

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

107 660

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.05.78 (P. 206541)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.03.79

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1980

Int. Cl². C25D 15/02

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Kazimierz Czupryna, Jadwiga Raczyńska, Ewa Radomska,
Jerzy Seweryński, Mieczysław Szklarz
Uprawniony z patentu : Instytut Mechaniki Precyzyjnej,
Warszawa (Polska)

Sposób zabezpieczenia metali przez korozją cierną

Przedmiotem wynalazku jest sposób zabezpieczania metali, a zwłaszcza tytanu i jego stopów, przed korozją cierną za pomocą niemetalowych powłok nakładanych na powierzchnię metalu metodą elektroosadzania.

Uszkodzenia na skutek korozji ciernej występują na powierzchniach zetknięcia metali poddawanych działaniu długotrwałych, zmiennych naprężeń o niewielkiej amplitudzie jak wibracje i mikroprzesunięcia. Narażone na ten rodzaj korozji są miejsca pasowania obracających się wałów, miejsca pasowania łopatek turbin, połączenia wpustowe, sworzniowe, nitowe, powierzchnie stykowe w łożyskach wahliwych, resorach, sprężynach, zaworach, popychaczach itp.

Czynnikiem inicjującym korozję cierną jest miejscowe przywieranie, do siebie współpracujących powierzchni metalu i ich zacieranie się. Ochrona przed korozją cierną prowadzona jest przede wszystkim w kierunku zapobiegania „zlepianiu się” współpracujących elementów oraz obniżenia współczynnika tarcia.

W przypadku tytanu i jego stopów obserwuje się szczególnie dużą skłonność do „zlepiania się” i zacierania przy współpracy z innymi metalami. Istnieje szereg opisów patentowych podających metody obróbki powierzchniowej tytanu, mającej na celu zmniejszenie współczynnika tarcia i ograniczenie zacierania się. Dotyczą one anodowej obróbki powierzchni tytanu, w wyniku której otrzymuje się warstwy tlenkowe o bardzo niejednorodnej budowie, wymagające uszczelniania dwusiarczkiem molibdenu lub środkami smarnymi. Powłoki te nie są jednak dostatecznie odporne na ścieranie, jak również istnieją trudności w uzyskaniu dobrej ich przyczepności.

W.H. Liu, H.T. Corten i G.H. Sinclair (Proc. Am. Soc. Test. Material, 57, 623, 1957) uzyskali znaczne podwyższenie odporności tytanu na korozję cierną, przy zastosowaniu powłok z noliczterofluoroetylenu otrzymywanych metodą natryskiwania jego dyspersji. Powłoki te, aczkolwiek odznaczają się bardzo niskim współczynnikiem tarcia, jednakże są miękkie i mało odporne na ścieranie. Również sposób nakładania powłoki przez natryskiwanie pistoletem malarskim nie zapewnia uzyskania równomiernej grubości pokrycia. Uzyskanie równomiernej grubości ma duże znaczenie w przypadku pokrywania elementów o wysokich wymaganiach dotyczących tolerancji wymiarowych. Inną niekorzystną stroną metody natryskowej są znaczne straty materiałowe przy powlekanii elementów o małych wymiarach, a częstokroć niemożność stosowania tego sposobu, np. w przypadku powlekania elementów o bardzo złożonych kształtach, wytwarzania powłok w otworach lub na wewnętrz-

nych powierzchniach rur i tulejek o małej średnicy.

Zastosowanie metody elektroforetycznego nakładania powłok z policzterofluoroetyleny pozwala na uniknięcie omawianych wad technologicznych. Literatura patentowa podaje sposoby otrzymywania takich powłok metodą elektroosadzania, na przykład opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3506555, 3679618, opis patentowy francuski nr 2088499. Jednakże powłoki te, podobnie jak omawiane poprzednio, otrzymywane metodą natryskiwania dyspersji policzterofluoroetyleny, nie stanowią dostatecznego zabezpieczenia przed korozją cierną ze względu na zbyt niską odporność na ścieranie i zbyt niską trwałość.

