучшей рассеивающей способностью, чем кислые электролиты меднения. Состав используемых пирофосфатных электролитов меднения представлен в табл. 1.

*Таблица 1*

**Состав пирофосфатных электролитов меднения**

Вид электролита	Состав электролита						pH
	Медь сернокислая	Натрий пирофосфорнокислый	Натрий фосфорнокислый двузамещенный	Калий пирофосфорнокислый	Лимонная кислота	Аммиак (25%-ный раствор)	
На основе натрия пирофосфорнокислого	+	+	+	-	-	-	7,5–9,0
На основе калия пирофосфорнокислого	+	-	-	+	+	+	

Для сравнения предлагаемой технологии с традиционной технологией ремонта с применением процесса хромирования (аналог) также выполнено хромирование титановых образцов из универсального сернокислого электролита (состав 5, ГОСТ 9.305) путем послойного нанесения молочного и твердого хрома. Активирование поверхности образцов проводили в растворе для гидридной обработки (состав 2, ГОСТ 9.305). При осаждении молочного хрома в электролит добавляли поверхностно-активное вещество «Хромоксан».

Для осаждения медного и хромового покрытия использовали цилиндрические (диаметр 20 мм) и плоские (50×50×2 мм) образцы из титанового сплава ВТ6.

Прочность сцепления медного и хромового покрытия с титановым сплавом оценивали методом нагрева и изменения температур по ГОСТ 9.302 и методом удара на вертикальном копре «Константа У-2М» [19, 20]. Метод испытания заключается в визуальной оценке состояния поверхности покрытия после удара бойком, на который свободно падает груз массой  $1000,0 \pm 1,0$  г с установленной высоты. Боек передает энергию удара образцу с покрытием, лежащему на наковальне.

Контроль толщины покрытий проводили обмером образцов до и после нанесения покрытия микрометром с ценой деления 1 мкм, а также металлографическим методом с применением микроскопа GX-41 по ГОСТ 9.302.

Микротвердость медного покрытия измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке 50 г по ГОСТ 9450.

Шероховатость исходных образцов и с медным покрытием оценивали с помощью профилометра SurfTest SJ-210 согласно ГОСТ 19300 и ГОСТ 2789.

Для контроля рН электролитов использовали иономер лабораторный И-160.

### Результаты и обсуждение

Перед электрохимической обработкой все образцы прошли вакуумный отжиг при температуре 300°C в течение 5 ч с целью снятия внутренних напряжений, возникших после механической обработки.

Получение покрытий на титановых сплавах сопряжено с большими трудностями из-за наличия на поверхности металла естественной оксидной пленки, которая после удаления легко восстанавливается, препятствуя получению прочного сцепления покрытия с основным металлом. Это обстоятельство требует специальных мероприятий по подготовке титановых сплавов перед нанесением покрытия, в результате которых происходит разрушение оксидной пленки и замена ее защитной пленкой, обеспечивающей качественную адгезию покрытия с подложкой. Поскольку авторы данной работы поставили целью исключить операцию травления титана в смеси концентрированных кислот, способ формирования защитной пленки из гидридов титана (гидридная обработка) не рассматривался, а опробован способ подготовки поверхности, включающий электрохимическое осаждение подслоя никеля из хлористого электролита. Перед никелированием все образцы подвергали пескоструйной обработке корундом зернистостью F100 при давлении сжатого воздуха 2,5–3 ат (0,25–0,3 МПа). Промежуток времени между пескоструйной и электрохимической обработкой поверхности титанового сплава ВТ6 не должен превышать 15 мин [21].

Предварительное электрохимическое никелирование проводили при комнатной температуре и катодной плотности тока 2–5 А/дм<sup>2</sup> в течение 15 мин. Толщина подслоя никеля составила 1–2 мкм. Установлено, что образцы необходимо монтировать на катодную штангу под током (рис. 1, а), иначе, как показали металлографические исследования, на границе раздела «покрытие–подложка» образуется подповерхностный рыхлый слой, что оказывает неблагоприятное влияние на прочность сцепления покрытия с основой (рис. 1, б).

