



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **317964**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl⁷

C 23 C 4/10, 4/04

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19994881	(86)	Innt.inng.dag og søknadsnr	1998.03.24 PCT/EP98/01729
(22)	Inng.dag	1999.10.07	(85)	Videreføringsdag	1999.10.07
(24)	Løpedag	1998.03.24	(30)	Prioritet	1997.04.08, DE, 19714433
(41)	Alm.tilgj	1999.11.15			
(45)	Meddelt:	2005.01.17			
(71)	Søker	Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG , Postfach 11 13 26, D-65926 Frankfurt am Main, DE			
(72)	Oppfinner	Heinrich Kühn, Brechen, DE Katharina Seitz, Frankfurt am Main, DE Stephan Süsbrich, Königstein, DE Michael Hornung, Frankfurt, DE Frank Hiltmann, Kriftel, DE			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS , Postboks 765 Sentrum, 0106 OSLO, NO			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for fremstilling av et titanboridholdig belegg
(56)	Anførte publikasjoner	Ingen
(57)	Sammendrag	

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte fremstilling av et belegg med et titanboridinnhold på minst 80 vekt%, hvorved et belegg med 0,1 mm til 1 mm tykkelse med porøsitet på maksimalt 10vol.% og med et oksygeninnhold på mindre enn 1 vekt% blir påført overflaten til et bæreelement gjennom plasmaspøyting i en atmosfære som nesten eller fullstendig er fri for oksygen, hvorved sprøtepulveret ikke blir tilsatt noe metallisk pulver.

Den foreliggende oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av et belegg med et titanboridinnhold på minst 80 vekt%, med en tykkelse på 0,1 mm til 1 mm, med en porøsitet på maksimalt 10 vol% og med et oksygeninnhold på mindre enn 1 vekt% ved plasmaspøyting. Videre angår oppfinnelsen anvendelse av belagte legemer.

5

Ved utvinningen av aluminium ved elektrolyse av aluminiumoksid blir aluminiumoksidpulver oppløst i en elektrolytt, den såkalte fluoridsmelte som hovedsakelig består av kryolitt. Det katodisk utskilte aluminium samler seg under fluoridsmelten på den i vesentlighet av karbonblokker bestående cellebunn, hvorved overflaten av flytende aluminium eller et faststofflegeme befuktbar av denne danner katoden. Strømtilføringen på katodesiden foregår gjennom karbonblokkene som er forbundet med hverandre gjennom temperatur- og korrosjonsfaste klebe- eller stampemasser og som omslutes av et metallkar eller en beholder. Den elektriske strøm blir tilført karbonblokkene over strømskinner eller barrer som er innført i innsnitt i karbonblokkene og som er forbundet med disse. På anodebjelken fastgjorte anoder, ved konvensjonell fremgangsmåte hovedsakelig bestående av karbon dukker fra oven ned i elektrolytten. På anoden oppstår gjennom elektrolyttisk nedbrytning av aluminiumoksid oksygen, som ved karbonanoder omsettes til karbondioksid og karbonmonoksid. Elektrolysen finner vanligvis sted i et temperaturområde mellom 940 og 970°C.

20

En vesentlig ulempe ved de av karbon bestående katodeblokker er deres dårlige befuktningsevne av det ved driften av elektrolysecellen dannede smeltede flytende aluminium. Av denne grunn er det for drift av cellen nødvendig at et forholdsvis tykt aluminiummetallsjikt dekker karbonblokkene. Da tykke metallsjikt blir betydelig forformet av elektromagnetiske krefter og konveksjonsstrømninger må en sammenligning større avstand overholdes mellom karbonblokkene og de ovenfor blokkene anordnede karbonanoder, for å forhindre en mulig kortslutning. Dette fører til et høyere elektrisk effektbehov for cellen. Videre fører den dannede metallstrømningen, ved fasegrensen flytende aluminium/elektrolytt på grunn av den ringe grenseflatespenningen til en forminskert kjemisk oppløsning eller til en finere dispergering av aluminiumet i elektrolytten. Alt dispergert aluminium som kommer i nærheten av anoden blir ved kontakt med det anodisk utviklede karbonmonoksid og karbondioksid gjenoksydert til aluminiumoksid. Derved oppstår merkbare tap i strømutflyttet. Av denne grunn er man tvunget for en prosess som vanligvis arbeider ved høye strømtettheter å anvende helt uvanlig bred elektrodeavstand på 4 til 6 cm, for at strømutflyttetapet ikke skal bli for høyt. Til minskning av det derav følgende større

35

spenningsfall og energibehov er det derfor blitt foreslått å anvende katoder som blir befuktet av aluminium og tillater mindre elektronavstander (interpolaravstand).

Riktignok blir nesten alle metaller som er faste ved smeltepunktet til flytende aluminium godt befuktet av aluminium, men de fleste av disse har en god til særdeles god oppløselighet i flytende aluminium og de danner i det minste intermetalliske faser med dette meget reaktive metall. Kun intermetalliske forbindelser som TiB_2 og ZrB_2 med høyere negativ fri dannelsesentalpi og følgelig med høyere gitterenergi er bestandige overfor flytende aluminium og oppløses kun ubetydelig. Ved siden av befuktbarheten gjennom flytende aluminium og motstandsdyktigheten overfor flytende aluminium og kryolitt-/leiresmelter bør det ideelle katodematerialet oppfylle enda videre krav: Det må ha en tilstrekkelig stor mekanisk fasthet, være holdbar overfor termosjokk, være tilstrekkelig elektrisk ledende og ha en tilstrekkelig god vedheftning på de underliggende katodeblokkene, i det tilfellet hvor det dreier seg om et belegg.