W sposobie według wynalazku stosuje się kąpiel zawierającą wodorozcieńczalną żywicę lub farbę organiczną opartą o te żywice, zwłaszcza ftalową, fenolowo-formaldehydową lub epoksydową, do której wprowadza się polimer fluorowęglowy w postaci dyspersji wodnej lub proszku o wielkości ziarna nie większej niż $10\ \mu\text{m}$. Łączna zawartość żywicy lub farby organicznej i fluoropolimeru w kąpeli, tak zwana sucha pozostałość wynosi od 2 do 25% wagowych, a udział fluoropolimeru w „suchej pozostałości” wynosi od 15 do 75% wagowych.

Ponadto kąpiel może zawierać dodatek rozpuszczalników organicznych, jak na przykład alkoholu izobutyloвого lub izopropylowego w ilości do 3% wagowych.

Obecność dodatku rozpuszczalników organicznych, zwłaszcza wymienionych alkoholi powoduje zwiększenie rozlewności, a tym samym gładkości powłoki. Żywica organiczna stanowi czynnik powłokotwórczy podwyższający odporność na ścieranie i twardość, natomiast polimer fluorowęglowy jest wypełniaczem obniżającym współczynnik tarcia oraz nadającym powłoce właściwości adhezyjne, które zapobiegają przywieraniu pokrytej powierzchni do współpracującego metalu. Jako polimer fluorowęglowy można stosować fluor SC, to jest dyspersję wodną policzterofluoroetyleny. W celu otrzymania barwionych powłok wprowadza się do kąpeli pigmenty, barwniki lub napełniacze wraz ze środkami powierzchniowo-czynnymi, ułatwiającymi rozprowadzenie tych składników w kąpeli.

Element zabezpieczany sposobem według wynalazku, po uprzednim odtłuszczeniu, ewentualnie schropowaceniu powierzchni metodami konwencjonalnymi, zostaje zanurzony w kąpeli elektroforetycznej i połączony do dodatniego bieguna prądu. Proces elektroosadzania prowadzi się przy stałym napięciu 30–250V i gęstości prądu do $60\ \text{A/m}^2$ lub przy stałej gęstości prądu od $10\ \text{A/m}^2$ do $50\ \text{A/m}^2$ i napięciu do 300V w temperaturze $25 \pm 5^\circ\text{C}$. Czas osadzania od 30 do 180 sekund. Pomalowane elementy płucze się wodą demineralizowaną, suszy ciepłym sprężonym powietrzem, a następnie umieszcza w suszarce o temperaturze 160–200°C, w celu utwardzenia powłoki. Temperatura zależy od rodzaju użytej żywicy powłokowej.

Jeśli zachodzi konieczność powlekania tylko wybranych fragmentów powierzchni, proces malowania elektroforetycznego prowadzi się po uprzednim maskowaniu powierzchni nie przeznaczonych do pokrycia. Maskowanie powierzchni osiąga się różnymi sposobami, na przykład przez nałożenie lakieru zdzieralnego, oklejanie taśmą samoprzylepną lub zabezpieczanie otworów taśmą samoprzylepną.

W sposobie według wynalazku uzyskuje się znaczne podwyższenie twardości i odporności powłoki na ścieranie w porównaniu z powłoką z policzterofluoroetyleny nie zawierającą żywicy organicznej. Metoda umożliwia precyzyjne regulowanie grubości i równomierności osadzanych powłok, umożliwia powlekanie powierzchni o złożonych kształtach, trudnych do powlekania metodą natryskową, między innymi wytwarzanie powłok w otworach, tulejach lub na wybranych fragmentach powierzchni.

Podano poniżej przykłady przygotowania kąpeli i wytwarzania powłok sposobem według wynalazku. W zależności od zastosowanych składników i ich proporcji uzyskuje się powłoki barwne lub bezbarwne i o zróżnicowanych właściwościach fizycznych takich jak na przykład połysk, twardość, współczynnik tarcia, ścieralność, a także o zróżnicowanej odporności na korozję.

