



FI000121815B

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 121815 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

29.04.2011

(51) Kv.lk. - Int.kl.

C25D 5/26 (2006.01)

C25D 3/02 (2006.01)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning

20070490

(22) Saapumispäivä - Ankomstdag

20.06.2007

(24) Tekemispäivä - Ingivningsdag

20.06.2007

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

21.12.2008

SUOMI – FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 • Outotec Oyj, Riihitonttie 7, 02200 ESPOO, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 • Hyvärinen, Olli, Pori, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 • Taskinen, Pekka, Pori, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 • Lindgren, Mari, Pori, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud

Outotec Oyj, Teollisoikeudet, PL 86, 02201 Espoo

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä rakennemateriaalin pinnoittamiseksi funktionaalisella metallilla ja menetelmällä valmistettu tuote

Förfarande för att ytbelägga ett konstruktionsmaterial med funktionell metall och produkt framställd genom förfarandet

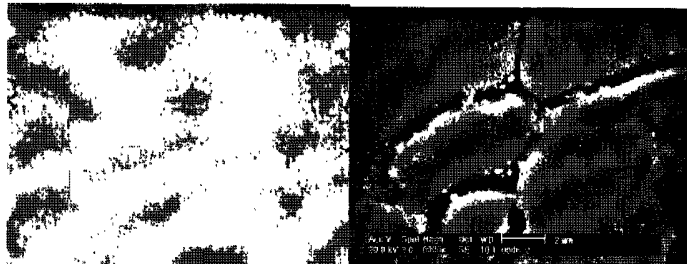
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

Budevski, E., Staikov, G., Lorenz, W.J., Electrocrystallization nucleation and growth phenomena, Electrochim. Acta, 3.5.2000, vol. 45, p. 2559-2574, Bera, D., Kuiry, S.C., Seal, S., Palladium nanoparticle arrays using template-assisted electrodeposition, Appl.Phys.Lett., 5.5.2003, vol. 82, p. 3089-3091, Bera, D., Kuiry, S.C., Seal, S., Kinetics and Growth Mechanism of Electrodeposited Palladium Nanocrystallites, J.Phys. Chem. B. 12.10.2003, vol. 108, p. 556-562, Urda-Kiel, M., Oniciu, L., Delplancke, J-L. and Winand, R., Nucleation and initial stages of growth of copper electrodeposited on anodized 304 stainless steel. Proc. Copper 99-Cobre 99 international Conference, Volume III - Electrorefining and Electrowinning of Copper, J.E., Dutrizac, J.Ji and V., Ramachandran Editors, TMS, Warrendale, Pennsylvania, USA, 1999, 511-527

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään rautapohjaisesta metalliseoksesta valmistetun rakennemateriaalin pinnoittamiseksi selektiivisesti funktionaalisella metallilla. Pinnoitusmenetelmään kuuluu selektiivinen pinnoitus sähkökemiallisella saostusmenetelmällä. Menetelmälle on tyypillistä, että funktionaalinen metalli saostetaan olennaisesti rautapohjaisen metalliseoksen raerajoille. Keksintö kohdistuu myös rautapohjaiseen rakennemateriaalituotteeseen, joka on selektiivisesti pinnoitettu funktionaalisella metallilla.

Uppfinningen avser en metod för selektiv ytbeläggning med funktionell metall av ett konstruktionsmaterial tillverkat av en järnbaserad metallegering. I beläggningsmetoden ingår selektiv ytbeläggning med en elektrokemisk fällningsmetod. För metoden är typiskt, att den funktionella metallen utfälls på den väsentligen järnbaserade metallegeringens korngränser. Uppfinningen avser också en järnbaserad konstruktionsmaterialprodukt, som är selektivt belagd med en funktionell metall.



MENETELMÄ RAKENNEMATERIAALIN PINNOITTAMISEKSI FUNKTIONAALISELLA METALLILLA JA MENETELMÄLLÄ VALMISTETTU TUOTE

KEKSINNÖN ALA

- 5 Keksintö kohdistuu menetelmään rautapohjaisesta metalliseoksesta valmistetun rakennemateriaalin pinnoittamiseksi selektiivisesti funktionaalisella metallilla, joka on antibakteerinen metalli. Pinnoitusmenetelmään kuuluu selektiivinen pinnoitus sähkökemiallisella saostusmenetelmällä. Menetelmälle on tyypillistä, että funktionaalinen metalli saostetaan olennaisesti rautapohjaisen metalliseoksen raerajoille ja muihin pinnan syvennysten epäjatkuvuuskohtiin. Keksintö kohdistuu myös ruostumattomasta teräksestä tai hiiliteräksestä valmistettuun rakennemateriaalituotteeseen, joka on selektiivisesti pinnoitettu funktionaalisella metallilla.

15 KEKSINNÖN TAUSTA

- Rakennemateriaalien, kuten ruostumattoman teräksen pinnalle pyritään nykyään yhä useammin saamaan lisäarvoa tuottavia ominaisuuksia, joita ovat esimerkiksi puhtaanapysyvyys, naarmutuksenkesto tai antibakteerisuus. Ruostumaton teräs tai muu rautapohjainen rakennemateriaali kuten hiiliteräs ei itsessään ole antibakteerinen. Antibakteerisuus eli bakteereita ja mikrobeja tappava ja lisääntymistä estävä ominaisuus on kuitenkin kiinnostusta herättävä ominaisuus, sillä tiedossa ovat ruokamyrkytys-epidemiat, ja uusien, antibiooteille resistenttien sairaalabakteerien ilmaantuminen. Antibakteerinen ominaisuus synnytetään ruostumattomaan teräkseen funktionaalisen metallin avulla. Esimerkiksi hopea- ja kupari-ioneilla on bakteereja tappava vaikutus.

