



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C25D 3/50 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2015127364, 07.07.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
07.07.2015

Дата регистрации:  
28.02.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.07.2015

(43) Дата публикации заявки: 13.01.2017 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 28.02.2018 Бюл. № 7

Адрес для переписки:

660027, г. Красноярск, Транспортный пр-д, 1,  
ОАО "Красцветмет", управление инновационной  
деятельности

(72) Автор(ы):

Павлова Елена Игоревна (RU),  
Ильяшевич Виктор Дмитриевич (RU),  
Хориков Павел Александрович (RU),  
Жеребцова Ольга Владимировна (RU),  
Мальчикова Надежда Петровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество  
"Красноярский завод цветных металлов  
имени В.Н. Гулидова" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: МЕЛЬНИКОВ П.С. Справочник  
по гальванопокрытиям в машиностроении.  
М.: Машиностроение, 1991, с. 211. RU  
2267564 C2, 10.01.2006. SU 176767 A1,  
17.11.1965. US 6159623 A1, 12.12.2000.

## (54) СПОСОБ ПЛАТИНИРОВАНИЯ ТИТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области гальванотехники и может быть использовано для платинирования титановых анодов. Способ включает обезжиривание титана, его промывку проточной водой, активацию в растворе кислоты, платинирование в электролите, содержащем цис-диаминодинитроплатину и серную или сульфаминовую кислоту, термическую обработку платинированного титана в инертной атмосфере при температуре 500°C, при этом перед

обезжириванием титан подвергают пескоструйной обработке, активацию титана проводят в растворе борфтористоводородной кислоты, а в электролите дополнительно вводят пиридин-3-сульфоновую кислоту и электролиз ведут на реверсивном токе при периодической смене полярности анода и катода. Технический результат: получение качественных гальванических покрытий из платины с толщиной более 2 мкм. 6 ил., 1 табл., 6 пр.

RU  
2 645 822  
C 2

RU  
2 645 822  
C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C25D 3/50* (2006.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C25D 3/50* (2006.01)

(21)(22) Application: **2015127364, 07.07.2015**

(24) Effective date for property rights:  
**07.07.2015**

Registration date:  
**28.02.2018**

Priority:

(22) Date of filing: **07.07.2015**

(43) Application published: **13.01.2017** Bull. № 2

(45) Date of publication: **28.02.2018** Bull. № 7

Mail address:

**660027, g. Krasnoyarsk, Transportnyj pr-d, 1, OAO  
"Kratsvetmet", upravlenie innovatsionnoj  
deyatelnosti**

(72) Inventor(s):

**Pavlova Elena Igorevna (RU),  
Ilyashevich Viktor Dmitrievich (RU),  
Khorikov Pavel Aleksandrovich (RU),  
Zherebtsova Olga Vladimirovna (RU),  
Malchikova Nadezhda Petrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo  
"Krasnoyarskij zavod tsvetnykh metallov imeni  
V.N. Gulidova" (RU)**

(54) **METHOD OF TITANIUM PLATING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes degreasing titanium, washing it in running water, activating in an acid solution, platinizing in electrolyte containing cis-diamminedinitroplatinum and sulfuric or sulfamic acid, heat treating platinized titanium in an inert atmosphere at a temperature of 500°C, wherein before degreasing titanium is subjected to sandblasting, the activation of

titanium is carried out in the solution of hydrofluoboric acid, and the electrolyte is further added to pyridine-3-sulfonic acid, and electrolysis is carried out at reversing current with the periodic change of polarity of the anode and cathode.

EFFECT: producing high-quality galvanic coatings made of platinum with a thickness of more than 2 mcm.  
6 dwg, 1 tbl, 6 ex

**C 2  
2 6 4 5 8 2 2  
R U**

**R U  
2 6 4 5 8 2 2  
C 2**

Изобретение относится к способам подготовки поверхности и составам для получения покрытий и может быть применено в технологии электрохимического платинирования титановых изделий, в частности титановых анодов.

5 Гальванические покрытия на основе платины, благодаря химической стойкости в агрессивных средах, коррозионной стойкости при воздействии высоких температур, отличной механической прочности и высокой отражательной способности, находят широкое применение в различных областях промышленности. В последнее время  
10 значительное количество платины, используемой в гальванотехнике, расходуется на покрытие титановых пластин и сеток, применяемых в качестве нерастворимых анодов при электролизе.

