

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **222481**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409122**

(22) Data zgłoszenia: **10.04.2012**

(62) Numer zgłoszenia, z którego nastąpiło wydzielenie:
398768

(51) Int.Cl.
C25D 5/00 (2006.01)
G23C 22/05 (2006.01)
G23C 28/00 (2006.01)

(54) **Hydrometalurgiczny sposób otrzymywania kompozytowych powłok na aluminium**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
14.10.2013 BUP 21/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.07.2016 WUP 07/16

(73) Uprawniony z patentu:
**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**EWA RUDNIK, Kraków, PL
TOMASZ JUCHA, Przeworsk, PL**

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Elżbieta Postolek

PL 222481 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kompozytowych powłok na aluminium, wykorzystujący hydrometalurgiczne metody ich nakładania.

Aluminium i jego stopy stanowią materiały konstrukcyjne o dużym znaczeniu przemysłowym. Wykazują one wysoką wytrzymałość właściwą, dobrą plastyczność i odporność na korozję w wielu środowiskach. Materiały te charakteryzują się jednak niską odpornością na ścieranie, małą twardością. Poprawa własności powierzchniowych jest możliwa dzięki nałożeniu powłok metalicznych lub kompozytowych. Bezpośrednie nakładanie warstw metalicznych na aluminium jest trudne ze względu na obecność naturalnej warstewki tlenkowej. Wymagane jest wówczas wprowadzenie warstwy pośredniej, zwykle cynkowej.

W literaturze opisano szereg metod wytwarzania warstw na aluminium z wykorzystaniem metod hydrometalurgicznych. Z publikacji „Elektrolityczne współosadzanie powłok kompozytowych Ni/SiC na aluminium” (L. Burzyńska; E. Rudnik; K. Cwięka, Archives of Metallurgy and Materials, 2009, nr 54(3), s. 845–851) znana jest hydrometalurgiczna metoda wytwarzania powłok kompozytowych Ni/SiC na aluminium. Proces obejmuje następujące główne etapy: nakładanie powłoki cynkowej na aluminium na drodze cementacji w roztworze alkalicznym przez okres 5 min.; bezprądowe (autokatalityczne) osadzanie powłoki niklowej przez okres 1 godz. przy użyciu podfosforynu sodu jako reduktora; elektrolityczne współosadzanie powłok kompozytowych Ni/SiC z kąpeli chlorkowo-siarczanowej przez okres 6 godz. przy gęstości prądu 1 A/dm². Wymienione etapy pozwalają na uzyskanie układu wielowarstwowego o dobrej wzajemnej przyczepności poszczególnych warstw. Obserwacje mikroskopowe przekrojów poprzecznych próbek wykazały tworzenie się warstewek o równomiernej grubości. Mikro-twardość powłoki kompozytowej nałożonej na aluminium wynosiła ok. 770 HV_{0,002}.

Z publikacji „Elektrolityczne kompozytowe powłoki niklowe o własnościach trybologicznych na stopach aluminium” (Opyrchal M., Nowak M., Motyka M., w: „Nowoczesne technologie oraz zaawansowane materiały i wyroby w zrównoważonym rozwoju przemysłu metali nieżelaznych”, Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, 2010, s. 287–294) znana jest hydrometalurgiczna metoda wytwarzania elektrolitycznych powłok Ni/SiC na stopach aluminium (AlSi12, 2xxx EN AW 2017A). Proces obejmuje następujące główne etapy: wstępna obróbka powierzchniowa (tzn. odtłuszczenie i trawienie stopów, płukanie w bieżącej wodzie, rozjaśnianie w odpowiednio dobranych roztworach kwaśnych, płukanie w bieżącej wodzie); nakładanie pośredniej powłoki cynkowej na drodze cementacji w roztworze alkalicznym z dodatkiem winianu sodowo-potasowego i chlorku żelaza(III) przez okres 3–5 min. w temperaturze 20–30°C; osadzanie elektrolitycznej powłoki kompozytowej Ni/SiC z kąpeli siarczanowo-chlorkowej przy gęstości prądu 1,5–2,5 A/dm², w temperaturze 40–65°C, stosując cząstki SiC o wielkości 1–4 μm, mieszanie sprężonym powietrzem oraz anody wykonane z niklu i tytanu. Mikro-twardość powłoki kompozytowej nałożonej na stop aluminium wynosiła ponad 500 HV_{0,025}.

Z polskiego opisu patentowego 203790 znany jest sposób wytwarzania powłok kompozytowych na aluminium i jego stopach metodami elektrochemicznymi, polegający na tym, że stosuje się współosadzanie, to jest jednocześnie z utlenianiem aluminium i jego stopów przeprowadza się osadzanie metali lub innych substancji w wyniku zastosowania dwóch źródeł prądu, to jest prądu stałego i zmiennego lub impulsowego w proporcjach od 1 : 1 do 5 : 1, korzystnie 4 : 1, przy czym proces wytwarzania w warunkach współosadzania przeprowadza się w elektrolitach zawierających tlen potrzebny do wytwarzania tlenku glinu i inne substancje, np. metale: Sn, Cu, Ag, Ni, Cr lub tlenek glinu, tlenek krzemu, grafit, węgiel szklisty.