- Kun käsitellään esimerkiksi ruostumatonta terästä, tärkeimpiä kysymyksiä käsittelyn suhteen ovat muun muassa korroosionkeston ja jatkojalostus-
30 ominaisuuksien pysyvyys sekä teräksen arvostetun ulkonäön säilyminen.

Kun ruostumaton teräs tai muu rautapohjainen seos on käsitelty antibakteeriseksi, sille löytyy sovelluskohteita terveydenhuollosta, elintarviketeollisuudesta, rakennusteollisuudesta, julkisista tiloista ja kuluttajatuotteista. Sairaalaympäristössä antibakteerisia tuotteita löytyy kalusteista ja varusteista, elintarviketeollisuudessa seinät ja tasot voivat olla antibakteerisia. Ilmastointiputket ja muut hankalasti puhdistettavat tuotteet ovat sopivia antibakteerisen materiaalin sovelluskohteita. Kuluttajatuotteissa antibakteerista materiaalia löytyy enimmäkseen elintarvikkeiden kanssa tekemisissä olevista tuotteista kuten jääpalakoneista ja jääkaapeista.

10

Funktionaaliset metallit voidaan järjestää antibakteerisuuden voimakkuuden mukaan seuraavaan järjestykseen:

$\text{Hg} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Fe}$ jne

Elohopea on raskasmetalli ja vahva myrkky, minkä vuoksi sen käyttöä vältetään. Hopealla on erinomaiset antibakteeriset ominaisuudet ja tarvittava hopeapitoisuus on hyvin pieni. Lisäksi se ei ole ihmiskehelle vaarallista. Kupari on toinen metalli, jolla on hyvät antibakteeriset ominaisuudet ja lisäksi se on hinnaltaan huomattavasti hopeaa halvempi. Nikkeli on allergisoiva, joten sen käyttö on varsin rajoitettua. Siten hopea ja kupari ovat kiinnostavimpia metalleja antibakteerisen pinnan muodostamiseksi.

20

Tunnetusti ruostumattoman teräksen saattaminen antibakteeriseksi on mahdollista toteuttaa kahdella periaatteella eli joko seostamalla teräkseen funktionaalista metallia tai pinnoittamalla seos kyseisellä metallilla.

25

Teräksen seostaminen hopealla tai kuparilla on ennestään tunnettua esimerkiksi US-patenttijulkaisuista 6,391,253 ja 6,312,533. Kuparin seostaminen ruostumattomaan teräkseen ei kuitenkaan pelkästään riitä, koska yleensä teräksen pinnassa on passiivikalvo, joka eristää kuparin bakteereista. Kupari on siten saatava rikastumaan passiivikalvoon, mikä voidaan toteuttaa joko lämpökäsittelyllä tai sähkökemiallisella peittauksella.

30

Tällöin ongelmaksi muodostuu se, että kun kuparierkaumat aikaa myöten epäjalompina syöpyvät pois, passiivikalvosta tulee epäjatkuva, jolloin pistekorroosion riski kasvaa. Kun teräksen seosaineeksi laitetaan hopeaa, sitä tarvitaan seosaineena vähemmän, jolloin vastaavaa pistekorroosioriskiä ei muodostu. Toisaalta seostuksessa hopea jakaantuu tasaisesti koko materiaalipaksuuteen eikä sitä rikastu erityisesti pinnan läheisyyteen, missä sitä tarvittaisiin. Tämä tarkoittaa sitä, että hopean käyttö ei ole tehokasta, mikä hopean hinnan huomioiden kohottaa myös lopputuotteen hinnan korkeaksi.

10

Eräässä toisessa tunnetussa ratkaisussa käytetään pinnoitetta ruostumattoman teräksen päällä. Tällaista on kuvattu mm. WO-hakemusjulkaisuissa 2006126823 ja 03/056924. Jälkimmäisen julkaisun mukaisessa tuotteessa hopeaionit ovat zeoliittimatriisissa, joka on dispergoitu polymeeriin. Zeoliitin ideana on, että hopeaioneja vapautuu enemmän silloin, kun olosuhteet ovat edulliset bakteerien nopealle kasvulle, kuten esimerkiksi kosteissa olosuhteissa. Koska antibakteerinen vaikutus toimii vain tarvittaessa, tuotteen käyttöikä pitenee huomattavasti. Menetelmän ongelmana on, että tuote ei enää näytä ruostumattomalta teräkseltä. Lisäksi pinnoite voi aiheuttaa ongelmia muokkauksessa tai hitsauksessa.

20

Elektroniikkateollisuuden tarpeisiin on 1990-luvulla kehitetty superfilling-pinnoitus kuparipiirilevyjen pinnan epätasaisuuksien tasoittamiseksi ja siten sähkönjohtavuuden parantamiseksi. Piirilevyissä käytetään kuparista siemenlevykerrosta, jonka päälle superfilling-pinnoitus tehdään. Menetelmässä kupari saostuu voimakkaammin piirilevyn uriin täyttäen ne, kun taas otsapintaan saostuminen on vähäistä. Kuparin saostumista säädetään pinnoituskylvyssä käytettävien lisäaineiden avulla. Lisäaineiden kombinaatiolla voidaan vaikuttaa pinnoitusnopeuden paikallisiin vaihteluihin. Pinnoitusmenetelmää on kuvattu mm. artikkelissa: Moffat, T. P. et al:

30

"Superfilling and the Curvature Enhanced Accelerator Coverage Mechanism", The Electrochemical Society Interface, Winter 2004, ss. 46-52.

