(19) österreichisches patentamt

(10) **AT 508 845 A1 2011-04-15**

(12) Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: **A 1575/2009**
(22) Anmeldetag: **06.10.2009**
(43) Veröffentlicht am: **15.04.2011**

(51) Int. Cl.: ***C22B 4/00*** (2006.01),
C25D 5/00 (2006.01),
C23C 16/38 (2006.01),
C01G 23/00 (2006.01),
C01B 35/04 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

NAUER GERHARD MAG. DR.
A-2103 LANGENZERSDORF (AT)

(72) Erfinder:

NAUER GERHARD MAG. DR.
LANGENZERSDORF (AT)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TITANDIBORID-SCHICHTEN AUS SCHMELZ-ELEKTROLYTEN

(57) In der gegenständlichen Erfindung wird die elektrochemische Herstellung von Titandiborid -Schichten auf eutektischen Salzschmelzen im Temperaturbereich zwischen 500°C und 700°C unter Zusatz von Tantal-Verbindungen beschrieben. Die elektrolytische Abscheidung erfolgt durch Anlegen eines Gleichstroms oder eines pulsierenden Stroms im Bereich zwischen 1 mA/cm^2 und 200 mA/cm^2, wobei als Elektrolyte eutektische Mischungen der Salze NaC1, KC1, NaF, KF, LiC1 und LiF eingesetzt werden. Die Zugabe an Tantalverbindungen bewegt sich im Bereich zwischen 0.05 und 10 Gewichts%. Es werden auf unterschiedlichen metallischen Substraten (Fe, Mo) dichte, homogene und korrosionsbeständige Schichten mit Dicken bis zu 50 µm erhalten.

AT 508 845 A1 2011-04-15

Zusammenfassung zu Patent:

Verfahren zur Herstellung von Titandiborid –Schichten aus Schmelzelektrolyten

In der gegenständlichen Erfindung wird die elektrochemische Herstellung von Titandiborid – Schichten auf eutektischen Salzschmelzen im Temperaturbereich zwischen 500°C und 700°C unter Zusatz von Tantal-Verbindungen beschrieben. Die elektrolytische Abscheidung erfolgt durch Anlegen eines Gleichstroms oder eines pulsierenden Stroms im Bereich zwischen 1 mA/cm^2 und 200 mA/cm^2, wobei als Elektrolyte eutektische Mischungen der Salze NaCl, KCl, NaF, KF, LiCl and LiF eingesetzt werden. Die Zugabe an Tantalverbindungen bewegt sich im Bereich zwischen 0.05 und 10 Gewichts%.
Es werden auf unterschiedlichen metallischen Substraten (Fe, Mo) dichte, homogene und korrosionsbeständige Schichten mit Dicken bis zu 50 µm erhalten.

P. NAUER

Patentanmeldung:

Verfahren zur Herstellung von Titandiborid (TiB_2)-Schichten aus Schmelzelektrolyten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dünner, homogener, gut haftender Schichten aus Titandiborid auf unterschiedlichen Metallsubstraten durch galvanische Abscheidung aus Schmelzelektrolyten in einem Temperaturbereich zwischen 600°C und 700°C.

