

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047732**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.08.30

(51) Int. Cl. **C25F 3/16 (2006.01)**
C25F 3/22 (2006.01)

(21) Номер заявки
202491199

(22) Дата подачи заявки
2024.04.24

(54) **СПОСОБ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТИТАНОВЫХ И НИКЕЛЬ-ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ**

(43) **2024.08.29**

(56) **BY-C1-7570**

(96) **2024/EA/0024 (BY) 2024.04.24**

RU-C1-2467098

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

RU-C1-2495966

**РЕСПУБЛИКАНСКОЕ
ИННОВАЦИОННОЕ УНИТАРНОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ "НАУЧНО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПАРК БНТУ
"ПОЛИТЕХНИК" (BY)**

RU-C1-2706263

RU-C1-2725441

CN-A-113564683

(72) Изобретатель:
**Королёв Александр Юрьевич,
Минченя Владимир Тимофеевич,
Нисс Владимир Семёнович (BY)**

(57) Изобретение относится к области электрофизической и электрохимической обработки материалов, в частности к электролитно-плазменной обработке, и может быть применено для полирования, удаления заусенцев, скругления острых кромок, очистки поверхности изделий из титановых сплавов и из сверхупругих никель-титановых сплавов с эффектом памяти формы. Задачей изобретения является повышение безопасности реализации способа для людей и оборудования, а также обеспечение качества обрабатываемой поверхности. Поставленная задача достигается за счет применения электролита на основе водного раствора с низкой концентрацией составляющих компонентов, а также снижения параметров шероховатости поверхности за счет установления параметров времени обработки изделия, температуры электролита и подаваемого на изделие напряжения. Для решения поставленной задачи предлагается способ электролитно-плазменного полирования поверхности изделий из титановых и никель-титановых сплавов, при котором к обрабатываемому изделию прикладывают положительное по отношению к электролиту напряжение и погружают обрабатываемое изделие в электролит.

B1

047732

047732

B1

Изобретение относится к области электрофизической и электрохимической обработки материалов, в частности к электролитно-плазменной обработке, и может быть применено для полирования, удаления заусенцев, скругления острых кромок, очистки поверхности изделий из титановых сплавов и из сверхупругих никель-титановых сплавов с эффектом памяти формы. Наиболее перспективной областью применения заявляемого изобретения является производство изделий медицинского назначения, функционирование которых предполагает реализацию эффекта памяти формы.

Известно приспособление для электрохимического полирования, состав электролита для электрохимического полирования стентов из никель-титанового сплава и способ использования электролита в сочетании с приспособлением, предусматривающие, что электролит содержит: метанол -70-95%; серную кислоту - 5-15%; соляную кислоту - 1-6% [1].

Недостатком данного способа является использование токсичного и легковоспламеняющегося метанола.

Известны состав электролита и метод электрохимического полирования никель-титановых сплавов и других металлических материалов, включая вольфрамовые, ниобиевые и танталовые сплавы, предусматривающие, что электролит включает метансульфоновую кислоту (25%) и бутанол (75%) [2].

Недостаток данного метода заключается в использовании легковоспламеняющегося и вызывающего коррозию электролита.

Кроме того, известен электролит для электрохимического полирования поверхностей изделий из металлов, содержащий серную кислоту (20,0-60,0%), бифторид аммония (4,0-8,5%) и, как минимум, одну гидроксикарбоновую кислоту (40,0-80,0%) [3].

Недостатком указанного состава электролита является его высокая агрессивность и использование токсичного бифторида аммония.

Также известен способ полирования деталей из титановых сплавов, предусматривающий, что к обрабатываемой детали прикладывают электрический потенциал от 250 до 320 В, причем в качестве электролита используют водный раствор с содержанием от 3,0 до 7,0% гидроксиламина солянокислого чистого, чистого для анализа или технически чистого и содержанием от 0,7 до 0,8% NaF или KF в качестве фторсодержащего соединения, а полирование ведут при температуре от 70 до 90°C [4].

Недостатком приведенного способа является высокая токсичность, канцерогенность, взрыво- и пожароопасность, что обусловлено наличием в составе электролита гидроксиламина. Кроме того, данный способ не позволяет получать качественную полированную поверхность деталей из-за невысокой стабильности в процессе обработки.

Известен способ электролитно-плазменного полирования, согласно которому обрабатывают деталь из титанового сплава с содержанием ванадия от 3,5 до 6,0%. К детали прикладывают электрический потенциал от 340 В до 360 В, а обработку выполняют в электролите в виде водного раствора с содержанием 30-50 г/л $KF \cdot 2H_2O$ и 2-5 г/л CrO_3 при температуре от 75 до 85°C в течение не менее 1,5 мин [5].