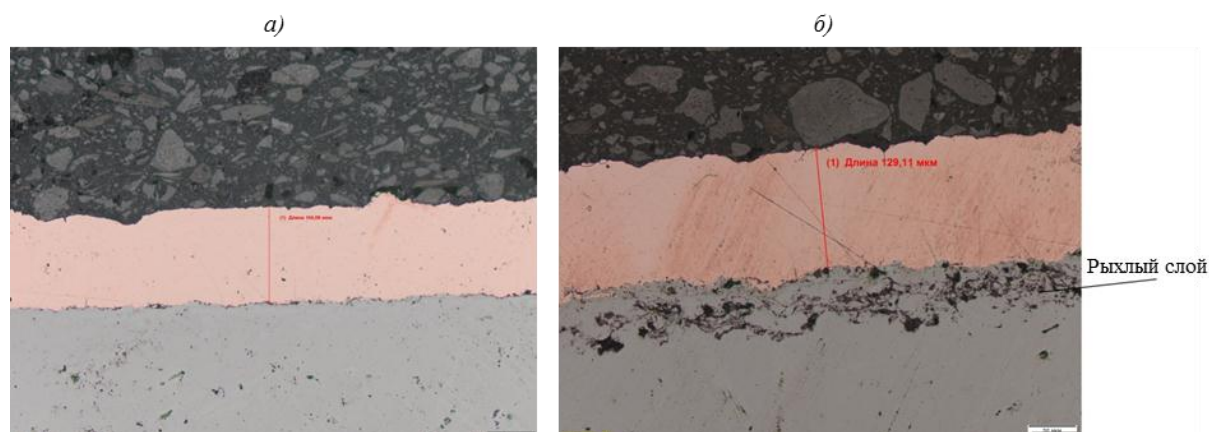


Рис. 1. Металлографическое исследование границы раздела «покрытие–подложка» на образцах, прошедших подготовительную операцию электрохимического никелирования при монтаже образцов под током (а) и без тока (б)

Меднение проводили в пирофосфатных электролитах (табл. 1), режимы осаждения медного покрытия представлены в табл. 2. Образцы монтируют на катодную штангу под током, в начальный момент ударная плотность тока превышает рабочую в 2–3 раза, величину рабочей плотности тока устанавливали до максимального значения, позволяющего получать качественные покрытия в данном электролите.

Таблица 2

**Режимы пирофосфатного меднения**

Вид электролита	Температура электролита, °С	Рабочая плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Скорость осаждения, мкм/мин
На основе натрия пирофосфорнокислого	35–50	До 0,8	0,12
На основе калия пирофосфорнокислого	45–60	До 2	0,2

Для электролита на основе натрия пирофосфорнокислого плотность тока 0,8 А/дм<sup>2</sup> является предельной, при значениях плотности тока, превышающих эту величину, начинает осаждаться бурое губчатое покрытие. Электролит меднения на основе калия пирофосфорнокислого позволяет расширить диапазон рабочей плотности тока до 2 А/дм<sup>2</sup>, что обеспечивает заметное повышение скорости осаждения покрытия, при этом формируются равномерные по толщине медные покрытия розово-красных оттенков. Повышению допустимой катодной плотности тока в данном электролите способствуют добавленные в электролит аммиак и лимонная кислота, а также более высокая буферная емкость этих электролитов в сравнении с электролитами на основе натрия пирофосфорнокислого, что обеспечивает устойчивость анионных комплексов меди в прикатодном слое и исключает пассивирование анодов.

На основании полученного экспериментального значения скорости осаждения медного покрытия для дальнейших исследований выбран электролит меднения на основе калия пирофосфорнокислого. Для получения медных покрытий толщиной >100 мкм процесс электролиза проводили более 10 ч, при вынужденном прерывании процесса выполняли операцию активирования в кислоте в течение 3 с (рис. 2).