Известен способ электролитического осаждения платины на титан, в котором на обезжиренную и протравленную в кислом растворе титановую поверхность наносят  
15 слой платины из раствора, содержащего диаминодинитроплатину, фосфат аммония и гидроокись аммония. [1]. К недостаткам способа относится то, что получаемые покрытия имеют плохое сцепление с титаном, и процесс характеризуется низким выходом по току.

Известен способ платинирования титана, согласно которому титан обезжиривают, промывают проточной водой, активируют в растворе серной кислоты и еще раз  
20 промывают водой. После такой подготовки титан платинируют в электролите, содержащем цис-диаминодинитроплатину и серную или сульфаминовую кислоту при катодном токе  $0.5-1.0 \text{ А/дм}^2$ , а после нанесения покрытия подвергают термической обработке в инертной атмосфере при температуре  $500^\circ\text{С}$  [2]. Данный способ является наиболее близким по технической сущности к заявляемому и принят в качестве  
25 прототипа.

Как показала практика процесса, основным недостатком способа-прототипа является проблематичность получения качественных гальванических покрытий из платины  
30 толщиной более 2 мкм. Из-за высоких внутренних напряжений такие покрытия склонны к растрескиванию. Кроме того, для проведения травления титана в серной кислоте необходимо нагревать кислоту до высоких температур, что делает процесс сложным в исполнении и требует соблюдения специальных мер предосторожности.

Техническим результатом, на достижение которого направлено предлагаемое изобретение, является разработка способа, позволяющего получать платинированные изделия, не обладающие недостатками, указанными в прототипе.

35 Заданный технический результат достигается тем, что в известном способе платинирования титана, включающем обезжиривание титана, его промывку проточной водой, активацию в растворе кислоты, промывку водой, платинирование в электролите, содержащем цис-диаминодинитроплатину и серную или сульфаминовую кислоту, термическую обработку изделия в инертной атмосфере при температуре  $500^\circ\text{С}$ , перед  
40 обезжириванием титан подвергают пескоструйной обработке, активацию титана проводят в растворе борфтористоводородной кислоты, а в электролит дополнительно вводят пиридин-3-сульфоновую кислоту и электролиз ведут на реверсивном токе при периодической смене полярности анода и катода.

Сущность способа заключается в следующем.

45 Практически было определено, что проведение перед обезжириванием пескоструйной обработки поверхности титана способствует увеличению ее неровности с относительно мелким шагом, за счет чего при нанесении покрытия повышается его сцепление с поверхностью титана.

Активацию титана перед нанесением покрытий проводят с целью удаления с

поверхности оксидных соединений. Использование на стадии активации борфтористоводородной кислоты вместо серной кислоты позволяет значительно сократить продолжительность и температурные режимы проведения процесса по сравнению со способом-прототипом за счет значительного повышения скорости

5 растворения оксидной пленки в борфтористоводородной кислоте.

При проведении электролиза большая часть платины, восстановленной на катоде до металла, участвует в росте кристаллов и лишь небольшая - в образовании зародышей. Получаемые таким образом покрытия отличаются склонностью к образованию дендритной структуры. Периодическая смена полярности электродов приводит к тому,

10 что в катодный период происходит образование зародышей и рост частиц, а в анодный - растворение дендритов и получение равномерной мелкокристаллической структуры покрытий.

Как известно, в практике нанесения различных электрохимических покрытий для улучшения их свойств используют введение в электролит блескообразующих добавок,

15 в качестве которых используют различные органические и неорганические соединения [3]. Опытным путем установлено, что при добавлении пиридин-3-сульфоновой кислоты в электролит платинирования покрытия получают более ровными, гладкими и менее склонными к растрескиванию.

#### Пример 1 (прототип)

20 Приготовили электролит платинирования следующего состава:

динитродиаминоплатина - 20 г/л, серная кислота - 80 г/л.

Взяли пластины, выполненные из титана марки ВТ1-0. Эксперименты проводили с использованием малоразмерной установки гальванического покрытия (тип Р10/3-В)

рабочим объемом 1,5 л, снабженной погружным нагревателем и датчиком температуры.

25 Электролит перемешивали с помощью механизма механического качания катода.

