



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195862
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 23 C 7/00

(22) Přihlášeno 31. 03. 76

(21) (PV 2069-76)

(40) Zveřejněno 29. 06. 79

(45) Vydáno 15. 06. 82

(75)

Autor vynálezu

BARTUŠKA MILOSLAV doc. ing. CSc., PRAHA, NEŠPOR JAROSLAV,
LITOMYŠL, POLIDOR JAROMÍR ing., PRAHA, TICHÝ VIKTOR,
ŠMEJC MILAN, ŠMÍD FRANTIŠEK, LITOMYŠL a ZVĚŘINA KAREL ing.,
PRAHA

(54) Povrchová ochranná vrstva dílů z platiny a platinových slitin

1

Vynález se týká povrchové ochranné vrstvy dílů z platiny a jejích slitin před korozními účinky okolního prostředí a před ztrátami v důsledku tání platiny za vysokých teplot. Technologické a konstrukční díly z platiny a ze slitin platiny, například s rhodiem nebo iridiem, nacházejí široké uplatnění při řadě vysokoteplotních procesů. Jde například o pírky na tavení speciálních skel, platinové plechy jako ochrana běžných žárovzdorných materiálů před korozí sklovinou, topná vinutí pecí, materiál termočlánků i materiál pro ochranu termočlánků a podobně.

Ve všech uvedených a podobných případech, kdy platina a její slitiny jsou za vysokých teplot v kontaktu na jedné straně například s roztavenou sklovinou nebo s atmosférou pece a na druhé straně s běžným žárovzdorným materiálem, se vůči platině uplatňuje řada nežádoucích vlivů. Škodlivě působí některé složky z atmosféry pece, například vodík, kyslík uhlíkatý, sloučeniny fosforu a síry. Negativní vliv mají i některé složky ze žárovzdorných materiálů, zejména kyslík křemičitý a železitý, a to zvláště v redukčním prostředí. Kyslík křemičitý a železitý jsou přítomny v různých formách a množstvích, rovnoměrně rozptýleny i lokálně koncentrovány v běžných žáro-

2

vzdorných materiálech, s nimiž je platina a její slitiny ve styku, například v šamotu, sillimanitu, ve vysoce hlinitých materiálech a v korundo-baddeleyitových materiálech. Vliv atmosféry a kontaminace složkami ze žárovzdorných materiálů, zejména v redukčním prostředí za vysokých teplot vede k interkrystalické korozi platiny a jejích slitin k tvorbě nízkotajících eutetik s křemíkem a železem, k tvorbě trhlin a k otavování platinových dílů. Důsledkem toho je podstatné narušení mechanické pevnosti platinových dílů, změna elektromotorické síly termočlánků vedoucí až k jejich nepoužitelnosti a podstatné snížení životnosti například platinových pecí, topných vinutí a termočlánků.

Další nežádoucí jev je vyvolán vysokou tenzí par platiny za vysokých teplot. Vede k odpařování platiny s povrchu konstrukčního dílu a k ukládání jemně dispergovaného platinového materiálu. Takto odpařenou platinu je potom nutno ze žárovzdorného materiálu získat zpět pro její rafinaci a přepracování. Pokud se zpětné získání platiny ze žárovzdorného materiálu neprovádí, dochází ke značným hmotnostním ztrátám drahých kovů.

Uvedené nedostatky odstraňuje podle vy-

nálezu povrchová ochranná vrstva, dílů z platiny a platinových slitin vystavených účinku škodlivých složek atmosféry a žárovzdorných materiálů proti korozi a proti odpařování platiny. Její podstata spočívá v tom, že je tvořena žárově naneseným kysličníkem hlinitým v tloušťce 0,01 až 5 mm.

Vrstva může obsahovat méně než 10 % hmotnostních kysličníků hořečnatého, chromitého, titaničitého, zirkoničitého, hafničitého, ceričitého, uraničitého a plutoničitého v libovolné kombinaci.

