

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

290 299

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1998 - 2987

(22) Přihlášeno: 30.08.1996

(30) Právo přednosti:
20.03.1996 RU 1996/96104583

(40) Zveřejněno: 14.04.1999
(Věstník č. 4/1999)

(47) Uděleno: 06.05.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17.07.2002
(Věstník č. 7/2002)

(86) PCT číslo: PCT/IB96/00876

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 97/35051

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:
C 25 D 5/08

(73) Majitel patentu:

METAL TECHNOLOGY, INC., Mandeville, LA,
US;

(72) Původce vynálezu:

Steblianko Valerij Leontievich, Magnitogorsk, RU;
Riabkov Vitalij Makarovich, Moscow, RU;

(74) Zástupce:

Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název vynálezu:

**Elektrolytický způsob čištění a potahování
elektricky vodivých povrchů**

(57) Anotace:

Elektrolyt se přivádí do anody vytvořené z kovu pro pokovování povrchu zpracovávaného předmětu a pomocí otvorů v anodě se stříká na povrch zpracovávaného předmětu, který je katodou. Povrch zpracovávaného předmětu není ponořen v elektrolytu. Napětí se volí tak, že se na povrchu zpracovávaného předmětu vytvářejí bubliny plynu a/nebo páry.

CZ 290299 B6

Elektrolytický způsob čištění a potahování elektricky vodivých povrchů

Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká způsobu současného čištění a pokovování elektricky vodivého povrchu, jako je kovový povrch.

10

15

Kovy, zejména ocel v mnoha formách, je před konečným použitím obvykle nutno čistit a/nebo chránit před korozí. Vyrobená ocel běžně obsahuje na povrchu film z okují (černý oxid), který není jednotně přilnutý a způsobuje, že látka má sklon ke galvanické korozi. Okuje musí být proto z oceli odstraněny před tím, než se ocel natírá, potahuje nebo pokovuje (například zinkem). Kov může také na povrchu obsahovat jinou formu znečištění (známou jako průmyslové znečištění), včetně rzi, oleje nebo mastnoty, barveného maziva na tažení kovů, odřezků a řezné kapaliny a vyhlazovacích a leštících sloučenin. všechny tyto látky je nutno odstranit. Dokonce i nerezavějící ocel může na povrchu obsahovat nadbytek směsných oxidů, které je před dalším použitím nutno odstranit.

20

25

Mezi tradiční způsoby čištění kovových povrchů patří kyselé moření (které je stále nepřístupnější, protože je drahé a je ekologicky problematické vzhledem k likvidaci použité kyseliny); čištění ošleháváním brusnými materiály; čištění v bubnu za vlhka nebo za sucha; kartáčování, odstranění okují v solné lázni; alkalické odstranění okují a kyselé čištění. Čistící proces o několika krocích může například zahrnovat (i) opálení organických látek nebo odstranění rozpouštědel, (ii) pískování nebo tryskování ocelovou drtí, aby se odstranily okuje a rez a (iii) elektrolytické čištění jako konečnou operaci při přípravě povrchu. Pokud se bude čištěný povrch chránit pomocí pokovování, nátěru nebo potahu z plastu, musí se takové úpravy provést rychle, aby nedošlo k opětovné oxidaci povrchu. Zpracování o několika krocích je účinné, ale drahé, jak o spotřebu energie, tak pokud jde o čas. Mnoho běžných způsobů zpracování je také nepřijatelné s ohledem na životní prostředí.

30

35

40

Elektrolytické způsoby čištění kovových povrchů jsou často začleněny do postupů zpracování, jako například při galvanizaci a galvanickém pokovování pásové oceli a plechů. Mezi běžné potahy patří zinek, slitiny zinku, cín, měď, nikl a chrom. Samostatné elektrolytické čisticí stupně se také používají pro následné zpracovatelské operace. Elektrolytické čištění (nebo „elektročištění“) běžně zahrnuje použití alkalického čisticího roztoku, který tvoří elektrolyt, zatímco obrobek může být buď anodou, nebo katodou elektrolytického článku nebo se polarita může měnit. Tyto způsoby se obvykle provádějí při nízkém napětí (typicky při 3 až 12 voltech), proudové hustotě 1 až 15 A/dm². Spotřeba energie se tedy pohybuje mezi 0,01 až 0,5 kWh/m². Odstranění nečistot se provádí pomocí generování bublin plynu, který odnáší nečistoty z povrchu. Pokud je povrch obrobku katodou, povrch se nejenom čistí, ale také „aktivuje“, čímž se dosáhne zlepšeného přilnutí potahu, který se nanese později. Elektrolytické čištění není normálně možné při odstraňování těžkých okují, což se tedy provádí v oddělené operaci, jako je kyselé odstraňování rzi a/nebo čištění ošleháváním brusným materiálem.

45

50

Běžné elektrolytické čisticí a pokovovací způsoby se provádějí při režimu s nízkým napětím, kdy elektrický proud roste monotónně s použitým napětím (viz. obr. 1 níže část A). Za některých podmínek, když roste napětí, se dosáhne bodu, kdy dojde k nestabilitě a proud začíná klesat se vzrůstajícím napětím (viz. obr. 1 níže část B). nestabilní stav označuje začátek elektrického vybíjení na povrchu jedné nebo více elektrod. Tyto vybíjení („mikrooblouky“ nebo „mikroplazmy“) probíhají, pokud je na povrchu přítomna jakákoli vhodná nevodivá vrstva, jako je vrstva plynu nebo páry. K tomuto jevu dochází proto, že gradient potenciálu v takových oblastech je velmi vysoký.

Dosavadní stav techniky

5 GB-A-1 399 710 uvádí, že kovové povrchy mohou být čištěny elektrolyticky, bez přehřívání a bez nadměrné spotřeby energie, pokud se způsob provádí v oblasti mimo nestabilní oblast, „nestabilní oblast“ je definována jako oblast, ve které s rostoucím napětím klesá proud. Posunem k trochu vyšším napětím, kde proud roste s rostoucím napětím a na zpracovávaném povrchu se ustaví kontinuální film plyn/pára, se dosáhne účinného čištění. Avšak spotřeba energie při tomto způsobu je vyšší (10 až 30 kWh/m²), oproti spotřebě energie při kyselém odstraňování rzi (0,4 až 1,8 kWh/m²).

15 SU-A-1 599 446 popisuje elektrolytický elektrojiskrový způsob čištění při vysokém napětí pro svařovací elektrody, který využívá extrémně vysoko proudovou hustotu, řádově 1000 A/dm², v roztoku kyseliny fosforečné.

SU-A-1 244 216 popisuje mikroobloukový čistící proces pro části strojů, který pracuje při 100 až 350 V a využívá anodické zpracování. Neobsahuje žádný konkrétní způsob manipulace s elektrolytem.