15

De potensielle fordelene ved anvendelsen av elektrisk ledende titandiborid til denne anvendelse har vært kjent i mer enn 25 år. Men forsøkene på å anvende titanborid-katoder i kommersielle elektrolyseceller har inntil nå mislykkes på grunn av deres korte levetid. Titandiborid-materialene som var tilgjengelige var følsomme overfor intergranular penetrering av aluminiummetall, hvilket til sist førte til en komplett oppløsning hhv. nedbrytning av materialet. Andre materialegenskaper komplementerte problemet: titanborid er et meget sprøtt materiale og er termosjokkfølsomt og motstår dårlig slag og støt.

Men dagens energisituasjon, koplet med utviklingen og forbedringene innenfor materialteknologien i de siste 15 år førte til et nytt forsøk på å utvikle titandiborid-katoder. På grunn av de høye kostnader til titanborid og problemene ved fremstilling av en massiv materialkatode av titanborid ble forskjellige cellebekledninger hhv. belegninger utviklet. Fremgangsmåter til fremstilling av strømbærende titanboridelementer i elektrolyseceller til aluminiumsmeltestrømelektrolyse er beskrevet i følgende kjente teknikk:

En mulighet er å anvende fliser, kakler eller andre forutfremstilte deler av titandiborid hhv. titandiboridholdige materialer. Titandiboridkaklene kan fremstilles gjennom varm-pressing eller sintring. DE-A-36 38 937 beskriver den forntilpassede innbygning av svalehaleaktige formede deler i overflaten til karbonkatodene for å unngå klebemidler.

I US-A-5 286 359 blir det i stedet for kakler fastgjort spesielt utformede deler i katodeoverflaten. Disse deler består av titandiborid, TiB_2 -Al eller TiB_2 -grafitt.

5 WO-A-8201018 beskriver en fremgangsmåte hvorved TiO_2 , B_2O_3 , råoljekoks og et bindemiddel blandes sammen, elementer formes og kalsineres etterfølgende. De derved dannede porøse emner blir impregnert med en borforbindelse og igjen oppvarmet derved oppstår et grafitt-titandiborid-komposittlegeme. Disse elementer er fortrinnsvis soppformede med horisontal overflate som vendes henimot anodeundersiden.

10 Belegningsfremgangsmåter som direkte anbringer et belegg på katodeoverflaten blir tilsvarende anvendt. US-A-4 466 995 offentliggjør en fremgangsmåte til belegning av katodeoverflaten med en blanding av Refractory Hard Material (RHM), (ildfast hardt materiale), med varmeherdbare bindemidler, løsemidler og karbonholdige fullmaterialer, hvor RHM står for forbindelsene TiB_2 , TiC, ZrB eller ZrC.

15

I EP-A-0 021 850 beskrives som belegningsfremgangsmåte den elektrolytiske utskillelse av TiB_2 fra en smeltet elektrolytt, som kilde til titan hhv. bor inneholder elektrolytten titandioksid eller et titanat hhv. et borat.

20 I DE-A-23 05 281 beskrives en fremgangsmåte til fremstilling av katoder hvorved det på en flate påføres et belegg eller et overtrekk av smeltet eller høysintret tett ildfast hardt materiale. Som hardt materiale betegnes boridene, nitridene, karbidene og silisidene til overgangsmetaller fra den fjerde til sjette gruppe i det periodiske system. Dette smeltesjikt kan enten oppnås ved en oppvarming til temperaturer fra 2.200 til 2.300°C
25 eller gjennom plasmaspøyting.

I DE-A-23 12 439 beskrives en fremgangsmåte til belegning av en beholder til et katodekar. På denne beholder blir et tørt belegg av elektrisk ledende keramisk materiale påført derved at det keramiske materialet innføres i en ionisert gasstråle med høy
30 energiinnhold og at materialet blir påført i flytende tilstand. Til beskyttelse mot oksidasjon blir den ioniserte gasstråle omsluttet av en beskyttelsesmantel ("shroud") av inert eller reduserende gass.

I avhandling nr. 22, 19.1.89 - 1989 ved Rheinisch-Westfälischen Technischen
35 Hochschule Aachen av Doris Jäger, "Spritztechnische Verarbeitung von Refraktärmetallen und Refraktärhartstoffen für Korrosions- und Verschleisschutzanwendungen" beskrives vakuumplasmaspøytingen av tungtflytende

metaller og tungtflytende metallforbindelser. 2 mm tynne plater av stål med en størrelse på få kvadratcentimeter belegges blant annet med titandiborid hvorved det ble arbeidet med et trykk på 150 til 350 mbar. Angivelser av og syreinnholdet i det anvendte sprøytepulveret og det derav fremstilte belegg mangler. De tynne platene blir under
5 belegningen kjølt med argon.

Således må man fastslå at på tross av temmelig omfattende anstrengelser som inn til nå er blitt foretatt og de potensielle fordelene gjennom anvendelsen av titandiborid som strømledende element, anvendes titandiborid i dag ikke kommersielt innenfor
10 aluminiumsindustrien som elektrodemateriale. Den manglende akseptans kan føres tilbake til den korte driftstid ved celledrift. Det beskrives at slike strømførende elementer allerede etter meget kort driftstid holder opp med å virke eller ikke viser den ønskede energibesparingseffekt.

15 Ved sintrede deler er dette svikt knyttet til penetreringen av elektrolytt eller aluminium. Det er kjent at inntrengningen av flytende faser i korngrensene til sintrede faste stoffer kan ha meget uønskede effekter. Titandiborid-kakler f.eks. er mottagelige overfor et hurtig angrep av aluminium- og/eller kryolittsmelte i korngrensene, idet oksygen for utrensninger under sintringsforløpet fortrinnsvis samler seg i korngrensene. Tidligere
20 forsøk på å hindre oppløsningen av titandiborid-kakler førte til anvendelse av meget rent titandiborid-pulver. Oksygeninnholdet var mindre enn 50 ppm og prisen tre til fire ganger høyere enn ved normalt pulver med et oksygeninnhold på omkring 3000 ppm. En videre ulempe er at fremstillingskostnadene til kaklene stiger betydelig da spesielle filtringsbetingelser må overholdes. Det kjennes ingen celle som har arbeidet suksessfullt
25 med titandiborid-kakler over en lengre tidsperiode. Enten har titandiboridet oppløst seg eller kaklene har løst seg fra bærematerialet av karbon på grunn av de forskjellige varmeutvidelseskoeffisienter til tiandiborid og karbon. Andre begrunnelser til sviktet av titandiborid-kakler eller -belegg er mangelen på mekanisk fasthet eller ringe motstand mot termosjokk.