KEKSINNÖN TARKOITUS

- 5 Tämän keksinnön mukaisesti on tarkoitus pinnoittaa rautapohjaisesta metalliseoksesta valmistettu rakennemateriaali selektiivisesti funktionaalisella materiaalilla, jolloin tarvittavan funktionaalisen metallin määrä on tavanomaisessa seostuksessa tarvittavaa määrää pienempi ja samalla on tarkoitus säilyttää rakennemateriaalin kuten ruostumattoman teräksen tyypillinen ulkonäkö.

KEKSINNÖN YHTEENVETO

- Keksintö kohdistuu menetelmään rautapohjaisesta metalliseoksesta valmistetun rakennemateriaalin pinnoittamiseksi funktionaalisella metallilla, joka on antibakteerinen metalli, jolloin funktionaalinen metalli saostetaan elektrolyytisesti sähköä johtavan rakennemateriaalin pinnalle selektiivisesti siten, että saostuminen tapahtuu rakennemateriaalin raerajoille ja muihin epäjatkuvuuskohtiin.

- 20 Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan rakennemateriaali on ruostumaton teräs. Erään toisen suoritusmuodon mukaan rakennemateriaali on hiiliteräs.

Funktionaalinen metalli on tyypillisesti hopea ja/tai kupari.

25

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan rautapohjaisesta metalliseoksesta muodostuvalle rakennemateriaalille tehdään peittäys ennen funktionaalisen metallin elektrolyyttistä saostusta.

- 30 Funktionaalisen metallin elektrolyytisessä saostuksessa käytetään edullisesti lisäaineina ainakin yhtä joukosta tasoittaja, katalyytti, inhibiitti ja kompleksinmuodostaja.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan funktionaalisen metallin lisäksi sen alle tai päälle muodostetaan ohut muovi/polymeeripinnoite funktionaalisen metallin ja siten näin tuotetun kemiallisesti aktiivisen pinnoitteen
5 kiinnipysyvyyden parantamiseksi. Polymeeripinnoite on edullisesti silaani.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan rakennemateriaalille, jonka pinnalle on saostettu funktionaalinen metalli, suoritetaan valssaus raerajojen sulkemiseksi ja halutun kovuuden ja laadun aikaansaamiseksi.

10

Rakennemateriaalin käsittely suoritetaan edullisesti kelalta-kelalle periaatteella, kun käsiteltävä rakennemateriaali on nauha- tai lankamuodossa. Nauhamaisen materiaalin pinnoitus suoritetaan joko yhdelle tai molemmille tasopinnoille. Kun käsiteltävä rakennemateriaali on valmiin
15 tuotteen muodossa, pinnoituskäsittely suoritetaan edullisesti vertikaalisessa asennossa.

Keksintö kohdistuu myös funktionaalisella metallilla pinnoitettuun, metalliseoksesta muodostuvaan rakennemateriaalituotteeseen, jolloin
20 funktionaalinen metalli on antibakteerinen metalli, joka on elektrolyytisesti saostettu ruostumattomasta teräksestä tai hiiliteräksestä valmistetun rakennemateriaalin raerajoille ja muihin epäjatkuvuuskohtiin.

Keksinnön mukainen rakennemateriaali on nauha- tai lankamuodossa tai
25 valmiina tuotteena. Nauhamaisen materiaalin pinnoitus on suoritettu joko yhdelle tai molemmille tasopinnoille. Valmiin tuotteen pinnoitus on suoritettu ainakin yhdelle pinnalle.

Keksinnön mukaisen rakennemateriaalin pinnoitteena käytetty
30 funktionaalinen metalli on antibakteerinen metalli. Funktionaalinen metalli on tyypillisesti hopea ja/tai kupari.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan funktionaalisen metallin lisäksi sen alle tai päälle on muodostettu ohut muovi/polymeeripinnoite funktionaalisen metallin ja siten näin tuotetun kemiallisesti aktiivisen pinnoitteen kiinnipysyvyyden parantamiseksi. Polymeeripinnoite on edullisesti silaani.

5

Keksinnön olennaiset tunnusmerkit käyvät esille oheisista vaatimuksista.

KUVALUETTELO

Kuva 1 esittää kuparipinnoitettua näytettä optisella mikroskoopilla ja
 10 pyyhkäisyelektronimikroskoopilla tarkasteltuna
 kuva 2 esittää EDS-analysaattorilla määritettyjä kemiallisia koostumuksia
 valituista kohdista, ja
 kuvat 3 - 5 esittävät hopeapinnoitettuja näytteitä optisella mikroskoopilla ja
 pyyhkäisyelektronimikroskoopilla tarkasteltuna.

15

KEKSINNÖN YKSITYISKOHTAINEN SELOSTUS

Menetelmän mukaisesti toteutettavalla selektiivisellä pinnoitusmenetelmällä ja sen tuottamalla pinnoitteella rautapohjaisesta metalliseoksesta valmistetulle rakennemateriaalille on tavoitteena jakaa ja kiinnittää
 20 funktionaalinen metalli hallitusti ja makroskaalassa riittävän tasaisesti rakennemateriaalin kuten teräsnauhan pinnalle. Siten funktionaalista metallia samalla 'varastoidaan' materiaalin rakenteeseen halutun funktionaalisen eli antibakteerisen ominaisuuden säilyttämiseksi olennaisesti koko tuotteen elinkaaren ajan.

25

Rautapohjaisesta metalliseoksesta muodostuvalla rakennemateriaalilla tarkoitetaan lähinnä ruostumatonta terästä sekä hiiliterästä. Funktionaalisella metallilla tarkoitetaan metallia, joka ehkäisee tai hidastaa bakteerien lisääntymistä tai biofilmien muodostumista rakennemateriaalin pinnalle.
 30 Tyypillisiä funktionaalisia metalleja ovat hopea ja kupari. Selektiivisellä pinnoituksella tarkoitetaan sitä, että ainoastaan pieni osa rakennemateriaalin pinnasta peitetään funktionaalisella metallilla.