20 Jiné elektrolytické čistící způsoby jsou popsány v GB-A-1 306 337, kde se elektrojiskrový stupeň používá v kombinaci s odděleným chemickým nebo elektrochemickým čistícím krokem pro odstranění oxidových okují; v US-A-5 232 563, kde se znečišťující látky odstraňují při nízkém napětí 1,5 až 2 V z polovodičových plátek pomocí tvorby bublin plynu na povrchu plátu, které odnášejí znečišťující látky; EP-A-0 657 564 uvádí, že běžné elektrolytické čištění při 25 nízkém napětí je neúčinné při odstraňování mastnoty, ale že elektrolyticky oxidovatelné kovy, jako je hliník, mohou být uspokojivě odmaštěny za podmínek vysokého napětí (mikrooblouk) pomocí kyselé anodizace.

30 Použití proudu elektrolytu umístěného blízko elektrod v elektrolytické čistící lázni za vzniku turbulentního toku o vysoké rychlosti v čistící oblasti je uvedeno například v JP-A-08 003 797 a DE-A-4 031 234.

35 Elektrolytické čištění radioaktivně znečištěných předmětů za použití jednoho proudu elektrolytu bez celkového ponoření předmětu, je popsáno v EP-A-0 037 190. Čištěný předmět je anodou a používá se napětí 30 až 50 V. Aby se dosáhlo narušení povrchu, doporučují se krátké doby působení, řádově 1 sekunda, a úplné odstranění oxidu je nežádoucí. Neúplné ponoření se také popisuje v CA-A-1 165 271, kde je elektrolyt čerpán nebo nalit na anodu tvaru krabice s otvory ve dně. Účelem takového uspořádání je umožnit galvanické pokovování kovových pásů pouze na jedné straně a vyhnout se použití spotřebitelné anody.

40 DE-A-3 715 454 popisuje čištění drátů pomocí bipolárního elektrolytického zpracování tak, že se drát nechá projít přes první komoru, ve které je drát katodou a druhou komorou, ve které je drát anodou. Ve druhé komoře vzniká vrstva plazmy na povrchu anody drátu pomocí ionizace vrstvy plynu, který obsahuje kyslík. Drát je v průběhu celého procesu ponořen v elektrolytu.

45 EP-A-0 406 417 popisuje kontinuální způsob pro tažení měděného drátu z měděné tyče, kdy se měděná tyč před tažením plazmaticky čistí. Kryt „plazmatronu“ je anodou a drát je také obklopen vnitřní souosou anodou ve formě děrovaného obalu ve tvaru písmene U. Aby se zahájilo produkování plasmy, napětí se udržuje na nízké, ale nespecifikované hodnotě, hladina elektrolytu nad ponořeným drátem je snížena, a aby se podnítil začátek vybíjení na povrchu drátu, sníží se průtok.

S ohledem na povlaky je popsán mikroobloukový způsob pro nanesení oxidu a křemičitého povlaku na kovy. Při těchto způsobech probíhá potahování na anodě a tyto způsoby a tento

proces probíhá správně, když se periodicky mění polarita (odkazy patent US 3 834 999; A. V. Timoshenko a kol., Protection Netals, díl 30, č. 2, 1944, str. 175–180).

5 Ruské autorské osvědčení číslo USSR 1 544 844 popisuje způsob pro nanesení kovového povlaku na povrch kovu za použití oddělené katody a jejího periodického uvedení do kontaktu s povrchem nebo tělesem, které se zpracovává. Nanášený kov se získá pomocí narušení kovu anody, ale způsob je mechanicky nešikovný, pomalý a neúčinný.

10 Jinak se potahování provádí stále na předem vyčištěných površích, pomocí známých postupů, jako je tepelné vázání plastových povrchů a elektrolytické galvanické pokovování nebo pokovování bez elektrolýzy.

15 Zatímco je při přípravě kovových povrchů pro elektrolytické nebo jiné potažení velmi rozšířené elektrolytické čištění při nízkém napětí, není možné odstranit silné nánosy oxidu, jako jsou okuje, bez nepříjemně vysokých nákladů na energii. Takový elektrolytický čistící způsob musí být proto použit ve spojení s jinými čistícími způsoby při operaci o několika krocích. Ačkoli může být elektrolytické čištění také použito „on-line“ pro přípravu kovových povrchů na elektrolytické nebo jiné potahovací způsoby, není dosud popsán způsob, pomocí kterého může být čištění a potažení („metalace“) provedeno najednou v jednom kroku.

20 Nyní jsme vyvinuli způsob, pomocí kterého může být obrobek čištěn a metalován v jednom kroku. Kovový povlak, který se získá pomocí tohoto způsobu, se spojuje s kovem, ze kterého je vyroben obrobek, za vzniku postupného přechodu ve složení, spíše než ostrého rozhraní mezi tělesem a povlakem, kterého se dosáhne při elektrolytickém pokovování, které střídavě poskytuje
25 optimální adhezi mezi substrátem a kovovým povlakem.

Podstata vynálezu

30 V jednom aspektu tedy předkládaný vynález poskytuje elektrolytický způsob pro současné čištění a pokovování povrchu obrobku elektricky vodivého materiálu, přičemž tento způsob zahrnuje:

- i) přípravu elektrolytického článku s katodou skládající se z povrchu obrobku a anodou skládající se z kovu pro pokovování povrchu obrobku;
- 35 ii) zavedení elektrolytu do oblasti vytvořené mezi anodou a katodou pomocí proudění za tlaku jedním nebo více otvory, kanály nebo štěrbinami v anodě, čímž elektrolyt kontinuálně naráží na katodu;
- 40 iii) zavedení napětí mezi anodu a katodu a práci v režimu, při kterém elektrický proud klesá nebo zůstává téměř konstantní za zvýšení napětí použitého mezi anodou a katodou a zároveň v režimu, při kterém jsou na povrchu obrobku během zpracování přítomny oddělené bubliny plynu a/nebo páry.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 schematicky ilustruje pracovní režim, kde elektrický proud klesá nebo neroste při
50 vzrůstajícím použitým napětím;

Obr. 2a, 2b a 2c ilustrují pracovní parametry, při kterých se dosáhne požadovaných pracovních podmínek;

Obr. 3 schematicky ilustruje způsob podle předkládaného vynálezu;

55

Obr. 4 schematicky ilustruje aparaturu pro provádění způsobu podle předkládaného vynálezu na jedné straně předmětu;

5 Obr. 5 schematicky ilustruje aparaturu pro provádění způsobu podle předkládaného vynálezu pro aplikaci vrstvy povlaku stejné tloušťky na obou stranách předmětu;

Obr. 6 schematicky ilustruje aparaturu pro provádění způsobu podle předkládaného vynálezu pro aplikaci vrstev povlaku o různé tloušťce na různých stranách předmětu; a

10 Obr. 7 schematicky ilustruje zařízení pro potahování vnitřního povrchu trubky.

Podobný popis vynálezu

15 Při provádění způsobu podle předkládaného vynálezu má obrobek povrch, který tvoří katodu elektrolytického článku. Anodu tvoří nebo anoda obsahuje pokovovací látku, a to kov, kterým se bude potahovat katoda. Způsob se provádí v režimu, kdy elektrický proud klesá nebo alespoň významně neroste, s rostoucím napětím použitým mezi anodou a katodou. Způsob podle předkládaného vynálezu je možné provádět jako kontinuální nebo částečně kontinuální proces
20 pomocí uspořádání pro vzájemný pohyb obrobku vzhledem k anodě nebo anodám. Alternativně je možné pomocí způsobu podle předkládaného vynálezu zpracovávat nehybný předmět. Do pracovní oblasti mezi anodu a katodu se elektrolyt zavede pomocí průtoku za tlaku nejméně jedním otvorem, kanálem nebo štěrbinou v anodě, čímž dojde k tomu, že elektrolyt naráží na katodu (zpracováváný povrch). Elektrolyt může popřípadě obsahovat rozpustnou ionizovatelnou
25 sloučeninu kovu, kterým se potahuje (který je také materiálem tvořícím anodu).