Titandiborid (TiB_2) eignet sich in hervorragender Weise aufgrund seiner Härte und seiner Korrosionsbeständigkeit gegenüber unterschiedlichen Medien als Schicht zur Verbesserung der Eigenschaften der verwendeten Substratmaterialien. Üblicherweise werden TiB_2 über Bedampfungesprozesse, vor allem CVD („chemical vapour deposition")-Verfahren auf Substratmaterialien wie Stahl, Hartmetall oder Refraktärmetall, aufgebracht.
Für die Herstellung von Schichten mit Dicken größer als wenige Mikrometer ist der Zeitaufwand für diese Verfahren relativ hoch im Vergleich zu einer elektrochemischen Herstellung, die auch in der Literatur ausführlich beschrieben wurde.
Der Nachteil der bisher in der Literatur dargestellten elektrochemischen Verfahren liegt darin, dass in vielen Fällen die Homogenität der Schichten nicht ausreichend ist und zudem die Haftung am Substratmaterial als mangelhaft erscheint.
Ziel der Arbeiten war es daher, die Abscheidebedingungen so zu modifizieren, dass sowohl Homogenität als auch Haftung der TiB_2 Schichten auf unterschiedlichen Substratmaterialien verbessert werden.
Dies wird erfindunggemäß dadurch erreicht, dass dem Basis-Schmelzelektrolyten (z.B. FLINAK in eutektischer Zusammensetzung) neben den Ausgangsmaterialien für die elektrochemische Synthese K_2TiF_6 (Kaliumhexafluorotitanat) und KBF_4 (Kaliumtetrafluoroborat) zusätzlich noch Ta z.B. in Form von $TaCl_5$ (Tantalpentachlorid) in unterschiedlicher Konzentration zugesetzt wird.
Die Zugabe von Ta bewirkt einerseits eine signifikante Verbesserung der Homogenität und andererseits durch Ausbildung von Mischungen aus TiB_2 und TaB_2 eine verbesserte Haftung am Substratmaterial, da durch die Differenz in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen elektrochemisch abgeschiedener Schicht und dem Substratmaterial (z.B. Molybdän) verringert werden und durch den Schichtaufbau die durch einen Temperaturwechsel induzierten Spannungen in der Schicht deutlich verringert werden.

Ausführungsbeispiel 1:

Nach Vorreinigung der Elektrolytbestandteile des FLINAK-Elektrolyten (Aufschmelzen, Trocknen, Umkristallisieren) wird die Salzmischung in eutektischer Zusammensetzung hergestellt und nach Zugabe von K_2TiF_6 (Kaliumhexafluorotitanat) und KBF_4 (Kaliumtetrafluoroborat) im Verhältnis 1: 2 nochmals bei 600°C in einem Schutzgasofen unter Verwendung eines Tiegels aus Glaskohlenstoff aufgeschmolzen und für 12 Stunden unter Argon –Atmosphäre gehalten. Zugabe von 0.5 % Ta als $TaCl_5$ erfolgt ebenfalls. Als Substratmaterial wird eine Stahlplatte mit einer Fläche von 10 cm^2 eingesetzt. Anschließend wird für 10 Minuten ein Stromfluß von 40 mA/cm^2 zwischen dem Substratmaterial und dem Schmelztiegel (geschalten als Gegenelektrode) über eine Gleichspannung (Spannungsquelle ein Potentiostat Jaissle 1000 TB) generiert. Nach Abschalten des Stroms wird die Probe aus dem Elektrolyten gezogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Dicke der homogen abgeschiedenen TiB_2 Schicht beträgt dabei 22 µm.

Seite 1

Die Haftung (getestet über einen Abzugstest) ist auch nach thermischer Wechselbelastung ausgezeichnet, es findet kein Abplatzen der Schicht nach Prüfung mit steilen Temperaturgradienten statt.

Ausführungsbeispiel 2:

Nach Vorreinigung der Elektrolytbestandteile (Aufschmelzen, Trocknen, Umkristallisieren) werden die Salze NaCl, NaF und KF im eutektischen Verhältnis bei 550°C zusammengeschmolzen und die Schmelze bei 580°C für 6 Stunden unter Argon Schutzgas homogenisiert. Die Zugabe von K_2TiF_6 (Kaliumhexafluorotitanat) und KBF_4 (Kaliumtetrafluoroborat) erfolgt wieder im stoichiometrischen Verhältnis 1:2, die Menge an Ta beträgt 0.2% und wird als Kaliumheptafluorotantalat zugegeben. Als Substrat wird eine Molybdänplatte von 15 cm² Fläche eingesetzt. Anschließend wird für 15 Minuten ein Stromfluß von 60 mA/cm² zwischen dem Substratmaterial und dem Schmelztiegel (geschalten als Gegenelektrode) über eine Gleichspannung (Spannungsquelle ein Potentiostat Jaissle 1000 TB) generiert. Nach Abschalten des Stroms wird die Probe aus dem Elektrolyten gezogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Dicke der homogen abgeschiedenen TiB_2 Schicht beträgt dabei 28 µm.
Die Haftung der homogen auf dem Mo-Substrat aufgewachsenen Schicht ist auch bei Prüfung mit steilen Temperaturgradienten (Änderung der Temperatur im Bereich von 400°C/Minute) auf dem Mo-Substrat unverändert hoch, es konnte kein Abplatzen festgestellt werden.
Dies trifft auch bei Prüfung der Korrosionseigenschaften in flüssigen Metallschmelzen von Al-Legierungen zu.