Keksinnön mukaisen menetelmän tarkoituksena on saostaa funktionaalinen metalli rakennemateriaalin pinnalle joko raerajoille tai materiaalin pinnassa oleviin tai tarkoitusta varten muodostettuihin epäjatkuvuuskohtiin. Raerajat
 5 ovat materiaalissa epäjatkuvuuskohtia, joihin pinnoitteen ydintyminen on helpompaa kuin rakeiden keskelle. Epäjatkuvuuskohtia voidaan muodostaa esimerkiksi pintaa harjaamalla. Yksinkertaisuuden vuoksi tekstissä puhutaan tämän jälkeen vain raerajoista, mutta sillä tarkoitetaan myös rakenne-
 materiaalin muita epäjatkuvuuskohtia.

10

Funktionaalisen metallin saostaminen raerajoille antaa menetelmälle sekä menetelmällä valmistetulle tuotteelle monta etua. Ensinnäkin raerajat toimivat eräänlaisena varastona funktionaaliselle metallille siten, että pinnan
 huippukohtien kuluessa antibakteerisia ominaisuuksia ei vielä menetetä,
 15 koska funktionaalinen metalli on lähinnä pinnan syvennyksissä. Toiseksi raerajojen suhteellinen osuus on pieni, jolloin funktionaalista metallia tarvitaan vähän. Kolmas etu on, että koska tarvittava funktionaalisen metallin määrä on pieni, se ei muuta ratkaisevasti tuotteen ulkonäköä tai jatkojalos-
 tusominaisuuksia. Tarkoitus on, että funktionaalinen metalli saatetaan
 20 saostumaan vain yksittäisinä kiteinä rakennemateriaalin pinnalle eikä toistensa päälle kasvaneena umpinaisena rakenteena kuten superfilling-
 menetelmässä tapahtuu.

Rakennemateriaalin selektiivinen pinnoitusprosessi funktionaalisella
 25 metallilla muodostuu useammasta osaprosessista. Tuotantolinja koostuu käytännössä toisiinsa kytkettävistä, perättäisistä vaiheista, jotka voidaan jakaa tutkimuksellisesti sekä tuotannollisesti osakokonaisuuksiin.

Ensin rakennemateriaalin pintaan muodostetaan haluttu pintatekstuuri, johon funktionaalinen metalli pääosin saatetaan kiinnittymään. Pintatekstuuri muodostetaan pinnoitettavaan materiaaliin "avaamalla" raerajat peittauksella tai muodostamalla tuotteeseen esimerkiksi harjauksella rakenteellisia pintavirheitä. Peittaus voidaan tehdä erikseen pinnoituksen yhteydessä tai se voi olla osa esimerkiksi normaalia teräksen valmistusprosessia. Halutun pintatekstuurin avulla voidaan kontrolloida funktionaalisen metallin ydintymistä rakennemateriaalin pinnalle sähkökemiallisessa saostuksessa.

10 Pintatekstuurin lisäksi ydintymisen kontrolloimiseen käytetään pinnoitus-elektrolyyttiin lisättyjä, sinänsä tunnettuja pinta-aktiivisia lisäaineita. Käytetyt lisä-aineet ovat ainakin yksi joukosta: tasoittaja kuten BTA (bentsotriatsoli), katalyytti kuten SPS (bis-(3-sodiumsulfopropyl disulfide, $\text{Na}_2[\text{SO}_3(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$), inhibiitti kuten PEG (polyetyleeniglykoli) tai kompleksinmuodostaja kuten
 15 sitruunahappo, EDTA (etyleenidiamiinitetraetikkahappo) tai viinihappo. Pinnoituksen elektrolyytteinä voidaan käyttää tavanomaisia galvanoteknisen pinnoituselektrolyysin vesi-suola-liuoksia, kuten sulfaatti- ja nitraattipohjaisia liuoksia. Nitraattipohjaisessa liuoksessa voi olla lisäksi mukana jotain alkalia kuten ammoniakkia tai kaliumia, jolloin elektrolyytissä on esimerkiksi
 20 hopeanitraatin lisäksi ammoniumnitraattia tai kaliumnitraattia ja ammoniakkia tai hopeanitraattia ja typpihappoa ja kompleksinmuodostajana viinihappoa.

Kun pinnoitettua materiaalia tarkastellaan optisella mikroskoopilla, materiaali vastaa pinnoittamatonta ja raerajoille ydintyneet pallomaiset partikkelit
 25 saadaan näkyviin vasta pyyhkäisyelektronimikroskoopilla.

Sähkökemiallisissa mittauksissa on todettu, että lisäaineistuksesta riippumatta funktionaalinen metalli, erityisesti kupari, pyrkii saostumaan liuoksesta ensisijaisesti rakennemateriaalin kuten teräksen pintaan jo
 30 saostuneen kuparin päälle eikä teräksen päälle. Tästä seuraa, että pinnoitus on suoritettava niin nopeasti, niin että kupariydinten kasvuvaihe eli niiden kasaantuminen päällekkäin ei vielä tapahdu. Tämä on myös menetelmän

etu, koska tällöin pinnoitus tapahtuu nopeasti. Kokeissa on myös todettu, että eräs ydintymiseen merkittävästi vaikuttava tekijä on virrantiheys. Tarpeeksi suurella virrantiheydellä ydintyminen pystytään kohdistamaan vain rakennemateriaalin reaktiivisiin kohtiin eli raerajoille. Valittu pinnoitusvirta on
 5 niin pieni, että kupari ei pysty ydintymään virheettömään materiaaliin eli rakeiden keskelle vaan ainoastaan korkeaenergiisiin virhekohtiin.

