

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **208427**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **382699**

(51) Int.Cl.  
**C23C 22/06 (2006.01)**  
**C23C 22/56 (2006.01)**  
**C25D 11/06 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **19.06.2007**

---

(54) **Sposób otrzymywania gradientowych powłok tlenkowych na aluminium i jego stopach**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**22.12.2008 BUP 26/08**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**29.04.2011 WUP 04/11**

(73) Uprawniony z patentu:  
**UNIwersytet Śląski w Katowicach,  
Katowice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**TOMASZ KMITA, Sosnowiec, PL**  
**WŁADYSŁAW SKONECZNY, Katowice, PL**

---

**PL 208427 B1**

## Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania gradientowych powłok tlenkowych o zwiększonej zawartości węgla na aluminium i jego stopach.

W dalszym ciągu istnieją problemy w uzyskaniu dobrych właściwości powłok tlenkowych na aluminium i jego stopach, stosowanych zwłaszcza w niesmarowanych węzłach tribologicznych maszyn i urządzeń typu tuleje cylindra - pierścieni uszczelniający sprężarek bezsmarowych.

Dotychczas te problemy rozwiązywano przez modyfikacje warunków wytwarzania powłok metodami elektrolitycznymi.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 153 209 sposób otrzymywania powłok tlenkowych na aluminium, polega na anodowym oksydowaniu aluminium i jego stopów w kąpeli złożonej z kwasu szczawiowego i wody. Kąpiel zawiera od 60 do 72 g/l kwasu adypinowego, najkorzystniej 67 g/l, od 25 do 35 g/l kwasu szczawiowego oraz od 2,8 do 3,2 g/l kwasu siarkowego w roztworze wodnym. Tego rodzaju sposób daje dobre rezultaty dla układów tribologicznych, tworzywo sztuczne - powłoka tlenkowa przy niewielkich naciskach jednostkowych około 0,1 do 0,25 MPa ze współczynnikiem tarcia 0,09 po 300 km teście (Tribologia, 1997, nr 1, str. 69-78). Nadal niekorzystnie duży pozostaje też współczynnik tarcia podczas docierania oraz długa droga docierania, ze względu na niską porowatość około 12%. Większe trudności występują, gdy powłoka ma współpracować bezsmarowo w warunkach wysokich ciśnień sprężarek wielostopniowych, przy których naciski jednostkowe na wyższych stopniach sprężania wynoszą ponad 1,5 MPa. Wówczas powłoki takie wywołują duże zużycie współpracującego z nimi tworzywa.

Z polskiego opisu patentowego nr 183 122 znane jest również otrzymywanie powłok tlenkowych na aluminium przez anodowe oksydowanie aluminium i jego stopów. Tutaj kąpiel zawiera od 50 do 58 g/l kwasu bursztynowego, korzystnie 54 g/l, od 30 do 36 g/l kwasu siarkowego oraz 24 do 32 g/l kwasu szczawiowego w wodnym roztworze. Powłoki takie wykazują podwyższoną porowatość do około 38%, dzięki czemu umożliwiają łatwiejsze tworzenie filmu ślizgowego we współpracy bezsmarowej z polimerami. Duża porowatość umożliwia również skuteczną modyfikację powłok tlenkowych na aluminium różnymi metodami i poprawą właściwości fizyko mechanicznych (Inżynieria powierzchni, 2000, nr 1, str. 40-44; nr 2, str. 21-25; nr 6, str. 400-402). Stanowi to postęp, lecz w dalszym ciągu występują ograniczenia, na przykład przez znacznie obniżoną mikrotwardość z 600 do 290 HV lub zwiększoną chropowatość powierzchni, co bez modyfikacji metalami może doprowadzić do obniżenia odporności na zużycie tak uzyskiwanych powłok.

Zadaniem niniejszego wynalazku jest usunięcie istniejących dotychczas niedomagań i stworzenie sposobu wytwarzania gradientowych powłok tlenkowych na aluminium i jego stopach, modyfikowanych fazą kompozytową w postaci węgla.

