



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 578 605 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **93610041.1**

⑮ Int. Cl. 5: **C25D 3/66**

⑭ Anmeldetag: **02.07.93**

⑯ Priorität: **08.07.92 DK 897/92**

⑰ Anmelder: **Danfoss A/S**

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.01.94 Bulletin 94/02

DK-6430 Nordborg(DK)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB LI

⑰ Erfinder: **von Barner, Jens Henrik
Gronager 12
DK-4000 Roskilde(DK)**
Erfinder: **Christensen, Erik
Vangede Bygade 125
DK-2820 Gentofte(DK)**
Erfinder: **Bjerrum, Niels Janniksen
Radhusvej 59
DK-2920 Charlottenlund(DK)**

⑲ **Schmelzbad und Verfahren zur elektrolytischen Oberflächenbeschichtung.**

⑳ Die Erfindung betrifft ein Schmelzbad zur Plattierung mit hochschmelzenden Metallen, insbesondere Niob und Tantal. Das Bad besteht aus einer Alkali-fluoridschmelze, die Oxidionen und Ionen des auszu-fällenden Metalls enthält. Das Molverhältnis zwi-schen dem auszufällenden Metall und den Oxidio-nen, bzw. den übrigen Kationen in der Schmelze muß innerhalb gegebener Verhältnisse gehalten werden. Das Redoxniveau muß auf einem Wert gehalten werden, der demjenigen entspricht, welcher erreicht wird, wenn das Schmelzbad mit dem betreffenden hochschmelzenden Metall in metallischer Form in Kontakt ist. Die Erfindung betrifft außerdem ein Ver-fahren, bei dem das betreffende Bad verwendet wird.

EP 0 578 605 A1

Die Erfindung betrifft ein Schmelzbad der in der Einleitung des Anspruchs 1 angegebenen Art.

Hochschmelzende Metalle (Niob, Tantal, Zirkon, Molybdän, Wolfram u.s.w.) sind im allgemeinen sehr widerstandsfähig gegenüber Korrosion in sauren und oxidierenden Medien, z.B. werden Nb und Ta nur in geringem Maße von 200° C warmer konzentrierter Schwefelsäure und elementärem Chlor angegriffen. Außerdem können sie hohen Temperaturen (Schmelzpunkte > 2000° C) in nicht oxidierender Atmosphäre widerstehen.

Die Verwendungsmöglichkeiten für Beschichtungen aus Niob- und Tantalmetall als Korrosionsschutz für besonders beanspruchte Teile in Ventilen, Durchflußmessern, Pumpen und ähnlichem sind in der chemischen Industrie und anderen Industrien zahlreich, weil hier große Forderungen an die Korrosionsfestigkeit gestellt werden.

Beschichtungen aus hochschmelzenden Metallen können elektrolytisch aus chlorid- und fluoridhaltigen Salzschmelzen ausgefällt werden. In der Literatur sind derartige Verfahren beschrieben (G.W. Mellors und S. Senderoff, US Pat. 1969, No. 3,444,058, J.E. Perry, US Pat. 1968, No. 3,371,020, G.P. Capsimalis, E.S. Chen, R.E. Peterson and I. Ahmad, J. Appl. Electrochem. 17, 253 (1987), P. Los and J. Joslak, B. Electrochém. 5, 829 (1989), P. Taxil and J. Mahenc, J. Appl. Electrochem. 17, 261 (1987)), aber es hat sich in der Praxis als sehr schwierig erwiesen, technisch und wirtschaftlich zufriedenstellende Ergebnisse zu erreichen, insbesondere bezüglich Niobbeschichtungen. Es ist unter anderem schwierig, Ausfällungen zu vermeiden, die Alkalimetalle, Oxide und komplexe Oxosalze der hochschmelzenden Metalle beinhalten.