Konečně může být povrchová vrstva v modifikaci alfa-korundu.

Ochranný nástřík na bázi kysličníku hlinitého podle vynálezu omezuje difúzi platiny do okolních pórovitých materiálů a zabraňuje kontaminaci platiny a jejích slitin složkami z těchto materiálů nebo z atmosféry. Pro speciální aplikace platiny a jejích slitin je výhodné použít nástříku ze směsi kysličníku hlinitého s dalšími složkami, které zlepšují mechanické, elektrické, chemické a nukleární vlastnosti. Pokud je žádoucí dosáhnout v nástříku vzniku alfa modifikace kysličníku hlinitého, zahřeje se kovový díl opatřený ochrannou vrstvou nad teplotu 1180 °C, nad níž probíhá modifikační přeměna. Vhodnou povrchovou úpravou platiny před provedením nástříku a volbou vhodné tloušťky nástříku se dosáhne výborné přídržnosti nástříku i vysoké odolnosti celého systému vůči náhlým změnám teploty. Konečným výsledkem je zamezení ztrát platiny do okolního materiálu a významné prodloužení životnosti dílů z platiny a z jejích slitin.

Povrchová vrstva podle vynálezu je v dalším blíže popsána na příkladu provedení jejího nanášení.

Příklad

Povrch platinového dílu se před provedením povrchového ochranného nástříku zdrsní, s výhodou otryskáním bílým taveným korundem o zrnitosti 0,25 mm. Výchozí surovinou pro nástřík je bílý tavený korund zrnitosti 40 až 100 μm , jenž se podává, s výhodou pneumaticky, k ústí hořáku nebo do vlastního hořákového systému. Surovina pro nástřík může být též předem zpracována běžnou keramickou technologií, to je s vhodným organickým pojivem vytvářena do tvaru tyčinky a zpevněna výpalem na 1300 až 1600° Celsia. Tyčinka je potom otavována plazmovým hořákem nebo plynovou pistolí. Roztavená zrna korundu nebo kapky taveniny z otavovaného konce tyčinky dopadají s vysokou rychlostí a kinetickou energií na povrch platiny nebo platinové slitiny, kde vytvářejí homogenní jemnozrnnou vrstvu, složenou převážně z gama modifikace kysličníku hlinitého. Několikanásobným nanášením se vytvoří optimálně tlustá povrchová vrstva, například 0,2 až 0,4 mm na plechu ze slitiny 93 Pt 7 Rh o tloušťce 0,4 až 0,8 mm. Nástřík je odolný vůči mechanickému namáhání, snese bez porušení ohyb kovového dílu o 45°. Povrchová korundová vrstva je odolná i ke změnám teploty, snese více než 10 teplotních rázů mezi 900 a 1250 °C s rychlostí ohřevu 70 °C/min a snese bez porušení zchlazení z 1250 °C do vody. Koeficient teplotní roztažnosti samotného nástříku je $70 \cdot 10^{-7}$ (°C⁻¹), tepelná vodivost při 1200 °C 0,63 W/m . K. Zahříváním nástříku nad 1180° Celsia v něm dojde k modifikační přeměně gama-kysličníku hlinitého na alfa-kysličník hlinitý, aniž by se zhoršila přídržnost nástříku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Povrchová ochranná vrstva dílů z platiny a platinových slitin, vystavených účinku škodlivých složek atmosféry a žárovzdorných materiálů, proti korozi a proti těkání platiny, vyznačená tím, že je tvořena žárově naneseným kysličníkem hlinitým v tloušťce 0,01 až 5 mm.

2. Povrchová ochranná vrstva podle bo-

du 1, vyznačená tím, že obsahuje méně než 10 % hmot. kysličníku hořečnatého, chromitého, titaničitého, zirkoničitého, hafničitého, ceričitého, uraničitého či plutoničitého v libovolné kombinaci.

3. Povrchová vrstva podle bodů 1 a 2, vyznačená tím, že se nachází v modifikaci alfa-korundu.