Istota sposobu według wynalazku polega na zastosowaniu dwufazowego procesu, w którym w pierwszej fazie wytwarza się warstwę bazową o optymalnych właściwościach strukturalno-morfologicznych, gradientowej strukturze i dużej porowatości, poprzez anodowanie twarde w roztworze wodnym zawierającym od 3 do 10 g/l kwasu siarkowego, korzystnie 6 g/l, od 28 do 35 g/l kwasu szczawiowego, korzystnie 30 g/l, od 60 do 80 g/l kwasu ftalowego w temperaturze od 293 do 308 K, korzystnie 308 K. W drugiej fazie modyfikuje się uzyskaną w pierwszej fazie warstwę bazową przez obróbkę cieplno-chemiczną w wodnym roztworze kwasu bursztynowego o stężeniu od 50 do 60 g/l, korzystnie 54 g/l, w temperaturze od 353 do 378 K, korzystnie 368 K aż do wydzielenia fazy węglowej i uzyskania powłoki o gradientowej zmianie zawartości węgla.

Sposób stanowiący przedmiot wynalazku umożliwia uzyskanie gradientowych warstw węglowych na aluminium lub jego stopach, o zawartości do 15% pierwiastkowo, co stanowi główną cechę i zarówno zaletę wynalazku. Optymalne warunki dla wydzielenia węgla to temperatura anodowania około 308 K oraz uszczelnienia 368 K. Tak uzyskany materiał kompozytowy wykazuje obniżenie współczynnika tarcia w bezsmarowej współpracy z nowoczesnym tworzywem niskotarciowym PEEK/B9 do 0,05. Warstwy i powłoki gradientowe o płynnej zmianie właściwości fizyko-chemicznych w poprzek grubości, stanowią bowiem najlepsze technologiczne rozwiązanie zapewniające trwałość, niezawodność i niskie opory ruchu węzłów tribologicznych maszyn i urządzeń. Węgiel jest znanym modyfikatorem węzłów ślizgowych obniżających ich współczynnik tarcia.

P r z y k ł a d: 76 g kwasu ftalowego miesza się z 6 g kwasu siarkowego oraz 30 g kwasu szczawiowego i rozpuszcza się w 1000 g wody. W tak przygotowanej kąpeli wytwarza się powłokę bazową poprzez anodowanie twarde aluminium i jego stopów. Następnie przeprowadza się obróbkę

ciepno-chemiczną powłoki bazowej w wodnym roztworze zawierającym 54 g kwasu bursztynowego i 1000 g wody. Czasy i temperatury procesu podaje przykładowo poniższa tabela. W efekcie uzyskuje się przydatne tribologicznie powłoki tlenkowe o gradientowej zmianie zawartości węgla w poprzek grubości.

Temperatura kąpeli podczas anodowania [K]	Porowatość powierzchniowa po anodowaniu twardym [%]	Temperatura kąpeli obróbki ciepłno - chemicznej [K]	Czas obróbki ciepłno - chemicznej [min]	Zawartość węgla 0,14 $\mu\text{m}$ od powierzchni powłoki pierwiastkowo [%]	Zawartość węgla 1.4 $\mu\text{m}$ od powierzchni powłoki pierwiastkowo [%]
293	9,9	373	30	13	3
308	18	368	20	15	7

### Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania gradientowych powłok tlenkowych na aluminium i jego stopach z wykorzystaniem procesu anodowania, **znamienny tym**, że stosuje się dwufazowy proces, w którym w pierwszej fazie wytwarza się warstwę bazową powłoki o optymalnych właściwościach strukturalno-morfologicznych, gradientowej strukturze i dużej porowatości, poprzez anodowanie twarde w roztworze wodnym zawierającym od 3 do 10 g/l kwasu siarkowego, korzystnie 6 g/l, od 28 do 35 g/l kwasu szczawiowego, korzystnie 30 g/l, od 60 do 80 g/l kwasu ftalowego w temperaturze od 293 do 308 K, korzystnie 308 K, natomiast w drugiej fazie modyfikuje się uzyskaną warstwę bazową przez obróbkę ciepłno-chemiczną w wodnym roztworze kwasu bursztynowego o stężeniu od 50 do 60 g/l, korzystnie 54 g/l, w temperaturze od 353 do 378 K, korzystnie 368 K aż do wydzielenia fazy węglowej i uzyskania powłoki o gradientowej zmianie zawartości węgla.