Všechny tyto charakteristiky jsou podrobněji popsány níže.

Katodové uspořádání zpracovávaného povrchu

30 Obrobek může mít jakýkoli tvar nebo formu včetně plechu, plátku, trubky, roury, drátu a tyče. Povrch obrobku, který se zpracovává v souladu se způsobem podle předkládaného vynálezu, je katodou. Z bezpečnostních důvodů je katodický obrobek běžným způsobem uzemněný. Toto opatření nebrání použití střídání polarity, ale přenos iontů kovu z anody na obrobek může
35 probíhat pouze pokud je zpracovatelný povrch katodou. Použité pozitivní napětí na anodě může být impulsové. Katodické procesy probíhající na zpracovávaném povrchu jsou komplexní a mimo jiné mohou zahrnovat jevy chemické redukce oxidu, kavitace, destrukce krystalové mřížky rázovou vlnou a implantací iontů.

40 Složení anody

Anodu tvoří jeden nebo více vodivých materiálů, na kterých během způsobu podle vynálezu dochází k narušování tak, že se narušený materiál ukládá jako povlak na zpracovávaném povrchu. Pokud je anoda vyrobena ze stejného materiálu jako katoda, čištění je účinné, protože
45 povlak je stejné povahy jako povrch, na který se ukládá.

Obvykle se při běžných elektropokovovacích způsobech (jako je galvanizace oceli) použijí spotřebitelné anody proto, aby se udržela koncentrace kovových iontů v elektrolytu (viz. například CA 1 165 271). Avšak při normálním elektropokovování při nízkém napětí se
50 potahovací kov ukládá z elektrolytu, neprevádí se přímo ze spotřebitelné anody, jako podle předkládaného vynálezu. Narozdíl od běžné elektrolyzy není ve způsobu podle předpokládaného vynálezu nutné, aby elektrolyt obsahoval sůl potahovacího kovu (ačkoli nízká koncentrace těchto kovů může zlepšit jakost získaného povrchu, což bude probráno později).

Anoda může být čistým kovem nebo slitinou dvou nebo více kovů. Pokud je anoda slitinou, získaný povlak je také slitinou stejného složení, ale povlak obecně nemá stejné kvantitativní složení jako slitina anody. K tomuto jevu dochází mimo jiné proto, že rychlost přenosu iontů různých kovů je různá.

5

Anoda může být mikro- nebo makrokomplexem dvou nebo více kovů, ze kterých se také vytvoří slitinový povlak, pod podmínkou, že struktura komplexu anody má vhodné složení. Alternativně složená anoda umožňuje potažení uložením několika vrstev uspořádaných na anodě (nebo sérii anod), přičemž tyto vrstvy tvoří dva nebo více kovů uspořádaných následně podél směru vzájemného pohybu anody a obrobku. V povlaku může být dosaženo téměř neomezeného rozmezí struktur slitiny pomocí kombinace různých kovů v různých poměrech složení anody bez omezení, která běžně uvádějí rovnovážné fázové diagramy. Mezi další možnosti patří paralelní pruhy různých potahovacího materiálů umístěných podél jmenované dráhy pohybu. Pomocí umístění anod na jednu stranu obrobku je také možné pokovovat druhé strany kovového proužku nebo předmětu jiným povlakem a/nebo různými tloušťkami povlaku. Tato schopnost kontrolovat složení a tloušťku kovového povlaku může být cenná při mnoha průmyslových aplikacích, jako je elektronika.

20

Fyzická forma anody

25

Anoda má obvykle takový tvar, že její povrch leží v téměř konstantní vzdálenosti („pracovní vzdálenost“) od katody (povrch, který se zpracovává). Tato vzdálenost se běžně pohybuje okolo 12 mm. Pokud je tedy zpracováván povrch rovina, povrch anody bude obecně také rovinou, ale pokud je zpracováván povrch zakřivený, anoda může být také s výhodou zakřivená tak, aby se dosáhlo téměř konstantní vzdálenosti. Pro zachování pracovní vzdálenosti v případech, kdy pracovní vzdálenost není snadno kontrolovatelná jiným způsobem, se mohou použít nevodivé vodící lišty nebo oddělovače.

30

Anoda může mít jakoukoli vhodnou velikost, ačkoli velkých účinných ploch anod může být vhodněji dosaženo pomocí použití množství menších anod, protože anody usnadňují tok elektrolytu a úlomků z pracovní oblasti a zlepšují rozptyl tepla. Pokud se použije více než jedna anoda mohou být různé anody vyrobeny z různých kovů nebo slitin.

35

Klíčovým aspektem předkládaného vynálezu je, že se elektrolyt zavádí do pracovního prostoru pomocí toku za tlaku přes anodu, která je pro tento účel opatřena nejméně jedním a s výhodou mnoha otvory, kanály nebo štěrbinami. takové otvory mají obvykle velikost 1 až 2 mm v průměru a jsou od sebe vzdálené 1 až 2 mm. V komplexní anodě se může velikost a frekvence otvorů měnit od jedné složky komplexu ke druhé, čímž se umožní další způsob kontroly složení povlaku.

40

45

Effekt této manipulace s elektrolytem je takovým že povrch obrobku, který se má zpracovat, je ostřelován proudy, postříkem nebo tryskem elektrolytu. S výhodou není povrch obrobku, který se má zpracovat, jinak ponořen v elektrolytu. Je však třeba poznamenat, že, pokud je to vhodné, způsob podle předkládaného vynálezu může být prováděn za ponoření obrobku do elektrolytu. Elektrolyt, společně s úlomky vzniklými při čištění, který odtéká do obrobku, se může, pokud je to nutné, shromažďovat, filtrovat, chladit a znovu poslat do oběhu. Průtokové uspořádání se obvykle používá při elektropokovování (viz. US 4 405 432; US 4 529 486 a CA 1 165 271), ale nebylo dříve použito v mikrop plazmatickém režimu, ani pro specifický účel přenosu iontů kovu z narušené anody na obrobek.

