

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246682 B1

(12)

Opis patentowy

- (21) Numer zgłoszenia: **447950**
(22) Data zgłoszenia: **2024.03.07**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.09.02 BUP 36/2024**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.24 WUP 08/2025**

- (51) MKP:
C23C 22/05 (2006.01)
C25D 11/04 (2006.01)
C25D 11/26 (2006.01)
C25D 11/28 (2006.01)
C25D 11/30 (2006.01)

	(73) Uprawniony z patentu: POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL (72) Twórca(-y) wynalazku: MACIEJ SOWA, Tychy, PL ALEKSANDER OLESIŃSKI, Pyskowice, PL WOJCIECH SIMKA, Katowice, PL (74) Pełnomocnik: rzecz. pat. Justyna Duda, Gliwice, PL
--	--

- (54) Tytuł:
Sposób otrzymywania barwnych warstw tlenkowych na wyrobach metalowych

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania barwnych warstw tlenkowych na wyrobach metalowych, a w efekcie nadawania barwy oraz zabezpieczania przed niszczeniem korozyjnym wyrobów metalowych zawierających w swoim składzie pierwiastki, które można poddawać procesowi plazmowego utleniania elektrolitycznego w alkalicznych roztworach krzemianów, fosforanów, glinianów lub boranów sodu lub potasu. Najważniejsze metale o znaczeniu technicznym, które wykazują takie właściwości to glin, magnez, cynk oraz tytan.

Warstwy tlenkowe należą do szerszej rodziny pokryw technicznych nazywanej warstwami konwersyjnymi. Są to warstwy, które powstają na skutek kontrolowanej korozji podłoża. Uwalniane z osnowy metalicznej w wyniku reakcji elektrodowej jony metalu po kontakcie ze składnikami kąpeli tworzą na obrabianej powierzchni trudno rozpuszczalne osady, które ściśle przylegają do podłoża. Warstwy tego typu wytwarzane w warunkach bezprądowych charakteryzują się stosunkowo niedużą grubością (do parunastu mikrometrów) i dość małą wytrzymałością mechaniczną. Glin, magnez, tytan oraz rzadziej cynk, jak również stopy zawierające te pierwiastki, z dużym powodzeniem można pokrywać warstwami tlenkowymi w procesie utleniania anodowego, które jako operację przemysłową przyjęto nazywać anodowaniem. Podczas anodowania wyroby przeznaczone do pokrycia zanurza się w odpowiednim elektrolicie, włącza w obwód elektryczny jako elektrodę dodatnią (anodę), podczas gdy jako katodę stosuje się tworzywo elektrodowe, które nie powinno ulegać reakcjom (np. stal nierdzewna). Wymuszony przez zewnętrzne źródło zasilania przepływ prądu napędza reakcje elektrodowe, które powodują pogrubienie naturalnie występującej na powierzchni metali warstwy tlenkowej. W zależności od zastosowanego składu kąpeli elektrolitycznej oraz warunków prądowych można uzyskiwać warstwy o charakterze zaporowym (np. do budowy kondensatorów) lub powłoki porowate. Pory powstają wówczas na skutek lokalnego roztwarzania powstałego tlenku, dzięki odpowiedniemu doborowi składu elektrolitu. W warunkach stałego napięcia wraz z postępem czasu anodowania zarówno grubość powłoki, jak i głębokość porów ulegają powiększeniu, jednak w bezpośrednim kontakcie z metalem pozostaje cienka warstwa zaporowa o niezmienniej grubości.

Ostatnio zainteresowanie zyskuje technika wywodząca się z anodowania konwencjonalnego, nazywana plazmowym utlenianiem elektrolitycznym (w skrócie PEO od ang. plasma electrolytic oxidation), znana również pod nazwami utleniania mikrołukowego (MAO od ang. micro-arc oxidation) lub utleniania mikroplazmowego (MPO od ang. micro-plasma oxidation). W odróżnieniu od anodowania w PEO wykorzystuje się przyjazne środowisku elektrolity o niskim stężeniu substancji rozpuszczonych (na ogół mniej niż 10% mas.). Dzięki właściwościom odpowiednich tlenków metali, podczas polaryzacji anodowej możliwym jest generowanie wysokiego natężenia pola elektrycznego, które w warunkach przekroczenia wartości krytycznej może dojść do przebicia dielektrycznego i wytworzenia plazmy. W skład plazmy wchodzi jednocześnie pierwiastki pochodzące z wygenerowanego w procesie gazu, nadtopionego podłoża metalicznego oraz składników kąpeli elektrolitycznej. Z tego powodu wytworzone w wyniku PEO warstwy tlenkowe są znacząco wzbogacone w pierwiastki zawarte w kąpeli, a przejściowo występująca wysoka temperatura obrabianej powierzchni doprowadza do krystalizacji dodatkowych faz (np. korundu podczas PEO wyrobów aluminiowych), niedostępnych w trakcie klasycznej obróbki elektrochemicznej. Jednak do powstania plazmy konieczne jest zastosowanie wyższego niż podczas anodowania konwencjonalnego napięcia (odpowiednio, od 250 do nawet 1000 V w porównaniu do 15 do 120 V).

Mimo korzyści wynikających ze zwiększonej twardości i grubości pokryw PEO w porównaniu z anodowaniem konwencjonalnym, często nie oferują one wystarczająco dobrej odporności na korozję. Jest to spowodowane występowaniem mikroporów w strukturze tlenku. Jedynie w bezpośrednim sąsiedztwie podłoża metalicznego występuje cienka (o grubości na ogół pomiędzy 0,5 a 1,0 μm) nieprzerwana warstwa tlenkowa o charakterze zaporowym, oferująca barierę pomiędzy metalem a środowiskiem zewnętrznym. W przypadku porowatych warstw wytwarzanych przez anodowanie konwencjonalne pory mają strukturę kolumnową i średnicę od paru do parudziesięciu nanometrów. Takie pory można skutecznie zamknąć poprzez uszczelnianie we wrzącej wodzie dejonizowanej. Poza tym przed zamknięciem porów można na ich ściankach zaadsorbować barwniki, co pozwala na uzyskanie szerokiej gamy kolorów na wyrobach aluminiowych.

Barwienie wyrobów z tytanu można prowadzić poprzez anodowanie konwencjonalne w roztworach kwasowych lub alkalicznych, gdzie końcowy kolor powierzchni po obróbce jest zależny od składu kąpeli, podłoża oraz przyłożonego napięcia formowania. Kolor powierzchni powstaje na skutek interfe-

rencji światła padającego na obrabiony wyrób. Jest to możliwe dzięki odpowiednim właściwościom optycznym tlenku tytanu wchodzącego w skład wytworzonej warstwy tlenkowej oraz silnemu odwzorowaniu morfologii powierzchni podłoża przez generowany elektrochemicznie tlenek.

Wadą tradycyjnych technicznych rozwiązań w zakresie barwienia opisanych materiałów jest fakt, iż dla wyrobów tytanowych barwa interferencyjna jest możliwa do uzyskania jedynie dla stosunkowo cienkich warstw tlenkowych (do paru setek nanometrów grubości). Tak wybarwiony materiał jest narażony na zużycie ściernie, tracąc przy tym zupełnie walory dekoracyjne. Pomimo większej grubości warstw tlenkowych (od paru do paru dziesięciu mikrometrów grubości) typowo wytwarzanych na wyrobach z magnezu lub aluminium, ich twardość i odporność na zużycie ściernie nie jest tak dobra, jak dla materiałów uzyskiwanych w obróbce PEO. Pomimo że warstwy wytwarzane w procesie PEO wykazują dużą porowatość, to tradycyjne metody barwienia powierzchni stosowane dla anodowania konwencjonalnego nie dają zadowalających efektów. Efekt kapilarny pozwalający na załadowanie porów roztworem barwiącym jest zależny od średnicy porów, która dla warstw powstałych w procesie PEO nie jest jednorodna. W rezultacie barwienie jest na ogół nierównomierne, a z czasem barwnik ulega wymywaniu. Koniecznym jest zatem zastosowanie metody, która pozwala na (i) równomierną adsorpcję cząsteczek barwnika w całej objętości warstwy tlenkowej, (ii) umożliwienie skutecznego utrwalenia barwy przez odpowiednią operację uszczelniania.

W technice znane są metody, wedle których do kąpeli elektrolitycznej stosuje się dodatek soli metali przejściowych, takich jak kobalt, chrom, miedź, żelazo, mangan, molibden, nikiel, tytan, wanad czy wolfram. Z publikacji naukowej „Preparation and properties of blue ceramic coating by micro-arc oxidation on aluminum alloy” (C. Chen, Y. Zhang, W. Chen, H. Cheng, L. Wang, Mater. Rev., 31(5) (2017) 121–126) znany jest sposób formowania błękitnych powłok tlenkowych na podłożu ze stopu aluminium AW5052, gdzie barwa nadawana jest za sprawą obecnego w kąpeli elektrolitycznej kobaltu na II stopniu utlenienia. Zwrócono uwagę, że im wyższe stężenie Co(OH)_2 (w zakresie od 1 do 3 g/dm³) w kąpeli tym głębszy uzyskany kolor powierzchni, chociaż odporność, jaką oferuje pokrycie, ulega pogorszeniu wraz ze wzrostem stężenia kobaltu(II) w kąpeli. Proces prowadzi się w warunkach prądu stałego metodą potencjostatyczną.