Недостатком указанного способа является наличие в электролите токсичного и канцерогенного оксида хрома (VI).

Известен электролит, используемый для электролитно-плазменного полирования изделий из титана и его сплавов, состоящий из водного раствора фтористого аммония (1,0-5,0%) и фтористого калия (0,5-5,0%) [6].

Данное техническое решение является наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению и выбрано в качестве прототипа. Однако качественное электролитно-плазменное полирование с применением такого электролита может быть достигнуто только для технически чистого титана VT1. В результате обработки титановых сплавов, содержащих такие легирующие элементы, как алюминий, ванадий и молибден, на поверхности образуются дефекты. Также недостатком данного технического решения является наличие в составе электролита токсичных компонентов. Кроме того, указанный состав электролита не позволяет выполнить качественное электролитно-плазменное полирование изделий из никель-титановых сплавов, в особенности изделий малого сечения и жесткости, что проявляется в формировании на обрабатываемой поверхности рыхлого оксидного слоя, и чрезмерном разогреве изделия, что вызывает фазовое превращение материала с последующим необратимым изменением формы изделия.

Таким образом, в настоящий момент основным недостатком существующих методов полирования поверхности изделий из титановых и никель-титановых сплавов является использование опасных компонентов для приготовления электролитов. При этом в отношении электролитно-плазменного метода полирования с применением водных растворов отсутствуют составы электролитов и режимов обработки никель-титановых сплавов.

Задачей заявляемого изобретения является повышение безопасности реализации способа для производственного персонала и оборудования, а также обеспечение качества обрабатываемой поверхности. Поставленная задача достигается за счет применения электролита на основе водного раствора с низкой концентрацией составляющих компонентов, а также снижения параметров шероховатости поверхности за счет установления параметров времени обработки изделия, температуры электролита и подаваемого на изделие напряжения.

Для решения поставленной задачи предлагается способ электролитно-плазменного полирования поверхности изделий из титановых и никель-титановых сплавов, при котором к обрабатываемому изделию прикладывают положительное по отношению к электролиту напряжение и погружают обрабатываемое изделие в электролит, при этом прикладываемое к обрабатываемому изделию напряжение составляет 200-450 В, обрабатываемое изделие помещается в электролит на 1-3 мин, при этом температура электролита составляет 80-95°C, а электролит содержит аммония фторид, аминспирт и воду при следующем соотношении компонентов, мас. %:

аммония фторид: 3,0-6,0%;

аминспирт: 0,5-1,5%;

вода: остальное.

При этом предусматривается частный случай реализации способа, при котором электролит предварительно прорабатывают анодом из титана ВТ1 с количеством электричества 0,1-0,5 А·ч/л.

Возможна реализация способа, при которой обрабатываемое изделие изготовлено из титана ВТ1 или титановых сплавов ОТ4 или ВТ6.

Также возможен частный случай реализации способа, при котором обрабатываемое изделие имеет исходную шероховатость поверхности не более 0,7 мкм.

Кроме того, предусматривается реализация способа, при которой в качестве аминспирта используется триэтаноламин.

Реализация способа электролитно-плазменного полирования поверхности изделий из титановых и никель-титановых сплавов поясняется следующими изображениями.

Фиг. 1 - внешний вид поверхности до и после электролитно-плазменного полирования.

Фиг. 2 - влияние продолжительности полирования на шероховатость поверхности.

Фиг. 3 - состояние поверхности до и после электролитно-плазменного полирования.

Фиг. 4 - влияние продолжительности полирования на потенциал питтингообразования поверхности.

Способ электролитно-плазменного полирования поверхности изделий из титановых и никель-титановых сплавов реализуется следующим образом.

Изделие, выполненное из титанового или никель-титанового сплава, фиксируется и к нему подается напряжение 200-450 В, которое является положительным по отношению к электролиту. Затем данное изделие погружают в электролит таким образом, чтобы элементы изделия не выступали над поверхностью электролита. При этом предусматривается, что данное изделие может быть изготовлено из титана ВТ1 или титанового сплава ОТ4 или ВТ6. Кроме того, данное изделие может иметь исходную шероховатость поверхности не более 0,7 мкм.

Подача на изделие напряжения в диапазоне 200-450 В позволяет исключить формирование на поверхности изделия из титана оксидного слоя серого или белого оксидного слоя, а для изделия из никель-титанового сплава черного оксидного слоя, и разогрева, вызывающего фазовое превращение материала и, как следствие, необратимое изменение формы изделия. При этом также не возникает прерывание сплошности формируемой вокруг обрабатываемого изделия парогазовой оболочки.

Электролит, в который погружают изделие, содержит аммония фторид, аминспирт и воду при следующем соотношении компонентов: аммония фторид: 3,0-6,0%; аминспирт: 0,5-1,5%; вода: остальное.

