

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

136 629

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 82 03 26 (P. 235650)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 10 10

Opis patentowy opublikowano: 1986 08 29

CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
Państwa Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ C25D 3/50

Twórcy wynalazku: Romuald Juchniewicz, Jerzy Walaszkowski, Władysław Bohdanowicz,
Wojciech Sokółski,

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób elektrolitycznego platynowania tytanu, tantalu i niobu

Przedmiotem wynalazku jest sposób elektrolitycznego platynowania tytanu, tantalu i niobu, przeznaczonych jako materiały anodowe dla ochrony katodowej.

Dotychczas znane sposoby platynowania tytanu, tantalu i niobu polegają na elektrolitycznym osadzaniu powłoki z kąpeli zawierającej związku platyny, na pokrywaniu powierzchni tych metali platyną uzyskaną przez rozkład termiczny odpowiednich powłok lakierowych lub platynowaniu folią platynową.

Elektrolityczne osadzanie prowadzi się w kąpielach fosforanowych, siarczanowych, aminosulfonowych, azotynowych lub azotanowych zawierających oprócz platyny odpowiednio kwas fosforowy i fosforany, kwas siarkowy, kwas aminosulfonowy, sole azotynowe lub azotanowe, z wykorzystaniem prądu stałego. W przypadku tytanu (jak podaje polski opis patentowy nr 79 447) przygotowanie podłoża obejmuje takie czynności jak: odtłuszczanie w rozpuszczalnikach organicznych, trawienie chemiczne w mieszaninie kwasu azotowego i fluorku amonowego, elektrolityczne aktywizowanie z wykorzystaniem prądu nałożonego oraz płukanie w wodzie. Trawienie chemiczne prowadzi się w mieszaninie o składzie: 840 cm³ stężonego kwasu azotowego, 20 g fluorku amonowego i 160 cm³ wody. W przypadku tantalum przygotowanie podłoża obejmuje czynności jak odtłuszczanie w rozpuszczalniku organicznym, zmatowienie papierem ściernym, płukanie w wodzie, ponowne odtłuszczenie i płukanie, trawienie chemiczne w stężonym kwasie siarkowym, trawienie katodowe w 5% kwasie siarkowym i płukanie w wodzie.

Niedogodnością dotychczas stosowanych sposobów elektrolitycznych jest trudność w uzyskiwaniu powłok o grubości powyżej 2,5 μm wolnych od spękań. Dodatkową niedogodnością jest złożony proces przygotowania powierzchni podłoża. Stosowane procedury nie zapewniają dobrej odhezji powłoki do podłoża, zwłaszcza tantalowego i niobowego, co prowadzi do obniżenia żywotności anod w instalacjach ochrony katodowej.

Według wynalazku sposób elektrolitycznego platynowania tytanu, tantalum i niobu, w którym w procesie trawienia podłoża stosuje się jony fluorkowe w środowisku kwasu azotowego, a kąpiel elektrolityczna zawiera sole azotanowe, polega na tym, że tytan, tantal lub niob poddaje się trawieniu w mieszaninie zawierającej 1÷3 M kwasu fluorowodorowego i 2÷5 M kwasu azotowego w temperaturze otoczenia przez 1 do 5 minut, po czym wytrawiony element przenosi się bezpośrednio do kąpeli do platynowania, składający się z wodnego roztworu związku platyny zawierającego 3 ÷ 15 g Pt w dm³ zakwaszonego kwasem fluoroborowym o dowolnym stężeniu do pH poniżej 4, 0,05÷0,5 M kwasu borowego, 0,05÷0,5 M fluoroboranu amonowego i/lub 0,05÷0,5 M fluorobo-

ranu sodowego i $0,1 \div 1$ M azotanu amonowego, zawierającej dodatkowo $0,001 \div 0,01$ M azotanu glinowego albo $0,001 \div 0,05$ M azotanu indowego albo $0,001 \div 0,05$ M azotanu ołowiawego a proces platynowania prowadzi się przy temperaturze kąpieli powyżej 50°C stosując prąd nałożony ze składową zmienną od 100 do 1000% w stosunku do składowej stałej, przy czym składowa stała jest zawarta w przedziale $30 \div 300 \text{ A/m}^2$, po czym pokryte elementy wygrzewa się w atmosferze nieutleniającej, w temperaturze $300 \div 800^{\circ}\text{C}$, przez $1 \div 5$ godzin.