Z publikacji naukowych „Preparation process of green ceramic coating of magnesium alloy through micro-arc oxidation” (S. Wang, W.W. Ding, Adv. Mater. Res. 842 (2014) 228–232) oraz „Characterization of self-sealing MAO ceramic coatings with green or black color on an Al alloy” (W. Yang, D. Xu, J. Chen, J. Liu, B. Jiang, RSC Advances, 7(3) (2017) 1597–1605) znane są metody uzyskiwania warstw w procesie PEO w kolorze od zielonego do czarnego w zależności od stężenia dichromianu potasu w kąpeli elektrolitycznej. Elektrolit do procesu jest oparty o heksametafosforan sodu (45 g/dm³), metakrzemian sodu (5 g/dm³), wodorotlenek potasu (1,2 g/dm³), fluorek potasu (3 g/dm³) oraz wspomnianą sól Cr(VI) w zakresie stężenia do 12 g/dm³. Proces prowadzi się z wykorzystaniem prostownika bipolarnego impulsowego przy częstotliwości 400 Hz i współczynniku wypełnienia impulsu 10% do napięcia maksymalnego 460 V przez 15 minut. Podobnie jak w przypadku soli kobaltu(II) i tutaj wzrost stężenia dichromianu w roztworze do formowania powłok skutkuje głębszą barwą (aż do czarnej przy najwyższym stężeniu). Metoda nadaje się do obróbki anodowej stopu magnezu AZ91D oraz stopu aluminium AW6061.

W podobnym toku postępowania możliwym jest nadawanie barwy dzięki obecności soli miedzi w elektrolicie do obróbki PEO. Z publikacji naukowej znany „Effects of copper additive on micro-arc oxidation coating of LZ91 magnesium-lithium alloy” (S.-J. Lee, L.H.T. Do, Surf. Coat. Technol. 307 (2016) 781–789) jest sposób, według którego uzyskać można warstwy tlenkowe w kolorze brązowym dzięki prowadzeniu procesu plazmowego utleniania elektrolitycznego w kąpeli $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (5 g/dm³), Na_2SiO_3 (15 g/dm³), NaOH (4 g/dm³) z dodatkiem od 3 do 5 g/dm³ Cu_3PO_4 . Sól miedzi(I) wprowadza się w strukturę powłoki na stopie magnezu z litem i cynkiem LZ91 w warunkach prądu impulsowego bipolarnego przy 2 kHz, 30% współczynnika wypełnienia impulsu oraz gęstości prądu 4 A/dm² przez 5 min. Zastosowanie wyższego stężenia miedzi powoduje uzyskanie ciemniejszego koloru warstwy. Z publikacji naukowej „Effects of copper additive on micro-arc oxidation coating of LZ91 magnesium-lithium alloy” (S.-J. Lee, L.H.T. Do, Surf. Coat. Technol. 307 (2016) 781–789) znany jest sposób, gdzie do kąpeli bazowej do procesu PEO o składzie Na_2SiO_3 (10 g/dm³), KF (4 g/dm³) i NaOH (4 g/dm³) stosuje się dodatek od 0,5 do 3 g/dm³ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Powłoka formowana na podłożu ze stopu magnezu AZ91 w warunkach prądu impulsowego unipolarnego przy częstotliwości 700 Hz, stosunku wypełnienia impulsu 20% i gęstości prądu 2 A/dm² przez 2 min otrzymuje czarną barwę za sprawą obecności tlenku miedzi(II) wtedy,

kiedy w kąpeli znajduje się co najmniej $1,5 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Z publikacji naukowej „New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al-Cu-Li alloy” (Y.-L. Cheng, Z.-G. Xue, Q. Wang, X.-Q. Wu, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Electrochim. Acta* 107 (2013) 358–378) znany jest również sposób, w którym uzyskuje się brązowe powłoki tlenkowe na stopie na osnowie glinu, gdzie barwa nadawana jest dzięki obecności miedzi w stopie podłoża. Proces prowadzi się w warunkach prądu impulsowego bipolarnego przy 1 kHz, 20% stopniu wypełnienia impulsu oraz średniej gęstości prądu 25 A/dm^2 przez 10 min. W przypadku kiedy materiałem podłoża jest stop aluminium z miedzią (3% mas.) barwa powłoki jest znacznie jaśniejsza niż w przypadku stopu handlowego 2A97 o składzie chemicznym (% mas): 3,8% Cu, 1,5% Li, 0,3% Mn, 0,4% Mg, 0,5% Zn, 0,12% Zr, and 0,07% Ti, Al – reszta. W procesie tym stosuje się elektrolit oparty o $8 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ oraz $1 \text{ g/dm}^3 \text{ KOH}$.

Z artykułu naukowego „Thin films produced on 5052 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation with red mud-containing electrolytes” (L. Sottovia, M.L.P. Antunes, C.A. Antonio, E.C. Rangel, N.C. Da Cruz, *Mater. Res.* 17(6) (2014) 1404–1409) znany jest sposób na barwienie powłok w procesie PEO na podłożu ze stopu aluminium AW5052, gdzie elektrolitem stosowanym w obróbce jest wodny roztwór KOH o pH o wartości 11, do którego wprowadza się 5 g/dm^3 tzw. „czerwonego szlamu”. Mianem „czerwonego szlamu” określa się odpad z technologii Bayera do pozyskiwania rafinowanego tlenku glinu z naturalnych złóż boksytu. Odpad ten jest bogaty w tlenek żelaza(III), który jest również źródłem jego zabarwienia. Stop AW5052 można zabarwić w procesie PEO w kąpeli o wspomnianym składzie na kolor czerwony w warunkach impulsowych bipolarnych prowadzony do napięcia 600 V, przy częstotliwości 200 Hz i stopniu wypełnienia impulsu równym 60% przez 5 min. Z publikacji naukowej „Application of thermally activated red mud in surface treatment of 5005 aluminum alloy” (S. Liu, J. Zeng, *Prog. Org. Coat.* 133 (2019) 276–288) znany jest dodatkowo wariant wyżej wspomnianego procesu, gdzie „czerwony szlam” przed wprowadzeniem do elektrolitu bazowego ($3 \text{ g/dm}^3 \text{ KOH}$) jest wcześniej poddawany obróbce cieplnej. Metoda nadaje się do formowania powłok tlenkowych na stopie aluminium AW5005 w warunkach impulsowych bipolarnych, gdzie stosuje się napięcie 480 V oraz stopień wypełnienia impulsu równy 40% w trakcie cyklu anodowego oraz -200 V i 40% stopień wypełnienia impulsu przy częstotliwości 400 Hz przez 60 min. W ten sposób w zależności od temperatury obróbki termicznej, którą prowadzi się 4 h, można otrzymać końcowy kolor powłoki od ciemnobrunatnego (100°C), przez pomarańczowy (600°C) po żółty (1100°C).

Z patentu nr CN102943297A znany jest sposób na wykończenie powierzchni stopów tytanu w wyniku procesu PEO w kąpeli zawierającej $8\text{--}15 \text{ g/dm}^3$ soli fosforanowej, $0,3\text{--}1,6 \text{ g/dm}^3$ soli żelaza (nie chlorku czy fluorku; korzystnie siarczanu), $0,6\text{--}1,5 \text{ g/dm}^3$ soli manganu (nie chlorku czy fluorku; korzystnie siarczanu), $5\text{--}15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ trolaminy oraz $20\text{--}35 \text{ g/dm}^3$ cytrynianu trisodu. Przeprowadzenie procesu PEO prowadzi do powstania na powierzchni podłoża tytanowego tlenku, który wizualnie przypomina czernioną powierzchnię broni palnej wytwarzanej na stali metodą oksydowania.

Z publikacji naukowej „Effects of KMnO_4 -added electrolytes on alumina coatings prepared by plasma electrolytic oxidation” (C.Y. Hong, H.P. Teng, F.H. Lu, *J. Chinese Corros. Eng.*, 26(3) (2012) 141–146) znany jest sposób na tworzenie żółtych powłok tlenkowych na powierzchni stopu aluminium AW6061-T6. Sposób polega na przeprowadzeniu procesu PEO w warunkach prądu stałego przez 60 min, stosując przy tym gęstość prądu równą 10 A/dm^2 . Kąpiel do procesu stanowi roztwór wodny zawierający $0,1 \text{ M NaAlO}_2$ oraz $0,8\text{--}3 \text{ mM KMnO}_4$. Natomiast z artykułu naukowego „Coloring and corrosion resistance of pure Mg modified by micro-arc oxidation method” (L.-H. Li, T.S.N.S. Narayanan, Y.K. Kim, Y.-M. Kong, G.-S. Shin, S.-K. Lyu, I.S. Park, M.H. Lee, *Int. J. Prec. Eng. Manuf.* 15(8) (2014) 1625–1630) znany jest sposób na tworzenie brunatno-czerwonych warstw tlenkowych na technicznie czystym magnezie. W tym celu stosuje się elektrolit oparty na $0,05 \text{ M Na}_3\text{PO}_4$, $0,2 \text{ M Na}_2\text{SiO}_3$, 1 M KOH oraz 15 mM KMnO_4 , a proces utleniania jest prowadzony w warunkach prądu stałego przez 3 min przy gęstości prądu $20\text{--}40 \text{ A/dm}^2$.

Z publikacji naukowej „Comparison of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg-Li alloy formed in molybdate/silicate and aluminate/silicate composite electrolytes” (Z.J. Li, Y. Yuan, X.Y. Jing, *Mater. Corros.* 65(5) (2014) 493–501) znany jest sposób na tworzenie brązowych warstw tlenkowych na stopie Mg-Li (5,6% mas. Li, 3,37% mas. Al, 1,68% mas. Zn, 1,14% mas. Ce, Mg – reszta) w procesie PEO w kąpeli wodnej z $15 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SiO}_3$, $0,6 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$, $3 \text{ g/dm}^3 \text{ NaOH}$ oraz $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ trietanolaminy. Proces prowadzi się impulsowo unipolarnie przy częstotliwości 2 kHz, 15% współczynnika wypełnienia impulsu oraz gęstości prądu 5 A/dm^2 przez 10 min. Natomiast z patentu nr CN105463551A znany jest sposób na obróbkę stopów aluminium polegający na procesie PEO w elektrolicie składającym się z $0,5 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4$, $0,5 \text{ M NaF}$, $0,1 \text{ M NH}_4\text{F}$ oraz $0,1 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ wzbogaconym związkiem manganu

(w formie jonu MnO_4^- o stężeniu Mn nie mniejszym niż $0,5 \text{ g/dm}^3$) lub molibdenu (w formie jonu MoO_4^{2-} o stężeniu Mo nie mniejszym niż 8 g/dm^3) z możliwością zastosowania dodatkowego źródła kobaltu (w formie Co(OH)_2 rozpuszczonego w wodzie amoniakalnej, o stężeniu Co nie mniejszym niż $0,1 \text{ g/dm}^3$). Utlenianie prowadzi się przy napięciu 125–155 V oraz prądzie poniżej 0,5 A. Dobierając odpowiednie stężenie składników kąpeli można otrzymać różne odcienie powłoki, m.in. niebieski, ciemnoszary czy pomarańczowy.