Den oben beschriebenen Bädern für elektrolytische Oberflächenbeschichtung ist gemeinsam, daß sie als Anionen nur Fluorid und komplexe Fluoride und in einzelnen Fällen Chloride enthalten (V.I. Konstantinov, E.G. Polyakov and P.T. Stangrit, Electrochimica Acta 26, 445 (1981), A.N. Baimakov, S.A. Kuznetsov, E.G. Polyakov and P.T. Stangrit, Elektrokhim 21, 597 (1985)). Chloridhaltige Bäder haben jedoch zumeist dendritische Ausfällungen ergeben, oder die Bildung von niedrigeren, positiven Oxidationsstufen der hochschmelzenden Metalle verursacht. Bisher hat man angenommen, daß sogar kleine Oxidmengen für die Ausfällqualität schädlich sind, wenn reine Fluoridbäder verwendet werden. In der Literatur sind allerdings Verfahren beschrieben, wo Niob aus gemischten Fluorid-Chlorid-Schmelzen mit Zusatz von K_2NbF_7 und Nb_2O_5 an der Kathode ausgefällt wird (V.I. Konstantinov, E.G. Polyakov and P.T. Stangrit, Electrochimica Acta 26, 445 (1981), A.N. Baimakov, S.A. Kuznetsov, E.G. Polyakov and P.T. Stangrit, Elektrokhim 21, 597 (1985)).

Aus der US-PS No. 1,815,054 ist außerdem ein Verfahren bekannt, bei dem hochschmelzende Metalle, insbesondere Tantal, durch Elektrolyse von Schmelzbädern aus Alkalimetallhaliden (insbesondere Fluorid) mit Zusatz von Alkalimetall-hochschmelzendes Metall-halogenid Doppelsalzen und einem ionisierbaren oxygenhaltigen Salz des hochschmelzenden Metalls hergestellt werden können. Bei diesem Verfahren erhält man das hochschmelzende Metall in Pulverform und nicht als eine zusammenhängende Oberflächenschicht auf der Kathode. Es wird keine Reduktion des Schmelzbads verwendet, og die oxygenhaltige Verbindung wird an der Anode dekomponiert.

Die vorliegende Erfindung ist von der in der Einleitung des Anspruchs 1 angegebenen Art, und ist geprägt durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruch 1 angegebenen Merkmale. Bei der erfindungsgemäßen Verwendung von Salzschmelzbädern werden die bisher bekannten Nachteile vermieden, z.B. unreine und unzusammenhängende Oberflächenschichten, und die Plattierung mit den genannten Metallen kann kontinuierlich mit einem wirtschaftlich und technisch zufriedenstellendem Ergebnis ausgeführt werden.

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren der in der Einleitung des Anspruchs 4 angegeben Art, das durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 4 angegebenen Merkmale geprägt ist.

Die erfindungsgemäßen Salzschmelzbäder beinhalten außer den Fluoridanionen auch eine wesentliche Menge Oxidanionen. Derart zusammengesetzte Bäder können für die elektrolytische Plattierung von feinkristallinen kohärenen und adhäsierenden Oberflächenschichten aus hochschmelzenden Metallen verwendet werden.

Plattierungen mit hochschmelzenden Metallen aus Fluoridbädern mit Zusatz von Oxidanionen sind bisher nicht bekannt gewesen, und die Verwendung dieser Bäder hat wie erwähnt große Vorteile sowohl technischer als auch wirtschaftlicher Art. Dies ist mittels Untersuchung der Stromausbeute sowie durch Elektronenmikroskopie und EDX-Analysen des ausgefällten Metalls nachgewiesen.

Bei Plattierung muß der Inhalt des Schmelzbads an Metallionen des auszufällenden hochschmelzenden Metalls zwischen 1,0 und 8 Atom % liegen, und das Molverhältnis zwischen Oxid und Metall muß im Intervall 0,1 bis 1,5 liegen, um kohärente Oberflächenschichten aus reinem Metall bei Arbeitstemperaturen zwischen dem Schmelzpunkt und etwa 900 °C zu erreichen.

Das Redoxniveau des Schmelzbads muß durch Zugabe eines Redoxmittels auf einem passenden Wert gehalten werden.

Dies kann das hochschmelzende Metall in Metallform oder eine Verbindung mit der gleichen Wirkung sein.

Die elektrolytische Ausfällung muß in einer inerten, nicht oxidierenden Atmosphäre aus z.B. Argon, Neon, trockenem Stickstoff oder unter Vakuum erfolgen.

