

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234681**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419495**

(51) Int.Cl.
C23C 18/12 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **17.11.2016**

(54) **Sposób wytwarzania niskotarciowych i przeciwzużyciowych ceramicznych powłok tlenkowych zawierających dwusiarczek molibdenu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
21.05.2018 BUP 11/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.03.2020 WUP 03/20

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
BOŻENA PIETRZYK, Łódź, PL
SEBASTIAN MISZCZAK, Łódź, PL
ŁUKASZ KACZMAREK, Łódź, PL
MAREK KLICH, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 234681 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania niskotarciowych i przeciwzużyciowych ceramicznych powłok tlenkowych, zawierających dwusiarczek molibdenu, na powierzchni materiałów metalowych, ceramicznych i polimerowych.

Dla przemysłu motoryzacyjnego, lotniczego, zbrojeniowego niezwykle znaczenie ma poprawa właściwości użytkowych stosowanych materiałów konstrukcyjnych w zakresie odporności na zużycie przez tarcie. Dąży się do obniżenia współczynnika tarcia w obszarze warstwy wierzchniej współpracujących elementów maszyn i urządzeń, w szczególności bez udziału środków smarnych i jednocześnie oczekuje się wysokiej odporności na zużycie współpracujących powierzchni.

Z opisu europejskiego zgłoszenia patentowego EP2844785A1 jest znany sposób wytwarzania powłok o obniżonym współczynniku tarcia i zwiększonej odporności na zużycie, metodą zol-żel na drodze osadzenia jedno- i wielowarstwowych powłok z alkoksyłowych prekursorów krzemu (Si) i cezu (Cs).

W opisie europejskiego zgłoszenia patentowego EP1599552A1 ujawniono sposób otrzymywania powłok niskotarciowych i przeciwzużyciowych metodą zol-żel na drodze osadzenia natryskowego jedno- i wielowarstwowych powłok z alkoksyłowych prekursorów krzemu z udziałem zdyspergowanego fluoropolimeru (PTFE).

Z dokumentu patentowego CA2479032C znany jest sposób otrzymywania kompozytowych powłok tlenkowych o właściwościach samosmarujących, z udziałem dwusiarczku molibdenu (MoS_2) i grafitu, wytwarzanych metodą „wcierania” lubrykantów stałych w porowatą powłokę tlenkową wytworzoną poprzez plazmowe utlenianie powierzchni podłoża.

Z opisu patentowego PL 218651 jest znany sposób wytwarzania powłok ceramicznych metodą zol-żel, zwłaszcza tlenkowych i wapniowo-fosforanowych, w tym hydroksyapatytu na powierzchniach szklanych, ceramicznych, metalowych i polimerowych, polegający na tym, że podłoże, przed osadzeniem na nim powłoki, aktywuje się w wyniku wyładowania plazmowego. Bezpośrednio po aktywacji podłoża osadza się powłokę ceramiczną metodą zol-żel przy ciśnieniu atmosferycznym, bez udziału wyładowania plazmowego, z aerozolu materiału powłoki doprowadzanego za pomocą gazu nośnego – argonu lub azotu, po czym osadzoną powłokę utwardza się w wyniku wyładowania plazmowego. Aktywację podłoża, osadzanie powłoki oraz utwardzanie osadzonej powłoki wykonuje się w tej samej komorze przystosowanej do wytworzenia w niej próżni i wzbudzenia wyładowania jarzeniowego. Stosuje się aerozol materiału powłoki wytworzony z zolu tego materiału w generatorze wyposażonym w element piezoelektryczny, połączonym z komorą reakcyjną. Jako materiał tlenkowy lub wapniowo-fosforanowy stosuje się tlenek tytanu, glinu, cyrkonu, krzemu lub hydroksyapatyt. Wytworzone powłoki, po ich utwardzeniu, ewentualnie poddaje się wygrzewaniu w piecu w temperaturze i czasie uzależnionym od rodzaju powłoki i podłoża.

Z opisu patentowego PL 219628 znany jest sposób wytwarzania powłoki niskotarciowej o zwiększonej przyczepności do podłoża stalowych i żeliwnych, polegający na fizycznym osadzeniu z fazy gazowej warstwy siarczku molibdenu (lub wolframu) na uprzednio poddaną azotonasiarczaniu powierzchnię stalową lub żeliwną.