50

55

Může se použít jakákoli fyzická forma anody, která umožňuje manipulaci s elektrolytem takovým způsobem, jako bylo popsáno výše. Tedy, například anoda s otvory může být vyrobena z potahovacího („spotřebního“) kovu nebo kovů; spotřební kov(y) mohou tvořit děrovanou čelist připojenou pomocí rychle uvolňujícího systému k permanentnímu (nespotřebnímu) anodovému bloku obsahujícímu otvory pro průchod elektrolytu; spotřební kov(y) mohou tvořit drátěné

pletivo připojené k nespotební anodě; spotřební kov(y) mohou být tvořit dráty nebo tyče, které se kontinuálně zasunují do otvorů inertního anodového bloku, přičemž elektrolyt může protékat pod tlakem stejnými nebo jinými otvory; nebo spotřební kov(y) mohou tvořit děrovaný pás kovu, který přechází pomalu a nepřetržitě okolo pohybujícího se obrobku, příčně k jeho dráze pohybu, za použití vhodných podpěr a vodicích lišt pro udržení anody v konstantní pracovní vzdálenosti od obrobku, takže v anodě je vždy dostupný čerstvý spotřební materiál a může probíhat kontinuální proces bez přerušení.

Popřípadě může být mezi anodu a obrobek zasunuto elektricky izolované stínítko obsahující jemnější otvory než samotná anoda. Toto stínítko slouží pro zjemnění proudu vycházejícího z anody na jemnější proudy, které potom narážejí na obrobek.

Konečně způsob umožňuje oddělit povlaky, které se mají umístit na dvě strany obrobku pomocí uspořádání oddělených anod na každou stranu obrobku. Povlaky mohou být vyrobeny z různých materiálů v závislosti na složení příslušných anod a/nebo mohou mít také dva povlaky různou tloušťku, čehož může být dosaženo například umístěním anod do různé mezielektrodové vzdálenosti od obrobku nebo použitím anod o různé délce (měřeno ve směru pohybu obrobku) nebo jinak, změnou doby zpracování jedné strany vzhledem ke druhé.

20 Režim procesu

Způsob se provádí v režimu, při kterém elektrický proud klesá nebo alespoň významně neroste s rostoucím napětím použitým mezi anodou a katodou. Tento režim popisuje úsek B na obr. 1 a byl již dříve uváděn jako „nestabilní úsek“ v UK-A-1399710. Při tomto režimu jsou na povrchu obrobku, který se zpracovává, přítomny oddělené bubliny plynu nebo páry, spíše než souvislý film nebo vrstva plynu. Toto odlišuje použitý režim od režimu použitého v UK-A-1 399 710, který jasně uvádí, že film plynu musí být kontinuální.

Úspěšné ustavení požadovaného „bublinového“ režimu závisí na nalezení vhodné kombinace mnoha proměnných, včetně napětí (nebo spotřeby energie), vnitřního oddělení elektrod, průtoku elektrolytu, teplotě elektrolytu a vnějších vlivech, které jsou v této oblasti známy, jako je záření ultrazvukem.

35 Rozsahy proměnných

Rozsahy proměnných, při kterých se dosáhne vhodných výsledků, jsou následující:

Napětí

Rozsah použitého napětí je uveden v obr. 1 v části B, a je takový, že při něm s rostoucím napětím proud klesá nebo zůstává téměř konstantní. Skutečná číselná hodnota napětí závisí na mnoha proměnných, ale obecně se pohybuje v rozmezí 10 V až 250 V, v závislosti na podmínkách. Začátek nestabilního úseku, a tedy nižší konec využitelného rozmezí napětí (označení jako V_{cr}), může reprezentovat rovnice tvaru:

$$V_{cr} = n (1/d) (\lambda/\alpha\delta_H)^{0.5}$$

kde n je číselná konstanta

50 l je mezielektrodová vzdálenost

d je průměr bublin plyn/pára na povrchu

λ je koeficient přenosu tepla elektrolytu

55

α je teplotní koeficient emise tepla

δ_H je počáteční měrná elektrická vodivost elektrolytu

- 5 Tato rovnice uvádí, jak kritické napětí pro začátek nestability závisí na určitých proměnných systému. Pro daný elektrolyt může být určeno kritické napětí, ale pouze pokud n a d jsou známy, takže rovnice neumožňuje předpovědět kritické napětí *ab initio*. Rovnice však ukazuje, jak kritické napětí závisí na mezielektrodové vzdálenosti a na vlastnostech roztoku elektrolytu.

10 Vzdálenost elektrod

Oddělení anody a katody, nebo také pracovní vzdálenost, se obvykle pohybuje v rozmezí 3 až 30 mm, s výhodou v rozmezí 5 až 20 mm.

15 Průtok elektrolytu

- Průtoky se mohou měnit v širokém rozmezí mezi 0,02 až 0,2 litry za minutu ba čtverečný centimetr anody ($1/\text{min} \cdot \text{cm}^2$). Průtokové kanály, přes které elektrolyt vchází do pracovní oblasti mezi anodou a obrobkem, jsou s výhodou uspořádány tak, aby vzniklo jednotné pole toku v celé této oblasti. Dále může být tok elektrolytu podrobován pomocí trysek nebo rozprašovačů umístěných blízko anody a obrobku, jak je v této oblasti známo, tak, že část (ale ne všechen) elektrolytu neprochází přes samotnou anodu.

Teplota elektrolytu

25

Teplota elektrolytu může mít také významný vliv na dosažení požadovaného „bublinového“ režimu. Vhodně se mohou použít teploty v rozmezí 10 až 85 °C- Je třeba poznamenat, že vhodného způsobu může být dosaženo zahříváním nebo chlazením elektrolytu a tedy udržováním vhodných pracovních teplot.

30

Složení elektrolytu

- Elektrolyt tvoří elektricky vodivý vodný roztok, který chemicky nereaguje s žádnou látkou, se kterou přijde do styku, jako je roztok uhličitanu sodného, uhličitanu draselného, chloridu sodného, dusičnanu sodného nebo jiných solí. Roztok může být obvykle přítomen v koncentraci 8 až 12 %, což je zde uvedeno pouze jako příklad, který nijak neomezuje rozsah koncentrací.

35

- Elektrolyt může také obsahovat rozpustné ionizovatelné sloučeniny kovu anody (povlaku). Vlastnosti povlaku zlepší (ve smyslu, že se získá hladší povlak), pokud se další složka přidá do elektrolytu v rozsahu koncentrace 1 % až do nasycení, s výhodou 3 % až 20 %. Je možné také použít vyšší koncentrace (nad nasycení), ale nedojde již k dalšímu zlepšení vlastností povlaku. Tedy, pokud anoda obsahuje více než jeden kov, může elektrolyt obsahovat soli všech kovových složek.

40

45 Vhodné kombinace proměnných

- Je třeba poznamenat, že požadovaného „bublinového“ režimu není možné dosáhnout libovolnou kombinací proměnných uvedených výše. Požadovaný režim se získá pouze tehdy, když se vybere vhodná kombinace těchto proměnných. Jedna taková vhodná sada hodnot může být ilustrována křivkami uvedenými na obr. 2a, 2b a 2c, která ukazuje (pouze formou příkladů) některé kombinace proměnných, při kterých se ustanoví požadovaný režim, za použití 10% roztoku uhličitanu sodného. Jakmile se vybere a nastaví anodový prostor, pracovní vzdálenost, průtok elektrolytu a teplota elektrolytu, zvyšuje se napětí za měření proudu, dokud watový výkon (napětí x proud) nedosáhne úrovně uvedené na obr. 2a, 2b a 2c. Odborníkům v této oblasti je jistě

50

zřejmé, že k dosažení „bublinového“ režimu za dosažení s uspokojivých výsledků mohou být použity jiné kombinace proměnných, než je uvedeno na obr. 2a, 2b a 2c.

