

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 98150

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.06.76 (P. 190187)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.05.77

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1980

MKP C04b 35/56
C04b 41/14

Int. Cl.² C04B 35/56
C04B 41/14

Twórcy wynalazku: Jerzy Wódka, Ryszard Kaczmarek, Franciszek Łętowski,
Władysław Kaczmar, Zenon Babiak, Jan Nadwyczawski

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób powlekania węglików wolframu metalicznym niklem

Przedmiotem wynalazku jest sposób powlekania węglików wolframu metalicznym niklem, mający zastosowanie w procesach napylania plazmowego.

Znane sposoby powlekania węglików wolframu metalicznym niklem polegają na tym, że roztwór wodny NaH_2PO_2 o stężeniu 10 g/l miesza się z siarczanem niklowym NiSO_4 w takim stosunku aby stężenie niklu wynosiło do 30 g/l roztworu. Następnie dodaje się sproszkowany węgiel wolframu oraz czynniki kompleksujące nikiel. Mieszaninę podgrzewa się do temperatury około 100°C i w tej temperaturze utrzymuje przez okres od 1 do 1,5 godziny, w wyniku czego nikiel osadza się na ziarnach węgla wolframu, który następnie oddziela się od roztworu.

Innymi znanymi czynnikami redukcyjnymi są borowodorek litu i hydrazyna z dodatkami stabilizującymi czynnik redukujący. Dodatkami tymi są związki siarki.

Znany jest również sposób osadzania niklu na węglkach wolframu z amoniakalnych roztworów siarczanu niklu. Roztwór siarczanu niklu, o stężeniu do 40 g Ni/l roztworu przy stosunku molowym $\text{NH}_3 : \text{Ni} = 2,2$, miesza się z siarczanem amonowym o stężeniu powyżej 100 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /l i dodaje się sproszkowany węgiel wolframu. Roztwór wprowadza się do autoklawu, ogrzewa do temperatury od 150 do 200°C , a następnie doprowadza wodór pod ciśnieniem od 15 do 50 atm. Po okresie ponad 1,5 godz. następuje pokrycie węgla wolframu metalicznym niklem.

Niedogodności znanych sposobów polegają na tym, że redukcja niklu podfosforinami i borowodorkami prowadzi do niepożądanego rozkładu odczynnika redukującego. Zapobiega się temu przez wprowadzenie do roztworów związków siarki, które z kolei zanieczyszczają otrzymany produkt. Ponadto wytworzone powłoki zawierają zawsze bor lub fosfor, zależnie od użytego odczynnika. Pokrywanie węglików wolframu metalicznym niklem z amoniakalnych roztworów siarczanu niklu prowadzi do częściowej hydrolizy węglików i zanieczyszczenia proszków produktami hydrolizy. Poza tym w przypadku użycia roztworów amoniakalnych nie ma możliwości regulowania procesu osadzania niklu przez zmianę wartości pH.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że proszki węglików wolframu dodaje się do octanowego roztworu związków niklu, korzystnie o stężeniu od 15 do 40 g Ni/l, utrzymując wartość pH od 3,5 do 6,0. Mieszaninę poddaje się redukcji wodorem, korzystnie przy ciśnieniu całkowitym wodoru od 25 do 40 atm. w czasie od 0,5 do 2,0 godzin. Otrzymany produkt odfiltrowuje się od roztworu poreakcyjnego i suszy w suszarce próżniowej.

Zasadnicze korzyści techniczne wynikające ze stosowania sposobu według wynalazku polegają na zmniejszeniu do minimum hydrolizy węglików wolframu, a tym samym zwiększeniu czystości produktu końcowego. W procesie istnieje możliwość znacznego zmieniania wartości pH, co z kolei pozwala na kontrolowanie szybkości powlekania proszków. W konsekwencji otrzymuje się dogodny sposób oddziaływania na jakość powłok niklowych, ich spoiistość a także na zawartość niklu w produkcie wyjściowym. Sposób według wynalazku umożliwia pełne wykorzystanie zawartego w roztworze niklu.

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. Do autoklawu wprowadza się 2,5 l roztworu siarczanu niklowego $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu 30 g/l Ni. Następnie dodaje się 166 g CH_3COONa i 50 ml lodowatego kwasu octowego tak, aby wartość pH wynosiła 5,2. Następnie wsypuje się 225 g sproszkowanego węgla wolframu. Autoklaw zakręca się, przedmucha azotem i podgrzewa do temperatury 180°C . Następnie doprowadza się wodór techniczny utrzymując całkowite ciśnienie wodoru 40 atm. Po 2 godzinach proces przerywa się, a po ostygnięciu autoklawu oddziela się otrzymany proszek od roztworu poreakcyjnego przez odfiltrowanie. Proszek przemywa się najpierw wodą destylowaną, a potem alkoholem etylowym i suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 90°C w czasie 6 godzin. Końcowy produkt zawiera 24% wagowych niklu.

Przykład II. Do autoklawu jak w przykładzie I wprowadza się 2,5 l roztworu zawierającego 300 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu 25 g Ni/l. Następnie dodaje się 340 g CH_3COONa i 190 ml lodowatego kwasu octowego utrzymując wartość pH = 4,5. Z kolei wsypuje się 250 g sproszkowanego węgla wolframu. Autoklaw zakręca się, przedmucha azotem, podgrzewa do temperatury 160°C i doprowadza wodór utrzymując ciśnienie całkowite wodoru 45 atm przez 1 godzinę. Następnie postępuje się jak w przykładzie I otrzymując produkt końcowy zawierający 14,5% wagowych niklu.

Przykład III. Do autoklawu jak w przykładzie I wprowadza się 2,5 l roztworu zawierającego 300 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu 25 g Ni/l. Następnie dodaje się 340 g CH_3COONa i 900 ml lodowatego kwasu octowego utrzymując wartość pH równą 3,8. Z kolei wsypuje się 250 g sproszkowanego węgla wolframu. Autoklaw zakręca się, przedmucha azotem, podgrzewa do temperatury 174°C i doprowadza wodór utrzymując ciśnienie całkowite wodoru 45 atm. Następnie postępuje się jak w przykładzie I otrzymując produkt końcowy zawierający 19,5% wagowych niklu.

Przykład IV. Przygotowuje się roztwór jak w przykładzie II i dodaje się 235 g sproszkowanego węgla wolframu. Następnie postępuje się jak w przykładach I, II i III utrzymując całkowite ciśnienie wodoru 30 atm w temperaturze 170°C . Produkt końcowy zawiera 16% wagowych niklu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób powlekania węglików wolframu metalicznym niklem polegający na redukcji wodorem związków niklu, w autoklawie w temperaturze od 150° do 200°C , z n i a m i e n n y t y m, że proszki węglików wolframu dodaje się do octanowego roztworu związków niklu utrzymując wartość pH od 3,5 do 6,0, a następnie mieszaninę poddaje się redukcji wodorem, po czym produkt odfiltrowuje się od roztworu poreakcyjnego i suszy w suszarce próżniowej.

2. Sposób według zastrz. 1; z n a m i e n n y t y m, że redukcję prowadzi się przy ciśnieniu całkowitym wodoru od 25 do 40 atm w czasie od 0,5 do 2 godzin.

3. Sposób według zastrz. 1; z n a m i e n n y t y m, że stężenie octanowego roztworu związków niklu wynosi od 15 do 40 g Ni/l.