30

Katoder eller katodebelegg av et komposittmateriale av titandiborid med karbon, grafitt og/eller titankarbid eller lignende harde stoffer befuktes ikke godt av aluminium, slik at det her ikke forventes en stor energiinnsparingseffekt. Til blandingen senker den elektriske ledningsevne og for det meste forringer det tilblandede materialet
35 holdbarheten, da det ofte ikke er særlig bestandig overfor aluminium.

Thin Solid Films, 224, 1993, 148-152 lærer at titandiboridbelegg som fremstilles ved hjelp av atmosfærisk plasmasprøyting på grunn av deres fremstillingsfremgangsmåte kan inneholde opp til 14 vekt% oksygen, hvor utgangspulveret inneholdt 2 vekt% oksygen. Således er disse belegg meget mottagelig overfor korrosjon av flytende aluminium. Anvendelsen av en gassbeskyttelsesmantel ("shroud") omkring plasmabrenneren reduserer kun utilstrekkelig oksygenopptaket i det reaktive titandiborid til 9 vekt%.

Inertgassplasmasprøytingen hvorved både emnet som skal belegges så vel som plasmabrenneren befinner seg fullstendig i en inert gassatmosfære, forhindrer inntrengningen av oksygen, men imidlertid fører gassinnslutninger i belegget til et ganske porøst belegg, som gir meget stor angrepsflate for korrosjonen og erosjonen.

Plasmasprøytingen under redusert trykk ved 10 til 200 mbar ga etter noen eksperimenter (Tabell 1) i motsetning til Jägers avhandling en minimal påføringsvirkningsgrad og dermed synker det økonomiske grunnlaget for fremgangsmåten drastisk. Belegningen av små, tynne plater fører til en fullstendig annen temperaturfordeling enn ved storformatbærelegemer, som taler for den ved Jäger nødvendige kjøling med argon. Følgelig kommer det også til en annerledes belegningsstrukturdannelse, vedheftning og en annen påføringsvirkningsgrad.

Til grunn for oppfinnelsen lå oppgaven å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av et titanboridholdig belegg til bærelegemer med store overflater, spesielt til karbon- og/eller grafittlegemer, med hvilken korrosjons- og erosjonsbestandige, vedheftende belegg kan oppnås, som egner seg til anvendelsen i en aluminiumsmeltestrøm elektrolysecelle. En videre oppgave var å foreslå en økonomisk arbeidende fremgangsmåte som er anvendelig i en industriell prosess.

Oppgaven blir løst med en fremgangsmåte til fremstilling av et titanboridinnhold på minst 80 vekt%, kjennetegnet ved at et belegg med en tykkelse på 0,1 mm til 1 mm med en porøsitet på maksimalt 10 vol% og med et oksygeninnhold på mindre enn 1 vekt% påføres på overflaten til et bærelegeme ved plasmasprøyting i en atmosfære, som er nesten eller fullstendig fri for oksygen, hvorved sprøytetpulveret ikke blir tilsatt noe metallisk pulver.

For den suksessfulle anvendelsen av et belegg fremstilt ifølge oppfinnelsen må dets titanboridinnhold minst være 80 vekt% og dens tykkelse minst 0,1 mm. Den forholdsvis

store sjikttykkelse er nødvendig på grunn av overflateprofilen, som kan føres tilbake til porøsiteten og den grove strukturen til bærelegemematerialet. Med stigende sjikttykkelse vokser de ved opptredende temperaturendringene på grunn av de forskjellige varmeutvidelseskoeffisientene til beleggs- og bærelegemematerialet

5 mekaniske spenninger i belegget. Derved kan revner dannes, som tillater inntrengningen av aggressive medier. Den maksimale sjikttykkelse bør derfor høyst være 1 mm, porøsiteten maksimalt 10 vol%. Spesielt gunstig er belegg med en midlere tykkelse mellom 0,2 og 0,5 mm. Foretrukket blir en porøsitet på 4 til 6 vol%, da porene her allerede ved relativ liten sjikttykkelse ikke tillater noen forbindelse mellom bærelegemet

10 og medium, men de mekaniske spenningene i belegget er på grunn av den tilstedeværende restporøsitet tilstrekkelig liten.

Avgjørende for anvendelsen av fremgangsmåten til fremstillingen av belagte bærelegemer for anvendelsen i aluminiumelektrolyseceller er at det ved den

15 oppfinnelsesmessige utførelse av plamasprøytingen oppnås titanboridbelegg med en betydelig høyere renhet enn det er tilfellet ved den vanlige sintring til titanboridlegemer eller -belegg. Gjennom den høye renheten som oppnås gjennom en målrettet innstilling av oksygeninnholdet i titanboridbelegget til mindre enn 1 vekt%, fortrinnsvis på under 0,6 vekt% blir korrosjonen og erosjonen av belegget gjennom metall- eller/og

20 elektrolyttsmeltet tilnærmedesvis forhindret.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er egnet til belegging av valgfri formede bærelegemer, fortrinnsvis til bærelegemer av karbon og/eller grafitt. Denne type legemer er spesielt legemer av syntetisk fremstilt karbon eller grafitt som fremstilles ut fra et

25 forproduktlegeme bestående av en fyllstoffblanding og et bindemiddel gjennom behandling ved høye temperaturer under utelukkelse av oksiderende virkende substanser, herunder forstås enten legemer, som ved fremstillingen er blitt oppvarmet til temperaturer på ikke mer enn 1400°C eller legemer som ved fremstillingen er blitt oppvarmet til temperaturer på mer enn 1600°C, fortrinnsvis til temperaturer på 2400 til

30 3000°C eller slike legemer som ved fremstillingen er blitt oppvarmet til temperaturer på ikke mer enn 1400°C og hvis fullstoffandel ved siden av en andel av ikke grafittert koks også inneholder partikkelformet grafitt. Det dreier seg fortrinnsvis om bærelegemer med store overflater, slik at flater på mer enn 1 m² belegges.