5 Způsob podle předkládaného vynálezu může být použit pro ošetření povrchu obrobku jakéhokoli požadovaného tvaru nebo uspořádání. Konkrétně může být způsob použit pro zpracování kovů ve formě plechu, například potažení železného plechu zinkovým povlakem nebo pokovování cínem nebo pro zpracování vnitřku nebo vnějšku ocelových trubek nebo pro ošetření povrchu volně stojícího předmětu.

10 Způsob podle předkládaného vynálezu umožňuje čištění a potažení kovem při jedné operaci, přičemž spotřeba energie není výrazně vyšší než při samotném čištění. Dokonce pokud je jediným účelem vyčistit povrch, například pokud se bude na povrch nanášet plastový povlak, je možné, bez další ztráty času nebo energie, nanést na povrch malé množství kovového povlaku, čímž se povrch stabilizuje proti další oxidaci a (v některých případech) se usnadní se spojení
15 s jiným povlakem.

Dále, u většiny známých způsobů elektrolytického čištění a pokovování je nutné ponořit povrch obrobku, který se bude zpracovávat, do elektrolytu. Také jsme zjistili, že pokud se způsob podle předkládaného vynálezu provádí bez toho, aby anoda a ošetřovaný povrch byly ponořeny
20 v elektrolytu, dochází k velkému a překvapivému snížení spotřeby energie (ve srovnání s provedením za ponoření).

Předkládaný vynález také umožňuje, aby byl několikastupňový způsob nahrazen způsobem o jednom kroku, při kterém najednou dochází k čištění a pokovování. Způsob je ve srovnání
25 s běžnými způsoby šetrný k životnímu prostředí a energeticky účinný. Pokud se anoda vyrobí ze stejného materiálu jako obrobek, celkově může být způsob považován za čištění bez potahování, ačkoli se alespoň malé množství kovu z anody přenesou na čištěný povrch. Čištěné povrchy mají vysoký stupeň drsnosti, což usnadňuje přilnutí nekovových povlaků. Získané kovové povlaky mají výbornou přilnavost ke kovovému povrchu obrobku, protože do něj potahovací materiály
30 pronikají a spojí se kovem obrobku.

Způsob podle předkládaného vynálezu nabízí ekonomické výhody oproti existujícím čisticím/potahovacím způsobům, zatímco také podporuje přilnutí povlaku k povrchu k povrchu obrobku. Dalším charakteristickým rysem je to, že ačkoliv způsob může být prováděn za
35 ponoření obrobku do elektrolytu, ponoření není výhodné a práce bez ponoření, pomocí ostřikování nebo poprašování elektrolytu přes otvory kanálů nebo štěrby v anodě, že elektrolyt naráží na povrch, který se ošetřuje, přináší snížení spotřeby energie vzhledem ke způsobům, při kterých dochází k ponoření, což je další komerční výhodou. Práce bez ponoření také odstraňuje ze způsobu omezení způsobené požadavkem na obklopení elektrolytem a umožňuje *in situ*
40 zpracování volně stojících předmětů různých tvarů.

Způsob podle předkládaného vynálezu je dále popsán pomocí odkazů na obrázky 3 až 7 uvedené na přiložených schématech.

45 Pokud jde o tyto výkresy, aparatura pro provádění způsobu podle předkládaného vynálezu je schematicky ilustrována na obrázcích 3 a 4. Přímý zdroj 1 proudu má na kladně nabitý pól připojený k anodě 2, která je opatřena kanály 3, kterými se čerpá elektrolyt ze zásobní nádrže 4. Obrobek 7, který se má ošetřit, je v aparatuře připojen jako katoda a je popřípadě uzemněn. Elektrolyt ze zásobní nádrže 4 se pumpuje pomocí děliče 10 do anody 2, a tak se zajistí průtok
50 elektrolytu do kanálů 3 v anodě. Elektricky izolovaná přepážka 9, která má jemnější děrování než kanály 3 v anodě, se umístí mezi anodu a obrobek 7, a tak se zajistí, že elektrolyt stříká z anodových kanálů 3 a rozprašuje se na jemný sprej.

Jak je schematicky uvedeno na obr. 3, aparatura je opatřena filtrační nádrží pro oddělení úlomků
55 z elektrolytu a čerpadlem 6, které umožňuje oběh filtrovaného elektrolytu zpátky do zásobní

nádrže. Jak je také uvedeno na obr. 3, spočítá se také s tím, že obrobek 7 bude procházet pracovní komorou 8, která je konstruována tak, že může probíhat podélný pohyb obrobku přes komoru. Komora 8 je také opatřena zařízením pro řízení toku elektrolytu do filtračního bloku 5.

- 5 Obr. 5 schematicky ilustruje část aparatury pro potahování obou stran obrobku 7, která obsahuje dvě anody 2 umístěné na každé straně obrobku 7 a obě anody jsou stejně vzdálené od obrobku.

- 10 Obr. 6 schematicky ilustruje část aparatury pro potahování dvou stran obrobku 7 povlakem o různé tloušťce. Jak je vidět, dvě anody 2 jsou umístěny v různých vzdálenostech od povrchů obrobku 7. Alternativně mohou mít dvě anody různou délku (což není na obrázku uvedeno), čímž dojde k tomu, že se doba zpracování pohybujícího se obrobku pro každou stranu liší, a tak dojde k potažení každého povrchu povlakem o různé tloušťce.

- 15 Obr. 7 schematicky ilustruje část aparatury pro potažení vnitřního povrchu trubky, která tvoří obrobek 7. V tomto uspořádání je anoda 2 umístěna do trubky s vhodným uspořádáním, které umožňuje dodat k anodě elektrolyt.

- 20 Při provádění způsobu podle předkládaného vynálezu se podmínky vyberou tak, že se na povrchu 11 obrobku 7 tvoří oddělené bubliny plynu a/nebo páry. Elektrický výboj pomocí bublin plynu nebo páry vytvořených na povrchu způsobí, že se během způsobu z povrchu odstraní nečistoty a tyto nečistoty odtečou s elektrolytem a filtrují se ve filtračním bloku 5. Proces čištění povrchu obrobku 7 je také doprovázen potahováním vyčištěného povrchu látkou z anody 2.

- 25 Předkládaný vynález také zahrnuje ve svém rozsahu kovové obrobky, které byly čištěny a potaženy podle způsobu podle předkládaného vynálezu kovem, jiným, než ze kterého jsou vyrobeny, přičemž tyto obrobky mají pozvolný přechod ve složení mezi kovem, ze kterého jsou vyrobeny, a kovem potahovacího materiálu.