Rakennemateriaalin pinnoitus toteutetaan tavanomaisella sähkökemiallisella saostusmenetelmällä, jolloin nauhamainen tai lankamainen materiaali etenee
 10 peittauskylvyn läpi tasomaisessa konfiguraatiossa. Pinnoitettava rakenne- materiaali toimii katodina siten, että valittu funktionaalinen metalli pelkistetään elektrolyyttisesti sopivasta suolaliuoksesta rakennemateriaalin pinnalle. Anodina käytetään tyypillisesti liukenematonta anodia. Pinnoitus suoritetaan tyypillisesti nauhamaisen rakennemateriaalin toiselle
 15 tasopinnalle, mutta tarvittaessa pinnoitus voidaan tehdä nauhan molemmille puolille. Kun rakennemateriaali on lankamainen, on selvää, että pinnoitus suoritetaan langan ulkopinnalle. Pinnoitettava kohde voi myös olla valmis tuote, jolloin pinnoitus suoritetaan ainakin yhdelle sen pinnalle. Tarvittaessa muut pinnat voidaan käsitellä estämään funktionaalisen metallin tarttuminen
 20 pintaan.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on edullista, että pinnoitettu materiaali vielä valssataan, jolloin käsittely sulkee raerajat ja samalla saadaan aikaan haluttu pinnan laatu ja kovuus. Valssaus voi myös edullisesti olla osa
 25 rakennemateriaalin normaalia käsittelyprosessia. Kun pinnoitettava materiaali on nauhamainen tai lankamainen, menetelmälle on ominaista, että se voidaan toteuttaa edullisesti kelalta-kelalle-periaatteella (reel-to-reel). Menetelmä toimii kohtuullisella tuotantonopeudella, nauhan nopeus on luokkaa 1 - 10 m/min. Menetelmä koostuu sinänsä tunnettua tekniikkaa
 30 olevista osaprosesseista/vaiheista, jolloin niiden toimintavarmuus on aikaisemmin testattu, mutta kuitenkin tapa yhdistellä osaprosesseja toisiinsa on uusi. Kun pinnoitus suoritetaan valmiille tuotteelle, tuote upotetaan

elektrolyysikylpyyn ja elektrolyyttinen saostus suoritetaan kappaleen ainakin yhteen pintaan. Tarvittaessa muut pinnat voidaan käsitellä siten, että niille ei saostu funktionaalista metallia.

- 5 Edellä kuvatun lisäksi voi pinnoitteeseen kuulua funktionaalisen metallin lisäksi sen alle tai päälle halutulla, ohuella muovi/polymeeripinnoitteella tuotettu pohja- tai pintakerros funktionaalisen metallin ja siten näin tuotetun kemiallisesti aktiivisen pinnoitteen kiinnipysyvyyden parantamiseksi. Muovi/polymeerikerros on edullisesti huokoinen silaani, joka ei estä
10 funktionaalisen metallin toimintaa rakennemateriaalin pinnassa eikä vaikuta materiaalin ulkonäköön.

- Eräs keksinnön mukainen sovellus on muodostaa antibakteerinen pinta rakennemateriaalille käyttämällä funktionaalisen metallina sekä kuparia että
15 hopeaa. Tällöin rakennemateriaalin pintaan saostetaan edellä kuvatulla tavalla ensin kupariytimiä ja näiden päälle hopeakerros. Kun kupari tulee alimmaksi kerrokseksi, sen päälle voidaan saostaa vain hyvin pieni hopeakerros, joka kuitenkin vielä parantaa rakennemateriaalin antibakteerisia ominaisuuksia.

- 20 Keksintö kohdistuu myös tuotteeseen, jossa rautapohjaisesta metalliseoksesta valmistetun rakennemateriaalin pinnalle on muodostettu selektiivisesti funktionaalisen metallin kerros, joka on sitoutunut rakennemateriaaliin erityisesti sen raerajoille tai pinnan muihin epäjatkuvuus-
25 kohtiin.

Keksinnön mukaisen tuotteen käyttö/sovelluskohteita ovat mm.:

- antiseptista luonnetta edellyttävät sovellukset, kuten elintarviketeollisuus ja sairaalat, joissa on suuri, jatkuva
30 puhdistustarve sekä korkean hygieenisen tason vaatimukset; tällöin funktionaalinen lisäaine on tyypillisesti hopea,

- liman esto ('biofouling') prosessiteollisuudessa, tyypillisesti puunjalostusteollisuus, tai merivesiolosuhteet, joissa funktionaalinen lisäaine on tyypillisesti kupari.

5 ESIMERKIT

Esimerkki 1

Kuparin ydintymiseen ruostumattoman teräksen pinnalle vaikutti tietyllä lisäaineella tai lisäaineyhdistelmällä eniten pinnoituksessa käytetty virrantiheys. Tarpeeksi suurella virrantiheydellä ydintyminen saadaan tapahtumaan pinnan reaktiivisimpiin kohtiin eli lähinnä raerajoille. Pinnoitusajalla pystyttiin säätelemään ydinten kasvua ja kuparipitoisuutta. Pinnoitusajat olivat hyvin lyhyitä (sekunteja), mikä mahdollistaa todellisessa tuotantoprosessissa lyhyen läpimenoajan. Laboratoriomittakaavassa halutun kaltainen mikrorakenne pystyttiin valmistamaan toistettavasti selektiivisellä saostuksella. Kuvassa 1 on esimerkki pinnoituksella valmistetusta mikrorakenteesta, sekä pyyhkäisyelektronimikroskoopilla määritetyt alkuainepitoisuudet, jotka todentavat kuparin esiintyvän halutussa paikassa – raerajoilla. Myös AFM-mittaukset (AFM = Atomic Force Microscope) tukivat sitä johtopäätöstä, että kupari on sijoittunut pääosin raerajoille.

