



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

273 061

(21) PV 4482-88.C
(22) Prihlásené 27 06 88

(40) Zverejnené 12 07 90
(45) Vydané 30 03 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 25 D 3/66

(75) Autor vynálezu MAKYTA MIROSLAV ing. CSc.,
MATIAŠOVSKÝ KAMIL doc.ing. DrSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob elektrochemickej prípravy povlakov
diboridu titánu na elektricky vodivé materiály

(57) Postup spočíva v tom, že na elektricky vodivý materiál sa pôsobí v tavenine zmesi fluorotitaničitánu draselného alebo sodného v množstve 0,5 až 10 mol. %, fluoroboritanu draselného alebo sodného v množstve 1 až 70 mol. % a halogenidov alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín ako sú fluorid draselný, fluorid sodný, fluorid litný, chlorid draselný, chlorid sodný, chlorid litný v množstve 20 až 98 mol. %, pričom mólový pomer bóru ku titánu je väčší ako 2. Pracuje sa pri konštantnej prúdovej hustote 0,2 až 1,5 A.cm⁻², pri teplote vyššej ako 600 °C, s výhodou maximálne o 50 °C vyššej ako je teplota primárnej kryštalizácie taveniny. Takto získaná vrstva TiB₂ zvyšuje tvrdosť a koróznú odolnosť materiálov.

Vynález sa týka spôsobu elektrochemickej prípravy povlakov diboridu titánu (TiB_2) na kovových a nekovových (elektricky vodivých) materiáloch v prostredí roztavených solí.

Moderný priemysel kladie vysoké nároky na povrchové vlastnosti nástrojov a strojových súčastí, hlavne čo sa týka ich tvrdosti a odolnosti voči oxidácii za vysokých teplôt. Jedným z účinných spôsobov na zvýšenie tvrdosti a oxidačnej stálosti je vytváranie vrstiev diboridu titánu na povrchu kovových i nekovových (ak je zabezpečená ich elektrická vodivosť) materiálov. Vzhľadom na fyzikálnochemické vlastnosti TiB_2 je perspektívne jeho použitie aj ako inertného elektródového materiálu pri rôznych elektrochemických procesoch tak vo vodných ako aj v taveninových prostrediach. V tomto prípade je opäť výhodné vytváranie súvislých povlakov TiB_2 na vhodných základných materiáloch, ktoré sú vyhovujúce z konštrukčného hľadiska, no nevyhovujúce vzhľadom na ich nedostatočnú koróznú odolnosť voči vylučovanej látke a pracovnému prostrediu.

V súčasnosti sa nanášanie povlakov TiB_2 realizuje vylučovaním z plynnej fázy (metóda CVD), alebo plazmovým nástrekom prášku diboridu titánu. Nevýhodou metódy CVD je práca s jedovatými plynými látkami (TiCl_4 , BCl_3) pri pomerne vysokých teplotách (700 - 1000 °C). Pri plazmovom nástreku je potrebné používať vopred pripravený prášok TiB_2 definovanej zrnitosti.

Z U.S. pat. 3 880 729 je známy spôsob elektrochemickej prípravy diboridu titánu z roztavených solí. Jeho podstatou je zavádzanie plyného BF_3 do taveniny zmesi fluoridov alkalických kovov. Zdrojom titánových iónov v tavenine je rozpustná titánová anóda. Sú použité prúdové hustoty od 0,009 do 0,300 A.cm^{-2} . Najväčšou nevýhodou tohto postupu je použitie silne toxického BF_3 , čo znásobuje nároky na kvalitu aparatury. Používanie pomerne nízkych prúdových hustôt neúmerne predlžuje dobu elektrolýzy.

Uvedené nevýhody odstraňuje spôsob elektrochemickej prípravy povlakov diboridu titánu v prostredí roztavených solí podľa vynálezu. Jeho podstatou je, že na elektricky vodivý materiál sa pôsobí v tavenine zmesi fluorotitaničitanu draselného alebo sodného v množstve 0,5 až 10 mol. %, fluoroboritanu draselného alebo sodného v množstve 1 až 70 mol. % a halogenidov alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, ako sú fluorid draselný, fluorid sodný, fluorid lítový, chlorid draselný, chlorid sodný, chlorid lítový apod., v množstve 20 až 98 mol. %, pričom mólový pomer bóru ku titánu je väčší ako 2. Pracuje sa pri konštantnej prúdovej hustote 0,2 až 1,5 A.cm^{-2} , pri teplote vyššej ako 600 °C, po dobu potrebnú na vytvorenie požadovanej hrúbky súvislého povlaku diboridu titánu.

Ako elektrolyt na elektrochemickú prípravu povlakov diboridu titánu sa používa taveninová zmes na báze fluoroboritanov alkalických kovov (NaBF_4 , KBF_4) a fluorotitaničitanov alkalických kovov (Na_2TiF_6 , K_2TiF_6), do ktorých sa pre zlepšenie fyzikálnochemických vlastností elektrolytu (teplota primárnej kryštalizácie, tlak nasýtených pár, konduktivity) pridávajú halogenidy alkalických kovov a kovov alkalických zemín. S výhodou možno použiť také halogenidy, ktoré sú dobre rozpustené vo vode (KF , KCl , NaCl , LiCl), čím sa zjednoduší očistenie vytvoreného povlaku od zvyškov elektrolytu po skončení elektrolýzy. Pri vylučovaní povlakov TiB_2 je veľmi dôležitý obsah elektrochemicky aktívnych zložiek (látok obsahujúcich bór a titán) v elektrolyte. Obsah K_2TiF_6 (Na_2TiF_6) je potrebné udržiavať nad 0,5 mol. %, pričom pomer bóru ku titánu v tavenine musí byť väčší ako 2. Výber zloženia elektrolytu je dôležitý z hľadiska jeho teploty primárnej kryštalizácie. Výhodné je pracovať pri teplotách vyšších maximálne o 50 °C nad touto teplotou. Pri väčšom teplotnom rozdieli sa zväčšuje tlak nasýtených pár nad taveninou, čím vznikajú straty pri jej odparovaní.