- 30 Předkládaný vynález také zahrnuje ve svém rozsahu kovové obrobky, které byly čištěny a potaženy podle vynálezu stejným kovem, jako je kov, ze kterého jsou vyrobeny, kde povrch kovového povlaku má porézní povahu, například pro uskladnění mechanického připojení jakéhokoli následně aplikovaného povlaku.

- 35 Předkládaný vynález bude dále popsán pomocí následujících příkladů.

Příklady provedení vynálezu

40 Příklad 1

Za horka válcovaný plát oceli obsahující na povrchu 5mikrometrovou vrstvu okují (černý oxid) se zpracoval podle způsobu podle předkládaného vynálezu za použití ocelové anody. Obrobek zůstával nehybný a nebyl ponořen do elektrolytu. Použily se následující parametry.

- 45
- | | |
|-------------------------|---|
| Elektrolyt: | 10 % (hmotn.) vodný roztok uhličitanu sodného |
| Napětí: | 120 V |
| Vzdálenost elektrod: | 12 mm |
| Plocha anody: | 105 cm ² |
| 50 Zpracovávaná plocha: | 80 cm ² |
| Průtok elektrolytu: | 9 l/min celkově |
| Teplota elektrolytu: | 60 °C |

- 55 Po době čištění 15 sekund a měrné spotřebě energie 0,42 kWh/m² se získal šedý povrch kovu, který nevykazoval žádné stopy oxidu, jak vizuálně, tak při testování za použití rastrovacího

elektronového mikroskopu využívajícího analýzy pomocí rozptýlených rentgenových paprsků. Topografie povrchu byla v mikroskopickém měřítku hluboce děrována a získal se tak povrch pro případné připevnění jakéhokoli dalšího povlaku.

5

Příklad 2

Opakoval se postup z příkladu 1, ale za použití ocelového pásu s 15 mikrometrovou vrstvou okují. Doba čištění byla 30 sekund a měrná spotřeba energie byla 0,84 kWh/m².

10

Příklad 3

Opakoval se postup z příkladu 1 a 2 s obrobkem ponořeným do elektrolytu do hloubky 5 mm. Měrná spotřeba energie byla potřebná k úplnému vyčištění byla následující:

15

5 mikrometrů okují	3,36 kWh/m ²
15 mikrometrů okují	6,83 kWh/m ²

20

Je zřejmé, že ponoření obrobku působí na zvýšení spotřeby energie s činitelem okolo 8, a tedy značně zvyšuje energetickou nákladnost.

Příklad 4

25

Způsob z příkladu 1 se opakoval za použití pásu oceli bez okují, ale obsahujícího rez a obecné znečištění na svém povrchu. Úplného vyčištění se dosáhlo po 2 sekundách nebo dříve, při měrné spotřebě energie 0,06 kWh/m².

30

Příklad 5

Válcovaný plát oceli se předem čistil podle příkladu 1 a potáhl se olovem za použití olověné anody místo ocelové anody. Všechny ostatní parametry byly stejné jako v příkladu 1 a obrobek nebyl ponořen do elektrolytu. Po 18 sekundách zpracovávání vznikla vrstva olověného povlaku na obrobku o síle 6 až 7 mikrometrů při specifické spotřebě energie 0,48 kWh/m². Podle rentgenové analýzy se zjistila přítomnost olova s ocelí z obrobku o hloubce 2 až 3 mikrometry pod samotným olověným povlakem a vznik uspořádané slitiny s ocelí, protože olovo a ocel jsou normálně nemísitelné, taková struktura slitiny se nedá běžně získat. tento výsledek také naznačuje přítomnost postupného přechodu v kovovém složení od kovu, který tvoří obrobek, ke kovu, který obrobek potahuje, za vzniku lepšího přilnutí povlaku, než v případě použití obvyklých způsobů, jako je elektropokovování nebo pokovování bez elektrolýzy, nanášení máčením a podobně.

45

Příklad 6

Postup z příkladu 5 se opakoval, ale za použití plátu oceli, který nebyl předem čištěný, ale který dosud na povrchu obsahoval 5 mikrometrovou vrstvu okují. Všechny parametry procesu byly stejné jako v příkladu 5, včetně doby potřebné pro potažení, tloušťky povlaku a měrné spotřeby energie. Je zřejmé, že současné čištění a potahování je možné provádět při spotřebě energie nebo času, které nejsou významně vyšší než při samotném čištění.

50

Příklad 7

- 5 Opakoval se způsob z příkladu 5, ale za použití měděné anody místo olověné anody. Obrobek, který nebyl ponořen do elektrolytu, byl tenkým ocelovým pásem o tloušťce 0,3 mm, který byl znečištěn a předem se nečistil. Po 20 sekundách zpracování vznikl měděný povlak, který byl 7 až 8 mikrometrů silný a měrná spotřeba energie byla 0,5 kWh/m².

10 Příklad 8

- 15 Opakoval se postup z příkladu 7, kromě toho, že elektrolyt obsahoval vodný roztok obsahující 10 % (hmotn.) uhličitanu sodného a 3 % síranu měďnatého. Výsledek byl podobný jako v příkladu 7, ale měděný povlak byl výrazně hladší než v příkladu 7. Narozdíl od elektropokovování, při kterém se spotřebovává elektrolyt, se koncentrace měděné soli udržovala pomocí narušování anody a nebylo nutno ji udržovat jiným způsobem.

Příklad 9

- 20 Opakoval se způsob z příkladu 7 za použití mosazné anody o složení 20 % hmotnostních zinku a 80 % hmotnostních mědi. Vzniklý povlak ocelového pásu měl složení přibližně 25 % hmotnostních zinku a 75 % hmotnostních mědi.

25 Příklad 10

- 30 Opakoval se způsob z příkladu 9 za použití složené anody vyrobené ze střídajících se desek zinku a mědi (čelem k pracovnímu povrchu anody), zinkové a měděné desky měly podobnou tloušťku a kanály (asi 1 mm v průměru), které ústily na pracovní povrch anody, byly pro průchod elektrolytu umístěny na každé desce. Na měděných deskách bylo umístěno více otvorů než na zinkových deskách a vzájemný počet otvorů v obou složkách určoval složení mosazné slitiny povlaku. při poměru 3:5 (otvory v zinkové deskách k otvorům v měděných deskách) se získalo složení 20 % hmotnostních zinku : 80 % hmotnostních mědi. Obecně se lepší kontroly složení
35 povlaku dosáhne za použití složených anod než za použití anod ze slitiny.

