

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247450 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442585**

(22) Data zgłoszenia: **2022.10.20**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.04.22 BUP 17/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.07.07 WUP 27/2025**

(51) MKP:

C23C 20/02 (2006.01)

C23C 20/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MARCIN WINNICKI, Święta Katarzyna, PL

WIKTOR JASIŃSKI, Bystrzyca, PL

WOJCIECH ŁAPA, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Sposób nanoszenia funkcjonalnych powłok z zawiesin

PL 247450 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób nanoszenia funkcjonalnych powłok z zawiesin zawierającej proszki metalu, ceramiki lub ich mieszanki o wielkości submikronowej lub nanometrycznej, tworzących warstwę funkcjonalną, który znajduje zastosowanie w szeroko pojętej inżynierii materiałowej.

Nanomateriały charakteryzują się przede wszystkim dużym rozwinięciem powierzchni aktywnej w stosunku do objętości, a co za tym idzie wysoką aktywnością. Dlatego też nanoszenie powłok z proszków o bardzo drobnej granulacji niesie ze sobą szereg korzyści. Kluczowym aspektem jest możliwość zainicjowania przemian fazowych materiału natryskiwanego czy inicjowanie spiekania cząstek w bardzo niskiej temperaturze. Z drugiej jednak strony obarczone jest różnymi ograniczeniami wynikającymi z bardzo małego rozmiaru nanocząstek oraz ich skłonnością do aglomeracji. Co więcej, w przypadku cząstek metalicznych, występuje proces utlenienia. W efekcie skuteczne nanoszenie warstw z tak drobnych cząstek, zarówno o wielkości nanometrycznej, jak i submikronowej, stanowi problem technologiczny. Obecnie powłoki z proszków o wielkości submikronowej lub nanometrycznej deponowane są poprzez przygotowanie odpowiedniej zawiesiny, która poza bazowym materiałem proszkowym zawiera również lepiszcze w postaci łatwej do odparowania fazy ciekłej. Stosowanie technik termicznych, czyli natryskiwania cieplnego, wiąże się ze stosowaniem wysokiej temperatury procesu, która przekracza nierzadko 1000°C. Może to skutkować utlenieniem materiału (w przypadku metali), destrukcją (w przypadku polimerów czy innych cząstek organicznych), pomimo jednoczesnego odparowywania fazy ciekłej, a także zainicjowaniem przemian fazowych materiału natryskiwanego. Natomiast stosowanie metod niskotemperaturowych, np. atomizacji strumieniem gazu, wymaga późniejszej stabilizacji powłoki, czyli wygrzewania w piecu, co często generuje wady, takie jak mikropęknięcia, nieciągłość czy rozwarstwienie powłoki.

Zastosowanie zawiesin do nanoszenia powłok w procesie natryskiwania plazmowego jest znane ze zgłoszenia patentowego JPH04323358A, w którym zaproponowano doprowadzenie zawiesiny do palnika plazmowego w celu deponowania powłok o dużej gęstości oraz wysokiej adhezji poprzez stosowanie drobnych proszków o granulacji poniżej 10 μm . Zawiesina jest wstrzeliwana w strumień plazmy, gdzie dochodzi do odparowania części ciekłej, po cząstki stałe proszku ulegają przetopieniu i są ciskane w kierunku podłoża.

Znane jest zgłoszenie patentowe WO2022057112A1, w którym ujawniono zastosowanie aparatury natryskiwania zimnym gazem do nanoszenia powłok z zawiesin. W ramach rozwiązania zawiesina przemieniana jest w postać fluidalną i podawana do dyszy pistoletu natryskującego. Gaz procesowy jest podgrzewany do wysokich temperatur w celu odparowania cieczy. W ten sposób, po odparowaniu cieczy, cząstki stałe zawarte w zawieszynie uderzają w podłoże, formując warstwę.