Výhodou elektrochemického procesu v prostredí roztavených solí je možnosť prípravy súvislých povlakov TiB_2 rovnomernej hrúbky priamou syntézou z východiskových surovín na povrchu základného materiálu. Vhodnou voľbou operačných parametrov elektrolýzy (čas, prúdová hustota) možno regulovať i hrúbku pripraveného povlaku.

Pracovať možno v širokom rozmedzí pracovných teplôt. Minimálna teplota, pri ktorej je možné vytvárať súvislé povlaky TiB_2 je 600°C , horná hranica pracovných teplôt nie je určená, v konkrétnom prípade je však závislá od fyzikálnochemických vlastností použitej taveninovej zmesi. Z energetických i ekologických dôvodov je snaha pracovať pri nízkych teplotách, avšak proces je možné realizovať až do 1000°C . Prúdové hustoty používané pri príprave povlakov TiB_2 sú v rozmedzí $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ až $1,5 \text{ A.cm}^{-2}$. Výhodné je však používať prúdové hustoty od $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ do $1,0 \text{ A.cm}^{-2}$.

Príklad 1

Do roztavenej zmesi o zložení 23 mol. % KCl + 68 mol. % KF + 2 mol. % K_2TiF_6 + 7 mol. % KBF_4 (24,4 hmotn. % KCl + 56,2 hmotn. % KF + 6,8 hmotn. % K_2TiF_6 + 12,6 hmotn. % KBF_4) sa pri teplote 800°C ponorí elektricky vodivý základný materiál. Aplikáciou konštantnej katódovej prúdovej hustoty $0,7 \text{ A.cm}^{-2}$ počas 15 minút sa na povrchu základu vytvorí vrstva diboridu titánu o hrúbke $82 \mu\text{m} \pm 4 \mu\text{m}$. Mikrotvrdosť takto pripraveného povlaku bola $49\,000 \text{ N.mm}^{-2} \pm 3\,000 \text{ N.mm}^{-2}$.

Príklad 2

Do roztavenej zmesi o zložení 17 mol. % KCl + 51 mol. % KF + 2 mol. % K_2TiF_6 + 30 mol. % NaBF_4 (15,8 hmotn. % KCl + 37,0 hmotn. % KF + 6,0 hmotn. % K_2TiF_6 + 41,2 hmotn. % NaBF_4) sa pri teplote 750°C ponorí elektricky vodivý základný materiál. Aplikáciou konštantnej prúdovej hustoty $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ sa počas 15 minút vytvorí vrstva diboridu titánu s hrúbkou $95 \mu\text{m} \pm 6 \mu\text{m}$. Mikrotvrdosť pripraveného povlaku bola $48\,000 \text{ N.mm}^{-2} \pm 3000 \text{ N.mm}^{-2}$.

Príklad 3

Do roztavenej zmesi o zložení 13 mol. % LiF + 36 mol. % KF + 1 mol. % K_2TiF_6 + 50 mol. % KBF_4 (3,8 hmotn. % LiF + 23,7 hmotn. % KF + 1,4 hmotn. % K_2TiF_6 + 71,1 hmotn. % KBF_4) sa pri teplote 850°C ponorí elektricky vodivý základný materiál. Aplikáciou konštantnej katódovej prúdovej hustoty $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ sa počas 5 minút na povrchu základu vytvorí vrstva diboridu titánu s hrúbkou $20 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$. Mikrotvrdosť pripraveného povlaku bola $47\,000 \text{ N.mm}^{-2} \pm 3\,000 \text{ N.mm}^{-2}$.

Vylúčené povlaky diboridu titánu sa hodnotili pomocou metalografického mikroskopu (Epityp 2, Carl Zeiss, Jena) a elektrónovej mikrosondy (JEOL SXA - 5A). Mikrotvrdosť vytvorených povlakov sa stanovila Vickersovou metódou pomocou mikrotvrdometra D 32, Carl Zeiss, Jena.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob elektrochemickej prípravy povlakov diboridu titánu TiB_2 na elektricky vodivé materiály v prostredí roztavených solí, vyznačujúci sa tým, že sa na elektricky vodivý materiál pôsobí v tavenine zmesi fluorotitaničitanu draselného alebo sodného v množstve 0,5 až 10,0 mol. %, fluoroboritanu draselného alebo sodného v množstve 1,0 až 70,0 mol. % a halogenidov alkalických kovov alebo kovov alkalických zemin ako sú fluorid draselný, chlorid draselný, chlorid sodný, chlorid lítový v množstve 20 až 98 mol. %, pričom mólový pomer bóru k titánu je väčší ako 2, pri katódovej prúdovej hustote $0,2$ až $1,5 \text{ A.cm}^{-2}$, pri teplote vyššej ako 600°C , po dobu potrebnú na vytvorenie požadovanej hrúbky súvislého povlaku diboridu titánu.
2. Spôsob elektrochemickej prípravy podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že elektrolýza prebieha pri teplote maximálne o 50°C vyššej ako je teplota primárnej kryštalizácie taveniny.