Die erfindungsgemäße Badzusammensetzung ist nicht korrosiver, als daß Behälter und ähnliches aus irgendwelchem Material verwendet werden können, das nicht wesentlich mit der Schmelze reagiert, z.B. glasartiger Kohlenstoff, Graphit, stabilisierende Zirkonoxide, Nickel und nickelhaltige Materialien, Sialone und Aluminiumnitrid.

Die Kathode, auf der das Metall ausgefällt wird, muß aus einem elektrisch leitenden, festen Material bestehen, das nicht in zu hohem Maße mit dem Schmelzelektrolyt reagiert. Dies kann Stahl, legierter Stahl, Graphit, Nickel, nickelhaltige Legierungen oder Kupfer sein.

Die Anode kann aus dem auszufällenden Metall bestehen, z.B. in Form von Stangen, Metallfolie oder Platten in verschiedenen geometrischen Ausbildungen. Die Anode dient somit als Quelle für das auszufällende Metall, und hält außerdem die Oxidationsstufe des hochschmelzenden Metalls im Schmelzbad im gewünschten Bereich fest.

Das Elektrolytbad kann auch als Metallquelle verwendet werden. In diesem Fall kann eine inerte Anode aus beispielsweise Graphit, glasartigem Kunststoff oder Platin verwendet werden. Bei Verwendung des Elektrolytbads als Metallquelle müssen der Schmelze Metallionen zugesetzt werden, so daß die Konzentration des auszufällenden Metalls innerhalb des gewünschten Intervalls gehalten wird. Außerdem muß ein Reduktionsmittel zugeführt werden, z.B. das betreffende hochschmelzende Metall, damit die Oxidationsstufe korrekt wird.

Die erfindungsgemäße Badzusammensetzung basiert sich darauf, daß Alkalifluorid-Schmelzmischungen mit Zusatz von Niob/Tantal-Fluoriden, Niob/Tantal-Oxiden, Niob/Tantal Oxofluoriden oder Mischungen hiervon als Elektrolyt verwendet werden, sowie Oxid in ausreichender Menge, um das Metall/Oxid Verhältnis in dem gewünschten Intervall zu halten.

Die bevorzugte Grundschmelze (Lösungsmittel) ist die eutektische Mischung aus LiF-NaF-KF. Dieser Mischung wird Niob/Tantal in Form von Fluoriden, Oxofluoriden, komplexen Fluoriden/Oxofluoriden oder Oxiden zugesetzt. Um den korrekten Oxidinhalt der Schmelze zu erreichen, wird diese eventuell mit beigemischten Oxiden der 1. oder 2. Hauptgruppe, und/oder Oxiden oder Oxofluoriden des auszufällenden Metalls justiert. Diese Bestandteile bilden das Elektrolytbad.

Beispiel 1.

Niob wurde aus einer Schmelze mit dem Inhalt 2,7 Mol % Niob und 2,7 Mol % Oxid mit eutekti-

schem LiF-NaF-KF als Grundschmelze auf eine Stange aus niedrigkohiertem Stahl plattiert. Niob wurde als K_2NbF_7 und das Oxid als Na_2O zugesetzt. Die Anode bestand aus einer 1 mm dicken Niobplatte. Prozeßtemperatur $700^{\circ}C$, Stromdichte (kathodisch) 77 mA/cm^2 . Vor der Elektrolyse war die Niob-Anode 3 Stunden lang in das Elektrolytbad eingetaucht. Die kathodische Stromausbeute war 95%. Die ausgefällte Oberflächenschicht war kristallin, kohärent und haftete gut am Substrat aus niedrigkohiertem Stahl. EDX-Analysen zeigten, daß die Schicht aus 100% Niob bestand.

Beispiel 2

Niob wurde unter den gleichen Prozeßbedingungen wie in Beispiel 1 auf Kohlenstoffstahl plattiert. Der Schmelzelektrolyt war eine eutektische Mischung aus LiF-NaF-KF mit einem Niobinhalt von 3,2 Mol % und einem Oxidinhalt von 3,2 Mol %. Die ausgefällte Oberflächenschicht bestand aus reinem Niob (EDX-Analyse), war feinkristallin, kohärent und haftete gut am Substrat. Die kathodische Stromausbeute war 77%.

Beispiel 3.