Z opisu patentowego US862937B2 znana jest zarówno metoda, jak i aparatura do generowania kropeł zawiesiny zawierającej drobne cząstki materiału o rozmiarach submikronowych lub nanometrycznych w strumieniu utworzonym przez wysokotemperaturowe źródło, takie jak plazma, płomień gazowy, płomień naddźwiękowy. Celem było wytworzenie wysokiej jakości powłok. Opisane w ramach patentu rozwiązanie umożliwia podawanie zawiesiny z pełną kontrolą przepływu i o odpowiedniej prędkości, co ma kluczowe znaczenie przy deponowaniu nanostrukturalnych powłok.

Znane jest również rozwiązanie z opisu patentowego JP6683902B1, w którym przedstawiono sposób nanoszenia powłok bazujący na zastosowaniu zawiesiny zawierającej nieceramiczne cząstki o wielkości 0,1–5 μm . Według rozwiązania zawiesina jest wprowadzana do płomienia gazowego w celu deponowania powłok o drobnej i gęstej strukturze.

W amerykańskim opisie patentowym US3638658B1 opisano sposób nanoszenia materiałów wrażliwych termicznie, np. polimerów, na powierzchnie przyrządów medycznych, polegający na rozpylaniu zawiesiny strumieniem sprężonego powietrza. W rezultacie uzyskuje się dyspergowanie ciekłej fazy i równomierne pokrywanie materiału podłoża, tworząc powłokę.

Obecnie stosowane techniki nanoszenia powłok z materiałów wrażliwych termicznie, takich jak nanocząstki metali, które podlegają silnemu utlenieniu, lub materiały o różnych odmianach alotropowych lub polimorficznych wrażliwe na przemiany fazowe, jak np. TiO_2 , obejmują deponowanie materiału z fazy ciekłej, a dopiero w kolejnym kroku proces wygrzewania i spiekania. Utrudnia to uzyskanie zarówno wysokiej jakości powłok, jak i grubości ponad 1 μm , gdyż odparowująca ciecz generuje pęknięcia w materiale. W proponowanym rozwiązaniu wg wynalazku wygrzewanie odbywać się będzie podczas deponowania, co umożliwi zarówno uzyskanie wysokiej jakości, jak i większych grubości, dochodzących nawet do kilkuset mikrometrów.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego sposobu nanoszenia funkcjonalnych powłok z zawiesin nanoszenia powłok z wykorzystaniem zawiesiny w postaci aerozolu rozproszonego w powietrzu przy pomocy aparatury rozpędzającej cząstki do wysokich prędkości. Umożliwi to nanoszenie powłok o wysokiej jakości, jak i jednorodnej oraz drobnoziarnistej strukturze, co przekładać się będzie na wysokie właściwości mechaniczne i fizykochemiczne.

Sposób nanoszenia funkcjonalnych powłok z zawiesin charakteryzuje się tym, że podłoże metaliczne: stalowe lub miedziane lub ceramiczne – na bazie tlenku glinu oczyszcza się poprzez płukanie cieczą, a następnie poddaje się ją obróbce strumieniowo – ścierniej, następnie podgrzewa się do temperatury 100–1000°C, na rozgrzaną powierzchnię podłoża nanosi się warstwę zawiesiny zawierającej cząstki stałe: srebro, ditlenek tytanu lub mieszanina srebra i ditlenku tytanu w proporcji 1:4 wag., w postaci aerozolu o wielkości cząstek w przedziale 100 nm – 500 µm, generowanego przez gaz nośny przy ciśnieniu 1–10 bar, następnie tak wytworzony aerosol jest natryskiwany na podłoże przez gaz pędny przepływający z ciśnieniem 2–20 bar z prędkością z zakresu 200 m/s do 1000 m/s, w wyniku czego rozpędzone cząstki aerozolu uderzają o wcześniej przygotowane podłoże i formują powłokę, przy jednoczesnym odparowaniu cieczy z aerozolu i budowanie warstwy. Korzystnie jest, gdy zawiesinę doprowadzono do postaci aerozolu o wielkości cząstek w przedziale 100 nm – 500 µm, a najkorzystniej poniżej 15 µm.