P r z y k ł a d I. Kąpiel do malowania elektroforetycznego przygotowano z następujących składników:

- żywica ftalowa modyfikowana wodorozcieńczalną na bazie węglowodorów nienasyconych o liczbie kwasowej 100–120 mg KOH/g żywicy, o stężeniu 66% wagowych;
- dyspersja wodna polimeru fluorowęglowego o średniej wielkości pierwotnej cząsteczki ok. $0,2\ \mu\text{m}$, o stężeniu ok. 60% wagowych, zawierająca stabilizator w postaci niejonowego środka zwilżającego;
- 15% wodny roztwór amoniaku,
- woda demineralizowana o przewodnictwie właściwym poniżej $10\ \mu\text{Scm}^{-1}$ w temperaturze 25°C .

W celu otrzymania 10 litrów kąpeli do malowania, odważono 600 g żywicy, zneutralizowano roztworem amoniaku do $\text{pH} = 7,7$ a następnie mieszając silnie rozcieńczano, dodając około 4400 ml wody demineralizowanej, utrzymując temperaturę 20–25°C. Uzyskano 5 litrów roztworu o stężeniu 8%.

1000 ml dyspersji wodnej polimeru fluorowęglowego rozcieńczano do stężenia 12%, dodając w tym celu 4000 ml wody demineralizowanej.

Otrzymane roztwory zmieszano. Uzyskana mieszanina, stanowiąca kąpiel do malowania elektroforetyczne-

go wykazuje przewodnictwo właściwe w $25^{\circ}\text{C} = 2300 \pm 300 \mu\text{Scm}^{-1}$, pH w $25^{\circ}\text{C} = 7,7 \pm 0,3$.

Przygotowaną kąpielą napełniono wannę, zaopatrzoną w mieszałko i układ termostatujący. Elementy tytanowe odtłuszczone konwencjonalnymi metodami zanurzone w kąpeli, podłączając do dodatniego bieguna źródła prądu stałego. Jako katodę zastosowano płytę z blachy stalowej kwasoodpornej. Odległość między elektrodami wynosiła 15 cm.

W kąpeli o pojemności około 10 litrów nakładano powłoki malarskie przy napięciu 60V, maksymalnej gęstości prądu 50 A/m^2 , w czasie 120 sek i przy temperaturze $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Pomalowane wyroby opłukano bieżącą wodą demineralizowaną, osuszono w strumieniu sprężonego powietrza w temperaturze około 50°C , a następnie utwardzono powłoki w temperaturze 180°C w czasie 30 minut. Otrzymane powłoki wykazywały grubość $18 \mu\text{m}$, twardość względną $-0,3$ (wg PN-73/C-81530), współczynniki tarcia (wg ASTM D-1894-75) statycznego $\mu_s - 0,11$, kinetycznego $\mu_k - 0,07$ i właściwości antyadhezyjne wyraźne.

Wskaźnik zużycia liniowego powłoki określony skrótem RL (oznaczony wg PN-75/M-04305) na urządzeniu typu A135 Amsler wynosi $1,17 \cdot 10^2 \text{ m/mm}$. Oznaczenie wykonano w warunkach obciążenia 2,5 kg, prędkości obrotowej 200 obr/min. przy smarowaniu sposobem tarcia suchego. Pomiar zużycia wykonano metodą mikrometryczną z dokładnością $0,005 \text{ mm}$.

Badano trwałość powłok naniesionych na rdzenie elektromagnesów w warunkach częstotliwości drgań w tulei prowadzącej -4 Hz przy smarowaniu sposobem tarcia na suche. Powłoka nie uległa zmianom po 2 milionach cykli.

P r z y k ł a d II. Kąpiel do malowania elektroforetycznego przygotowano z następujących składników:

- farba wodorocieńczalna, fталowa, modyfikowana, czarna, do gruntowania elektroforetycznego o stężeniu 60% wagowych;
- dyspersja wodna polimeru fluorowęglowego - policzterofluoroetyleny o średniej wielkości pierwotnej cząsteczki około $0,2 \mu\text{m}$ o stężeniu około 60% wagowych, zawierająca stabilizator w postaci niejonowego środka zwilżającego;
- woda demineralizowana o przewodnictwie właściwym w 25°C poniżej $10 \mu\text{Scm}^{-1}$,
- alkohol izobutyłowy,
- alkohol izopropylowy.