Ausführungsbeispiel 3:

Nach Vorreinigung der Elektrolytbestandteile (Aufschmelzen, Trocknen, Umkristallisieren) werden die Salze NaCl, NaF und KF im eutektischen Verhältnis bei 550°C zusammengeschmolzen und die Schmelze bei 580°C für 6 Stunden unter Argon Schutzgas homogenisiert. Die Zugabe von K_2TiF_6 (Kaliumhexafluorotitanat) und KBF_4 (Kaliumtetrafluoroborat) erfolgt wieder im stoichiometrischen Verhältnis 1:2, die Menge an Ta beträgt 0.2% und wird als Kaliumheptafluorotantalat zugegeben. Als Substrat wird eine Molybdänplatte von 5 cm² Fläche eingesetzt. Anschließend wird für 20 Minuten ein pulsierender Stromfluß mit einer Frequenz von 100 Hertz und einer Spitzenstromstärke von 40 mA/cm² zwischen dem Substratmaterial und dem Schmelztiegel (geschalten als Gegenelektrode) über eine pulsierende Gleichspannung (Spannungsquelle ein Potentiostat Jaissle 1000 Tb in Kombination mit einem Funktionsgenerator als Steuereinheit) generiert. Nach Abschalten des pulsierenden Stroms wird die Mo-Platte aus dem Elektrolyten gezogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Dicke der homogen abgeschiedenen TiB_2 Schicht beträgt dabei 24 µm.
Die Haftung der homogen auf dem Mo-Substrat aufgewachsenen Schicht ist auch bei Prüfung mit steilen Temperaturgradienten (Änderung der Temperatur im Bereich von 400°C/Minute) auf dem Mo-Substrat ausgezeichnet, es konnte kein Abplatzen festgestellt werden.
Dies trifft auch bei Prüfung der Korrosionseigenschaften in flüssigen Metallschmelzen von Al-Legierungen zu.

Ausführungsbeispiel 4:

Nach Vorreinigung der Elektrolytbestandteile des FLINAK-Elektrolyten (Aufschmelzen, Trocknen, Umkristallisieren) wird die Salzmischung in eutektischer Zusammensetzung

Seite 2

hergestellt und nach Zugabe von K_2TiF_6 (Kaliumhexafluorotitanat) und KBF_4 (Kaliumtetrafluoroborat) im Verhältnis 1: 2 nochmals bei 600°C in einem Schutzgasofen unter Verwendung eines Tiegels aus Glaskohlenstoff aufgeschmolzen und für 12 Stunden unter Argon –Atmosphäre gehalten. Zugabe von 1,5 % Ta als $TaCl_5$ erfolgt anschließend ebenfalls. Als Substratmaterial wird eine Stahlplatte mit einer Fläche von 5 cm^2 eingesetzt. Anschließend wird für 20 Minuten ein pulsierender Stromfluß mit einer Frequenz 100 Hertz und einer Spitzenstromstärke von 30 mA/cm^2 zwischen dem Substratmaterial und dem Schmelztiegel (geschalten als Gegenelektrode) über eine pulsierende Gleichspannung (Spannungsquelle ein Potentiostat Jaissle 1000 TB in Kombination mit einem Funktionsgenerator) generiert. Zusätzlich wird nach jedem 10.Strompuls ein anodischer Strompuls in der Höhe von 100 mA/cm^2 an das Substratmaterial angelegt. Nach Abschalten des Stroms wird die Probe aus dem Elektrolyten gezogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Dicke der homogen abgeschiedenen TiB_2 Schicht beträgt dabei 12 µm. Die Haftung (getestet über einen Abzugstest) ist auch nach thermischer Wechselbelastung ausgezeichnet, es findet kein Abplatzen der Schicht nach Prüfung mit steilen Temperaturgradienten statt.