Korzystnie, gdy jako gaz pędny i gaz nośny stosuje się gaz techniczny wybrany z grupy: powietrze, azot, hel, argon.

Korzystnie, gdy zawiesina jest poddawana ciągłemu mieszaniu z prędkością 100–1000 obr/min.

Korzystnie, gdy zawiesina zawiera cząstki stałe o wielkości 1 nm – 1 µm.

Zaletą wykonywania powłok sposobem wg wynalazku, jest otrzymanie warstw o strukturze drobnoziarnistej, jednorodnej, zmniejszonej porowatości, pozbawionej mikropęknięć oraz rozwarstwień. Otrzymane w ten sposób powłoki cechować się będą bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, jak również fizykochemicznymi.

Proces nanoszenia warstw zaczyna się od wprowadzenia fazy ciekłej do zasobnika ciśnieniowego wyposażonego w generator próżniowy i formowaniu aerozolu z zawiesiny przy nieustannym mieszaniu cieczy przez mieszalnik. Tak przygotowany aerosol jest transportowany przez gaz nośny do dyszy rozpylającej ze zwężką Venturiego i zostaje rozpędzony przez gaz pędny do prędkości pod- lub nad-dźwiękowych. Korzystnym jest zastosowanie azotu jako gazu pędnego o ciśnieniu 2–20 bar i temperaturze otoczenia. W proponowanym rozwiązaniu nie przewiduje się podgrzewania ani gazu nośnego ani gazu pędnego. Odparowanie fazy ciekłej z natryskiwanego aerozolu zapewnia płyta grzewcza nagrzewająca podłoże.

Dysza nanosząca zawiesinę podczas natryskiwania, wraz z przesuwaniem pistoletu, tworzy warstwę poprzez rozpylenie zawiesiny na szerokość ok. 5 mm, w zależności od odległości końca dyszy od podłoża, dlatego powłoka budowana jest rzędami. Korzystne jest zastosowanie niewielkiego odstępu pomiędzy kolejnymi ściegami poniżej 5 mm, aby zachować ciągłość warstwy. Grubość warstwy jest dowolna, jednak korzystne jest zastosowanie grubości w przedziale 10-100 µm, co gwarantuje uzyskanie dobrych właściwości mechanicznych warstwy. Elementy przeznaczone do pokrycia powinny być odporne na wysoką temperaturę, dlatego sugerowanym podłożem do tej metody są metale i ceramika. Przy ustawieniu odpowiednich parametrów, można uzyskać warstwę o dużej porowatości. Własność ta zwiększa powierzchnię aktywną do fotokatalizy.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach wykonania.

Przykład 1

Sposób nanoszenia funkcjonalnych powłok z zawiesin przy zastosowaniu technologii opisanej w wynalazku rozpoczyna się od przygotowania elementów podłoża stalowego poprzez chemiczne oczyszczenie i odłuszczenie oraz obróbkę strumieniowo-ścierną. Tak przygotowane podłoże mocuje się na płycie grzewczej rozgrzewającej podłoże do temperatury 600°C. Do zasobnika aplikowana jest zawiesina zawierająca cząstki ditlenku tytanu o wielkości 400 nm, przeznaczonego na powłokę. Zasobnik jest umieszczony na mieszadle, które poprzez ciągłe mieszanie z prędkością 400 obr/min zmniejsza ryzyko powstania większych aglomeratów proszku. Do zasobnika doprowadzany jest gaz nośny, w tym wypadku hel, o ciśnieniu 4 bar, który generuje aerosol o wielkości cząstek 10 µm i transportuje cząstki do dyszy rozpylającej. Cząstki rozpędzane są w dyszy do prędkości 500 m/s przez gaz pędny w postaci powietrza, przepływający z ciśnieniem 10 bar, po czym są natryskiwane na podłoże. Wylot dyszy znajduje się w odległości 20 mm od podłoża. Warstwa jest budowana poprzez poruszanie się manipulatora po wytyczonej ścieżce w odstępie 5 mm pomiędzy ściegami, otrzymując warstwę o grubości 50 µm.

