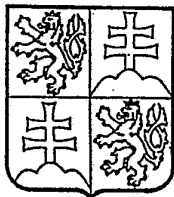


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÝ ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

273 062

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 25 D 3/66

(21) PV 4498-88.R
(22) Prihlásené 27 06 88

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

(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. % a 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 lítny, chlorid draselný, chlorid sodný, chlorid lítny v množstve 20 až 98 mol. %, pričom mólový pomer bóru ku titánu je väčší ako 2. Pracuje sa pri konštantnom katódovom potenciále -0,5 až -1,5 V voči grafitovej elektróde, pri teplote vyššej ako je teplota primárnej kryštalizácie taveniny. Takto získaná vrstva TiB_2 zvyšuje tvrdosť a koróznú odolnosť materiálov.

Vynález sa týka spôsobu elektrochemickej prípravy povlakov diboridu titánu (TiB_2) na kovových i 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 až 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 až 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 konštantnom potenciále -0,5 až -1,5 V voči grafitovej elektróde 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, konduktivita) pridávajú halogenidy alkalických kovov a kovov alkalických zemín. S výhodou možno použiť také halogenidy, ktoré sú dobre rozpustné 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, potenciál) 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 . Potenciály používané pri príprave povlakov TiB_2 sú v rozmedzí $-0,5$ V až $-1,5$ V. Výhodné je však používať potenciály od $-0,6$ V do $-1,4$ V.

Príklad 1

Do roztavenej zmesi o zložení 21 mol. % KCl + 62 mol. % KF + 2 mol. % K_2TiF_6 + 15 mol. % KBF_4 (20,8 hmotn. % KCl + 47,8 hmotn. % KF + 6,4 hmotn. % K_2TiF_6 + 25,0 hmotn. % KBF_4) pri teplote 750°C sa ponorí elektricky vodivý základný materiál. Aplikáciou konštantného katódového potenciálu $-0,75$ V počas 30 minút sa na povrchu základu vytvorí vrstva diboridu titánu o hrúbke $56\text{ }\mu\text{m} \pm 6\text{ }\mu\text{m}$. Mikrotvrdosť takto pripraveného povlaku bola $45\,000\text{ N.mm}^{-2} \pm 3\,000\text{ N.mm}^{-2}$.

Príklad 2

Do roztavenej zmesi o zložení 23 mol. % LiF + 65 mol. % KF + 2 mol. % K_2TiF_6 + 8 mol. % NaBF_4 (10,4 hmotn. % LiF + 65,9 hmotn. % KF + 8,4 hmotn. % K_2TiF_6 + 15,3 hmotn. % NaBF_4) sa pri teplote 800°C ponorí elektricky vodivý základný materiál. Aplikáciou konštantného katódového potenciálu $-1,0$ V sa počas 15 minút vytvorí vrstva diboridu titánu s hrúbkou $110\text{ }\mu\text{m} \pm 5\text{ }\mu\text{m}$. Mikrotvrdosť takto pripraveného povlaku bola $47\,000\text{ N.mm}^{-2} \pm 3\,000\text{ N.mm}^{-2}$.

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 materiál. Aplikáciou konštantného katódového potenciálu $-1,25$ V sa počas 30 minút na povrchu základu vytvorí vrstva diboridu titánu s hrúbkou $170\text{ }\mu\text{m} \pm 10\text{ }\mu\text{m}$. Mikrotvrdosť pripraveného povlaku bola $48\,000\text{ N.mm}^{-2} \pm 3\,000\text{ N.mm}^{-2}$.

Vylúčené povlaky diboridu titánu sa hodnotili pomocou metalografického mikroskopu (Epityp 2, Carl Zeiss, Jena) a elektrónovej mikrosondy (JEOL 3 XA - 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 a alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín 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 konštantnom katódovom potenciále $-0,5$ V až $-1,5$ V voči grafitovej elektróde, 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.