Z polskiego opisu patentowego 213531 znany jest sposób wytwarzania powłok kompozytowych na aluminium i jego stopach, w którym w pierwszym etapie materiał poddaje się procesowi anodowania twardego przeprowadzanego znanym sposobem w elektrolicie jedno- lub wieloskładnikowym, charakteryzuje się tym, że w kolejnym etapie materiał z otrzymaną w pierwszym etapie porowatą warstwą tlenkową umieszcza się w napyłarce próżniowej, w której wytwarza się próżnię w zakresie 0,1·10⁻⁷ – 0,5·10⁻⁷ kPa, korzystnie 0,2·10⁻⁷ kPa, następnie do umieszczonych w napyłarce elektrod węglowych doprowadza się prąd elektryczny, zwiększając jego natężenie od 0 do około 20 A, przy którym przetrzymuje się materiał w czasie 5–15 min., korzystnie 10 min., po czym zwiększa się natężenie prądu, aż do momentu powstania łuku elektrycznego między elektrodami (zwykle 25–30 A), przy którym przetrzymuje się materiał w czasie 1–5 min., korzystnie 3 min.

Z polskiego opisu patentowego 214317 zgłoszenia znany jest sposób wytwarzania powłok kompozytowych na aluminium i jego stopach, w którym w pierwszym etapie materiał poddaje się pro-

cesowi anodowania twardego, charakteryzuje się tym, że w kolejnym etapie w porach powłoki tlenku glinu wytwarza się nanomateriał węglowy, w taki sposób, że materiał umieszcza się w pojemniku szklanym, gdzie w czasie 0,5–2 godz., korzystnie 1 godz., impregnuje się powłokę tlenkową kwasem paratoluenosulfonowym, po czym w suszarce suszy się zaimpregnowaną powłokę w temperaturze 343–373 K, korzystnie 363 K, następnie w zamkniętym pojemniku szklanym materiał poddaje się działaniu par alkoholu furfurylowego w temperaturze 293–363 K, korzystnie 313 K, w czasie 15 min – 24 godz., korzystnie 5 godz., po czym suszy się go w suszarce w temperaturze 353–373 K, korzystnie 363 K, w czasie 1–3 godz., korzystnie 2 godz., następnie dokonuje się karbonizacji nanowarstw polimeru poprzez ogrzewanie materiału w elektrycznym oporowym piecu rurowym, w obecności gazu obojętnego, przy prędkości grzania 1–10 K/min, korzystnie 6 K/min, przy czym po uzyskaniu ustalonej, korzystnej dla danego materiału temperatury z zakresu 423–623 K, materiał pozostawia się w niej przez 0,5–1,5 godz., korzystnie 1 godz.

Istota wynalazku polega na tym, że na odtłuszczonej i wytrawionej powierzchni aluminium w pierwszej kolejności nakłada się warstwę cynku, po czym nanosi się metodą bezprądową warstwę metalicznego kobaltu z roztworu o składzie: 0,05–0,15 M siarczanu(VI) kobaltu(II) CoSO_4 , 0,03–0,04 M dimetyloaminoboranu DMAB, 0,05–0,20 M cytrynianu trójsodowego $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5$, 0,2–0,3 M kwasu borowego H_3BO_3 i 0,20–0,25 M kwasu maleinowego $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, przy czym proces prowadzi się w temperaturze 70–80°C przez okres 15–60 minut. Na tak wytworzonej warstwie osadza się metodą elektrolityczną warstwę kompozytową na osnowie kobaltu Co/SiC, a proces ten prowadzi się w roztworze o składzie: 0,7–0,8 M chlorku kobaltu(II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,08–0,1 M siarczanu(VI) kobaltu(II) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,4–0,5 M kwasu borowego H_3BO_3 , 5–6 mM sacharyny $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ oraz $7 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4}$ mM bromku N-cetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (CTAB), 1–10 g/dm³ proszku węgla krzemu SiC o wielkości ziaren około 3 μm, przez okres 1–8 godzin, w temperaturze pokojowej, stosując mieszanie zawiesiny, korzystnie: mieszadłem magnetyczne, mechanicznym lub pompą perystaltyczną, przy czym pH kąpiel wynosi 4,3–4,5, gęstość prądu katodowego 0,5–3 A/dm². Po każdym z etapów, pokrywany zestawem powłok przedmiot płucze się wodą destylowaną.

