

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110833

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.08.77 (P. 200486)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.78

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1981

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C25D 5/54
//C23C 3/00
D06Q 1/04
B32B 15/14

Twórcy wynalazku: Roman Świerczek, Kazimierz Skoczkowski, Józef Gonsior,
Hanna Kossobudzka, Anna Piasecka-Herud

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Elektrod Węglowych, Racibórz (Polska)

Włókniste materiały węglowo-metalowe oraz sposób wytwarzania materiałów włóknistych węglowo-metalowych

Przedmiotem wynalazku jest węglowe tworzywo pokryte metalem, w postaci kompozycji zawierającej różne formy materiału włóknistego – jak tkanina, dzianina, włóknina, przędza, kabel, i metal oraz sposób wytwarzania włóknistych materiałów węglowo – metalowych drogą bezprądowej redukcji jonów metali w środowisku wodnym.

Dotychczas znane są kompozycje zawierające jedynie metalizowane włókna węglowe w stanie swobodnym. Przykładowo w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1260189 podano opis wzmocnionego produktu węglowego zawierającego włókna węglowe związane lepiszczem węglowym oraz dodatek w postaci azotku boru, krzemku boru i borków metali żaroodpornych. Opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 1302331 natomiast dotyczy części metalowych wzmocnionych włóknami węglowymi powlekanymi galwanicznie lub w wyniku reakcji chemicznej w fazie gazowej niklem o grubości warstwy 0,1–1 μm . Pokryte niklem włókna węglowe następnie pokrywa się stopionym metalem jak np. miedzią lub aluminium. W opisie patentowym Wielkiej Brytanii 1358869 podano opis ciała węglowego złożonego z odpowiednio ułożonych i sprasowanych włókien węglowych, lepiszcza węglowego oraz dodatków jak bor, niob, krzem, tantal, tytan i inne. Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3622283 dotyczy kompozycji włókien węglowych pokrytych metalicznym środkiem opartym na cynie łączącym włókna najlepiej w układzie równoległym.

Nowością natomiast, zgodnie z wynalazkiem, są materiały włókniste – tkanina, dzianina, włóknina, przędza i kabel w takiej kompozycji że tworzą z metalem jednorodne tworzywo. Znane sposoby wytwarzania włókien węglowo-metalowych polegają na galwanicznym pokrywaniu włókien jak w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1375542, miedzią, cyną, ołowiem lub ich stopami bądź nasycaniu stopionymi metalami i ich stopami jak w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3770488 lub rozkładzie wprowadzonych związków metalo-organicznych jak w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1255658 i opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki 3061465.

Galwanizowany sposób pokrywania nie nadaje się do wyrobów o niskim stopniu karbonizacji bądź o niskiej przewodności elektrycznej, dlatego też stosowany jest tylko dla włókien ciągłych posiadających dobrą przewodność wzdłuż osi.

Sposób polegający na nasycaniu wymaga bardzo skomplikowanej aparatury próżniowo-ciśnieniowej, pracującej równocześnie w warunkach wysokiej temperatury (topielnik stopu lub metalu) i wysokiego ciśnienia.

Natomiast metoda zakładająca wprowadzenie związków metalo-organicznych ogranicza się do niełucznych metali jak Al i Zr tworzących związki ulegające rozkładowi podczas karbonizacji.

Stosowane metody chemiczne przewidują przeprowadzenie odpowiedniej obróbki aktywacyjnej. Znane z kolei metody przygotowania podłoża do metalizacji chemicznej zakładają stosowanie obróbki uczulającej i aktywującej z zastosowaniem drogich i deficytowych metali szlachetnych, np. palladu, złota i platyny, ewentualnie ich kompozycji. Metale te spełniają nieodzowną funkcję katalizatorów obniżających energię aktywacji przy wydzielaniu się powłoki metalicznej.

Znane jest z artykułu „Badanie wpływu podwyższonych temperatur na własności włókien węglowych z powłokami metalicznymi” przedstawionego w publikacji – Fizyka i chemia obróbki materiałów – Nr 6/77 że osadzanie, na włóknach metalu pochodzącego z roztworu soli, zachodzi, jedynie w przypadku kiedy podłoża działa jak katalizator powstawania jonów metalu. Dla nadania powierzchni włókien własności katalitycznych należy je poddać obróbce, która polega na utlenieniu 65% roztworem HNO_3 , sensybilizacji (SnCl_2 – 37 g/l, HCl – 40 g/l) oraz aktywacji (PdCl_2 – 0,05 g/l, HCl – 10 g/l).

Ponadto włókna węglowe można modyfikować – na sucho obróbką gazową, przy której zwykle konieczne są wysokie temperatury – opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 1343773, opis patentowy japoński nr 24976. Do obróbki gazowej stosuje się zwykle gazy aktywne bądź też gazy obojętne z dodatkiem gazu aktywnego.