Обработку пластин перед платинированием осуществляли в следующем порядке: промывка в ультразвуковой ванне в течение 3 мин в растворе «MF 3/US», промывка в

воде, активация в 65%-ном растворе серной кислоты при температуре 120-130°C в течение 2-5 мин, промывка проточной и дистиллированной водой. Подготовленную

30 пластину платинировали при плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> и температуре электролита 60°C в течение 3 ч, а после нанесения покрытия подвергали термической обработке в инертной атмосфере при температуре 500°C. Толщину покрытия рассчитывали, исходя из массы покрытия. Далее оценивали качество получаемых покрытий с использованием

электронного микроскопа JEOL 6610 LV. Характеристики покрытия представлены в

35 таблице 1, микрофотография покрытия в 200-кратном увеличении представлена на фиг. 1, из которой видно, что полученное покрытие неравномерное с выраженными трещинами и отслоением платинового покрытия толщиной более 2 мкм.

Пример 2

40 Приготовили электролит платинирования следующего состава:

динитродиаминоплатина - 20 г/л, серная кислота - 80 г/л, пиридин-3-сульфоновая кислота - 0.5 г/л.

Взяли пластины, выполненные из титана марки ВТ1-0. Эксперименты проводили с использованием малоразмерной установки гальванического покрытия (тип Р10/3-В)

рабочим объемом 1,5 л, снабженной погружным нагревателем и датчиком температуры.

45 Электролит перемешивали с помощью механизма механического качания катода.

Обработку пластин перед платинированием осуществляли в следующем порядке: промывка в ультразвуковой ванне в течение 3 мин в растворе «MF 3/US», промывка в

воде, активация в 30%-ном растворе тетраборфтористоводородной кислоты в течение

5-10 с при комнатной температуре, промывку в воде. Подготовленную пластину платинировали на реверсивном токе при периодической смене полярности анода и катода. Электролиз проводили при плотности тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$ , температуре электролита  $60^\circ\text{С}$ , в течение 3 ч, а после нанесения покрытия подвергали термической обработке в инертной атмосфере при температуре  $500^\circ\text{С}$ . Толщину покрытия рассчитывали, исходя из массы покрытия. Далее оценивали качество получаемых покрытий с использованием электронного микроскопа JEOL 6610 LV. Характеристики покрытия представлены в таблице 1, микрофотография покрытия в 200-кратном увеличении представлена на фиг. 2, из которой видно, что полученное покрытие толщиной более 2 мкм плотное, неравномерное, хорошо сцепленное с поверхностью, наблюдаются мелкие трещины в верхних слоях покрытия.

#### Пример 3

Приготовили электролит платинирования следующего состава:

динитродиаминплатина - 20 г/л, серная кислота - 80 г/л, пиридин-3-сульфоновая кислота - 0.5 г/л.

Взяли пластины, выполненные из титана марки ВТ1-0. Эксперименты проводили с использованием малоразмерной установки гальванического покрытия (тип Р10/3-В) рабочим объемом 1,5 л, снабженной погружным нагревателем и датчиком температуры. Электролит перемешивали с помощью механизма механического качания катода.

Обработку пластин перед платинированием осуществляли в следующем порядке: пескоструйная обработка, промывка в воде, промывка в ультразвуковой ванне в течение 3 мин в растворе «MF 3/US», промывка в воде, активация в 65%-ном растворе серной кислоты при температуре  $120\text{-}130^\circ\text{С}$  в течение 2-5 мин, промывка проточной и дистиллированной водой. Подготовленную пластину платинировали на реверсивном токе при периодической смене полярности анода и катода. Электролиз проводили при плотности тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$ , температуре электролита  $60^\circ\text{С}$  в течение 3 ч, а после нанесения покрытия подвергали термической обработке в инертной атмосфере при температуре  $500^\circ\text{С}$ . Толщину покрытия рассчитывали, исходя из массы покрытия. Далее оценивали качество получаемых покрытий с использованием электронного микроскопа JEOL 6610 LV. Характеристики покрытия представлены в таблице 1, микрофотография покрытия в 200-кратном увеличении представлена на фиг. 3, из которой видно, что замена реагента для активации титана на качество покрытия не оказывает влияния. Но проведение процесса с использованием горячей серной кислоты является более трудоемким и продолжительным по сравнению с заявленным способом.

#### Пример 4

Приготовили электролит платинирования следующего состава:

динитродиаминплатина - 20 г/л, серная кислота - 80 г/л, пиридин-3-сульфоновая кислота - 0.5 г/л.