35 Bærelegemeoverflatene kan f.eks. før beleggingen forberedes f.eks. gjennom sandblåsing, lysbuerensing eller/og oppvarmning opp til omkring 600°C. Bærelegemene må være hovedsakelig fettfrie, støvfrie og tørre.

For å kunne belegge så store overflater i en for en produksjonsfremgangsmåte akseptabel tidsperiode må det anvendes pulverfremføringshastigheter på minst 30 g pulver pr minutt, dette fører ved storflatede katodeelementer til aluminiumsmeltestrøm-
elektrolysen og ved sjikttykkelse på 0,2 til 0,5 mm til belegningstider på gjennomsnittlig
5 1 til 2 timer pr kvadratmeter.

Til sikring av en ensformig høy påføringsvirkningsgrad og en høy prosessikkerhet for den lange belegningstiden må det anvendte sprøytepulveret oppfylle en tilsvarende spesifikasjon. Dette betyr spesielt høye krav til kornstørrelsen hhv. kornstørrelses-
10 fordelingen til sprøytepulveret hhv. sprøytepulverblandingen. Den gode risleevnen og ensformigheten til et sprøytepulver er en forutsetning for denne søknad. Den midlere kornstørrelsen til sprøytepulveret eller sprøytepulverblandingen bør ikke være mer enn 55 μm . Med midlere kornstørrelser over denne verdien blir de grove pulverpartiklene ikke smeltet tilstrekkelig på grunn av den korte oppholdstiden i plasmaflammen og på
15 grunn av det høye smeltepunkt til titandiborid. Dette fører til innslutningen av runde, ikke fullstendig smeltede partikler i belegget og som følge herav til mekaniske spenninger inne i belegget. Fortrinnsvis blir et sprøytepulver eller en sprøytepulverblending med en midlere pulverkornstørrelse på 10 til 55 μm , spesielt fra 20 til 30 μm , hovedsakelig eller fullstendig smeltet i en plasmaflamme.

20 Fortrinnsvis smelter et sprøytepulver eller en sprøytepulverblending med en finpartikkelandel av mindre eller lik med 3 μm på mindre enn eller lik med 1 vekt%, da små pulverpartikler i sammenligning med de store pulverpartikler smelter meget hurtig, overoppheter seg og delvis fordamper. Dette kan føre til avleiringer på veggen til
25 plasmadysen og dermed til forstoppelser av dysen. Den lange belegningstiden på 1 til 4 timer for belegning av store overflater på et bærelegeme kan bl.a. ikke oppnås med et pulver med en for liten midlere kornstørrelse eller med en for stor andel av fine partikler. En videre ulempe ved siden av avleiringen i dysen er massetapet gjennom fordampning, som er en betydelig kostnadsfaktor med så dyre materialer. Videre kan en
30 overoppvarming av titandiborid-partiklene være av stor ulempe da som det fremgår av fasediagrammet til E. Rudy, Technical Report AFML-TR-65-2, Part V, 1969 TiB_2 -fasen har et smalt eksistensområde og den har ved høye temperaturer tilbøyelighet til nedbrytning. Derved dannes faser som er løselige i smelten ved denne temperatur.

35 Fordelaktig for belegningsfremgangsmåten er et noe grovere sprøytepulver eller sprøytepulverblending som medfører en forhøyet prosessikkerhet og også et minsket oksygeninnhold. Gjennom den større spesifikke overflate til et finere pulver blir tydelig

mer oksygen brakt inn. Som eksempel viser en TiB_2 -pulverkornfraksjon med en d_{50} -verdi på 12 μm til sammenligning med en fraksjon med en d_{50} -verdi på 21 μm som ble utvunnet fra en og samme materialet et dobbelt så høyt oksygeninnhold. Derfor må det ikke tvangsmessig anvendes et pulver som gjennom en spesielt krevende fremstillingsfremgangsmåte er oksygenfattig, men anvendelsen av en grovere kornfraksjon kan minske så vel oksygeninnholdet som også kostnadene tilstrekkelig.

På overraskende måte ble det funnet at påføringen under lett undertrykk fører til en minskning av oksygenandelen i belegget ved sammenligning med det anvendte utgangspulveret. Spesielt effektivt virket denne prosess når et visst restkarboninnhold var til stede i utgangspulveret som muliggjorde dannelsen av lett flyktige forbindelser i form av CO eller karbonylforbindelser. Dette muliggjorde en vesentlig mer økonomisk fremgangsmåte, som kan anvende det kostnadsgunstige pulver med et noe høyere oksygeninnhold og allikevel oppnås et belegg med den nødvendige renhet. Karboninnholdet bør imidlertid ikke være for høyt, da det ellers danner seg TiC, som ikke har en så høy korrosjonsstabilitet overfor flytende aluminium.

Ved vesentlig fravær av karbon i pulveret utgjør oksygeninnholdet i sprøytepulveret eller sprøytepulverblandingen, som smeltes fortrinnsvis mindre enn eller lik med 1 vekt%. Ligger oksygeninnholdet over 1 vekt% bør det proporsjonalt hertil også opptre et forhøyet karboninnhold. Forholdet oksygeninnhold til karboninnhold i sprøytepulveret eller sprøytepulverblandingen ligger da fortrinnsvis i området fra 0,7: 1 til 5:1.