Inną grupą metod obróbki powierzchniowej włókien węglowych jest obróbka elektrochemiczna, gdzie głównym kierunkiem jest elektroliza z udziałem włókien węglowych zastosowanych jako anoda. Jako roztwory elektrolityczne stosuje się fluorki, fosforany, NaOH , H_2SO_4 i inne – opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 3671411, opis patentowy Wielkiej Brytanii Nr 1326736.

Według wynalazku włókniste materiały węglowo-metalowe stanowią kompozycję składającą się z tkaniny albo dzianiny albo włókniny albo przędzy, albo kabla i metalu, przy czym grubość powłoki metalicznej jest mniejsza od promienia włókien elementarnych a zawartość metalu kompozycji jest nie mniejsza niż 3% wagowych.

Sposób wytwarzania włóknistych materiałów węglowo-metalowych metodą chemiczną według wynalazku obejmuje wstępną obróbkę aktywacyjną i następnie bezprądową redukcję jonów metalu w środowisku wodnym. Jako wstępną obróbkę aktywacyjną stosuje się krótko-trwałe polaryzacje: anodową i katodową prądem jednokierunkowym lub niesymetrycznym. Najefektywniejsze wyniki osiąga się przy stosowaniu gęstości prądowych nie większych niż 100 mA/cm^2 . W wyniku polaryzacji anodowej wyrób węglowy początkowo hydrofobowy, a więc nie zwilżający się roztworami wodnymi nabiera cech hydrofilowych co umożliwia dobrą penetrację roztworów wodnych w głąb wyrobu. Polaryzacja katodowa wytwarza na powierzchni włókien elementarnych centra aktywne umożliwiające wydzielanie się metalu w środowisku zawierającym reduktory.

Włókniste materiały węglowo-metalowe otrzymane zgodnie z wynalazkiem, w stosunku do wyjściowych włóknistych materiałów węglowych odznaczają się 4–5 krotnie wyższą wytrzymałością i odpornością na ścieranie oraz podwyższoną do około 400°C temperaturą początku utleniania.

Proces metalizacji zgodnie z wynalazkiem jest przewidziany zwłaszcza dla pokrywania metalami żle zwilżającymi węgiel jak Cu, Ni, Co, Cr oraz kompozycjami tych metali.

Sposobem według wynalazku można wytwarzać wyroby o dowolnym stopniu karbonizacji począwszy od temperatury obróbki termicznej – 600°C .

Wyroby po metalizacji mogą stanowić materiały do bezpośrednich zastosowań zależnie od rodzaju metalu – jako przewodniki elektryczne, kontakty wysokotemperaturowe, elektrody i płyty w akumulatorach i ogniwach. Ponadto włókniste materiały węglowo – metalowe mogą być półproduktami do otrzymywania litych kompozycji.

Przykład 1 Włókninę węglową uzyskaną przez karbonizację włókniny poliakrylowej polaryzuje się anodowo w 1,5 n roztworze węglanu potasowego, stosując obciążenie prądowe 15 mA/cm^2 przez 30 sekund, a następnie polaryzuje katodowo w tym samym roztworze stosując obciążenie 25 mA/cm^2 przez czas 60 sekund. Wyrób wprowadza się do kąpeli metalizującej zawierającej 30 g/l $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, 100 g/l winianu sodowo-potasowego, 50 g/l KOH i 25 g/l 40% formaliny. Czas przebywania w kąpeli metalizującej wynosi 15 minut, a temperatura procesu 28°C .

Przykład II. Tkaninę węglową o splocie diagonalnym, uzyskaną przez karbonizację utlenionej tkaniny z włókien poliakrylowych polaryzuje się anodowo w roztworze 0,2 n kwasu siarkowego prądem o gęstości 35 mA/cm² przez czas 30 sekund, a następnie katodowo prądem o gęstości 10 mA/cm² przez czas 45 sekund w roztworze wodnym, zawierającym 6 g/l podfosforynu sodowego. Tkaninę po spolaryzowaniu katodowym wprowadza się do roztworu metalizującego zawierającego 15 g/l kwaśnego szczawianu sodowego i 20 g/l podfosforynu sodowego. Po kontakcie z roztworem metalizującym przez czas 10 minut w temperaturze 85°C uzyskuje się wyrób metalizowany o grubości pokrycia włókien elementarnych 5 mikrometrów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Włókniste materiały węglowo-metalowe, z n a m i e n e t y m, że stanowią kompozycję składającą się z tkaniny, albo dzianiny albo włókniny, albo przędzy, albo kabla i metalu, przy czym grubość powłoki metalicznej jest mniejsza od promienia włókien elementarnych a zawartość metalu w kompozycji jest nie mniejsza niż 3% wagowych.

2. Sposób wytwarzania włóknistych materiałów węglowo-metalowych obejmujący wstępną obróbkę aktywacyjną i bezprądową redukcję jonów metalu w środowisku wodnym, z n a m i e n n y t y m, że jako wstępną obróbkę aktywacyjną stosuje się krótkotrwałe polaryzacje anodową i katodową prądem jednokierunkowym lub niesymetrycznym.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się gęstości prądowe nie większe niż 100 mA/cm².