W celu otrzymania 10 litrów kąpeli do malowania odważono 416 g farby a następnie, intensywnie mieszając rozcieńczono wodą demineralizowaną do objętości 2500 ml uzyskując 10% mieszaninę.

1250 g dyspersji policzterofluoroetyleny rozcieńczono wodą demineralizowaną do objętości 7500 ml. Otrzymane zawiesiny zmieszano a następnie, nadal intensywnie mieszając dodano po 150 ml alkoholu izobutyłowego i izopropylowego.

Kąpiel wykazywała przewodnictwo właściwe w $25^{\circ}\text{C} - 3000 + 300 \mu\text{Scm}^{-1}$ a pH w $25^{\circ}\text{C} - 7,5 \pm 2$.

Przygotowaną kąpielą napełniono wannę zaopatrzoną w mieszałko i układ termostatujący. Odtłuszczone konwencjonalnymi metodami elementy stalowe zanurzone w kąpeli, podłączając do dodatniego bieguna źródła prądu stałego. Jako katodę zastosowano płytę z blachy tytanowej. Odległość między elektrodami wynosiła 15 cm. W kąpeli o pojemności około 10 litrów osadzono powłoki malarskie przy napięciu prądu stałego 80V, temperaturze 22°C w czasie 90 sekund. Pomalowane wyroby opłukano zimną, bieżącą wodą demineralizowaną, osuszono w strumieniu sprężonego powietrza, w temperaturze około 50°C , a następnie utwardzono powłoki w temperaturze 180°C w czasie 30 minut. Otrzymane powłoki były barwy czarnej, gładkie o jedwabistym połysku. Grubość powłok wynosiła $15 \mu\text{m}$, a twardość względną (oznaczona wg PN-73/C-81530) $-0,4$.

Współczynniki tarcia (oznaczane wg ASTM-D-1894-75) statycznego $\mu_s - 0,11$, kinetycznego $\mu_k - 0,09$.

Wskaźnik zużycia liniowego powłoki RL oznaczony (wg PN-75/M-04305) na urządzeniu typu A-135 Amsler równał się $1,19 \cdot 10^2 \text{ m/mm}$. Oznaczenie wykonano przy obciążeniu 2,5 kg i prędkości obrotowej 200 obr/min. Pomiaru zużycia dokonano mikrometrem z dokładnością $0,005 \text{ mm}$. Substancji smarnych nie stosowano.

W celu sprawdzenia trwałości powłoki, pomalowane detale poddano badaniom w warunkach częstotliwości drgań w tulei prowadzącej wynoszącej 4 Hz .

Sposób smarowania - praca na sucho.

Powłoka nie uległa zmianom po 1 milionie cykli.

W tablicy zestawiono właściwości powłok uzyskanych sposobem według wynalazku - zgodnie z przykładem I i II - z właściwościami powłok z niemodyfikowanego fluonu SC i farby fталowej modyfikowanej bez dodatku Fluonu SC.

Fluon SC jest to dyspersja wodna policzterofluoroetyleny.

Przykład III. Kąpiel do malowania elektroforetycznego przygotowano z następujących składników:

- żywica ftalowa modyfikowana, wodorocieńczalna, na bazie węglowodorów nienasyconych, o liczbie kwasowej 95 – 100 mg KOH/g żywicy, o stężeniu 67% wagowych;
- proszek polimeru fluorowęglowego (policzterofluoroetyleny) o średniej wielkości ziarna 5 μm ;
- woda demineralizowana o przewodnictwie właściwym poniżej 10 μScm^{-1} ;
- 10% roztwór wodny dwuetyloaminy.

Dla otrzymania 10 litrów kąpeli do malowania, żywice w ilości 746 g intensywnie mieszając zneutralizowano dwuetyloaminą do pH około 7,5–7,8, a następnie, nadal intensywnie mieszając, dodano około 500 ml wody demineralizowanej, uzyskując pastę o stężeniu 40% wagowych. Odważono 500 g proszku policzterofluoroetyleny i mieszając wprowadzono do niego porcjami pastę.