Under begrepet sprøytepulver forstås ved siden av en meget ren pulverkvalitet også en teknisk kvalitet, som fremstillingsavhengig inneholder et lite innhold av forskjellige urenheter. Typiske urenheter er ved siden av de allerede nevnte hoved-urenheter oksygen og karbon f.eks. nitrogen, jern og andre metalliske urenheter. Summen av dette innholdet utgjør vanligvis mindre enn 2,5 vekt%, ofte mindre enn 1 vekt%. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir sprøytepulveret ikke tilsatt metallisk pulver. Fortrinnsvis utgjør de metalliske urenheter ≤ 1 vekt%, spesielt foretrukket $\leq 0,5$ vekt%, helt spesielt foretrukket $\leq 0,1$ vekt%. Ved angivelsene til sammensetningen av sprøytepulveret eller sprøytepulverblandingen til denne oppfinnelsen blir de fremstillingsbetingede urenheter ikke nevnt eksplisitt, tvert imot regnes ut fra et 100 % rent materiale. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir det fortrinnsvis fremstilt et belegg med et innhold av metalliske urenheter på < 1 vekt%, spesielt $\leq 0,5$ vekt%.

Innenfor rammene av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ligger det at materialet anbringes i en inert eller reduserende virkende beskyttelsesatmosfære, altså i en atmosfære som nesten eller fullstendig er fri for oksygen. Under nesten fri for oksygen blir det innenfor rammene av denne søknad forstått et oksygeninnhold på opp til 3 vol% av kammeratmosfæren, fortrinnsvis opp til 1 vol%, spesielt foretrukket kun opp til 0,1 vol%. Derved hindres reaksjonen av boridene med oksygen under dannelse av oksider. Med avtagende trykk i belegningskammeret stiger tykkelsen av det oppnådde belegg, mens sprøytepartiklene kolliderer med en større hastighet med overflaten enn ved plasmaspøyting under normaltrykk. En lav porøsitet minsker angrepsflaten for den korrosive smelten i anvendelsestilfellet. De høyere partikkelhastigheter ved lavere trykk begunstiger ytterligere dannelsen av et tett med overflaten til bærelegemet forbundet belegg. Imidlertid minsker påføringsvirkningsgraden (kvotient mellom det som belegg påførte pulvermengde og den fremførte pulvermengden) med avtagende atmosfærisk trykk i belegningskammeret. Ved trykk under 500 mbar går påføringsvirkningsgraden enda mot null. En forringelse i trykket i belegningskammeret kan altså tydelig forhøye produksjonskostnadene, idet utgangspulveret er en stor kostnadsfaktor.

Oppfinnelsemessig kan fremgangsmåten optimeres slik at porøsiteten til belegget er egnet til anvendelsen, vedheftningen til overflaten er tilstrekkelig og påføringsvirkningsgraden er økonomisk. Fortrinnsvis plasmaspøytes i en nesten eller fullstendig oksygenfri atmosfære ved trykk på minst 500 mbar, spesielt fra 750 til 950 mbar. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er det en fordel at TiB_2 -partiklene hovedsakelig smeltes helt eller fullstendig. Dette anbefales idet en vedheftning av belegget er vanskelig uten en lavtsmeltende f.eks. metallisk eller oksidisk bindemiddelfase.

Som plasmagass anvendes spesielt en blanding av hovedsakelig argon og hydrogen. Fortrinnsvis blir plasmaflammen drevet av en plasmagassblanding med 60 til 80 vol% argon og 40 til 20 vol% hydrogen. Ved denne sammensetningen tilføres den nødvendige energien til de høyt smeltende titanboridpartikler og det oppnås en tilstrekkelig god smeltning av pulverpartiklene.

Vedheftningen av titanboridbelegget ifølge oppfinnelsen til bærelegemet av karbon eller/og grafitt er så høy, at ved en påvirkning av belegget f.eks. gjennom slag eller støt vil en oppstått revne, så lenge den forløper hovedsakelig parallell med beleggoverflaten, ikke løper midt gjennom belegget og ikke gjennom grenseflaten mellom belegg og bærelegemet, men i bærelegemet. Ensformigheten til strukturen er garantert på grunn av ensformigheten til sprøytepulveret og fremgangsmåtebetingelsene.

Sprøytepulveret kan homogent blandes med 0 til 20 vekt% zirkonborid-pulver med fortrinnsvis tilsvarende kornstørrelsesfordeling som for titanborid-sprøytepulveret og forarbeides på tilsvarende måte som dette. Fortrinnsvis blir et belegg med en andel av zirkonborid på 0,2 til 16 vekt% spesielt fra 2,5 til 12 vekt% plasmasprøytet. Det kan
 5 også tilblandes borider fra overgangsmetallet fra IV., V. og VI. gruppen i det periodiske system, eventuelt også et borid av aluminium til sprøytepulveret eller sprøytepulverblandingen, fortrinnsvis i den foretrukne kornstørrelsesfordeling og i mengde på opptil 12 vekt%, spesielt foretrukket opptil 6 vekt%, helt spesielt foretrukket opptil 2 vekt%. Tilsetningen av disse tilsetningsstoffer er ikke fremgangsmåtebetenget begrenset, men
 10 gjennom de ytterligere egenskapene til belegget til anvendelsesformålet, som f.eks. gjennom kjemisk bestandighet overfor flytende aluminium og elektrolyttsmelten ved driftstemperaturer. Andelen av titanborid utgjør fortrinnsvis 84 til 99,99 vekt%, spesielt 88 til 99,95 vekt%, spesielt foretrukket mer enn 94 hhv. 99,9 vekt% og spesielt 97 til 99,85 vekt%, fortrinnsvis omkring 99,8 vekt%.