Взяли пластины, выполненные из титана марки ВТ1-0. Эксперименты проводили с использованием малоразмерной установки гальванического покрытия (тип Р10/3-В) рабочим объемом 1,5 л, снабженной погружным нагревателем и датчиком температуры. Электролит перемешивали с помощью механизма механического качания катода.

Обработку пластин перед платинированием осуществляли в следующем порядке: пескоструйная обработка, промывка в воде, промывка в ультразвуковой ванне в течение 3 мин в растворе «MF 3/US», промывка в воде, активация в 30%-ном растворе тетраборфтористоводородной кислоты в течение 5-10 с. Подготовленную пластину платинировали при плотности тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$ , температуре электролита  $60^\circ\text{С}$  в течение

3 ч, а после нанесения покрытия подвергали термической обработке в инертной атмосфере при температуре 500°C. Толщину покрытия рассчитывали, исходя из массы покрытия. Далее оценивали качество получаемых покрытий с использованием электронного микроскопа JEOL 6610 LV. Характеристики покрытия представлены в таблице 1, микрофотография покрытия в 200-кратном увеличении представлена на фиг.4, из которой видно, что полученное покрытие толщиной более 2 мкм равномерное, наблюдается образование дендритов, без трещин, имеет хорошее сцепление с поверхностью.

#### Пример 5

Приготовили электролит платинирования следующего состава:

динитродиаминплатина - 20 г/л, серная кислота - 80 г/л.

Взяли пластины, выполненные из титана марки ВТ1-0. Эксперименты проводили с использованием малоразмерной установки гальванического покрытия (тип Р10/3-В) рабочим объемом 1,5 л, снабженной погружным нагревателем и датчиком температуры.

Электролит перемешивали с помощью механизма механического качания катода.

Обработку пластин перед платинированием осуществляли в следующем порядке: пескоструйная обработка, промывка в воде, промывка в ультразвуковой ванне в течение 3 мин в растворе «MF 3/US», промывка в воде, активация в 30%-ном растворе тетраборфтористоводородной кислоты в течение 5-10 с. Подготовленную пластину

платинировали на реверсивном токе при периодической смене полярности анода и катода. Электролиз проводили при плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup>, температуре электролита 60°C в течение 3 ч, а после нанесения покрытия подвергали термической обработке в инертной атмосфере при температуре 500°C. Толщину покрытия рассчитывали, исходя из массы покрытия. Далее оценивали качество получаемых покрытий с использованием электронного микроскопа JEOL 6610 LV. Характеристики покрытия представлены в таблице 1, микрофотография покрытия в 200-кратном увеличении представлена на фиг. 5, из которой видно, что полученное покрытие толщиной более 2 мкм плотное, равномерное, имеет дефекты поверхности, хорошее сцепление с поверхностью.

#### Пример 6

Приготовили электролит платинирования следующего состава:

динитродиаминплатина - 20 г/л, серная кислота - 80 г/л, пиридин-3-сульфоновая кислота - 0.5 г/л.

Взяли пластины, выполненные из титана марки ВТ1-0. Эксперименты проводили с использованием малоразмерной установки гальванического покрытия (тип Р10/3-В) рабочим объемом 1,5 л, снабженной погружным нагревателем и датчиком температуры.

Электролит перемешивали с помощью механизма механического качания катода.

Обработку пластин перед платинированием осуществляли в следующем порядке: пескоструйная обработка, промывка в воде, промывка в ультразвуковой ванне в течение 3 мин в растворе «MF 3/US», промывка в воде, активация в 30%-ном растворе тетраборфтористоводородной кислоты в течение 5-10 с. Подготовленную пластину

платинировали на реверсивном токе при периодической смене полярности анода и катода. Электролиз проводили при плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup>, температуре электролита 60°C в течение 3 ч, а после нанесения покрытия подвергали термической обработке в инертной атмосфере при температуре 500°C. Толщину покрытия рассчитывали, исходя из массы покрытия. Далее оценивали качество получаемых покрытий с использованием электронного микроскопа JEOL 6610 LV. Характеристики покрытия представлены в таблице 1, микрофотография покрытия в 200-кратном увеличении представлена на фиг. 6, из которой видно, что полученное покрытие толщиной более 2 мкм плотное,

равномерное, без трещин, имеет хорошее сцепление с поверхностью, без дефектов.