Z publikacji naukowej „Effects of nickel additive on micro-arc oxidation coating of AZ63B magnesium alloy” (W. Zhan, F. Tian, G. Ou-Yang, B.-Y. Gui, Int. J. Prec. Eng. Manuf. 19(7) (2018) 1081–1087) znany jest sposób na tworzenie brązowych powłok na powierzchni stopu magnezu AZ63B z kąpeli elektrolitycznych opartych o $15 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SiO}_3$, 30 g/dm^3 bezwodnego boraksu, $0,5 \text{ g/dm}^3$ octanu niklu, $30 \text{ g/dm}^3 \text{ NaOH}$ oraz $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ trietanolaminy. Proces PEO prowadzi się w warunkach impulsowych bipolarnych przy częstotliwości 400 Hz, współczynniku wypełnienia impulsu 50% oraz gęstości prądu 3 A/dm^2 przez 570 s. Powstałe w ten sposób powłoki nie są jednak jednolicie wybarwione i widać na nich liczne białe punkty.

Z publikacji naukowej „Stable preparation and characterization of yellow micro arc oxidation coating on magnesium alloy” (W. Yang, D. Xu, X. Yao, J. Wang, J. Chen, J. Alloys Compd. 745 (2018) 609–616) znany jest sposób na tworzenie barwnych warstw tlenkowych w wyniku obróbki PEO na stopie magnezu AZ80. Kolor warstwy od żółtego do brązowego jest możliwy do uzyskania w zależności od stężenia Na_2SnO_3 (od 2 do 15 g/dm^3) w kąpeli bazowej $10 \text{ g/dm}^3 \text{ KOH}$, $8 \text{ g/dm}^3 \text{ KF}$, $5 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SiO}_3$, której pH wynosi od 13,6 do 13,9. Proces PEO prowadzi się impulsowo przy napięciu 350 V, częstotliwości 400 Hz, współczynniku wypełnienia impulsu 10% przez 5 min. Odporność korozyjna podłoża jest gorsza niż dla powłoki formowanej bez dodatku związku cyny dla stężeń Na_2SnO_3 poniżej 15 g/dm^3 .

Z publikacji naukowej „Development of decorative and corrosion resistant plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy” (P.B. Srinivasan, J. Liang, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Surf. Eng. 26(5) (2010) 367–370) znany jest sposób na obróbkę PEO stopu magnezu AM50 metodą PEO, gdzie powstała warstwa przyjmuje barwę niebieską. Sposób polega na prowadzeniu procesu impulsowo unipolarnie przy częstotliwości 45 Hz, współczynniku wypełnienia impulsu 9% i gęstości prądu 3 A/dm^2 przez 10 min w wodnej kąpeli elektrolitycznej składającej się z Na_3PO_4 , NH_4OH i zawiesiny (zolu) TiO_2 otrzymanego z alkoholatu tytanu, etanolu i trietanolaminy. Intensywność błękitnego zabarwienia powłoki wzrastała w miarę zwiększania udziału zolu TiO_2 z 2 do 6%.

Z publikacji naukowej „Effect of ammonium metavanadate on surface characteristics of oxide layer formed on Mg alloy via plasma electrolytic oxidation” (Y.G. Ko, K.M. Lee, D.H. Shin, Surf. Coat. Technol. 236 (2013) 70–74) znany jest sposób wytwarzania czarnych powłok tlenkowych na stopie magnezu $\text{Mg}-8.29\text{Al}-0.83\text{Zn}-0.31\text{Mn}$ w wyniku procesu PEO w kąpeli zawierającej $0,5 \text{ M KOH}$, $0,15 \text{ M K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ oraz $0,08 \text{ M NH}_4\text{VO}_3$. pH i przewodność kąpeli wynoszą, odpowiednio, 10,1 i $61,8 \text{ mS/cm}$. Proces prowadzi się w warunkach prądu stałego przy 10 A/dm^2 przez 200 s. Z artykułu naukowego „Comparison of effects of V_2O_5 and NaVO_3 on corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys” (L.-Y. An, Y. Ma, Y.-P. Liu, Y.-S. Wang, S. Wang, Z.-Y. Wang, Chinese J. Nonferr. Met. 28 (8) (2018) 1542–1550) znany jest sposób na otrzymywanie powłok o brunatnym zabarwieniu z kąpeli krzemianowych wzbogaconych o dodatek cząstek stałych V_2O_5 oraz soli wanadu – metawanadanu sodu (korzystnie przy stężeniu $0,35 \text{ g/dm}^3 \text{ NaVO}_3$). Swoją barwą warstwa zawdzięcza formowaniu spinelu o strukturze MgV_2O_4 niezależnie od tego, które źródło wanadu jest wykorzystywane. Z publikacji naukowej „Development of vanadium impregnated flat absorber composite PEO coating on AA6061 alloy” (A.M. Pillai, A. Rajendra, A.K. Sharma, P. Bera, S. Poornima, S. Sampath, Surf. Coat. Technol. 410 (2021) 126891) znany jest sposób na wytwarzanie czarnych powłok na powierzchni stopu AA6061 w wyniku procesu PEO z kąpeli wodnej zawierającej $60 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $5 \text{ g/dm}^3 \text{ NaOH}$ oraz $10 \text{ g/dm}^3 \text{ VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Obróbkę PEO prowadzi się impulsowo unipolarnie przy częstotliwości 50 Hz, gęstości prądu 10 A/dm^2 , współczynnika wypełnienia impulsu 3,5% oraz w czasie do 10 min. Wraz z postępowaniem czasu procesu prowadzonego w kąpeli na bazie siarczanu wanadylu barwa warstwy staje się coraz ciemniejsza, gdzie kolor jednolicie czarny uzyskuje się po upływie co najmniej 7 min.

Z publikacji naukowej „Preliminary study on preparation of black ceramic coating formed on magnesium alloy by micro-arc oxidation in carbon black pigment-contained electrolyte” (X. Liua, G. Liu, J. Xie, Procedia Engineer. 36 (2012) 261–269) i patentu CN102367584B (tych samych autorów) znany jest sposób na tworzenie czarnych powłok tlenkowych na stopie magnezu AZ91D oraz podłożach z innych metali w wyniku obróbki powierzchniowej PEO. Proces prowadzi się w kąpeli wodnej, w której skład wchodzi Na_2SiO_3 ($6\text{--}12 \text{ g/dm}^3$; korzystnie 6 g/dm^3), Na_2WO_4 ($0,5\text{--}2,0 \text{ g/dm}^3$; korzystnie $1,5 \text{ g/dm}^3$),

KOH (2 g/dm³), NaF (2 g/dm³), cytrynian sodu (0,3–0,9 g/dm³; korzystnie 0,3 g/dm³) oraz handlowy atrament węglowy chińskiej marki „Ostrich” (10–25 cm³/dm³; korzystnie 25 cm³/dm³) w warunkach impulsowych bipolarnych przy częstotliwości 600 Hz, współczynnika wypełnienia impulsu 20% i gęstości prądu 1–4 A/dm² (korzystnie 3 A/dm²) przez 20 min.

Z patentu nr CN106702464A znany jest sposób na wytwarzanie czarnych powłok na stopach magnezu, gdzie detal poddaje się procesowi PEO w kąpeli wodnej o składzie chemicznym: (NaPO₃)₆ 5–20 g/dm³ (korzystnie 10 g/dm³), KF 1–8 g/dm³ (korzystnie 2 g/dm³), KOH 1–8 g/dm³ (korzystnie 3 g/dm³), NH₄VO₃ 1–8 g/dm³ (korzystnie 2 g/dm³), Na₂WO₄ 2–10 g/dm³ (korzystnie 4 g/dm³). Obróbkę prowadzi się w warunkach impulsowych bipolarnych stosując przy tym gęstość prądu w zakresie 5–15 A/dm², a czas obróbki zawiera się między 8 a 15 minut.

Z publikacji naukowej „Fe_xCo_{1-x}WO₄ films on titanium: plasma electrolytic synthesis, optical, electrochemical and photocatalytic properties” (Y.B. Budnikova, M.S. Vasilyeva, I.V. Lukiyanichuk, V.S. Egorin, A.Y. Ustinov, V.G. Kuryavii, D.H. Shlyk, J. Mater. Sci.-Mater. El. 34(28) (2023) 1973) znany jest sposób na wytwarzanie barwnych powłok na stopie tytanu VT1-0 o składzie chemicznym (%mas): 0,7 Al, 0,25 Fe, 0,10 Si, 0,07 C, 0,04 N, 0,2 O, 0,01 N; inne zanieczyszczenia – 0,30; Ti – reszta. Powłoki wytwarza się w procesie PEO z kąpeli wodnej, która zawiera w swoim składzie 0,0125–0,05 M FeC₂O₄, 0,0125–0,05 M Co(CH₃COO)₂, 0,15 M Na₂WO₄ oraz 0,05 M EDTA. Obróbkę prowadzi się w warunkach prądu stałego przez 10 min przy gęstości prądu 10 A/dm². W zależności od proporcji soli żelazowej do soli kobaltowej możliwym było wytworzenie powłok o różnych odcieniach szarości i brązu.