Niob wurde unter den gleichen Prozeßumständen wie in Beispiel 1 auf Kohlenstoffstahl ausgefällt. Der Schmelzelektrolyt war eine eutektische Mischung aus LiF-NaF-KF mit beigefügtem oxidhaltigem NbF_5 . Der Inhalt von Niob und Oxid, war jeweils 2,7 und etwa 3,2 Mol %. Die ausgefällte Schicht war kohärent, feinkristallin und haftete gut an der Unterlage aus Stahl. EDX-Analysen zeigten, daß die Oberflächenschicht 100% Niob war. Die kathodische Stromausbeute war 56%.

Beispiel 4.

Tantal wurde aus einer Grundschmelze aus eutektischem LiF-NaF-KF mit zugesetztem K_2TaF_7 und Na_2O auf Kohlenstoffstahl ausgefällt. Der Mol % von Tantal und Oxid, war jeweils 2,7 und etwa 2,0. Als Anode wurde ein Zylinder aus 1 mm dicker Tantalfolie verwendet. Vor der Elektrolyse war die Anode 3 Stunden lang eingetaucht. Die Prozeßtemperatur war $700^{\circ}C$. Die ausgefällte Oberflächenschicht bestand aus reinem Tantalmetall, war kohärent, feinkristallin und haftete gut an der Unterlage aus niedrigkohiertem Stahl. Die kathodische Stromausbeute war 78%.

Beispiel 5.

Zirkonium wurde aus einer eutektischen LiF-NaF-KF-Schmelze mit beigemischtem K_2ZrF_6 ausgefällt. Mol % von Zr und Oxid war für beide 2,7%.

Als Anode wurde 1 mm dicke Zirkonmetallfolie verwendet. Die kathodische Stromdichte war 40 mA/cm², un die Prozeßtemperatur 700 °C. Die ausgefällte Zirkonmetallschicht haftete gut am Substrat aus niedriggekohltem Stahl. Die Stromausbeute war 58%.

5

Patentansprüche

1. Schmelzbad für die elektrolytische Oberflächenbeschichtung mit einem der hochschmelzenden Metalle Nb, Ta, Zr, W oder Mo, insbesondere Niob oder Tantal, auf der Basis einer Salzschmelze aus Alkalimetallfluoriden und einem Fluorid des hochschmelzenden Metalls, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Inhalt des Bades an Metallionen des hochschmelzenden Metalls zwischen 1 und 8 Atom % liegt, daß das Bad Oxidanionen enthält und mit dem hochschmelzenden Metall in metallischer Form in Berührung ist oder ein entsprechendes Redoxmittel enthält, und daß das Molverhältnis zwischen Oxid und dem hochschmelzenden Metall im Intervall 0,1 bis 1,5 liegt. 10
2. Bad nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß es Oxidanionen in Form eines Alkalimetallocxids oder eines Oxids, Oxofluorids oder komplexen Oxofluorids des hochschmelzenden Metalls enthält. 15
3. Bad nach Anspruch 1 - 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß es das hochschmelzende Metall in Form eines Fluorids, eines Chlorids, eines komplexen Fluorids, eines komplexen Chlorids, eines Oxids, eines Oxofluorids oder eines komplexen Oxofluorids des hochschmelzenden Metalls enthält. 20
4. Verfahren für die elektrolytische Oberflächenbeschichtung mit einem der hochschmelzenden Metalle Nb, Ta, Zr, W oder Mo, insbesondere Niob und Tantal, in einer inerten, nicht oxidierenden Atmosphäre oder unter Vakuum, dadurch **gekennzeichnet**, daß für die Elektrolyse ein Bad mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 - 3 verwendet wird. 25

30

35

40

45

50

55



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 93 61 0041

| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
|--|--|---|--|
| Category | Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages | Relevant to claim | CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.5) |
| X | US-A-2 905 599 (WICK) * column 1, line 40 - line 51 * * column 2, line 15 - line 18 * ----- | 1-4 | C25D3/66 |
| | | | TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.5) |
| | | | C25D |
| The present search report has been drawn up for all claims | | | |
| Place of search | Date of completion of the search | Examiner | |
| THE HAGUE | 22 October 1993 | NGUYEN THE NGHIEP, N | |
| CATEGORY OF CITED DOCUMENTS | | T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document | |
| X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document | | | |