40

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Elektrolytický způsob pro současné čištění a pokovování povrchu obrobku z elektricky vodivého materiálu, vyznačující se tím, že zahrnuje:

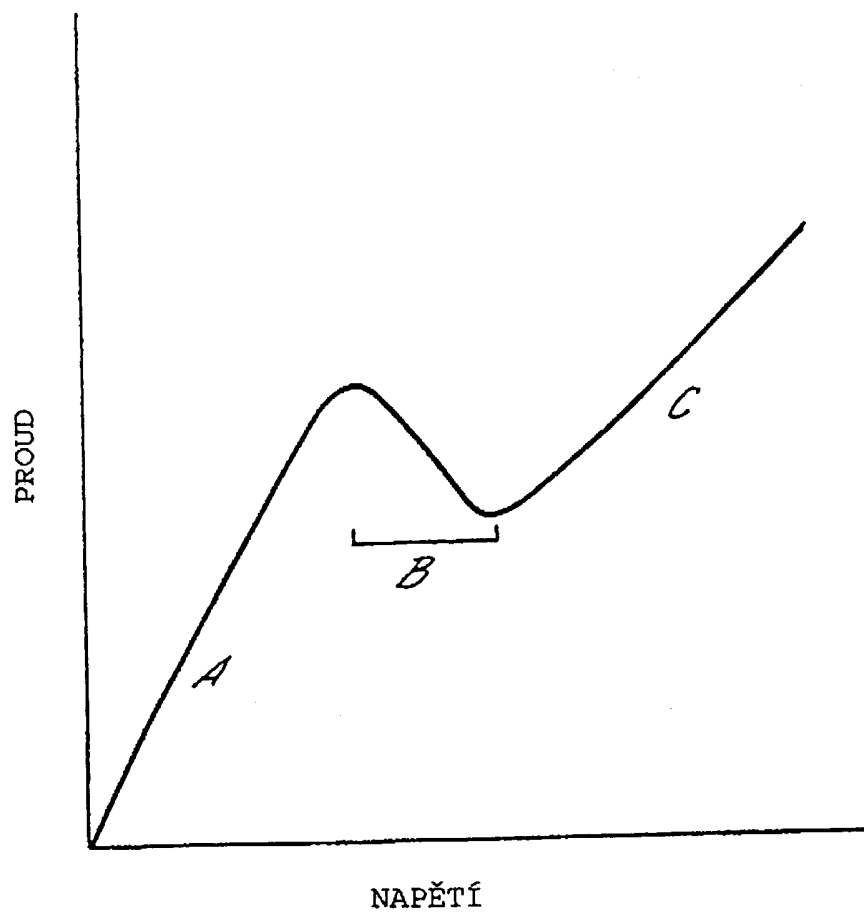
45

- i) přípravu elektrolytického článku s katodou, kterou tvoří povrch obrobku, a s anodou, kterou tvoří kov pro pokovování povrchu obrobku;
- ii) zavádění elektrolytu do oblasti vytvořené mezi anodou a katodou za vyvolání toku za tlaku přes jeden nebo více otvorů, kanálů nebo štěrbin v anodě, čímž elektrolyt kontinuálně naráží na katodu; a
- 50 iii) vložení napětí mezi anodu a katodu a práci v režimu, kdy elektrický proud klesá nebo zůstává téměř konstantní se zvyšujícím se napětím vloženým mezi anodu a katodu a zároveň

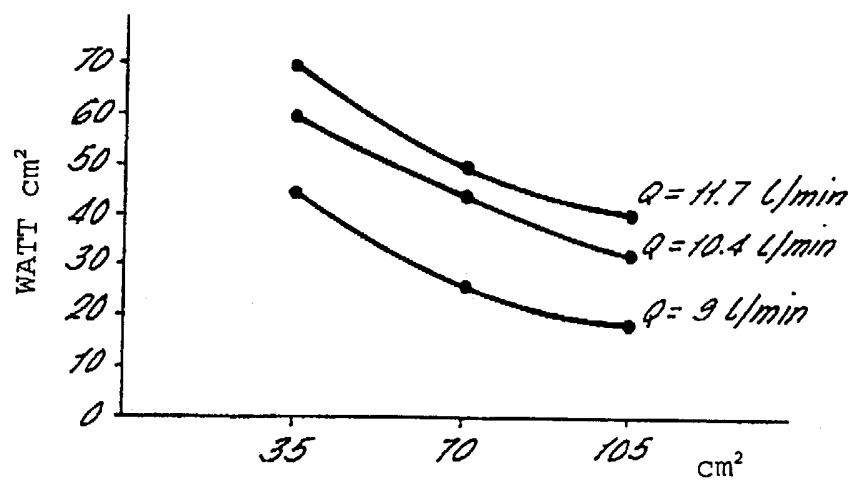
v režimu, kdy jsou na povrchu obrobku během zpracování přítomny oddělené bubliny plynu a/nebo páry.

- 5 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že obrobek má povrch z kovu nebo slitiny.
3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že anodu tvoří stejný kov nebo slitina jako povrch obrobku.
- 10 4. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že anodu tvoří jiný kov nebo slitina, než povrch obrobku.
- 15 5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že anoda má strukturu složenou z více než jednoho kovu, slitiny nebo vodivého materiálu.
6. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že anodu tvoří drátěné pletivo nebo mřížkový kov nebo porézni kov.
- 20 7. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že se do elektrolytického článku blízko anody umístí elektricky izolovaná překážka, pomocí které se zjemní proud elektrolytu vycházející z anody na jemnější proud, který naráží na katodu.
8. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že povrch obrobku se ponoří do elektrolytu.
- 25 9. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1, 2 nebo 4 až 7, **vyznačující se tím**, že elektrolyt obsahuje nejméně jednu ve vodě rozpustnou ionizovatelnou sloučeninu kovu, který se nanáší na povrch obrobku.
- 30 10. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že se použije mnoho anod.
11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že se nejméně jedna anoda umístí na jednu stranu obrobku, který se zpracovává, a nejméně jedna anoda se umístí na opačnou stranu obrobku, který se zpracovává, kdy se opačné strany jmenovaného obrobku současně čistí a potahují.
- 35 12. Způsob podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že obrobek je ve formě kovového pásu, kovového plechu nebo kovové desky.
- 40 13. Způsob podle kteréhokoli z nároku 11 nebo 12, **vyznačující se tím**, že opačné strany obrobku se potahují různými kovovými povlaky a/nebo mají kovové povlaky různou tloušťku.
- 45 14. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že obrobkem je trubka.
15. Způsob podle kteréhokoli z nároku 12 nebo 14, **vyznačující se tím**, že obrobek je vyroben z nerezové oceli.
- 50 16. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 15, **vyznačující se tím**, že se povrch obrobku během zpracování pohybuje vzhledem k anodě nebo anodám.