15

Ifølge oppfinnelsen belegges med fremgangsmåte spesielt bærelegemer av karbon og/eller grafitt, spesielt delvis eller fullstendig grafitterte karbonlegemer. Fortrinnsvis belegges som bærelegeme et karbonlegeme,

20 - som ved fremstillingen ble oppvarmet til temperaturer på ikke mer enn 1400°C,

eller

25 - som ved fremstillingen ble oppvarmet til temperaturer i området fra 1600 til 3000°C eller

- som ved fremstillingen ble oppvarmet til temperaturer på ikke mer enn 1400°C og som inneholder en bindemiddelkoksandel og en fyllstoffkoksandel av ikke-grafittert koks så vel som en ytterligere fyllstoffandel som i det minste består av
 30 30 vekt% partikkelformet elektrografitt.

Det kan dog også som bærelegemer belegges andre materialer som stål, andre metaller hhv. legeringer og keramikk, spesielt refraktermetaller og harde stoffer, som komposittmaterialer. De belagte bærelegemer kan også anvendes ifølge oppfinnelsen til
 35 andre formål som f.eks. som elektroder, spesielt som katodelement, som varmeelement, som ildfast bekledning, som varmeskjold, som slitasjefast element eller som beholder,

spesielt som diegel eller fordampningsskip, som dyse, som element i en varmeveksler eller atomreaktor.

Oppfinnelsen omfatter følgelig anvendelse av et bærelegeme med et belegg fremstilt ifølge oppfinnelsen som elektrode, spesielt som katodeelement ved den smelteelektrolytiske fremstilling av aluminium, som varmeelement, som ildfast bekledding, som varmeskjold, som slitasjefast element eller som beholder, spesielt som digel eller fordampningsskip, som dyse, som element til en varmeveksler eller en atomreaktor, til utsmykningsformål, til optikk, optoelektronikk eller elektronikk.

Et kjennetegn for fremgangsmåten er det at bærelegemet kan plasmabesjiktes i kun ett eller to gjennomløp. Fortrinnsvis blir hele tykkelsen til belegget påført i en passasje og hele bærelegemet belegges i ett stykke på en flate med en lengde på opptil 4000 mm og en bredde på opptil 800 mm uten avbrytelser. En enkelt arbeidsgang fører til et mindre oksygeninnhold i belegget og til kortere belegningstid.

Ytterligere kan det før plasmabelegningen med titanboridholdig sprøytepulver eller sprøytepulverblanding påføres et mellomsjikt mellom bærelegemet og belegg for å tilpasse de forskjellige varmeutvidelseskoeffisientene. Oppfinnelsesmessig blir fremgangsmåteparametrene imidlertid fortrinnsvis valgt slik at dette mellomsjikt av kostnadsgrunner kan spares vekk. Dette mellomsjikt kan bestå av det samme eller et kjemisk rett likt materiale som beskyttelsesbelegget og eventuelt med en høyere porøsitet eller av et annet materiale med en passende utvidelseskoeffisient.

Fortrinnsvis blir det på bærelegemene påført et belegg med et titanboridinnhold på minst 95 vekt% titanborid og med en porøsitet på maksimalt 8 vol%. Det omfattes spesielt 96 til 100 vekt% titanborid og en porøsitet på fra 3 til 7 vol%, spesielt foretrukket 97,5 til 99,8 vekt% titanborid. På fordelaktig måte blir sprøytepulveret eller sprøytepulverblandingen tilsatt borider, karbider, nitrider og/eller silisider av aluminium og/eller metaller fra 4., 5. og 6. gruppe i det periodiske system (Ti - Cr, Zr - Mo, Hf - W). Ved større tilsetningsmengder av flere av disse forbindelsene anbefales det å velge innholdet av borider høyest. Spesielt foretrukket antar innholdet av borider opptil 12 vekt%, helt spesielt foretrukket opptil 8 vekt% og innholdet av karbider, nitrider eller/og silisider fra hver av disse tre forbindingsklasser opptil 6 vekt%, helt spesielt foretrukket opptil 3 vekt%.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er egnet til fugefri belegning av valgfrie formede bærelegemer. Hermed kan elektroder og andre storflatede karbon- og grafittlegemer belegges. Spesielt fordelaktig egnet er den til belegningen av store karbonkatodeelementer til aluminiumsmeltestrømelektrolysen. De enkelte katodeelementene har vanligvis en lengde opptil 4000 mm og en bredde på inntil 800 mm. Disse flater kan uten avbrytelse belegges i ett stykke. Høyden til et katodeelement utgjør vanligvis 400 til 500 mm, vekten til et katodeelement utgjør opptil 2,5 t.

Eksempler:

De som bærelegemer planlagte karbon- hhv. grafittlegemer ble etter deres fremstilling, overflatebearbeidning ved fresing og rengjøring lagret tørt og støvfritt og tilsvarende innført i et vakuumbelgningskammer til belegning. Plasmabrenneren var bevegelig i x,y,z-retning. Kammeret ble først evakuert til et resttrykk på omkring 10^{-2} mbar og deretter fylt med argon (kvalitet 5.0), hvorved atmosfære trykket steg til 800 til 900 mbar, bortsett fra ved enkelte forsøk ifølge Tabell I. Etter antennelsen av plasmabrenneren ble buespenningen innstilt på verdier mellom 60 og 78 V. Plasmagassen besto av en argon-hydrogenblanding. For å kunne innstille fremgangsmåteparametrene ifølge oppfinnelsen ble et sprøytepulver eller sprøytepulverblanding anvendt, som viste en midlere kornstørrelse på 10 - 55 μm , fortrinnsvis på 20 - 30 μm . Pulverkornstørrelsesfordelingen til sprøytepulveret hhv. sprøytepulverblandingen ble målt med et måleapparat av typen Mastersizer X fra Fa. Malvern, herved ble det tatt hensyn til en representativ prøvetagning og en god dispergering med natriumpolyfosfat som dispergeringsmiddel. Oksygen- og karboninnholdet ble bestemt over bæregass-ekstraksjon med et måleapparat av fabrikatet Leco. Sprøytepulveret hhv. sprøytepulverblandingen med den foretrukne spesifikasjonen, bortsett fra ved enkelte forsøk ifølge Tabell II, ble blåst inn i plasmaflammen over en bæregass og avsatt på bærelegemeoverflaten, som var fjernet 60 til 100 mm fra plasmadysen. Ved en plasmabrennereffekt på 45 til 60 kW og ved en plasmagasstrøm på ca 55 l/min var pulverfremføringshastigheten hvorved sprøytepulveret eller sprøytepulverblandingen føres inn i plasmaflammen minst 30 g pulver pr minutt. Plasmabrenneren var en spesialfremstilling fra Medicoat AG med en brennereffekt på 50 kW, med en spesiell til det foretrukne sprøytepulver og fremgangsmåtebetingelsene utviklet dysegeometri og med en forhøyet kjøleevne. Den ble scannet over overflaten i rekker. Bevegelseshastigheten og avstanden mellom de enkelte rekkene ble innstilt slik at den ønskede sjiktykkelse fortrinnsvis ble oppnådd med høyest to passasjer. Det ble påstøpt en sjiktykkelse på 0,1 mm til 1 mm. Temperaturen til bærelegemet ved plasmaspøytingen var mellom 100 og 400°C. Ved