EDS-analysaattorilla (EDS = Energy Dispersive Spectrometer) määritetyt kemialliset koostumukset valituista kohdista näkyvät kuvassa 2 sekä niiden analyysi:

Spektri	O	Al	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
1		0,4	0,7	0,3	18	2	69	8	3
2		0,4	0,5	0,1	9		30	3	58
3	2	0,2	0,4		18	2	66	8	4
4		0,7	0,4	0,4	19	2	69	7	2
5		0,3	0,3		18	2	69	7	3

Esimerkki 2

Hopeapinnoituksessa testattiin hyvin monia erityyppisiä pinnoituskylpyjä ja lisäaineita. Lisäaineet vaikuttivat ratkaisevasti hopean ydintymistapaan, mikä

näkyvissä kuvista 3-5. Hopea ydintyi joko pallomaisena, ruotomaisena tai hyvin hienojakoisena raerajoille ja niiden tuntumaan riippuen kylvyssä käytetyn kompleksointiaineen vahvuudesta. Mitä vahvempi käytetty kompleksointiaine sitä suurempina hopeapartikkelit ydintyivät. Kuvista vasemmanpuoleiset
5 ovat optisella mikroskoopilla otettuja kuvia ja oikeanpuoleiset pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) otettuja.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä metalliseoksesta muodostuvan rakennemateriaalin pinnoittamiseksi funktionaalisella metallilla, **tunnettu** siitä, että
5 funktionaalinen metalli on antibakteerinen metalli, joka saostetaan elektrolyyttisesti rautapohjaisesta metalliseoksesta valmistetun rakennemateriaalin pinnalle selektiivisesti siten, että saostuminen tapahtuu rakennemateriaalin raerajoille ja muihin pinnan syvennysten muodostamiin epäjatkuvuuskohtiin.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rakennemateriaali on ruostumaton teräs.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että
15 rakennemateriaali on hiiliteräs.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että funktionaalinen metalli on hopea ja/tai kupari.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että
20 sähköä johtavalle rakennemateriaalille tehdään peittaus ennen funktionaalisen metallin elektrolyyttistä saostusta.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että
25 elektrolyyttisessä saostuksessa käytetään lisäaineina ainakin yhtä joukosta tasoittaja, katalyytti, inhibiitti ja kompleksinmuodostaja.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että
30 funktionaalisen metallin lisäksi sen alle tai päälle muodostetaan ohut muovi/polymeeripinnoite funktionaalisen metallin ja siten näin tuotetun kemiallisesti aktiivisen pinnoitteen kiinnipysyvyyden parantamiseksi.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että funktionaalisen metallin lisäksi sen alle tai päälle muodostetaan huokoinen silaanipinnoite funktionaalisen metallin ja siten näin
5 tuotetun kemiallisesti aktiivisen pinnoitteen kiinnipysyvyyden parantamiseksi.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rakennemateriaalille, jonka pinnalle on saostettu funktionaalinen
10 metalli, suoritetaan valssaus raerajojen sulkemiseksi ja halutun kovuuden ja laadun aikaansaamiseksi.
10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rakennemateriaalin pinnoitus suoritetaan kelalta-kelalle
15 periaatteella.
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rakennemateriaali on nauha- tai lankamuodossa.
12. Patenttivaatimuksen 1 ja 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että nauhamaisen rakennemateriaalin pinnoitus suoritetaan joko
20 nauhan yhdelle tai molemmille tasopinnalle.
13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rakennemateriaalin pinnoitus suoritetaan valmiin tuotteen ainakin
25 yhdelle pinnalle.
14. Funktionaalisella metallilla pinnoitettu, metalliseoksesta muodostuva rakennemateriaalituote, **tunnettu** siitä, että funktionaalinen metalli
30 on antibakteerinen metalli, joka on elektrolyytisesti saostettu ruostumattomasta teräksestä tai hiiliteräksestä valmistetun

rakennemateriaalin raerajoille ja muihin pinnan syvennysten muodostamiin epäjatkuvuuskohtiin.

- 5 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että funktionaalinen metalli on hopea ja/tai kupari.
16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että rakennemateriaali on nauha- tai lankamuodossa.
- 10 17. Patenttivaatimuksen 14 ja 16 mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että nauhamaisen rakennemateriaalin pinnoitus on tehty joko nauhan yhdelle tai molemmille tasopinnoille.
- 15 18. Patenttivaatimuksen 14 mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että pinnoitus on tehty valmiin tuotteen ainakin yhdelle pinnalle.
- 20 19. Patenttivaatimuksen 14 mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että funktionaalisen metallin lisäksi sen alle tai päälle on muodostettu ohut muovi/polymeeripinnoite funktionaalisen metallin ja siten näin tuotetun kemiallisesti aktiivisen pinnoitteen kiinnipysyvyyden parantamiseksi.
- 25 20. Patenttivaatimuksen 14 mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että funktionaalisen metallin lisäksi sen alle tai päälle on muodostettu huokoinen silaanipinnoite funktionaalisen metallin ja siten näin tuotetun kemiallisesti aktiivisen pinnoitteen kiinnipysyvyyden parantamiseksi.