Таблица 1- Характеристики поверхности платинированного титана

Пример №	Толщина покрытия, мкм	Характеристика покрытия
1 (прототип)	3.9	плотное, неравномерное, наблюдаются выраженные трещины и отслоения от поверхности
2	4.25	плотное, неравномерное, хорошо сцепленное с поверхностью, наблюдаются мелкие трещины в верхних слоях покрытия
3	3.8	плотное, равномерное, имеет хорошее сцепление с поверхностью, без дефектов, без трещин, имеет хорошее сцепление с поверхностью
4	4.1	плотное, равномерное, наблюдается образование дендритов, без трещин, имеет хорошее сцепление с поверхностью
5	4.2	плотное, равномерное, дефекты поверхности, имеет хорошее сцепление с поверхностью
6 (заявляемый способ)	4.3	плотное, равномерное, без трещин, имеет хорошее сцепление с поверхностью, без дефектов

Как видно из представленных в таблице данных и микрофотографий поверхностей, заявляемый способ позволяет получать платинированные изделия из титана толщиной свыше 2 мкм более высокого качества по сравнению с прототипом.

#### Источники информации

1. Буркат Г.К. «Электроосаждение драгоценных металлов». СПб.: «Политехника», 2009, с. 165.

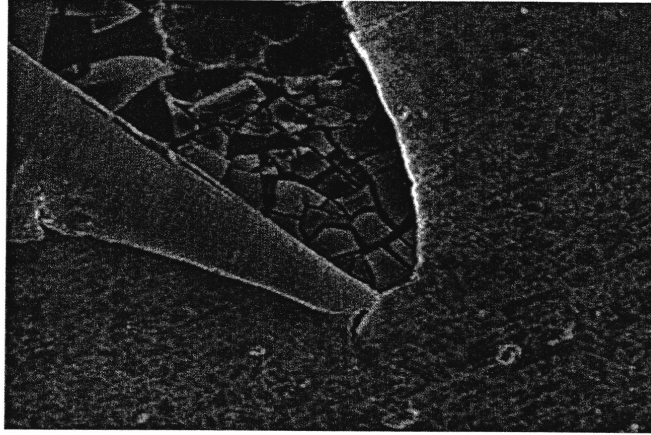
2. Мельников П.С. «Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении». М.: «Машиностроение», 1991, с. 211.

3. Румянцева К.Е. «Физические и технологические свойства покрытий». Учеб. пособие. Иваново, «ГОУВПО ИГХТУ», 2007, с. 17-18.

#### (57) Формула изобретения

Способ платинирования титана, включающий обезжиривание титана, его промывку проточной водой, активацию в растворе кислоты, промывку водой, платинирование в электролите, содержащем цис-диаминодинитроплатину и серную или сульфаминовую кислоту, термическую обработку платинированного титана в инертной атмосфере при температуре 500°C, отличающийся тем, что перед обезжириванием титан подвергают пескоструйной обработке, активацию титана проводят в растворе борфтористоводородной кислоты, а в электролит дополнительно вводят пиридин-3-сульфоновую кислоту и электролиз ведут на реверсивном токе при периодической смене полярности анода и катода.

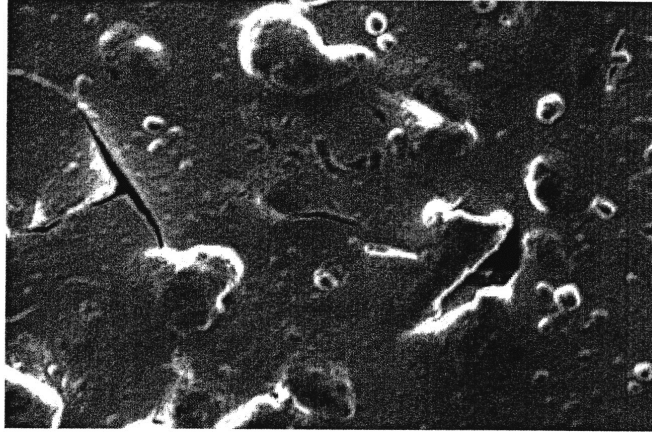
Способ платинирования титана



Фиг.1. Микрофотография покрытия в 200-х кратном увеличении, полученного по способу, описанному в примере 1.