Odstęp ten zależy od szerokości natryskiwanej ścieżki. Gaz nośny oraz gaz pędny stosowany w procesie jest niepodgrzewany.

Przykład 2

Sposób nanoszenia funkcjonalnych powłok z zawiesin przy zastosowaniu technologii opisanej w wynalazku przebiega jak w przykładzie pierwszym z tą różnicą, że jako materiał natryskiwany stosuje się zawiesinę z proszkiem srebra o wielkości cząstek 1 nm, znajdującą się w zasobniku i mieszaną przez mieszadło magnetycznym z prędkością 100 obr/min, z której generuje się aerozol o wielkości cząstek około 100 nm przez wprowadzony pod ciśnieniem 1 bara do zasobnika gaz nośny – azot. Cząstki rozpędzane są w dyszy do prędkości 200 m/s przez gaz pędny – azot, przepływający z ciśnieniem 2 barów, po czym są natryskiwane na podłoże wykonane z miedzi podgrzanej do temperatury 100°C. Wylot dyszy znajduje się w odległości 1 mm od podłoża, zaś materiał наносzony jest ściegami w odstępach 1 mm, formując warstwę o grubości 10 µm.

Przykład 3

Sposób deponowania funkcjonalnych powłok z zawiesin przy zastosowaniu technologii opisanej w wynalazku przebiega jak w przykładzie pierwszym z tą różnicą, że jako materiał natryskiwany stosuje się dedykowaną zawiesinę z mieszanki proszków ditlenku tytanu i srebra użytych w proporcji 1:4 wag. o wielkości 1 µm, znajdującą się w zasobniku i mieszaną mieszadłem magnetycznym z prędkością 1000 obr/min, z której generuje się aerozol o wielkości cząstek około 500 µm przez wprowadzony pod ciśnieniem 10 barów do zasobnika gaz nośny, argon. Cząstki rozpędzane są w dyszy do prędkości 1000 m/s przez gaz pędny, argon, przepływający z ciśnieniem 20 barów, po czym są natryskiwane na podłoże wykonane z tlenku glinu podgrzanego do temperatury 1000°C. Wylot dyszy znajduje się w odległości 100 mm od podłoża, zaś materiał наносzony jest ściegami w odstępach 20 mm, formując warstwę o grubości 100 µm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób nanoszenia funkcjonalnych powłok z zawiesin **znamienny tym**, że podłoże metaliczne: stalowe lub miedziane lub ceramiczne – na bazie tlenku glinu oczyszcza się poprzez płukanie cieczą, a następnie poddaje się ją obróbce strumieniowo-ściernej, następnie podgrzewa się do temperatury 100–1000°C, na rozgrzaną powierzchnię podłoża nanosi się warstwę zawiesiny zawierającej cząstki stałe: srebro, ditlenek tytanu lub mieszanina srebra i ditlenku tytanu w proporcji 1:4 wag., w postaci aerozolu o wielkości cząstek w przedziale 100 nm – 500 µm, generowanego przez gaz nośny przy ciśnieniu 1–10 bar, następnie tak wytworzony aerozol jest natryskiwany na podłoże przez gaz pędny przepływający z ciśnieniem 2–20 bar z prędkością z zakresu 200 m/s do 1000 m/s, w wyniku czego rozpędzone cząstki aerozolu uderzają o wcześniej przygotowane podłoże i formują powłokę, przy jednoczesnym odparowaniu cieczy z aerozolu i budowanie warstwy.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako gaz pędny i gaz nośny stosuje się stosuje się gaz techniczny wybrany z grupy: azot, argon, hel, powietrze.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że zawiesina jest poddawana ciągłemu mieszaniu z prędkością 100–1000 obr/min.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że zawiesina zawiera cząstki stałe o wielkości 1 nm – 1 µm.