PATENTKRAV

1. Metod för ytbeläggning med en funktionell metall av ett konstruktionsmaterial tillverkat av en metallegering, **kännetecknad** därav, att den funktionella metallen är en antibakteriell metall, vilken utfälls elektrolytiskt selektivt på ytan av konstruktionsmaterialet som är tillverkat av en järnbaserad metallegering, på så vis, att utfällningen sker på konstruktionsmaterialets korngränser och på övriga diskontinuitetsställen bildade av fördjupningar i ytan.
2. Metod enligt patentkrav 1, **kännetecknad** därav, att konstruktionsmaterialet är rostfritt stål.
3. Metod enligt patentkrav 1, **kännetecknad** därav, att konstruktionsmaterialet är kolstål.
4. Metod enligt patentkrav 1, **kännetecknad** därav, att den funktionella metallen är silver och/eller koppar.
5. Metod enligt patentkrav 1, **kännetecknad** därav, att på det elektriskt ledande konstruktionsmaterialet utförs betning före den elektrolytiska fällningen av den funktionella metallen.
6. Metod enligt patentkrav 1, **kännetecknad** därav, att i den elektrolytiska fällningen används som tillsatsämnen åtminstone ett ur gruppen utjämnare, katalysator, inhibitor och komplexbildare.
7. Metod enligt patentkrav 1, **kännetecknad** därav, att utöver den funktionella metallen bildas under eller ovanpå denna en tunn ytbeläggning av plast/polymer för att förbättra vidhäftningen av den funktionella metallen och därmed av den således producerade kemiskt aktiva ytbeläggningen.

- 5 8. Metod enligt patentkrav 1, **kännetecknad** därav, att utöver den funktionella metallen bildas under eller ovanpå denna en porös ytbeläggning av silan för att förbättra vidhäftningen av den funktionella metallen och därmed av den sålunda producerade kemiskt aktiva ytbeläggningen.
- 10 9. Metod enligt patentkrav 1, **kännetecknad** därav, att på konstruktionsmaterialet, på vars yta har utfällts en funktionell metall, utförs valsning för att tillsluta korngränserna och för att åstadkomma den önskade hårdheten och kvaliteten.
10. Metod enligt patentkrav 1, **kännetecknad** därav, att ytbeläggningen av konstruktionsmaterialet utförs enligt principen från-vals-till-vals.
- 15 11. Metod enligt patentkrav 10, **kännetecknad** därav, att konstruktionsmaterialet är i form av ett band eller en tråd.
- 20 12. Metod enligt patentkrav 1 och 11, **kännetecknad** därav, att ytbeläggningen av konstruktionsmaterialet i form av ett band utförs antingen på bandets ena eller båda plana ytor.
- 25 13. Metod enligt patentkrav 1, **kännetecknad** därav, att ytbeläggningen av konstruktionsmaterialet utförs på åtminstone den ena ytan av den färdiga produkten.
- 30 14. Konstruktionsmaterialsprodukt tillverkad av en metallegering och belagd på ytan med en funktionell metall, **kännetecknad** därav, att den funktionella metallen är en antibakteriell metall, vilken är elektrolytiskt utfälld på det av rostfritt stål eller kolstål tillverkade konstruktionsmaterialets korngränser och på övriga diskontinuitetsställen som bildas av fördjupningar i ytan.

15. Produkt enligt patentkrav 14, **kännetecknad** därav, att den funktionella metallen är silver och/eller koppar.

5 16. Produkt enligt patentkrav 14, **kännetecknad** därav, att konstruktionsmaterialet är i form av ett band eller en tråd.

17. Produkt enligt patentkrav 14 och 16, **kännetecknad** därav, att ytbeläggningen av konstruktionsmaterialet som är i form av ett band har utförts antingen på bandets ena eller båda plana ytor.

10

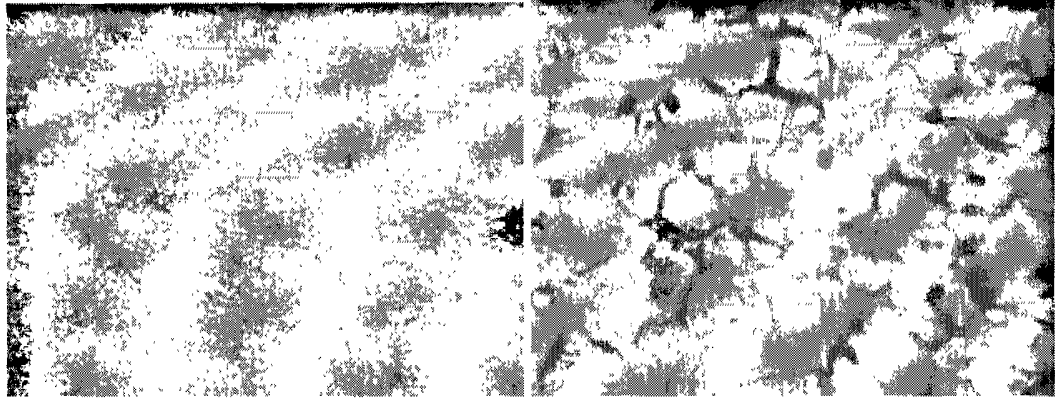
18. Produkt enligt patentkrav 14, **kännetecknad** därav, att ytbeläggningen är utförd på åtminstone den ena ytan av den färdiga produkten.

15 19. Produkt enligt patentkrav 14, **kännetecknad** därav, att utöver den funktionella metallen har under eller ovanpå denna bildats en tunn ytbeläggning av plast/polymer för att förbättra vidhäftningen av den funktionella metallen och därmed av den sålunda producerade kemiskt aktiva ytbeläggningen.