Аммония фторид, являющийся основным компонентом электролита, обеспечивает его необходимую электропроводность и активные свойства за счет содержания ионов фтора. Концентрация аммония фторида на уровне 3-5% позволяет сформировать стабильную парогазовую оболочку вокруг обрабатываемого изделия. При этом не происходит излишнего нагрева изделия и окисления острых кромок изделия с последующим необратимым изменением свойств материала, также не происходит формирования дефектов обработки поверхности в виде пор.

Аминспирт с концентрацией 0,5-1,5% в составе электролита обеспечивает формирование глянцевой поверхности, а также отсутствие окислов и пор. При этом не происходит формирования светлой или темной оксидной пленки. Предусматривается, что в качестве аминспирта может использоваться триэтаноламин.

Таким образом, низкая концентрация компонентов, входящих в состав электролита, исключает его легковоспламеняемость, токсичность и канцерогенность, что обеспечивает безопасность его применения.

Кроме того, в целях исключения формирования на поверхности изделия светлого или темного оксидного слоя при погружении изделия в свежеприготовленный электролит целесообразным является предварительная проработка электролита анодом из титана ВТ1 с количеством электричества 0,1-0,5 А·ч/л. Это позволяет обеспечить полирующий эффект за счет накопления в электролите ионов титана.

Также электролит, в который погружают изделие, должен иметь температуру в диапазоне 80-95°C, что позволяет обеспечить стабильность парогазовой оболочки, относительно низкую плотность тока и, как следствие, исключает чрезмерный сьем металла. В результате возможным является выполнение обработки изделий малого сечения и жесткости.

После погружения изделие, находящееся под напряжением 200-450 В, выдерживают в электролите в течение от 1 до 3 мин. Под воздействием напряжения вокруг погруженного в электролит изделия воз-

никает устойчивая парогазовая оболочка и по всей обрабатываемой поверхности происходят импульсные электрические разряды. К возникновению эффекта полирования приводит совместное воздействие на поверхность детали химически активной среды и электрических разрядов через парогазовую оболочку, приводящих к растворению микронеровностей. Возникновение электрических разрядов наблюдается преимущественно на вершинах микровыступов, а формирование микропрофиля, происходит за счет их сглаживания. В результате обеспечивается требуемое качество поверхности без формирования рельефа с проявлением микроструктуры.

Далее изделие извлекают из электролита и прекращают подачу на него напряжения.

В результате применения способа электролитно-плазменного полирования поверхности изделий из титановых и никель-титановых сплавов происходит изменение шероховатости поверхности обрабатываемого изделия с 0,7 до 0,06 мкм.

Примером практической реализации предлагаемого изобретения является электролитно-плазменное полирование стент-элементов, изготовленных из никель-титанового сплава в соответствии со стандартом ASTM F2063. Заготовки стент-элементов получали из трубы методом лазерной резки. После лазерной резки выполнялась термическая обработка. Площадь обрабатываемой поверхности изделия составляла 3,2 см².

Используемый для обработки указанного изделия электролит содержал аммония фторид 4,0%, аминоспирт (триэтаноламин) 1,0%, вода - остальное. Температура электролита составляла 92°C. Обработка стент-элементов выполнялась при напряжении 320 В с различной временной продолжительностью.

Внешний вид поверхности обрабатываемого изделия до и после электролитно-плазменного полирования представлен на фиг. 1. На поверхностях исходного образца присутствуют риски, полученные в процессе шлифования при производстве заготовки, грат, образованный при лазерной резке, а также механические загрязнения. В результате электролитно-плазменного полирования произошла очистка поверхности, сглаживание микрорельефа, удаление заусенцев, притупление острых кромок. Существенное изменение микрорельефа было достигнуто после обработки продолжительностью 3 мин.

Наиболее интенсивное сглаживание микронеровностей наблюдалось в начальной стадии процесса обработки поверхности при продолжительности до 1 мин. При дальнейшей обработке интенсивность сглаживания значительно снижалась. В результате обработки продолжительностью 5-7 мин были достигнуты предельные значения среднего арифметического отклонения профиля (Ra). Влияние продолжительности полирования на шероховатость поверхности обрабатываемого изделия приведено на фиг. 2.

Изображения, демонстрирующие состояние поверхности обрабатываемого изделия до и после электролитно-плазменного полирования, представлены на фиг. 3. На поверхности исходных образцов присутствуют питтинги, образованные в результате предварительного химического травления, а также включения в виде интерметаллидных фаз TiNi₂O_x и TiC. В результате обработки продолжительностью 1 мин был удален поверхностный слой, содержащий питтинги, образованные в процессе предварительного химического травления, но интерметаллидные включения проявлялись в большей степени, чем на исходной поверхности. Дальнейшая обработка в течение 3 мин приводила к тому, что интерметаллидные включения начинали вытравливаться из структуры сплава, а на их месте оставались освобожденные поры. В результате обработки продолжительностью 5-7 мин количество интерметаллидных включений существенно уменьшалось, а количество пор, соответственно, увеличивалось. При этом формировалась характерная для электрохимического травления рельефная поверхность с проявлением микроструктуры.