Patentansprüche:

1.Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von homogenen und dichten Schichten Titandiborid (TiB_2) aus Schmelzelektrolyten unter Zusatz von Ta-Verbindungen im Temperaturbereich zwischen 500 und 700°C.

2.Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Elektrolyte eutektische Gemische sind und zumindest aus zwei Salzen wie NaCl, KCl, NaF, KF, LiCl und LiF unter Zusatz von im Elektrolyten löslichen Ta-Verbindungen bestehen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wonach der Zusatz an Ta-Verbindungen im Konzentrationsbereich zwischen 0.05 und 10 Gew.% liegt.

4.Verfahren nach Anspruch 3, wonach eine Stromdichte für die Abscheidung im Bereich zwischen 1 mA/cm^2 und 200 mA/cm^2 verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, wonach ein pulsierender Strom (Frequenzbereich zwischen 1 Hertz und 1000 Hertz) im Bereich zwischen 1 mA/cm^2 und 200 mA/cm^2 verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 3, wonach zusätzlich zu einem pulsierenden Strom zwischen 1 mA/cm^2 und 200 mA/cm^2 kurzfristig zwischen dem pulsierendem kathodischen Stromfluß periodisch im Bereich von Millisekunden und Mikrosekunden ein anodischer Strom angelegt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von homogenen und dichten Schichten Titandiborid (TiB_2) aus Schmelzelektrolyten unter Zusatz von Ta-Verbindungen im Temperaturbereich zwischen 500 und 700°C.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Elektrolyte eutektische Gemische sind und zumindest aus zwei Salzen wie NaCl, KCl, NaF, KF, LiCl und LiF unter Zusatz von im Elektrolyten löslichen Ta-Verbindungen bestehen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wonach der Zusatz an Ta-Verbindungen im Konzentrationsbereich zwischen 0.05 und 10 Gew.% liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wonach eine Stromdichte für die Abscheidung im Bereich zwischen 1 mA/cm² und 200 mA/cm² verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, wonach ein pulsierender Strom (Frequenzbereich zwischen 1 Hertz und 1000 Hertz) im Bereich zwischen 1 mA/cm² und 200 mA/cm² verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 3, wonach zusätzlich zu einem pulsierenden Strom zwischen 1 mA/cm² und 200 mA/cm² kurzfristig zwischen dem pulsierendem kathodischen Stromfluß periodisch im Bereich von Millisekunden und Mikrosekunden ein anodischer Strom angelegt wird.

NACHGEREICHT

Recherchenbericht zu **A 1575/2009**
Technische Abteilung 4B

österreichisches patentamt

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC[8]: ***C22B 4/00*** (2006.01); ***C25D 5/00*** (2006.01); ***C23C 16/38*** (2006.01); ***C01G 23/00*** (2006.01); ***C01B 35/04*** (2006.01)
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: C22B 4/00, C25D 5/00, C23C 16/38, C01G 23/00, C01B 35/04
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C22B, C25D, C23C, C01G, C01B
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC, WPI, X-FULL, IPDL
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **6. Oktober 2009** eingereichten Ansprüchen **1 - 6** erstellt.

Kategorie*)	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	GB 861743 A (United States Borax & Chemical Corporation) 22. Februar 1961 (22.02.1961) *Beschreibung, S. 1, Z. 12 - 74, S. 2, Z. 15 - 65; Ansprüche 1 - 14*	1 - 6
	--	
A	WO 2002/040748 A1 (Cambridge University Technical Sevices Limited) 23. Mai 2002 (23.05.2002) *Zusammenfassung; Beschreibung, S. 3, Z. 20 - 37, S. 4, S. 5, Z. 1 - 27; Ansprüche 1 - 23*	1 - 2

Datum der Beendigung der Recherche:	☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt	Prüfer(in):
2. April 2010		Dr. AIGNER

*) **Kategorien** der angeführten Dokumente:

- **X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- **Y** Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für einen Fachmann naheliegend** ist.
- **A** Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.
- **P** Dokument, das **von Bedeutung** ist (Kategorien **X** oder **Y**), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung **veröffentlicht** wurde.
- **E** Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie **X**), aus dem ein **älteres Recht** hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- **&** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.