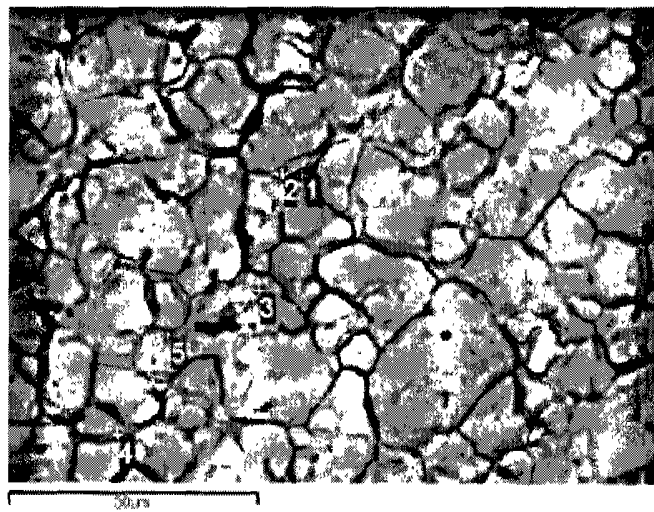
20

20. Produkt enligt patentkrav 14, **kännetecknad** därav, att utöver den funktionella metallen har under eller ovanpå denna bildats en porös ytbeläggning av silan för att förbättra vidhäftningen av den funktionella metallen och därmed av den sålunda producerade kemiskt aktiva ytbeläggningen.

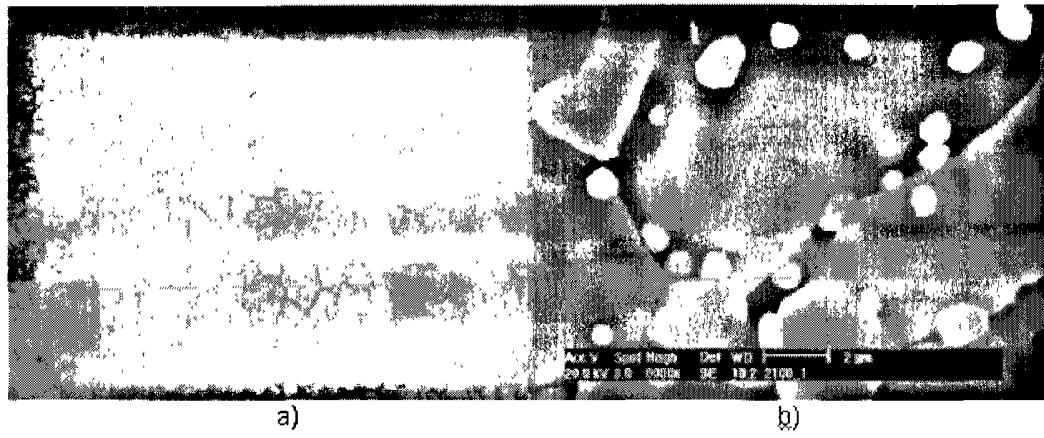
25



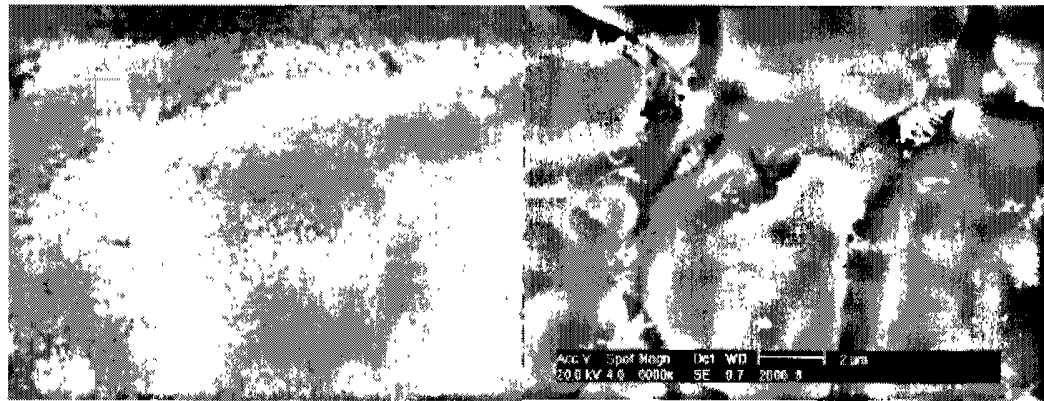
Kuva 1



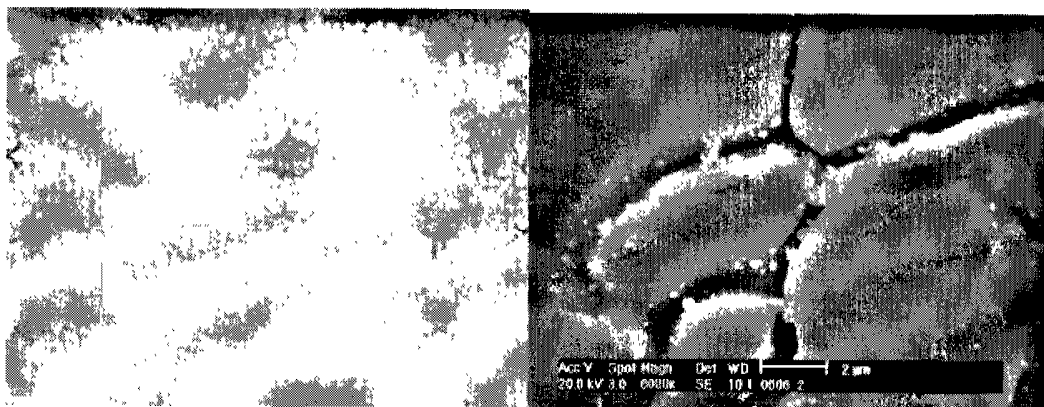
Kuva 2



Kuva 3



Kuva 4



Kuva 5