Należy zwrócić uwagę, że dodatek wspomnianych wyżej soli metali (szczególnie chromu czy wadnadu) do kąpeli elektrolitycznych sprawia, że technologia PEO przestaje być przyjazna dla środowiska, a ścieki z procesu należy traktować jako niebezpieczne. Ponadto obecność dodatkowych składników w kąpielach nie jest bez wpływu na inne właściwości powłok, takie jak ochrona przed korozją czy odporność na zużycie ściernie. Poza tym gama kolorów dostępnych w wyniku dodatku substancji nieorganicznych do procesu PEO ogranicza się do kolorów odpowiednich tlenków i soli metali będących składnikami kąpeli. Rozwiązaniem powyższych problemów może być zastosowanie barwienia z wykorzystaniem substancji organicznych.

Z patentu nr TW202227673A znany jest sposób wytwarzania barwnych warstw tlenkowych na powierzchni wyrobów magnezowych z wykorzystaniem barwników. W pierwszym kroku wytwarza się powłokę tlenkową w procesie PEO w roztworze elektrolitu składającego się z krzemianów, fluorków i wodorotlenków metali alkalicznych, regulatorów porów (trietanoloamina lub dietanoloamina w stężeniu 0,1–5 g/dm³) przy napięciu 450–550 V przez czas nie mniej niż 10 min. Tak wytworzona powłoka powinna mieć nie mniej niż 10 mikrometrów grubości. Następnie wytworzoną warstwę płucze się w celu usunięcia pozostałości roztworu z porów. Później powłoka jest barwiona w roztworze barwnika, bez ujawnienia w czym ów barwnik jest rozpuszczony lub jaka jest jego struktura chemiczna czy nazwa. Na koniec warstwa jest uszczelniona w roztworze octanu niklu w temperaturze od 25 do 35°C.

Z patentu nr CN101831683A znany jest sposób na otrzymywanie barwnych ceramicznych warstw tlenkowych na powierzchni stopów magnezu. Wyrób magnezowy uprzednio poddaje się procesowi PEO w kąpeli fosforanowej (40–70 g/dm³ (NaPO₃)₆, 10–30 g/dm³ NaOH, 5–20 g/dm³ NH₄F, 5–25 g/dm³ heksametylenotetraminy, 5–15 g/dm³ NH₄H₂PO₄, 5–20 cm³/dm³ gliceryny, 60–100 cm³/dm³ trolaminy) przy gęstości prądu 1–5 A/dm², częstotliwości 50–172,45 Hz przez 1–15 min, co skutkuje powstaniem warstwy o grubości od 1–20 µm. Następnie wyrób przenosi się do pojemnika z roztworem wodnym barwnika organicznego (0,5–10 g/dm³), którego dokładny opis chemiczny nie został ujawniony, o pH zawierającego się między 4 a 6. Wyrób przetrzymuje się w roztworze od 20 do 40 h z mieszaniem, a następnie płucze i suszy.

Z patentu nr CN107217290A znany jest sposób na barwienie warstw tlenkowych wytworzonych w procesie PEO na powierzchni wyrobów na osnowie magnezu. Poddany wcześniej procesowi PEO detal zanurza się w roztworze wodnym kationowego barwnika (stosowanego w przemyśle włókienniczym) o stężeniu 1–10 g/dm³ z dodatkiem wyzwalacza (mocznika) o stężeniu 1–5 g/dm³ oraz siarczaniu sodu o stężeniu 1–5 g/dm³. Roztwór podczas barwienia powinien mieć temperaturę 20°C i pH pomiędzy 4,5 i 5. Barwienie prowadzi się w temperaturze 60–90°C, z mieszaniem o szybkości 500–1000 rpm oraz przy udziale ultradźwięków o mocy 100–200 W przez 0,5 do 24 h. Im dłuższy czas zanurzenia, tym intensywniejszy kolor zabarwienia wyrobu. Z patentu nr CN107227479A (tych samych autorów) znany jest inny wariant wynalazku, gdzie barwnik (należący do barwników azowych, antrachinonowych lub heterocyklicznych) jest rozproszony w wodzie dejonizowanej w ilości 1–10 g/dm³ z dodatkiem siarczaniu sodu oraz dodecylobenzenosulfonianu sodu (w roli środka powierzchniowo czynnego), każdy

w ilości 1–5 g/dm³, a powstały roztwór w temperaturze 20°C ma pH między 6,5 a 7,5. Barwienie prowadzi się w podobnych warunkach, co w przypadku wyżej omawianego wynalazku. Dodatkowo z patentu CN107227480A (tych samych autorów) rozpoznano jeszcze jeden wariant sposobu na barwienie warstw tlenkowych powstałych w procesie PEO na podłożu magnezowym. Tym co różni prezentowany patent od dwóch poprzednich jest rodzaj substancji barwiącej, którą w tym przypadku jest barwnik słabo kwasowy, należący do klasy barwników monoazowych, stosowany w stężeniu 1–10 g/dm³. Razem z barwnikiem do kąpeli barwiącej na bazie wody dejonizowanej dodaje się 1–5 g/dm³ Na₂SO₄ oraz 1–5 g/dm³ emulsyfikatora. W temperaturze 20°C pH roztworu wynosi pomiędzy 4,5 a 5. Barwienie odbywa się w sposób analogiczny do opisu z dwóch wyżej wymienionych patentów.

Z patentu nr US20230189465A1 znana jest konstrukcja obudowy urządzeń elektronicznych wykonana z podłoża metalicznego, które w pierwszej kolejności pokrywa się warstwą tlenkową o grubości od 2 do 15 µm w procesie PEO. Następnie na powierzchnię wytworzonego tlenku nanosi się warstwę barwiącą składającą się z barwników wodnych w ilości od 3 do 10% mas., substancji powierzchniowo czynnych w ilości od 0,3 do 2% mas. o grubości od 1 do 5 µm. Na koniec powierzchnia jest pokrywana warstwą malarską składającą się z warstwy podkładowej (primer), warstwy właściwej (base coat) i nabłyszczającej (top coat). W patencie nie ujawniono sposobu barwienia warstwy tlenkowej wytworzonej w procesie PEO, a jedynie zastrzeżono szereg substancji z grupy barwników wodnych (np. błękit metylenowy, fuksyna czy barwniki ksantenowe).

Z publikacji naukowej „Coloration of the aluminum alloy surface with dye emulsions while growing a plasma electrolytic oxide layer” (S.-C. Yeh, D.-S. Tsai, J.-M. Wang, C.-C. Chou, Surf. Coat. Technol. 287 (2016) 61–66) i patentu nr TWI571536B znany jest sposób na formowanie warstw tlenkowych na powierzchni wyrobów na bazie aluminium, magnezu lub tytanu w procesie PEO z udziałem barwników rozpuszczalników w formie emulsji. Na początku warstwę formuje się w elektrolicie o pH w zakresie od 9 do 11 i przewodności od 8 do 10 mS/cm, w którego składzie znajdują się jony glinianowe, cytrynianowe, fluorocytrkonianowe lub heksametafosforanowe oraz sodowe lub potasowe. Następnie przygotowuje się emulsję wodną, w której fazę rozproszoną stanowi barwnik (z grupami chromoforowymi antrachinonowymi, metinowymi, ftalocyjanowymi, azowymi czy triarylometanowymi) rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym (np. toluen) lub koloid, gdzie stosuje się pigment organiczny lub nieorganiczny (np. czerwień żelazowa, błękit kobaltowy czy zieleń chromowa). Rozmiar cząsteczek we wspomnianym medium barwiącym wynosi od 50 do 500 nm. Tlenek formowany jest początkowo w elektrolicie pozbawionym substancji barwiących, a następnie po osiągnięciu odpowiednio dużej grubości warstwy, do kąpeli dodaje się porcjami emulsję lub koloid i każdorazowo podnosi napięcie formowania, co skutkuje dalszym narastaniem produktów utleniania razem z barwnikiem.

Z publikacji naukowej „Anodic dyeing of micro-arc oxidized aluminum with a cathodic pretreatment” (C.-M. Chen, H.-J. Chu, J.-L. He, Surf. Coat. Technol. 324 (2017) 92–98) oraz z patentów nr CN107338466B oraz TWI623651B znany jest sposób na barwienie wyrobów metalowych uprzednio pokrytych warstwą tlenkową w procesie PEO za pomocą organicznych barwników anionowych. Wyroby po procesie PEO najpierw poddaje się katodowej obróbce wstępnej, polegającej na zanurzeniu w wodnym roztworze NaCl (od 0,01 do 0,1 mol/dm³) i przyłożeniu ujemnego napięcia między obrabianym detalem a przeciwelektrodą ze stali w wysokości –10 lub –30 V przez 5–15 s. Następnie przeprowadza się operację barwienia anodowego w roztworze zawierającym od 0,01 do 0,1 mol/dm³ NaCl oraz od 3 do 15 g/dm³ barwnika anionowego przy napięciu dodatnim od 2 do 11 V przez 60–300 s.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu pozwalającego na wytwarzanie barwnych, porowatych warstw tlenkowych na podłożu metalowym podlegającemu procesowi plazmowego utleniania elektrolitycznego w alkalicznych roztworach krzemianów, fosforanów, glinianów lub boranów sodu lub potasu. Barwa obrabianej powierzchni jest nadawana dzięki wprowadzeniu organicznych barwników rozpuszczalnikowych wewnątrz porów warstwy tlenkowej. Równocześnie możliwym jest wzbogacenie kompozycji o obecność inhibitorów korozji, co dodatkowo zapewnia efekt antykorozyjny otrzymanej powierzchni.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania barwnych warstw tlenkowych na wyrobach metalowych utleniania anodowego w wodnym roztworze elektrolitu zawierającym wodorotlenek sodu albo potasu oraz sól sodową albo potasową kwasu metakrzemowego albo borowego albo metafosforowego albo ortofosforowego albo podfosforowego di-, tri- albo poli-metafosforowego albo glinian sodu albo ich mieszaninę o łącznym stężeniu nieprzekraczającym 10% mas. i o temperaturze utrzymującej się pomiędzy 5 a 40°C w trakcie trwania procesu prowadzonego przy polaryzacji przy prądzie stałym w zakresie napięcia między wyrobem a przeciwelektrodą od +150 do +750 V lub impulsowo w zakresie od

–200 do 0 V oraz od +200 do +750 V, z częstotliwością od 25 do 10 000 Hz, współczynnikiem wypełnienia impulsu od 10 do 100%, gdzie stosowane jest ograniczenie gęstości prądu przepływającego przez wyrób do wartości 2,5 do 50 A/dm², a czas trwania procesu zawiera się między 5 a 120 min, korzystnie płucze w wodzie dejonizowanej i suszy charakteryzujący się tym, że tak obrobiony wyrób zanurza się w roztworze barwiącym o temperaturze od 5 do 60°C w czasie od 1 do 3600 s stosując ultradźwięki o częstotliwości od 20 do 120 kHz i mocy w zakresie od 5 do 2000 W/dm², korzystnie płucze w wodzie dejonizowanej i suszy, i tak zabarwiony i wysuszony wyrób poddaje się powtórnemu utlenianiu anodowemu w tych samych warunkach, w czasie od 5 do 1800 s.