P r z y k ł a d

Na odtłuszczone i wytrawione podłoże aluminiowe w pierwszej kolejności nakłada się warstwę cynku, którą wytwarza się metodą cementacyjną podczas dwuetapowego procesu, prowadzonego w temperaturze pokojowej w roztworze wodnym zawierającym 0,5 M tlenku cynku ZnO i 10 M wodorotlenku sodu NaOH, przy czym pierwszy etap prowadzi się przez 2 minuty, po czym pokrywany element zanurza się w 50% roztworze kwasu azotowego(V) HNO_3 na 20 sekund, a następnie ponownie umieszcza się w roztworze cynkanowym na kolejne 2 minuty. Nałożona w ten sposób warstwa jest zwarta, drobnoziarnista o dobrej przyczepności do podłoża i grubości $0,03 \pm 0,01$ μm. Mikrotwardość tej powłoki wynosi $38 + 3 \text{ HV}_{0,1}$. Następnie na tak powstałej warstwie osadza się metodą bezprądową kolejną warstwę, metalicznego kobaltu, z roztworu o składzie: 0,1 M siarczanu(VI) kobaltu(II) CoSO_4 , 0,035 M dimetyloaminoboranu DMAB, 0,1 M cytrynianu trójsodowego $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5$, 0,2 M kwasu borowego H_3BO_3 i 0,21 M kwasu maleinowego $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, przy czym proces prowadzi się w temperaturze 70°C przez okres 30 minut. Otrzymana w tych warunkach powłoka metaliczna jest matowa, zwarta, o dobrej przyczepności do podłoża, a jej grubość wynosi ok. 0,7 μm. Mikrotwardość zestawu dwóch powłok tzn. $\text{Al/Zn/Co}_{\text{bezprądowo}}$ wynosi $156 + 42 \text{ HV}_{0,1}$. Na otrzymanej warstwie metalicznego kobaltu nakłada się metodą elektrolityczną kolejną warstwę: kompozytową na osnowie kobaltu Co/SiC. Proces prowadzi się w roztworze o składzie: 0,75 M chlorku kobaltu(II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,09 M siarczanu(VI) kobaltu(II) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,4 M kwasu borowego H_3BO_3 , 5,5 mM sacharyny $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ oraz $7,5 \cdot 10^{-4} - 4 \text{ mM}$ bromku N-cetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BRN}$ (CTAB), 10 g/dm³ proszku węgla krzemu SiC o wielkości ziaren ok. 3 μm, przy czym pH kąpiel wynosi 4,4, gęstość prądu katodowego 1 A/dm². Proces prowadzono w temperaturze pokojowej przez okres 4 godzin. Stosowano mieszanie zawiesiny mieszadłem magnetycznym. Stosowano anody kobaltowe. Katodowa wydajność prądowa wynosiła ok. 75%. Otrzymano warstwę czarną, matową szczelną. Całkowita grubość układu warstw, tzn. $\text{Al/Zn/Co}_{\text{bezprądowo}}/\text{Co-SiC}_{\text{elektrolit.}}$ wynosiła 97 ± 5 μm.

Cząstki SiC były równomiernie rozproszone w osnowie kobaltowej, zawartość fazy ceramicznej wynosiła ok. 25% wagowych. Mikrotwardość powłoki wielowarstwowej wynosiła $312 \pm 166 \text{ HV}_{1,0}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Hydrometalurgiczny sposób nakładania kompozytowej powłoki na aluminium z naniesioną uprzednio metodą cementacyjną w procesie dwuetapowym warstwą cynku, wykorzystujący metodę bezprądową i elektrolityczną, **znamienny tym**, że osadza się metodą bezprądową warstwę metalicznego kobaltu z roztworu o składzie: 0,05–0,15 M siarczanu(VI) kobaltu(II) CoSO_4 , 0,03–0,04 M dimetyloaminoboranu DMAB, 0,05–0,2 M cytrynianu trójsodowego $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5$, 0,2–0,3 M kwasu borowego H_3BO_3 i 0,20–0,25 M kwasu maleinowego $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, przy czym proces prowadzi się w temperaturze 70–80°C przez okres 15–60 minut, po czym na tak wytworzonej warstwie osadza się metodą elektrolityczną warstwę kompozytową na osnowie kobaltu Co/SiC, a proces ten prowadzi się w roztworze o składzie: 0,7–0,8 M chlorku kobaltu(II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,08–0,1 M siarczanu(VI) kobaltu(II) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,4–0,5 M kwasu borowego H_3BO_3 , 5–6 mM sacharyny $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ oraz $7 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4}$ mM bromku N-cetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (CTAB), 1–10 g/dm³ proszku węgliku krzemu SiC o wielkości ziaren ok. 3 μm, pH kąpieli wynosi 4,3–4,5, osadzanie prowadzi się przez okres 1–8 godzin, stosując mieszanie zawiesiny, przy czym gęstość prądu katodowego wynosi 0,5–3 A/dm².