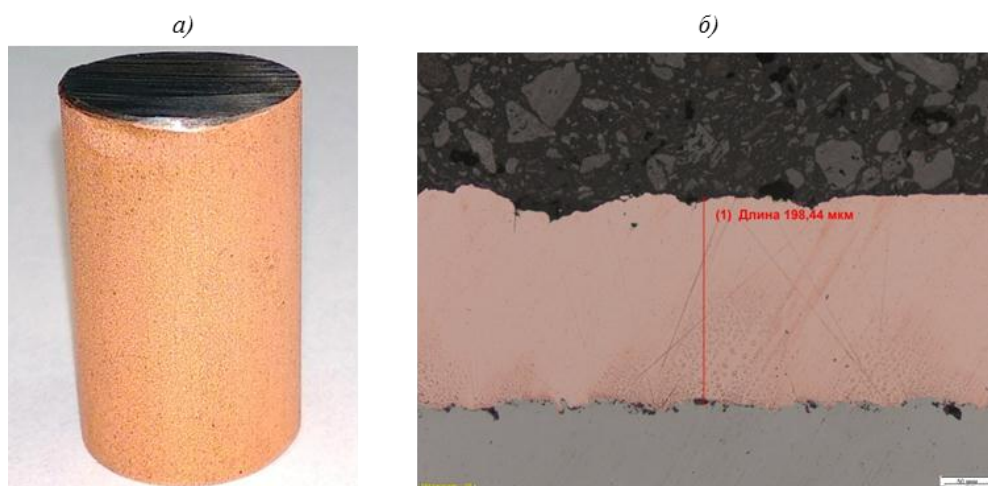


Рис. 2. Медное покрытие, полученное из электролита меднения на основе калия пирофосфорнокислого, при продолжительности меднения 17 ч:

*а* – внешний вид медного покрытия; *б* – металлографическое исследование медного покрытия

Микротвердость медного покрытия, измеренная на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 50 г, составила 1550 МПа. Шероховатость покрытия толщиной 198 мкм  $R_a=4,7-5,0$  мкм, исходная шероховатость поверхности титанового сплава ВТ6 составляла 1,8–2,2 мкм. Следует отметить, что медное покрытие легко полируется и при необходимости можно довести поверхность покрытия до требуемого значения шероховатости.

Прочность сцепления медного покрытия с основой оценивали методом изменения температур по ГОСТ 9.302 и методом удара с применением вертикального копра «Константа У-2М». Для сравнения таким же образом провели испытание прочности сцепления хромового покрытия аналогичной толщины к титановой подложке в качестве покрытия, наиболее часто используемого при восстановительном ремонте деталей.

Адгезионная прочность медного и хромового покрытий, измеренная методом нагрева, соответствует требованию ГОСТ 9.302: после нагрева образцов с покрытиями до 300°C и последующего охлаждения в воде сколов и отслоения покрытий не обнаружено.

Поскольку в реальных условиях эксплуатации медное покрытие будет работать как функциональное (износостойкое, эрозионностойкое) только в сочетании с твердым покрытием, методом удара испытано комбинированное покрытие «медь–хром». После удара на поверхности покрытий отслаиваний и сколов не наблюдалось, т. е. покрытия «медь–хром» и хромовое выдерживают энергию удара до 9,8 Дж. На рис. 3, *а* представлен внешний вид образца с медным и комбинированным покрытием «медь–хром» после испытания на копре «Константа У-2М».

При металлографическом исследовании покрытий в зоне удара обнаружены характерные для твердого хромового покрытия микротрещины, при этом на границе раздела «титан–медное покрытие» и на границе раздела «титан–хромовое покрытие» дефектов не обнаружено. Образование мелкой сетки трещин в двухслойном покрытии (рис. 3, *б*) в сравнении с единичными более широкими трещинами в твердом хромовом покрытии (рис. 3, *в*), возможно, является результатом демпфирующей способности медного покрытия [22].

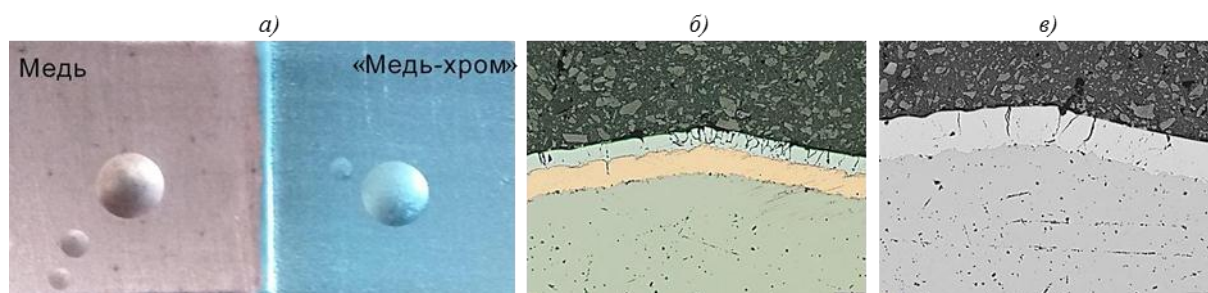


Рис. 3. Испытание адгезионной прочности покрытий методом удара на вертикальном копре «Константа У-2М»:

*а* – внешний вид покрытий после удара; *б* – поперечный шлиф покрытия «медь–хром» в зоне удара; *в* – поперечный шлиф хромового покрытия в зоне удара

Таким образом, адгезия медного покрытия к сплаву ВТ6 не уступает адгезии хромового покрытия к титановому сплаву, что позволяет использовать процесс меднения для наращивания геометрических размеров изношенных деталей из сплава ВТ6 при их ремонте. Для практического использования предлагаемого покрытия в авиационной технике необходимо провести испытание медного покрытия в сочетании с твердым покрытием (комбинированное покрытие «медь–хром») на трение-износ и стойкость к эрозионному изнашиванию.