Roztwór barwiący zawiera:

- jeden albo dwa barwniki rozpuszczalnikowe w stężeniu od 0,1 do 100 g/dm³, przy czym barwnikiem rozpuszczalnikowym jest substancja należąca do grupy związków antrachinonowych, azowych, azynowych, chinolinowych, ftalocyjaninowych, pirenowych albo triarylometanowych albo ich metalokompleksów;
- jeden albo dwa inhibitory korozji materiału podłoża w stężeniu od 0,1 do 100 g/dm³, przy czym inhibitorem korozji jest związek z grupy kwasów tłuszczowych albo pochodnych chinoliny lub triazolu albo kwas akrylowy, poli(kwas akrylowy), poli(glikol etylenowy) albo poli(alkohol winylowy);
- resztę stanowi rozpuszczalnik, którym jest etanol, izopropanol, aceton, dichlorometan, chlo-roform, heksan, benzen albo toluen. Korzystnie wyrób metalowy zawiera w swoim składzie Be, Mg, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Sn, Hf, Ta, W lub ich dowolną mieszaninę, korzystnie stanowi stop magnezu albo stop aluminium albo stop tytanu.

Sposób według wynalazku, ukazany jest także na rysunku 1 i polega na wytworzeniu warstwy tlenkowej na podłożu metalowym w procesie plazmowego utleniania elektrolitycznego, przy czym w strukturze uformowanego tlenku można wyróżnić mnogość porów o wymiarach w zakresie od skali submikronowej do wielkości paru mikrometrów, gdzie stosuje się dodatkowe operacje mające na celu wypełnienie wolnych przestrzeni w warstwie substancjami barwiącymi, nadającymi efekt dekoracyjny gotowemu wyrobowi. Po utworzeniu warstwy tlenkowej i pozbyciu się z porów zalegających tam pozostałości elektrolitu po procesie PEO, wyrób metalowy zanurza się w roztworze barwnika lub barwników rozpuszczalnikowych należących do związków antrachinonowych, azowych, azynowych, chinolinowych, ftalocyjaninowych, pirenowych czy triarylometanowych oraz ich metalokompleksów w stężeniu od 1 do 100 g/dm³. Kompozycja może zostać wzbogacona o obecność organicznych inhibitorów korozji podłoża, takich jak związki heterocykliczne (np. pochodne imidazoliny czy chinoliny), kwasy tłuszczowe, aminy czwartorzędowe czy kwasy naftalenowe, również w zakresie stężenia od 1 do 100 g/dm³. Rozpuszczalnikiem dla kąpeli barwiącej jest odpowiedni rozpuszczalnik organiczny, np. etanol, izopropanol, benzen lub toluen. Po zanurzeniu obrobionego uprzednio w procesie PEO wyrobu w kąpeli barwiącej, której temperatura jest utrzymywana w zakresie od 5 do 60°C, uruchamia się generator ultradźwięków o częstotliwości od 20 do 120 kHz i mocy w zakresie od 5 do 2000 W/dm². Barwienie trwa od 30 do 3600 s, po czym generator ultradźwięków zostaje wyłączony, a wybarwiony wyrób płucze się i suszy. Na koniec, w celu uniemożliwienia wymycia wprowadzonych do powłoki substancji organicznych, wyrób wprowadza się z powrotem do układu służącego do plazmowego utleniania elektrolitycznego i kontynuuje obróbkę anodową przez kolejne 5 do 1800 s, a następnie wyrób jest płukany i suszony. Narastający w kolejnym procesie PEO tlenek uszczelnia zabarwioną wcześniej warstwę tlenkową, przy czym dochodzi do częściowego zniszczenia obecnych w układzie substancji organicznych na skutek działania plazmy i wysokiego napięcia powodującego utlenianie anodowe. Jak opisano w publikacji naukowej „Coloration of the aluminum alloy surface with dye emulsions while growing a plasma electrolytic oxide layer” (S.-C. Yeh, D.-S. Tsai, J.-M. Wang, C.-C. Chou, Surf. Coat. Technol. 287 (2016) 61–66) i patencie nr TWI571536B możliwym jest takie prowadzenie procesu PEO, że w odpowiednim momencie obróbki wprowadza się do układu emulsje zawierające rozpuszczalnikowe barwniki organiczne, co prowadzi do wytworzenia jednolicie wybarwionych warstw tlenkowych. Mankamentem sposobu prezentowanego przez badaczy z Tajwanu jest każdorazowe zanieczyszczenie kąpeli do procesu PEO przez substancje barwiące, co powoduje potrzebę wymiany roztworu przed kolejnym cyklem produkcyjnym, gdyż jak sami autorzy przyznali, prowadzenie obróbki plazmowego utleniania elektrolitycznego w roztworze zawierającym barwniki od samego początku daje niezadowalający efekt. Wytworzone tak warstwy są nierównomiernie zabarwione, a kąpiel poważnie zmienia swój skład w trakcie kolejnych cykli obróbki. Dzieje się tak dlatego, że podczas PEO największa intensywność mikrowyładowań plazmowych jest na ogół obserwowana na samym początku procesu. Dlatego też w niniejszym opisie patentowym wprowadzanie

barwnika jest prowadzone w osobnym zbiorniku, co minimalizuje zanieczyszczenie kąpeli. Ponadto barwniki stosowane w rozwiązaniu są nierozpuszczalne w wodzie, dlatego podczas zanurzania zabarwionego wyrobu z powrotem w elektrolicie do PEO, nie dochodzi do jego wymywania do wanny. Ta część barwnika, która może ulegać zniszczeniu w dodatkowym procesie PEO jest poddawana działaniu plazmy, a więc w głównej mierze utlenia się do prostych produktów utleniania substancji organicznych, czyli m.in. wody, dwutlenku węgla, azotu. Dzięki temu elektrolit pozostaje wolny od zanieczyszczeń organicznych. Natomiast w innych przytoczonych rozwiązaniach (w patentach CN107217290A, CN107227479A czy CN107227480A), aby osiągnąć zadowalająco intensywną barwę, stosuje się bardzo długie czasy barwienia mierzone w dziesiątkach godzin. Sposób opisany w niniejszym patencie pozwala uzyskać intensywną barwę nawet po paru minutach barwienia. Ponadto, w porównaniu ze sposobem z opisanych wcześniej publikacji „Anodic dyeing of micro-arc oxidized aluminum with a cathodic pretreatment” (C.-M. Chen, H.-J. Chu, J.-L. He, Surf. Coat. Technol. 324 (2017) 92–98) i patentów nr CN107338466B oraz TWI623651B, opisane w niniejszym patencie rozwiązanie nie wymaga stosowania roztworu NaCl do aktywowania wytworzonych w procesie PEO warstw tlenkowych do ich zabarwienia. Co prawda autorzy z Chin nie przedstawili wyników dotyczących właściwości antykorozyjnych przygotowanych przez siebie pokryw, jednak można się spodziewać, że obróbka anodowa w roztworze zawierającym agresywne jony chlorkowe doprowadzi do poważnych defektów w wytworzonych warstwach ochronnych.

Przykład I.

Detal ze stopu magnezu AZ91D poddano wstępnemu odtłuszczeniu w alkoholu izopropylowym w myjce ultradźwiękowej przez 10 minut, a po wysuszeniu zanurzono w wodnym roztworze zawierającym 5 g/dm^3 heksametafosforanu sodu, $0,6 \text{ g/dm}^3$ metakrzemianu sodu, $0,8 \text{ g/dm}^3$ glinianu sodu oraz $2,8 \text{ g/dm}^3$ wodorotlenku potasu o temperaturze 15°C . Do wanny z roztworem zanurzono również przeciwelektrodę ze stali nierdzewnej i podłączono przewody doprowadzające prąd do układu elektrolitycznego. Następnie do układu przyłożono prąd impulsowy unipolarny o napięciu maksymalnym $+440 \text{ V}$, granicznej gęstości prądu 18 A/dm^2 , częstotliwości 50 Hz i współczynnika wypełnienia impulsu 33% . Proces plazmowego utleniania elektrolitycznego prowadzono 40 minut, po czym detal wyjęto z roztworu i przeprowadzono płukanie. Wysuszony detal zanurzono w roztworze 50 g/dm^3 nigrozyny spirytusowej (Solvent Black 5) w etanolu o temperaturze 20°C . Barwienie prowadzono przy udziale ultradźwięków o częstotliwości 45 kHz i mocy 25 W/dm^2 przez 5 minut. Po wyjęciu detal wypłukano w wodzie dejonizowanej, a następnie prowadzono dodatkowy proces plazmowego utleniania elektrolitycznego w tych samych warunkach przez 4 minuty.