Sposób wytwarzania niskotarciowych i przeciwzużyciowych ceramicznych powłok tlenkowych, zawierających dwusiarczek molibdenu, na powierzchni materiałów metalowych, ceramicznych i polimerowych, w drodze przygotowania materiału powłoki w postaci zolu tlenku metalu lub półmetal i naniesienia tego materiału na powierzchnię modyfikowanego podłoża, **według wynalazku** polega na tym, że materiał powłoki przygotowuje się w drodze rozproszenia proszku dwusiarczku molibdenu o strukturze heksagonalnej i wymiarach ziaren $< 2 \mu\text{m}$ w zolu tlenku metalu lub półmetal w wodzie lub alkoholu, o stężeniu prekursora $0,1\text{--}1 \text{ mola/dm}^3$, z ewentualnym dodatkiem środka dyspergującego, w temperaturze pokojowej, stosując dwusiarczek molibdenu w ilości $0,1\text{--}10\%$ wagowych w stosunku do masy zolu oraz środek dyspergujący w ilości $0,1\text{--}5\%$ wagowych w stosunku do masy zolu. Przygotowaną zawiesinę dwusiarczku molibdenu w zolu tlenku metalu lub półmetal nanosi się na powierzchnię modyfikowanego podłoża w temperaturze pokojowej. Podłoże z naniesioną powłoką najpierw suszy się w temperaturze pokojowej w czasie $5\text{--}30$ minut, a następnie wygrzewa w temperaturze $50\text{--}400^\circ\text{C}$ uzależnionej od rodzaju zastosowanego zolu i materiału podłoża w czasie $10\text{--}30$ minut także uzależnionym od rodzaju zastosowanego zolu i materiału podłoża. Stosuje się zol tlenku metalu lub półmetal, jak tlenek glinu, tlenek cyrkonu, tlenek krzemu, tlenek cynku, tlenek wanadu. Zawiesinę dwusiarczku molibdenu

w zolu tlenku metalu lub półmetalalu nanosi się na powierzchnię modyfikowanego podłoża w drodze zanurzenia i wynurzenia podłoża z tej zawiesiny (dip-coating), metodą rozprowadzania zawiesiny z użyciem siły odśrodkowej (spin-coating), metodą natryskiwania zawiesiny na podłoże (spray-coating), osadzania mgły zawiesiny na podłożu (aerosol-gel) lub nanoszenia zawiesiny za pomocą nośnika pośredniczącego (na przykład pędzla). Po procesie samoistnej kondensacji oraz samoistnej lub wymuszonej dehydroksylacji (w temperaturze 50–400°C) otrzymuje się tlenkową powłokę o obniżonym współczynniku tarcia i podwyższonej odporności na zużycie.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się ceramiczne powłoki tlenkowe z rozproszonymi w niej cząstkami dwusiarczku molibdenu (MoS_2). Cząstki proszku dwusiarczku molibdenu o strukturze heksagonalnej, zdyspergowane w objętości powłoki tlenkowej zapewniają obniżenie współczynnika tarcia kinetycznego w skojarzeniu ciernym elementu pokrytego powłoką względem przeciwiactła niepokrytego powłoką. Obniżenie współczynnika tarcia wynikające ze stosowania powłoki według wynalazku wynosi od 0,2 do 0,5 i jest szczególnie korzystne w warunkach tarcia w atmosferze o niskiej wilgotności względnej rzędu 0–10%. Sposobem według wynalazku możliwe jest nanoszenie powłoki niskotarciowej na powierzchnie podłoży metalowych, ceramicznych, polimerowych, w tym obrobionych cieplnie, ciepło-chemicznie bądź zmodyfikowanych w inny sposób, bez konieczności wytwarzania podpowłok adhezyjnych.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I