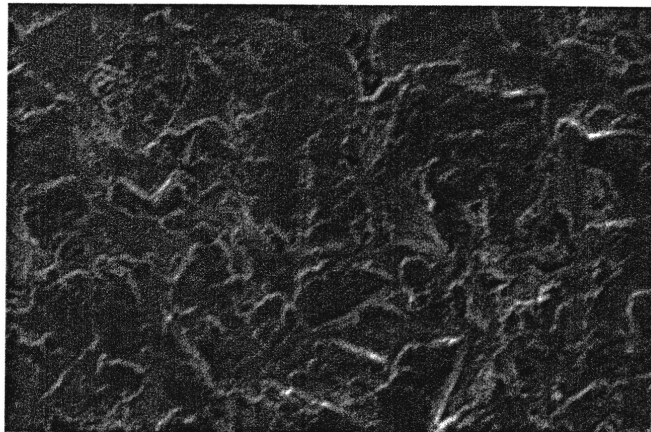


Способ платинирования титана



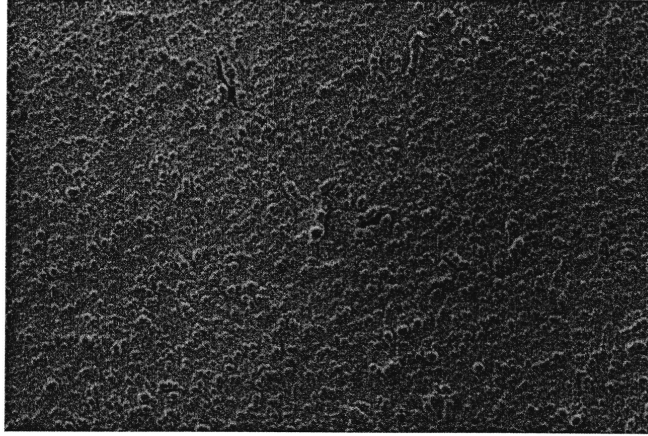
Фиг. 2. Микрофотография покрытия в 200-х кратном увеличении, полученного по способу, описанному в примере 2.

Способ платинирования титана



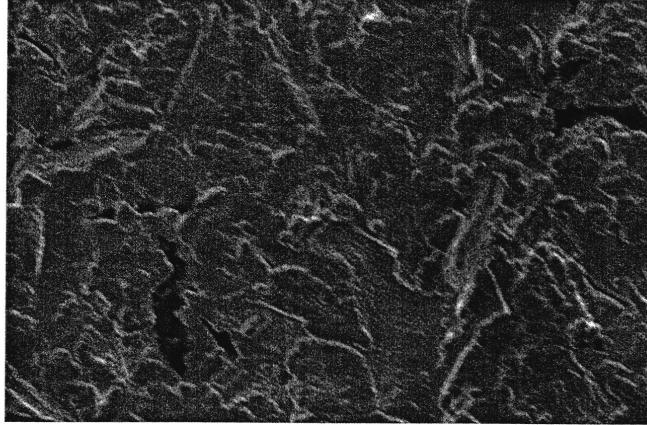
Фиг. 3. Микрофотография покрытия в 200-х кратном увеличении, полученного по способу, описанному в примере 3.

Способ платинирования титана



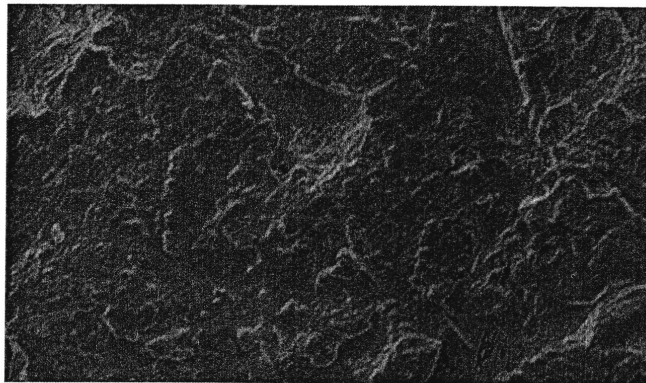
Фиг. 4. Микрофотография покрытия в 200-х кратном увеличении, полученного по способу, описанному в примере 4.

Способ платинирования титана



Фиг. 5. Микрофотография покрытия в 200-х кратном увеличении, полученного по способу, описанному в примере 5.

Способ платинирования титана



Фиг. 6. Микрофотография покрытия в 200-х кратном увеличении, полученного по способу, описанному в примере 6.