OBR. 1



OBR. 2a

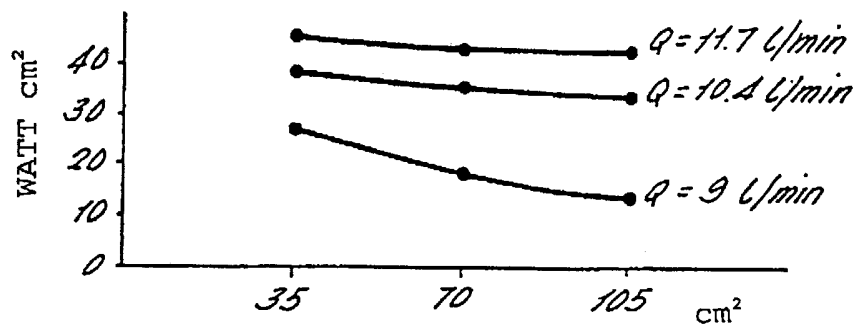


VZDÁLENOST ELEKTROD = 12 mm

TEPLOTA = 30 °C

Q = PRŮTOK ELEKTROLYTU

OBR. 2b

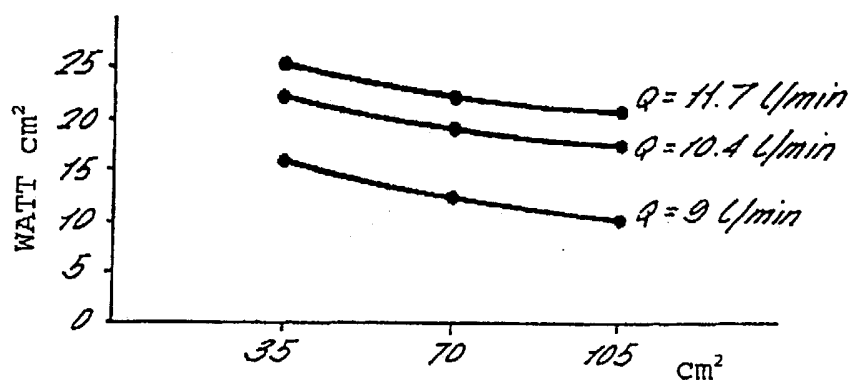


VZDÁLENOST ELEKTROD = 12 mm

TEPLOTA = 40 °C

Q = PRŮTOK ELEKTROLYTU

OBR. 2c

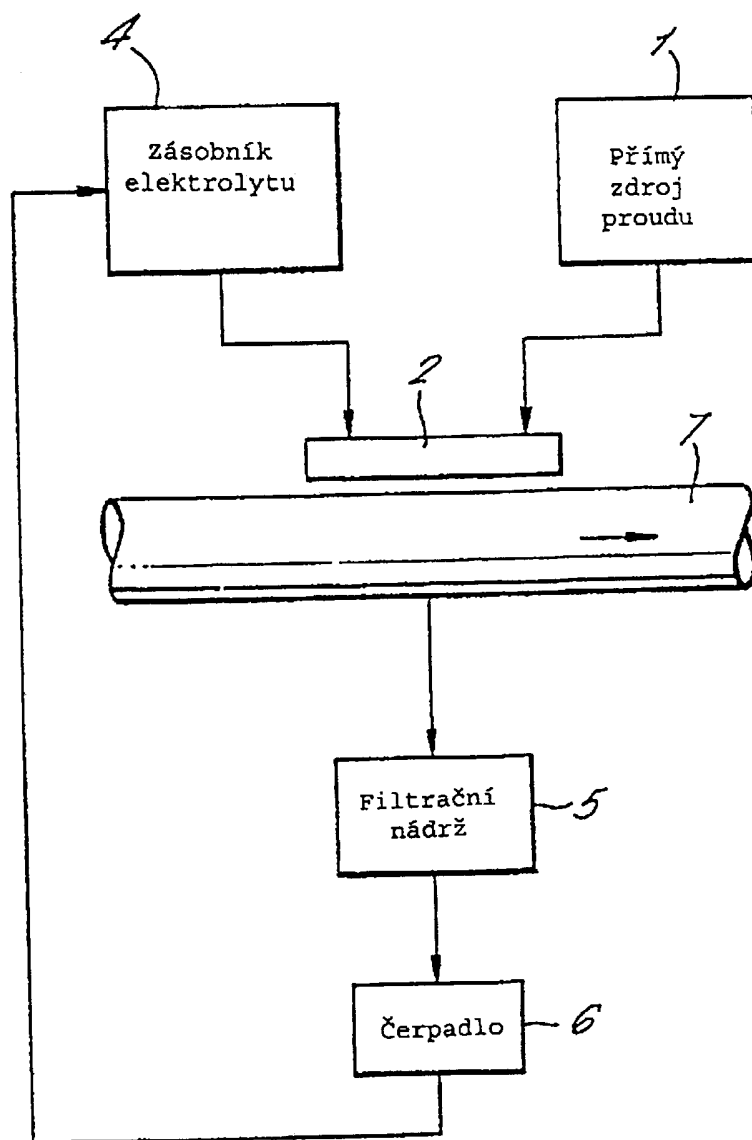


VZDÁLENOST ELEKTROD = 12 mm

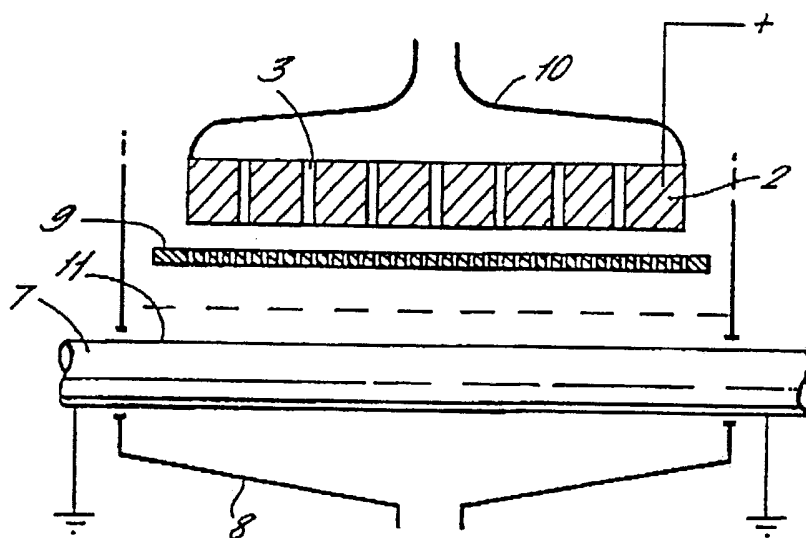
TEPLOTA = 60 °C

Q = PRŮTOK ELEKTROLYTU

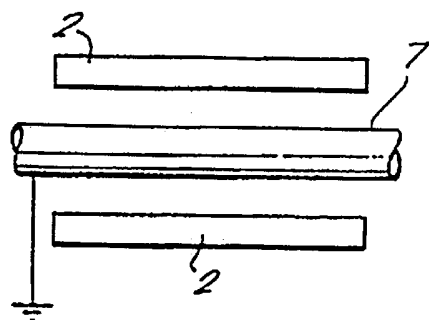
OBR. 3



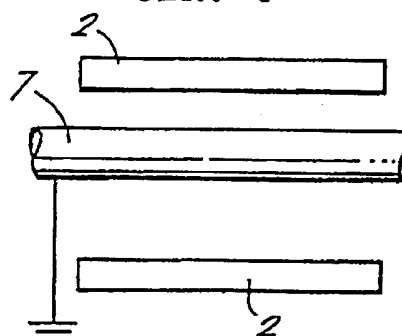
OBR. 4



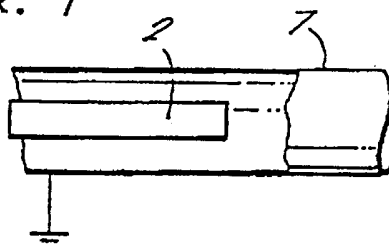
OBR. 5



OBR. 6



OBR. 7



Konec dokumentu