Zawiesinę koloidalną (zol) tlenku glinu (Al_2O_3) otrzymano ogólnie znanym sposobem poprzez rozpuszczenie metaloorganicznego prekursora – izopropanolanu glinu ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$) w wodzie w temperaturze 95°C i zakwaszenie roztworem kwasu azotowego. Otrzymano zol tlenku glinu o stężeniu 0,5 mola/dm³. Do tak przygotowanego zolu tlenku glinu dodano w temperaturze pokojowej 5% wagowych proszku MoS_2 o wymiarach ziaren mniejszych od 2 μm oraz 0,4% wagowych monoestru sorbitanu oksyetylenowanego kwasu laurynowego w celu wytworzenia zawiesiny. Otrzymaną zawiesinę cząstek MoS_2 w zolu Al_2O_3 naniesiono metodą zanurzeniową (dip-coating), stosując czas zanurzenia 30 sekund, na podłoże metalowe ze stopu aluminium. Szybkość wynurzania podłoża z zolu wynosiła 1 mm/sekundę. Po nałożeniu powłoki na podłoże poddano ją suszeniu w temperaturze pokojowej w czasie 15 minut. Następnie podłoże z nałożoną powłoką wygrzewano w temperaturze 160°C w czasie 15 minut. Uzyskana powłoka charakteryzowała się współczynnikiem tarcia 0,06 i wysoką trwałością.

Przykład II

Zawiesinę koloidalną (zol) tlenku cyrkonu (ZrO_2) otrzymano ogólnie znanym sposobem poprzez rozpuszczenie metaloorganicznego prekursora – izopropanolanu cyrkonu ($\text{Zr}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) w propanolu w temperaturze 20°C z dodatkiem 2,4-pentanodionu i wody w ilości 0,3 mola/dm³. Otrzymano zol tlenku cyrkonu (ZrO_2) o stężeniu 0,15 mola/dm³. Do tak przygotowanego zolu tlenku cyrkonu dodano w temperaturze pokojowej 3% wagowych proszku MoS_2 o wymiarach ziaren mniejszych od 2 μm . Otrzymaną zawiesinę cząstek MoS_2 w zolu ZrO_2 naniesiono metodą natryskową (spray-coating) na podłoże szklane. Po nałożeniu powłoki na podłoże poddano ją suszeniu w temperaturze pokojowej w czasie 15 minut. Następnie podłoże z nałożoną powłoką wygrzewano w temperaturze 300°C w czasie 15 minut. Uzyskana powłoka charakteryzowała się współczynnikiem tarcia 0,14.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania niskotarciowych i przeciwzużyciowych ceramicznych powłok tlenkowych, zawierających dwusiarczki molibdenu, na powierzchni materiałów metalowych, ceramicznych i polimerowych, w drodze przygotowania materiału powłoki w postaci zolu tlenku metalu lub półmetalalu i naniesienia tego materiału na powierzchnię modyfikowanego podłoża, **znamienny tym**, że materiał powłoki przygotowuje się w drodze rozproszenia proszku dwusiarczku molibdenu o strukturze heksagonalnej i wymiarach ziaren $< 2 \mu\text{m}$ w zolu tlenku metalu lub półmetalalu w wodzie lub alkoholu, o stężeniu prekursora 0,1–1 mola/dm³, z ewentualnym dodatkiem środka dyspergującego, w temperaturze pokojowej, stosując dwusiarczki molibdenu w ilości 0,1–10% wagowych w stosunku do masy zolu oraz środek dyspergujący w ilości 0,1–5% wagowych w stosunku do masy zolu i przygotowaną zawiesinę dwusiarczku molibdenu w zolu tlenku metalu lub półmetalalu nanosi się na powierzchnię modyfikowanego podłoża

w temperaturze pokojowej, po czym podłoże z naniesioną powłoką najpierw suszy się w temperaturze pokojowej w czasie 5–30 minut, a następnie wygrzewa w temperaturze 50–400°C uzależnionej od rodzaju zastosowanego zolu i materiału podłoża w czasie 10–30 minut także uzależnionym od rodzaju zastosowanego zolu i materiału podłoża.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się zol tlenku metalu lub półmetal, jak tlenek glinu, tlenek cyrkonu, tlenek krzemu, tlenek cynku, tlenek wanadu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiesinę dwusiarczku molibdenu w zolu tlenku metalu lub półmetal nanosi się na powierzchnię modyfikowanego podłoża w drodze zanurzenia i wynurzenia podłoża z tej zawiesiny, metodą rozprowadzania zawiesiny z użyciem siły odśrodkowej, metodą natryskiwania zawiesiny na podłoże, osadzania mgły zawiesiny na podłożu lub nanoszenia zawiesiny za pomocą nośnika pośredniczącego.