lengre belegningstid ble det tatt hensyn til at sammensetningen til atmosfæren ikke endret seg i større grad gjennom innførselen av f.eks. hydrogen, idet det kontinuerlig eller med visse avstander ble pumpet av og til fjernelse av det opphopede støvet ble det sirkulert gjennom filtre.

5

Det ble innført emner av karbon så vel som også parallelt hertil av grafitt av kvalitetene "5BDN", "5BGN" og "BN" fra produsenten SGL CARBON AG ved forsøksrekker i vakuumbelegningskammeret og belagt på en flate som beskrevet ovenfor. Hertil ble det anvendt bærelegemer med 550 mm lengde, 100 mm bredde og 150 mm høyde.

10

Blant annet ble følgende sammenheng undersøkt:

- Innflytelsen av kammertrykket på porøsiteten til belegget, på påføringsvirkningsgraden og på sjikttykkelsen (Tabell I),
- Innflytelsen av sprøytepulversammensetningen, sprøytepulverpartikkelstørrelsen, plasmagassammensetningen og pulverfremføringen på porøsiteten til belegget og påføringsvirkningsgraden (Tabell II) så vel som
- Innflytelsen av totaloksygeninnholdet hhv. forholdet oksygen- til karboninnhold i sprøytepulveret på oksygeninnholdet av det plasmaspørte belegg (Tabell III).

15

20

Porøsiteten ble bestemt ved hjelp av slipninger på formen av tverrsnittsslip gjennom belegget over en computerstøttet automatisert strukturvurdering av lysmikroskopiske bilder.

25

På et middels stort karbonelektrodeelement med et belegg ifølge oppfinnelsen tilsvarende til forsøk 8 i Tabell II ble den elektriske motstand bestemt ved hjelp av to spisser med avstand på 4 cm til $0,5 \mu\Omega$ m.

30

35

Tabell I: Bestemmelse av egnede kammertrykk

Forsøksnummer	1	2	3	4	5	6	7	8
Sprøytetpulver	TiB ₂	TiB ₂	TiB ₂	TiB ₂	TiB ₂	TiB ₂	TiB ₂	TiB ₂
Atmosfærisk kammertrykk (mbar)	200	300	500	750	800	900	950	1100
Buespenning (V)	63	64	65	68	69	71	72	75
Porøsitet (Vol%)	i.b.	i.b.	i.b.	4,9	5,4	6,1	7,0	10
Påføringsvirkningsgrad (%)	0	2,5	15	60	66	71	73	80
Sjiktykkelse (mm)	0	0,01	0,10	0,4	0,43	0,48	0,5	0,55

i.b. = ikke bestemt

5

Forarbeidningen av sprøytetpulverblandinger av

80 vekt% TiB₂/20 vekt% ZrB₂,

90 vekt% TiB₂/10 vekt% ZrB₂,

10 95 vekt% TiB₂/5 vekt% ZrB₂,

100 vekt% TiB₂,

99,5 vekt% TiB₂/0,5 % vekt% M_xB_y eller

98 vekt% TiB₂/2 vekt% M_xB_y

- 15 med en egnet kornstørrelsesfordeling ved optimerte fremgangsmåteparametere ga ingen signifikant forskjell i påføringsvirkningsgrad og i porøsiteten. M_xB_y står for et borid til et overgangsmetall fra IV., V. og VI. gruppe i det periodiske system. Til belegning av katodeelementer til aluminiumsmeltestrømelektrolyse viste komposittmaterialet bestående av 98 vekt% TiB₂/2 vekt% ZrB₂ seg spesielt egnet på grunn av den
- 20 forminskede sprøhet.

Tabell II: Innflytelse av partikkelstørrelsesfordelingen, plasmagassammensetningen og pulverfremføringshastigheten.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Forsøksnummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Midlere partikkelstørrelse d ₅₀ (µm)	8,1	10,2	20,9	25,1	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	42,9	50,5	56,4
Finandel (< 3 µm) (%)	6,5	1,0	0,8	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0	0
Grovandel (Z 90 µm) (%)	0	0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,1	3,7	6,5
d ₁₀ -verdi (µm)	3,5	3,9	10,8	15,0	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	25,0	29,0	31,8
d ₉₀ -verdi (µm)	13,4	21,4	34,2	50,0	44,0	44,0	44,0	44,0	44,0	72,0	78,9	85,0
Plasmagass Ar/H ₂ (vol%)	75/25	75/25	75/25	75/25	60/40	70/30	80/20	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25
Pulverfremføringshastighet (g/min)	50	50	50	50	50	50	50	30	60	50	50	50
Påføringsvirkningsgrad (%)	-)	55	69	73	76	76	68	78	71	60	49	32
Porøsitet (%)	-)	3,9	4,2	5,5	5,9	6,1	6,4	6,1	7,3	8,1	9,5	12,8