W wyniku sposobu otrzymano warstwę o barwie ciemnofioletowej (Rys. 2) z zamkniętymi porami, co było widać pod mikroskopem elektronowym zarówno w widoku planarnym (Rys. 3), jak i w przekroju poprzecznym (Rys. 4). Jej grubość wyniosła $30,0 \pm 5,1 \text{ }\mu\text{m}$. Odporność korozyjna zabezpieczonej powierzchni podłoża wzrosła o 2 rzędy wielkości, jak wykazano w trakcie eksperymentów elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w roztworze zawierającym $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ oraz $0,5 \text{ g/dm}^3 \text{ NaCl}$, gdzie opór polaryzacji po 2 h zanurzenia dla powierzchni niezabezpieczonej wynosił $4,5 \pm 0,3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, a dla powierzchni z barwną warstwą tlenkową $219 \pm 27 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Przykład II.

Detal ze stopu aluminium AW6061 poddano wstępnemu odtłuszczeniu w acetonie w myjce ultradźwiękowej przez 5 minut, a po wysuszeniu zanurzono w wodnym roztworze zawierającym 12 g/dm^3 metakrzemianu sodu, 3 g/dm^3 heksametafosforanu sodu oraz 4 g/dm^3 wodorotlenku potasu o temperaturze 20°C . Do wanny z roztworem zanurzono również przeciwelektrodę ze stali nierdzewnej i podłączono przewody doprowadzające prąd do układu elektrolitycznego. Następnie do układu przyłożono prąd impulsowy bipolarny o napięciu maksymalnym dodatnim $+425 \text{ V}$ i ujemnym -150 V , granicznej gęstości prądu dodatniej $+24 \text{ A/dm}^2$ i ujemnej -30 A/dm^2 częstotliwości 100 Hz i współczynnika wypełnienia impulsu 100% . Proces plazmowego utleniania elektrolitycznego prowadzono 35 minut, po czym detal wyjęto z roztworu i przeprowadzono płukanie. Wysuszony detal zanurzono w roztworze 25 g/dm^3 nigrozyny spirytusowej (Solvent Black 5) oraz 10 g/dm^3 8-hydroksychinoliny (pochodna chinoliny) w charakterze inhibitora korozji w etanolu o temperaturze 20°C . Barwienie prowadzono przy udziale ultradźwięków o częstotliwości 24 kHz i mocy 45 W/dm^2 przez 10 minut. Po wyjęciu detal wypłukano w wodzie dejonizowanej, a następnie prowadzono dodatkowy proces plazmowego utleniania elektrolitycznego w tych samych warunkach przez 2 minuty.

W wyniku sposobu otrzymano warstwę o kolorze ciemnofioletowym (Rys. 5). Jej grubość wyniosła $36,0 \pm 2,3 \mu\text{m}$. Badania odporności korozyjnej powierzchni stopu określoną metodą polaryzacji potencjodynamicznej w 3,5% mas. roztworze NaCl wykazały, że potencjał przebicia warstwy pasywnej na stopie aluminium przed i po zabezpieczeniu wzrósł z wartości $-0,530 \pm 0,027$ do $1,044 \pm 0,169 \text{ V}$ (Rys. 6).

Przykład III.

Detal ze stopu magnezu ZRE1 poddano wstępnemu odtłuszczeniu w alkoholu izopropylowym w myjce ultradźwiękowej przez 5 minut, a po wysuszeniu zanurzono w wodnym roztworze zawierającym 8 g/dm^3 heksametafosforanu sodu oraz 2 g/dm^3 wodorotlenku potasu o temperaturze 15°C . Do wanny z roztworem zanurzono również przeciwelektrodę ze stali nierdzewnej i podłączono przewody doprowadzające prąd do układu elektrolitycznego. Następnie do układu przyłożono prąd impulsowy bipolarny o napięciu maksymalnym dodatnim $+430 \text{ V}$ i ujemnym -10 V , granicznej gęstości prądu dodatniej $+15 \text{ A/dm}^2$ i ujemnej -15 A/dm^2 częstotliwości 500 Hz i współczynnika wypełnienia impulsu 25%. Proces plazmowego utleniania elektrolitycznego prowadzono 25 minut, po czym detal wyjęto z roztworu i przeprowadzono płukanie. Wysuszony detal zanurzono w roztworze 25 g/dm^3 handlowego barwnika rozpuszczalnikowego Unisol Red BE (Solvent Red 129) i 10 g/dm^3 kwasu palmitynowego w alkoholu izopropylowym o temperaturze 20°C . Barwienie prowadzono przy udziale ultradźwięków o częstotliwości 45 kHz i mocy 35 W/dm^2 przez 3 minuty. Po wyjęciu detal wypłukano w wodzie dejonizowanej, a następnie prowadzono dodatkowy proces plazmowego utleniania elektrolitycznego w tych samych warunkach przez 2 minuty.

W wyniku sposobu otrzymano warstwę koloru czerwonego (Rys. 7). Jej grubość wyniosła $38,7 \pm 1,7 \mu\text{m}$. Kąt zwilżania dla powierzchni poddanej wyłącznie obróbce PEO wynosił $41,6 \pm 3,3^\circ$, podczas gdy dla powierzchni dodatkowo poddanej barwieniu z dodatkiem kwasu palmitynowego wartość tego parametru wzrosła do $120,9 \pm 2,3^\circ$ (Rys. 8).

Przykład IV.

Detal ze stopu tytanu Ti6Al4V poddano wstępnemu odtłuszczeniu w alkoholu izopropylowym w myjce ultradźwiękowej przez 5 minut, a po wysuszeniu zanurzono w wodnym roztworze zawierającym 35 g/dm^3 wodoroortofosforanu potasu oraz 5 g/dm^3 wodorotlenku sodu o temperaturze 15°C . Do wanny z roztworem zanurzono również przeciwelektrodę ze stali nierdzewnej i podłączono przewody doprowadzające prąd do układu elektrolitycznego. Następnie do układu przyłożono prąd stały o napięciu maksymalnym 350 V i granicznej gęstości prądu 10 A/dm^2 . Proces plazmowego utleniania elektrolitycznego prowadzono 5 minut, po czym detal wyjęto z roztworu i przeprowadzono płukanie. Wysuszony detal zanurzono w roztworze 35 g/dm^3 Unisol Blue KFL (Solvent Blue 70) w toluenie o temperaturze 18°C . Barwienie prowadzono przy udziale ultradźwięków o częstotliwości 45 kHz i mocy 75 W/dm^2 przez 10 minut. Po wyjęciu detal wypłukano w wodzie dejonizowanej, a następnie prowadzono dodatkowy proces plazmowego utleniania elektrolitycznego w tych samych warunkach przez 1 minutę.

W wyniku sposobu otrzymano warstwę o barwie niebieskiej oraz grubości $5,6 \pm 0,7 \mu\text{m}$, o chropowatości wyrażonej $R_a = 2,55 \pm 0,22 \mu\text{m}$ oraz $R_z = 17,65 \pm 1,07 \mu\text{m}$ (powierzchnia gładsza o 10% od wyjściowej powierzchni niebarwionej). Odporność korozyjna warstwy ulega poprawie za sprawą obecności barwnika, co stwierdzono w pomiarach liniowego oporu polaryzacji w 3,5% roztworze NaCl (wzrost z wartości wyjściowej $14,4 \pm 1,9$ do $115,4 \pm 2,8 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$).

Przykład V.

Detal ze stopu cynku ZL5 poddano wstępnemu odtłuszczeniu w alkoholu izopropylowym w myjce ultradźwiękowej przez 10 minut, a po wysuszeniu zanurzono w wodnym roztworze zawierającym 18 g/dm^3 heksametafosforanu sodu, 32 g/dm^3 diwodoroortofosforanu potasu, 30 g/dm^3 glinianu sodu, $28,3 \text{ g/dm}^3$ tetraboranu sodu oraz $3,1 \text{ g/dm}^3$ wodorotlenku sodu o temperaturze 5°C . Do wanny z roztworem zanurzono również przeciwelektrodę ze stali nierdzewnej i podłączono przewody doprowadzające prąd do układu elektrolitycznego. Następnie do układu przyłożono prąd impulsowy o napięciu maksymalnym dodatnim $+150 \text{ V}$, granicznej gęstości prądu dodatniej $+2,5 \text{ A/dm}^2$, częstotliwości 25 Hz i współczynnika wypełnienia impulsu 10%. Proces plazmowego utleniania elektrolitycznego prowadzono 5 minut, po czym detal wyjęto z roztworu i przeprowadzono płukanie. Wysuszony detal zanurza się w roztworze barwiącym o temperaturze 5°C w czasie 1 s stosując ultradźwięki o częstotliwości 20 kHz i mocy 5 W/dm^2 , i suszy, i tak zabarwiony i wysuszony wyrób poddaje się powtórnemu utlenianiu anodowemu w tych samych warunkach, w czasie 5 s.

Roztwór barwiący zawiera:

- jeden barwnik rozpuszczalnikowy w stężeniu $0,1 \text{ g/dm}^3$, należący do grupy związków antrachinonowych, w postaci 1-hydroksy-4-(4-metyloanilino)antraceno-9,10-dionu (Solvent Violet 13) zawiera
- jeden inhibitor korozji materiału podłoża w stężeniu $0,1 \text{ g/dm}^3$, z grupy kwasów tłuszczowych w postaci kwasu laurynowego
- resztę stanowi rozpuszczalnik, którym jest izopropanol.

W wyniku sposobu otrzymano warstwę tlenkową o grubości $2,52 \pm 0,15 \text{ }\mu\text{m}$ o kolorze jasnofioletowym. Obecność zarówno barwnika, jak i kwasu tłuszczowego sprawiła, że kąt zwilżalności powierzchni względem wody demineralizowanej wzrósł z $15,2 \pm 6,1^\circ$ dla powierzchni niebarwionej do $84,6 \pm 2,3^\circ$.