Диаграмма, характеризующая влияние продолжительности полирования на потенциал питтингообразования поверхности обрабатываемого изделия представлена на фиг. 4. Средние значения потенциала питтингообразования (E_{пит}) образцов обрабатываемого изделия после электролитно-плазменного полирования с различной продолжительностью составляли от 318 до 523 мВ. Среднее значение потенциала питтингообразования исходного образца после термообработки составила 348 мВ. Наибольшие значения потенциала питтингообразования были достигнуты при обработке продолжительностью до 3 мин. Обработка более 5 мин приводила к значительному уменьшению потенциала питтингообразования. Таким образом, обработка продолжительностью до 3 мин приводит к увеличению коррозионной стойкости обработанной поверхности.

Химический анализ показал, что электролитно-плазменное полирование не привело к изменению состава поверхностного слоя. При этом повышение коррозионной стойкости связано не с изменением соотношения компонентов сплава, а с очисткой поверхности, повышением ее однородности, сглаживанием микропрофиля.

Таким образом, заявляемое изобретение позволяет обеспечить снижение параметров шероховатости поверхности изделий из титановых и никель-титановых сплавов, а также за счет применения водного раствора с низкой концентрацией достигается безопасность реализации способа для людей и оборудования.

Источники информации.

1. Международная заявка PCT/US2001 /004078 - аналог.
2. Международная заявка PCT/EP2014/075710 - аналог.
3. Международная заявка PCT/EP2004/004600 - аналог.

4. Патент Российской Федерации на изобретение №2552203 - аналог.
5. Патент Российской Федерации на изобретение №2495967 - аналог.
6. Патент Республики Беларусь на изобретение №7570 - прототип.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ электролитно-плазменного полирования поверхности изделий из титановых и никель-титановых сплавов, при котором к обрабатываемому изделию прикладывают положительное по отношению к электролиту напряжение и погружают обрабатываемое изделие в электролит, отличающийся тем, что прикладываемое к обрабатываемому изделию напряжение составляет 200-450 В, обрабатываемое изделие помещают в электролит на 1-3 мин, при этом температура электролита составляет 80-95°C, а электролит содержит аммония фторид, аминспирт и воду при следующем соотношении компонентов, мас. %:

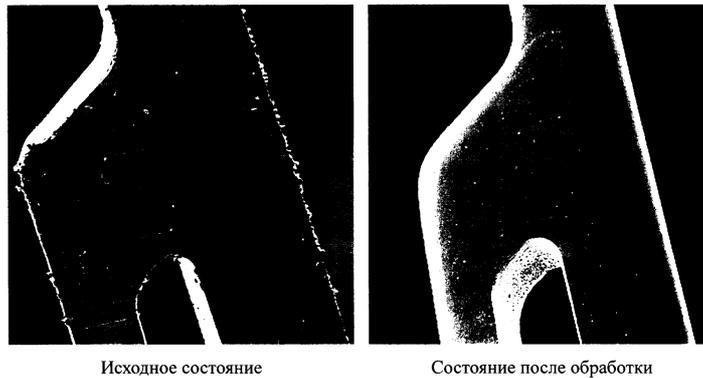
аммония фторид: 3,0-6,0%;
 аминспирт: 0,5-1,5%;
 вода: остальное.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что электролит предварительно прорабатывают анодом из титана VT1 с количеством электричества 0,1-0,5 А·ч/л.

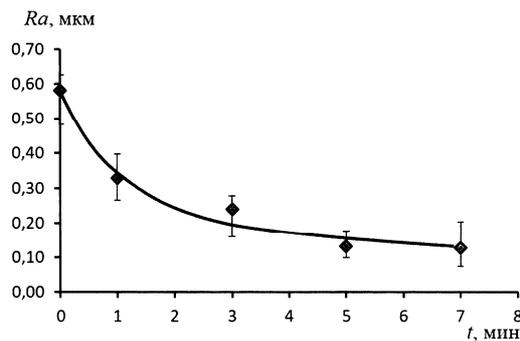
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что обрабатываемое изделие изготовлено из титана VT1 или титановых сплавов OT4 или VT6.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что обрабатываемое изделие имеет исходную шероховатость поверхности не более 0,7 мкм.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве аминспирта используется триэтаноламин.



Фиг. 1



Фиг. 2