### Заключения

1. Проведенные исследования показали, что при восстановлении геометрических размеров изношенных деталей из титанового сплава ВТ6 взамен традиционной ремонтной технологии хромирования может быть использована технология осаждения комбинированного покрытия «медь–хром» с применением процесса толстослойного меднения.

2. Применение операции предварительного никелирования при подготовке поверхности сплава ВТ6 под осаждение медного покрытия обеспечивает адгезионную прочность к основе в соответствии с ГОСТ 9.302.

3. Для нанесения медного покрытия толщиной >100 мкм выбран электролит меднения на основе калия пиррофосфорнокислого, обеспечивающий скорость осаждения не менее 0,2 мкм/мин.

4. Комбинированное покрытие «медь–хром» рекомендовано для деталей, работающих при температуре не более 300°C – например, для деталей первой ступени компрессора низкого давления ГТД.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.
3. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
4. Виноградов С.С. Создание экологически безопасного гальванопроизводства на основе рационализации водоотведения и реагентного метода очистки стоков // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. Т. 17. №3. С. 24–29.
5. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Балахонов С.В. Замена кадмия. Этап 1. Повышение защитной способности цинковых покрытий: термоиммерсионное и модифицированное покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37). С. 53–60. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-53-60.

6. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б. Физико-химические свойства оксалатно-сульфатного электролита хромирования, содержащего наноразмерные частицы оксидов металлов // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-31-39.
7. Белов А.Ф., Бенедиктова Г.П., Висков А.С. и др. *Строение и свойства авиационных материалов*. М.: Металлургия, 1989. 366 с.
8. Павлова Т.В., Кашапов О.С., Ночовная Н.А. Титановые сплавы для газотурбинных двигателей // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 8–14.
9. Анташов В.Г., Ночовная Н.А., Иванов В.И. Тенденции развития жаропрочных титановых сплавов для авиадвигателестроения // *Технология легких сплавов*. 2002. №4. С. 72–76.
10. Кашапов О.С., Новак А.В., Ночовная Н.А., Павлова Т.В. Состояние, проблемы и перспективы создания жаропрочных титановых сплавов для деталей ГТД // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №3. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.10.2019).
11. Ажогин Ф.Ф., Андреев И.Н., Казаков В.А. и др. *Гальванические покрытия в машиностроении: справочник*. М.: Машиностроение, 1985. 246 с.
12. Юркевич С.Н., Полякова Т.Л., Ващенко И.М. и др. Технология нанесения хромового покрытия на детали из титановых сплавов // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2017. Т. 25. №3. С. 48–53.
13. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б., Смирнова Т.Б. Об эффективности применения пенообразователя CHROM P-1 при электролитическом хромировании // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2018. Т. 14. №6 (162). С. 264–268.
14. Моргунов Ю.А., Саушкин Б.П. Аддитивные технологии для авиакосмической техники // *Аддитивные технологии*. 2016. №1. С. 30–38.
15. Соколова И.А. Особенности технологий гальванических процессов при восстановлении деталей машин // *Известия КГТУ*. 2010. №17. С. 94–98.
16. Ямпольский А.М. *Меднение и никелирование*. Л.: Машиностроение, 1977. 112 с.
17. Мельников П.С. *Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении*. М.: Машиностроение, 1991. 384 с.
18. Капустин Ю.И., Аверина Ю.М., Нырков Н.П. и др. Исследование процессов скоростного меднения из сульфатных электролитов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2018. Т. XXXII. №14. С. 26–29.
19. Шлугер М.А., Ток Л.Д. *Гальванические покрытия в машиностроении*. М.: Машиностроение, 1985. Т. 2. 248 с.
20. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б. Термостойкость электролитических хромовых покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №2 (55). С. 60–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-60-67.
21. Клоц М.У. *Опыт химической и электрохимической обработки деталей из титановых сплавов*. Л.: ЛДНТП. 1982. 24 с.
22. Микитчик А.В., Рудой Ю.Э., Грушецкий И.В. и др. Влияние многослойных конденсационных покрытий на характеристики демпфирования титанового сплава ВТ-6 // *Современная электрометаллургия*. 2016. №1 (122). С. 26–31.