Następnie rozcieńczono mieszaninę do objętości 10 litrów, uzyskując kąpiel o stężeniu 10% wagowych przewodnictwie właściwym w temperaturze 25°C – 1200 + 200 μScm^{-1} , pH w temperaturze 25°C – 7,5–7,8.

Przygotowaną kąpielą napełniano wannę, zaopatrzoną w mieszadło i układ termostatujący. Odfuszczone konwencjonalnymi metodami elementy tytanowe zanurzono w kąpeli, podłączając do dodatniego bieguna źródła prądu stałego. Katodę stanowiła płyta z blachy stalowej kwasoodpornej. Odległość między elektrodami wynosiła 15 cm.

W kąpeli o pojemności około 10 litrów osadzano powłokę przy napięciu 150–170V w czasie 60–120 sek. i w temperaturze 24 ± 2°C.

Pomalowane detale opłukano zimną bieżącą wodą demineralizowaną, osuszono w strumieniu sprężonego powietrza w temperaturze około 50°C a następnie utwardzono w temperaturze 180°C w czasie 30 minut.

Otrzymane powłoki posiadały grubość 15 μm , twardość względną 0,4 (wg PN–73/C–81530), współczynniki tarcia (wg ASTM–D–1894–75): statycznego μ_s – 0,09, a kinetycznego μ_k – 0,07 i wyraźne właściwości antyadhezyjne. Wskaźnik zużycia liniowego powłoki RL oznaczony (wg PN–75/M–040305) na urządzeniu typu A–135 Amsler, wyniósł 1,09 · 10² m/mm. Oznaczenie wykonano w warunkach obciążenia – 2,5 kg, prędkości obrotowej – 200 obr/min. i przy tarcii suchym.

Sposób pomiaru zużycia mikrometryczny z dokładnością 0,005 mm.

Badano trwałość powłok naniesionych według przykładu, przy częstotliwości drgań w tulei prowadzącej wynoszącej 4 Hz i przy tarcii na sucho. Powłoka nie uległa zmianom po 2 milionach cykli.

T a b l i c a

Rodzaj powłoki	Sposób nakładania powłoki	Straty materiałowe podczas nakładania (%)	Grubość powłoki μm	Rozrzut grubości (%)	Twardość względna według PN–73 C–81530	Wskaźnik zużycia liniowego m/mm według PN–75 M–040305	Współczynnik tarcia
Według przykładu I zgodnie z wynalazkiem	elektroforetyczne według wynalazku	1–5%	18	do 10	0,30	1,17.10 ²	0,63
Według przykładu II zgodnie z wynalazkiem	elektroforetyczne według wynalazku	1–5%	15	do 10	0,40	1,19.10 ²	0,83
Powłoka z niemodyfikowanego Fluonu SC	natryskowo	30%	10–15	30	0,27	0,71.10 ²	0,76
Powłoka z farby modyfikowanej ftalowej bez dodatku Fluonu SC	elektroforetycznie	1–5%	18	do 10	0,67	0,60.10 ²	1,12

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zabezpieczania metali, zwłaszcza tytanu i stopów tytanowych przed korozją cierną za pomocą niemetalowych powłok nakładanych metodą elektroosadzania na powierzchnię metalu stanowiącego anodę, z n a m i e n n y t y m, że proces nakładania powłoki niemetalowej prowadzi się w kąpeli składającej się z wodorocieńczalnej żywicy lub farby organicznej na bazie tej żywicy, zwłaszcza ftalowej, fenoloformaldehydowej, poliestrowej, epoksyestrowej oraz polimeru fluorowęglowego zwłaszcza policzterofluoroetyleny wprowadzonego do tej kąpeli w postaci dyspersji wodnej lub proszku o wielkości ziarna nie większej niż $10\mu\text{m}$, przy czym łączna zawartość żywicy lub farby organicznej i fluoropolimeru w kąpeli, tak zwana sucha pozostałość wynosi od 2 do 25% wagowych a udział fluoropolimeru w suchej pozostałości wynosi od 15 do 75% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces nakładania powłoki prowadzi się w kąpeli zawierającej ewentualnie dodatek rozpuszczalników organicznych, szczególnie alkoholu izobutyłowego i/lub izopropylowego w ilości do 3% wagowych.