Przykład VI.

Detal ze stopu cyrkonu Zircaloy 2 poddano wstępnemu odtłuszczeniu w alkoholu izopropylowym w myjce ultradźwiękowej przez 2 minuty, a po wysuszeniu zanurzono w wodnym roztworze zawierającym $22,1 \text{ g/dm}^3$ metakrzemianu sodu, $11,2 \text{ g/dm}^3$ wodorooortofosforanu potasu, $7,5 \text{ g/dm}^3$ difosforanu sodu, $9,4 \text{ g/dm}^3$ glinianu sodu, oraz $2,5 \text{ g/dm}^3$ wodorotlenku potasu o temperaturze 20°C . Do wanny z roztworem zanurzono również przeciwelektrodę ze stali nierdzewnej i podłączono przewody doprowadzające prąd do układu elektrolitycznego. Następnie do układu przyłożono prąd impulsowy bipolarny o napięciu maksymalnym dodatnim $+500 \text{ V}$ i ujemnym -75 V , granicznej gęstości prądu dodatniej $+25 \text{ A/dm}^2$ i ujemnej -25 A/dm^2 częstotliwości 5000 Hz i współczynnika wypełnienia impulsu 50% . Proces plazmowego utleniania elektrolitycznego prowadzono 70 minut, po czym detal wyjęto z roztworu i przeprowadzono płukanie. Tak obrobiony wyrób zanurza się w roztworze barwiącym o temperaturze 35°C w czasie 1800 s stosując ultradźwięki o częstotliwości 78 kHz i mocy w zakresie 1000 W/dm^2 , płucze w wodzie dejonizowanej i suszy, i tak zabarwiony i wysuszony detal poddaje się powtórnemu utlenianiu anodowemu w tych samych warunkach, w czasie 1000 s.

Roztwór barwiący zawiera:

- dwa barwniki rozpuszczalnikowe w stężeniu każdy 50 g/dm^3 , przy czym barwnikiem rozpuszczalnikowym jest Unisol Orange 2RV (Solvent Orange 62) i Unisol Black RE (Solvent Black 27)
- dwa inhibitory korozji w stężeniu każdy 50 g/dm^3 , przy czym inhibitorem korozji jest kwas akrylowy i kwas stearynowy
- resztę stanowi rozpuszczalnik, którym jest etanol.

W wyniku sposobu otrzymano warstwę tlenkową grubą na $72,3 \pm 4,5 \text{ }\mu\text{m}$ o barwie ciemnobrązowej. Obecność inhibitorów korozji, jak również barwników pozwoliły uzyskać powierzchnię hydrofobową o kącie zwilżania $115,3 \pm 2,0^\circ$ dla wody demineralizowanej. Kąt ześlizgiwania się kropeł z tej powierzchni wyniósł $37,2 \pm 4,9^\circ$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania barwnych warstw tlenkowych na wyrobach metalowych utleniania anodowego w wodnym roztworze elektrolitu zawierającym wodorotlenek sodu albo potasu oraz sól sodową albo potasową kwasu metakrzemowego albo borowego albo metafosforowego albo ortofosforowego albo podfosforowego di-, tri- albo poli-metafosforowego albo glinian sodu albo ich mieszaninę o łącznym stężeniu nieprzekraczającym 10% mas. i o temperaturze utrzymującej się pomiędzy 5 a 40°C w trakcie trwania procesu prowadzonego przy polaryzacji przy prądzie stałym w zakresie napięcia między wyrobem a przeciwelektrodą od $+150$ do $+750 \text{ V}$ lub impulsowo w zakresie od -200 do 0 V oraz od $+200$ do $+750 \text{ V}$, z częstotliwością od 25 do $10\,000 \text{ Hz}$, współczynnikiem wypełnienia impulsu od 10 do 100% , gdzie stosowane jest ograniczenie gęstości prądu przepływającego przez wyrób do wartości $2,5$ do 50 A/dm^2 , a czas trwania procesu zawiera się między 5 a 120 min , korzystnie płucze w wodzie dejonizowanej i suszy **znamienny tym**, że tak obrobiony wyrób zanurza się w roztworze barwiącym o temperaturze od 5 do 60°C w czasie od 1 do 3600 s stosując ultradźwięki o częstotliwości od 20 do 120 kHz i mocy w zakresie od 5 do 2000 W/dm^2 , korzystnie płucze w wodzie dejonizowanej i suszy, i tak zabarwiony i wysuszony wyrób poddaje się powtórnemu utlenianiu anodowemu w tych samych warunkach, w czasie od 5 do 1800 s , przy czym roztwór barwiący zawiera:

- jeden albo dwa barwniki rozpuszczalnikowe w stężeniu od 0,1 do 100 g/dm³, przy czym barwnikiem rozpuszczalnikowym jest substancja należąca do grupy związków antrachinowych, azowych, azynowych, chinolinowych, ftalocyjaninowych, pirenowych albo triarylometanowych albo ich metalokompleksów,
 - jeden albo dwa inhibitory korozji materiału podłoża w stężeniu od 0,1 do 100 g/dm³, przy czym inhibitorem korozji jest związek z grupy kwasów tłuszczowych albo pochodnych chinoliny lub triazolu albo kwas akrylowy, poli(kwas akrylowy), poli(glikol etylenowy) albo poli(alkohol winylowy).
 - rozpuszczalnik, którym jest etanol, izopropanol, aceton, dichlorometan, chloroform, heksan, benzen albo toluen.
2. Sposób wg zastrz. 1 **znamienny tym**, że wyrób metalowy zawiera w swoim składzie Be, Mg, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Sn, Hf, Ta, W lub ich dowolną mieszaninę, korzystnie stanowi stop magnezu albo stop aluminium albo stop tytanu.

Rysunki

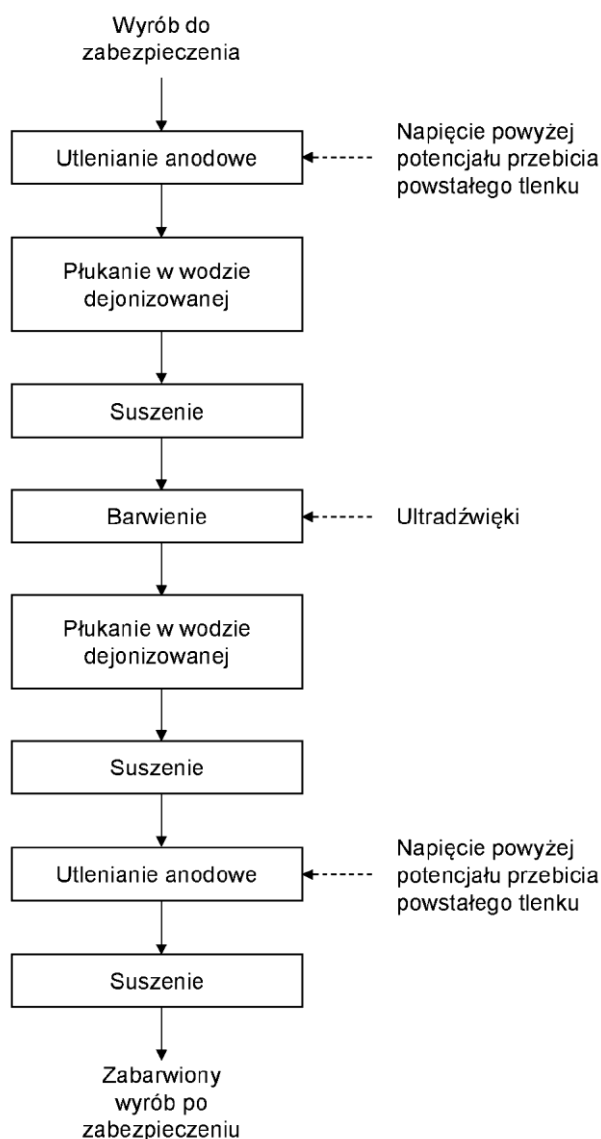


Fig. 1. Schemat technologii

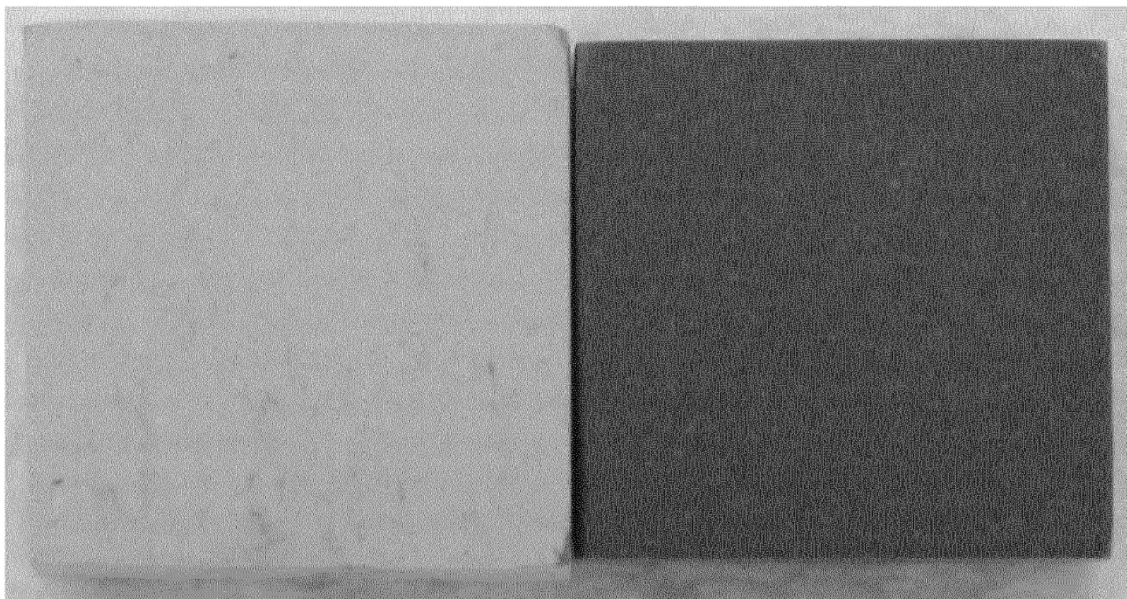


Fig. 2. Wygląd powierzchni detalu ze stopu AZ91D (wymiały 15 mm × 15 mm) po procesie PEO (lewa) oraz po dodatkowej operacji barwienia z uszczelnieniem (prawa)