-): Plasmabrennerdyse tilstoppet

Tabell III: Innflytelse av totaloksygeninnholdet og forholdet oksygeninnhold til karboninnhold i sprøytepulveret på oksygeninnholdet i belegget

Forsøksnummer	1	2	3	4	5	6	7
O-totalinnhold i pulveret (vekt%)	<0,1	0,2	0,4	0,6	1,0	1,5	2,0
O/C-forhold i pulveret	-	2:1	4:1	1,5:1	1:1	0,7:1	0,6:1
Oksygeninnhold i belegget (vekt%)	<0,1	0,12	0,35	0,45	0,5	0,97	1,5

- 5 Ved forsøkene 2 til 4 ble sprøytepulver anvendt som hadde et fremstillingsbetinget karboninnhold på omkring 0,1 hhv. 0,15 vekt%. Ved forsøkene 5 til 7 ble karboninnholdet målbevisst innstilt gjennom tilblendingen av sot.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte til fremstilling av et belegg med et titanboridinnhold på minst 80 vekt%, k a r a k t e r i s e r t v e d at et belegg med en tykkelse på 0,1 mm til 1 mm med en porøsitet på maksimalt 10 vol% og med et oksygeninnhold på mindre enn 1 vekt% påføres på overflaten til et bæreelement ved plasmaspøyting i en atmosfære, som er nesten eller fullstendig fri for oksygen, hvorved spøytepulveret ikke blir tilsatt noe metallisk pulver.

10

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at bæreelementet belegges på en overflate på minst 1 m².

15 3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 og/eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at spøytepulveret eller spøytepulverblanding blir ført inn i plasmaflammen med en pulverfremføringshastighet på minst 30 g pulver pr minutt, spesielt med 40 til 60 g pulver pr minutt.

20

4.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at et spøytepulver eller spøytepulverblanding med en midlere pulverkornstørrelse på 10 til 55 µm spesielt fra 20 til 30 µm til belegning hovedsakelig eller fullstendig blir smeltet i en plasmaflamme.

25

5.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at et spøytepulver eller en spøytepulverblanding med en andel av fine partikler mindre enn eller lik med 3 µm på mindre enn eller lik med 1 vekt% blir smeltet til belegget.

30

6.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at et belegg med et innhold av metalliske forurensninger < 1 vekt%, spesielt ≤ 0,5 vekt% blir fremstilt.

35

7.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 6, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at et sprøytepulver eller en sprøytepulverblanding smeltes til
belegget, hvis oksygeninnhold utgjør mindre enn eller lik med 1 vekt% ved fravær av
5 karbon i pulveret.

8.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 6, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at et sprøytepulver eller en sprøytepulverblanding med et forhold
10 av oksygeninnhold til karboninnhold på 0,7 : 1 til 5 : 1 påsmeltes.

9.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 8, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at plasmasprøytingen foregår i en nesten eller fullstendig
15 oksygenfri atmosfære ved et trykk på minst 500 mbar, spesielt fra 750 til 950 mbar.

10.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 9, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at plasmaflammen blir drevet med en plasmagassblanding av
20 hovedsakelig argon og hydrogen, fortrinnsvis med 60 til 80 vol% argon og 40 til 20
vol% hydrogen.

11.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 10, k a r a k t e r i -
25 s e r t v e d at et belegg med en andel av zirkonborid fra 0 til 20 vekt%
spesielt med 0,2 til 16 vekt%, plasmasprøytes.

12.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 11, k a r a k t e r i -
30 s e r t v e d at et bæreligeme av karbon eller/og grafitt spesielt et grafittert
karbonemne blir belagt.

13.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 12, k a r a k t e r i -
35 s e r t v e d at det som bæreligeme belegges et karbonlegeme,

- som ved fremstillingen ble oppvarmet til en temperatur på ikke mer enn 1400°C,

eller

- som ved fremstillingen ble oppvarmet til en temperatur i området fra 1600 til 3000°C eller

5

- som ved fremstillingen ble oppvarmet til en temperatur på ikke mer enn 1400°C og som inneholder en bindemiddelkoksandel og en fyllstoffkoksandel av ikke grafittert koks så vel som en videre fyllstoffandel som består av minst 30 vekt% partikkelformet elektrografitt.

10

14.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 13, k a r a k t e r i - s e r t v e d at bærelegemet plasmabelegges i en eller to gjennomganger.

15

15.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 14, k a r a k t e r i - s e r t v e d at en elektrode, spesielt et katodeelement belegges.

16.

20

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 14, k a r a k t e r i - s e r t v e d at det før plasmabelegningen med titanboridholdig sprøytepulver eller sprøytepulverblanding påføres et mellomsjikt for tilpasning av varmeutvidelses-koeffisientene.

25

17.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 16, k a r a k t e r i - s e r t v e d at et belegg påføres med et titanboridinnhold på minst 95 vekt% og med en porøsitet på maksimalt 8 vol%.

30

18.

Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 1 til 17, k a r a k t e r i - s e r t v e d at sprøytepulveret eller sprøytepulverblandingen blir tilsatt borider, karbider, nitrider eller/og silisider av aluminium og/eller metaller fra 4., 5. og 6. gruppe i det periodiske system.

35

19.

Anvendelse av et bærelag med et belegg fremstilt ifølge ett av kravene 1 til 18 som elektrode, spesielt som katodeelement ved den smelteelektrolytiske fremstilling av aluminium, som varmeelement, som ildfast bekledding, som varmeskjold, som
s slitasjefast element eller som beholder, spesielt som digel eller fordampningsskip, som dyse, som element til en varmeveksler eller en atomreaktor, til utsmykningsformål, til optikk, optoelektronikk eller elektronikk.