Zaletą sposobu według wynalazku jest znaczne uproszczenie technologii przygotowania powierzchni, bardzo dobra adhezja powłoki do podłoża, oraz uzyskanie powłok o niskich naprężeniach wewnętrznych co pozwala na otrzymanie powłok o grubości do $15 \mu\text{m}$. Sposób platynowania według wynalazku bliżej ilustruje poniższy przykład wykonania.

P r z y k ł a d . Zmatowioną powierzchnię tantalu (papierem ściernym lub piaskowaniem) odtłuszcza się znanymi rozpuszczalnikami organicznymi, suszy i trawi chemicznie w mieszaninie zawierającej 4,5 M kwasu azotowego oraz 1,5 M kwasu fluorowodorowego w temperaturze otoczenia przez 5 minut. Następnie element tantalowy przenosi się do kąpieli zawierającej 10 g Pt w dm^3 , 0,02 M kwasu fluoroborowego, 0,2 M kwasu borowego, 0,1 M fluoroboranu amonowego, 0,2 M fluoroboranu sodowego, 0,25 M azotanu amonowego oraz 0,01 M azotanu ołowiawego. Proces platynowania prowadzi się w temperaturze 90°C , stosując prąd nałożony, w którym składowa zmienna stanowi 500% w stosunku do składowej stałej, a gęstość składowej stałej wynosi 200 A/m^2 . Po procesie platynowania pokryty element tantalowy poddaje się obróbce termicznej w atmosferze azotu w temperaturze 600°C przez 2 godziny. Sposób postępowania w przypadku platynowania tytanu i niobu jest taki sam jak dla tantalu.

Zastrzeżenie patentowe

Układ elektrolitycznego platynowania tytanu, tantalu i niobu, w którym w procesie trawienia podłoża stosuje się jony fluorkowe w środowisku kwasu azotowego a kąpiel elektrolityczna zawiera sole azotanowe, z n a m i e n n y t y m, że tytan, tantal lub niob poddaje się trawieniu w mieszaninie zawierającej $1 \div 3$ M kwasu fluorowodorowego i $2 \div 5$ M kwasu azotowego w temperaturze otoczenia przez 1 do 5 minut, po czym wytrawiony element przenosi się bezpośrednio do kąpieli do platynowania, składającej się z wodnego roztworu związku platyny zawierającej 3-15 g Pt w dm^3 zakwaszonego kwasem fluoroborowym o dowolnym stężeniu do pH poniżej 4, $0,05 \div 0,5$ M kwasu borowego, $0,05 \div 0,5$ M fluoroboranu amonowego i/lub $0,05 \div 0,5$ M fluoroboranu sodowego i $0,1 \div 1$ M azotanu amonowego, zawierającej dodatkowo $0,001 \div 0,01$ M azotanu glinowego albo $0,001 \div 0,05$ M azotanu indowego albo $0,001 \div 0,05$ M azotanu ołowiawego, a proces platynowania prowadzi się przy temperaturze kąpieli powyżej 50°C stosując prąd nałożony na składową zmienną od 100 do 1000% w stosunku do składowej stałej, przy czym składowa stała jest zawarta w przedziale $30 \div 3000 \text{ A/m}^2$, po czym pokryte elementy wygrzewa się w atmosferze nieutleniającej w temperaturze $300 \div 800^{\circ}\text{C}$ przez $1 \div 5$ godzin.