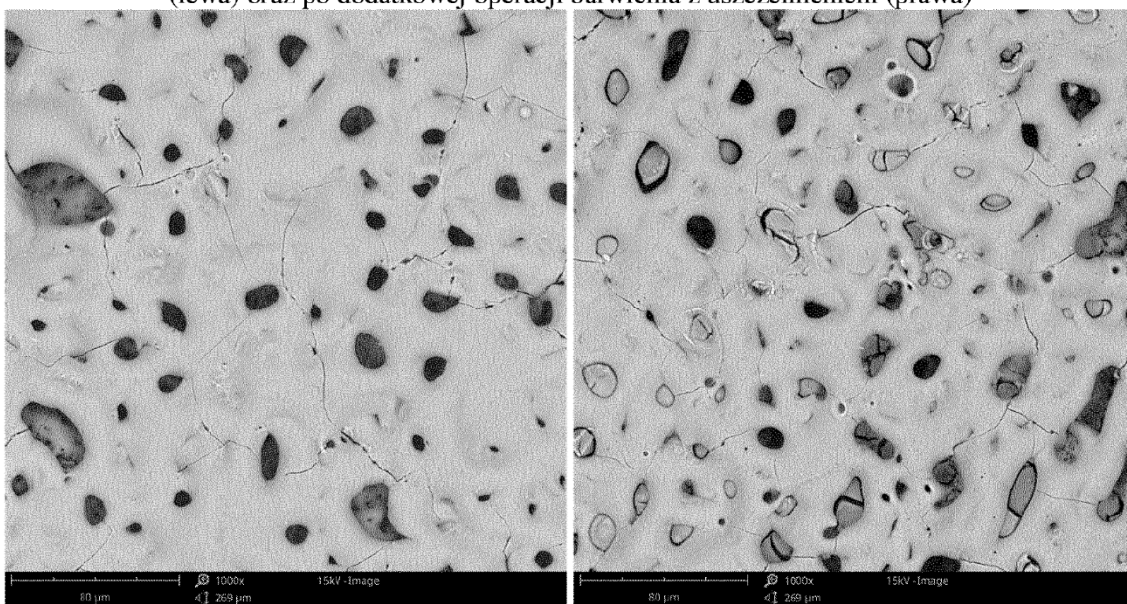


Fig. 3. Morfologia powierzchni detalu ze stopu AZ91D po procesie PEO (lewa) oraz po dodatkowej operacji barwienia z uszczelnieniem (prawa)

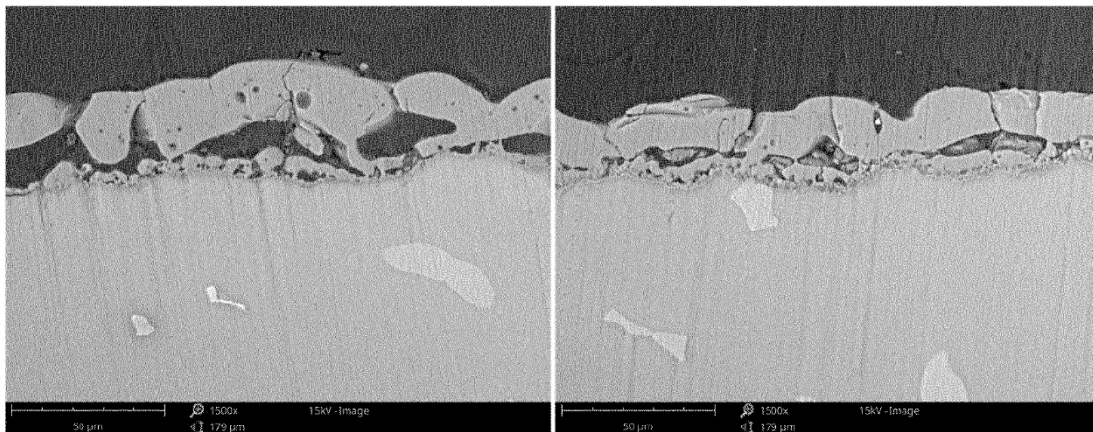


Fig. 4. Przekrój poprzeczny przez warstwę tlenkową na detailu ze stopu AZ91D po procesie PEO (lewa) oraz po dodatkowej operacji barwienia z uszczelnieniem (prawa)

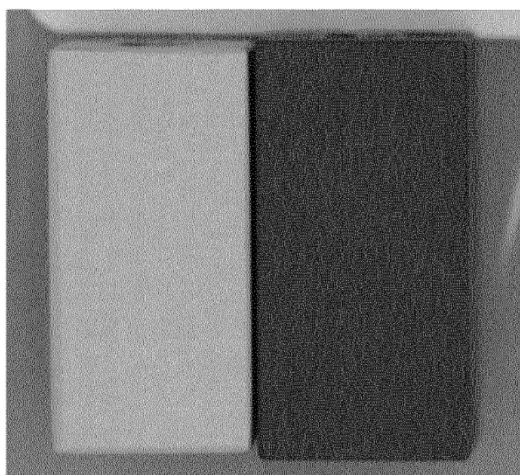


Fig. 5. Wygląd powierzchni detailu ze stopu AW6061 (wymiary 10 mm × 20 mm) po procesie PEO (lewa) oraz po dodatkowej operacji barwienia z uszczelnieniem (prawa)

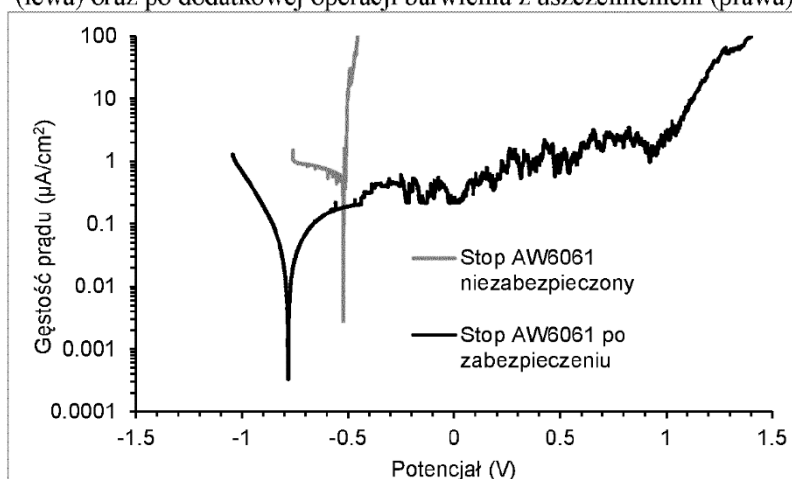


Fig. 6. Krzywe potencjodynamicznej zarejestrowane w roztworze 3,5% mas. NaCl dla detaili ze stopu AW6061 w stanie wyjściowym (niezabezpieczony) oraz po wytworzeniu barwnej warstwy porowatej (po zabezpieczeniu)

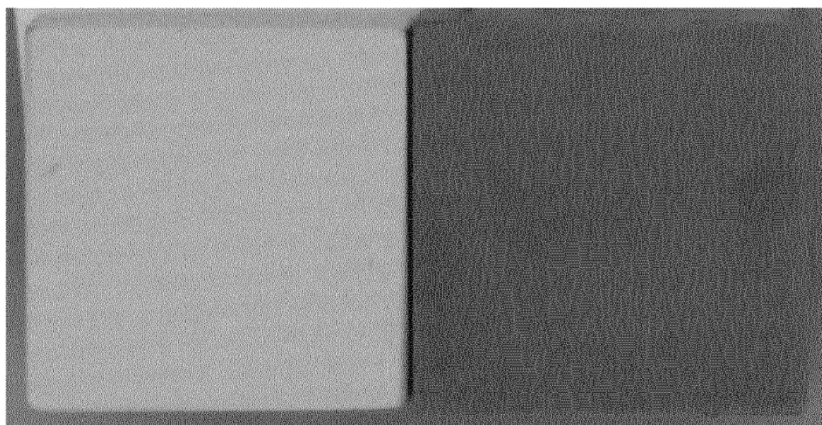


Fig. 7. Wygląd powierzchni detalu ze stopu ZRE1 (wymiały 15 mm × 15 mm) po procesie PEO (lewa) i dodatkowej operacji barwienia z uszczelnieniem (prawa)

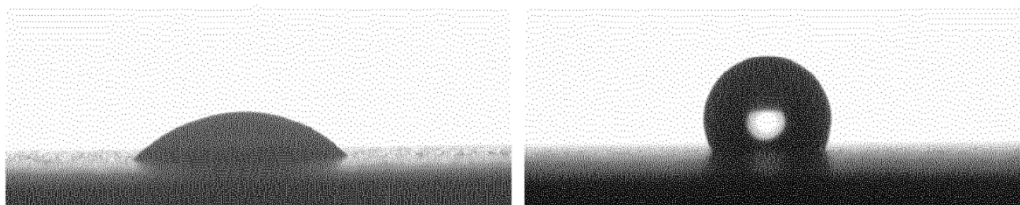


Fig. 8. Wyniki pomiarów zwilżalności powierzchni detalu ze stopu ZRE1 po procesie PEO (lewa) oraz po dodatkowej operacji barwienia z uszczelnieniem (prawa)