

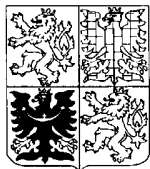
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 3618

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09.04.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.04.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19815992**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.05.2001**
(Věstník č. 5/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/02426**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/52997**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 10 M 103/00

C 01 G 19/00

//(C 10 M 103/00, C 10 M 103:02, C 10 M 103:06, C 10 N 10:12, C 10 N 40:02, C 10 N 50:08, C 10 N 70:00)

(71) Přihlašovatel:
CHEMETALL GES. M. B. H., Wien, AT;

(72) Původce:
Hüner Ronald, Villach, AT;
Melcher Bernhard, Klagenfurt, AT;
Milczarek Roman, Arnoldstein, AT;
Kienleitner Herbert, Riegersdorf, AT;

(74) Zástupce:
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Tuhé mazivo na bázi sulfidu cínatého a uhlíku,
způsob jeho výroby a použití maziva**

(57) Anotace:

Práškový kovový cín je smíchán s nejméně stechiometrickým množstvím síry za tvorby sulfidu cínitého. Reakční násada pak s práškovým uhlíkem v množství 0,5 až 20 % hmotn. vztaženo na celkovou hmotnost reakční násady reaguje pod inertním plynem nebo vzdušnou atmosférou při teplotách 200 až 1500 °C po dobu 0,1 až 6 hodin, přičemž reakční produkt je ochlazen a rozemlet. Získané tuhé mazivo lze použít jako aditiva pro směsi třecích obložení.

CZ 2000 - 3618 A3

Tuhá maziva^l na bázi sulfidu cínatého a uhlíku^o,~~z~~ způsob jejich^{ho} výroby a použití^o maziva

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká tuhých maziv a kombinací tuhých maziv na bázi sulfidu cínatého a uhlíku, způsobu jejich výroby a jejich použití ve směsích třecího obložení a ve třecích obložení jako je brzdové obložení nebo obložení spojky.

Dosavadní stav techniky

Kromě klasického použití jako tuhé mazivo, kdy má být vytvořena jemná vrstvička maziva mezi dvěma povrchy, které mají klouzat relativně k sobě, se sloučeniny jako sulfid molybdenu používají ještě v jiné tribologické oblasti, a sice při výrobě třecích prvků jako jsou brzdové zdviže, brzdové čelisti anebo brzdová obložení a obložení spojky. Účelem těchto třecích prvků není však zabránit tření, nýbrž naopak ho vytvořit. Při použití tuhých maziv v takovýchto třecích prvcích proto není cílem tření snížit, ale stabilizovat jeho průběh. Díky této stabilizaci dochází k úbytku abrazivních procesů, což má pozitivní vliv na otěrové a vibrační chování.

Kromě již uvedeného sulfidu molybdenu je zřejmě nejznámějším speciálním tuhým mazacím prostředkem grafit, který se používá ve třecích obloženích.

Již delší dobu jsou ovšem známé také další tuhé mazací prostředky pro třecí obložení na bázi grafitů, sulfidů a rovněž kombinací těchto sloučenin s fluoridy a fosfáty. Známý a široce rozšířený tuhý mazací prostředek je kupříkladu sulfid olovnatý. Na základě rostoucí ekologické citlivosti vůči

těžkým kovům a s tím spojeným úsilím redukovat jejich používání je lze i sulfid olovnatý používat pouze v omezené míře. Dalším zástupcem ze skupiny sulfidů kovů, který našel široké uplatnění ve třecích obloženích, je sulfid antimonitý.

V US-PS 39 65 016 je popsáno použití komplexních sulfidů antimonitých obzvláště na bázi olejů a tuků jako přísady k mazivům, díky němuž mají být významně zlepšeny vysokotlakové vlastnosti a otěrové chování těchto materiálů. Dále je například z DE 35 13 031 známa kombinace tuhých maziv, sestávající z grafitu, sulfidu zinečnatého, sulfidu antimonitého a zemitoalkalického fosfátu kovu anebo jiného anorganického fosfátu kovu používaného jako tuhé mazivo. Podle DE 35 13 031 vykazují třecí obložení, vyráběná za použití této kombinace tuhých maziv, relativně nízkou otěrovou hodnotu a třecí hodnotu, která kolísá pouze v úzké oblasti. Dále by měly zabránit přenosu síly z obkladového materiálu na brzdový kotouč. Z ekologického a toxikologického hlediska je však třeba přísně zvážit i používání tuhých maziv na bázi sulfidu antimonitého ve třecích obloženích. Nezávisle na stupni oxidace kovu reaguje sulfid antimonitý v důsledku tepla, vzniklého při třecím procesu, se vzdušným kyslíkem a vytváří oxid antimonitý. Tento je ovšem teprve krátkou dobou podezřelý z karcinogenního účinku, a z tohoto důvodu je rovněž lepší sulfid antimonitý ve třecích obloženích nepoužívat.

Podstata vynálezu

Úkolem předkládaného vynálezu je tedy poskytnout tuhé mazací prostředek a kombinaci tuhých mazacích prostředků, vykazující srovnatelné nebo dokonce lepší tribologické vlastnosti

než jaké mají tuhé mazací prostředky, známé z dosavadního stavu techniky a z nich odvozené kombinace, ovšem bez ekologicky nebo toxikologicky podezřelých sloučenin.

Vynálezci ke svému překvapení zjistili, že takovéto tuhé mazací prostředky lze získat pomocí reakce kovového cínu v jemně rozdělené formě se sírou a uhlíkem pod inertním plynem nebo vzdušnou atmosférou při teplotách 200°C-1500°C, přednostně 800-1200°C, po dobu 0,1 až 6 hodin, přednostně 40 až 80 minut, přičemž síra je v reakční dávce nasazena v minimálně stechiometrickém množství, vypočítáno na výhradní tvoření SnS₂, a uhlík v množství 0,5 až 20 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost reakčního dávky.

Nalezený postup překvapivě otevírá dosud neznámou alternativu k výrobě sulfidů cínu, obsahujících převážně sulfid cíničitý.

Při postupu v souladu s vynálezem má uhlík očividně účinek srovnatelný s účinkem chloridu amonného nebo jiných známých kyselých katalyzátorů, což se dokumentuje tvorbou velkých množství SnS₂ v získávaném tuhém mazivu. Uhlík zůstává v matriční mřížce sulfidů cínu, vzniklé coby produkt reakce, a podle výzkumů vynálezců se v ní nachází statisticky rozdělený.

Sulfidy cínu, tvořící matriční mřížku sulfidů cínu, se čistě matematicky dají představit coby navenek nenabitá sloučenina vzorce



jako směs sulfidů cínu o vzorcích SnS, Sn₂S₃ a SnS₂, přičemž indexy ve vzorci mohou nabývat hodnot mezi x=1-5 a y=5-10.

Výzkumy, provedené vynálezci, dále prokázaly, že tvorba jednotlivých sulfidů závisí na přesných reakčních podmínkách. Zpravidla obsahuje tuhé mazivo, získatelné podle způsobu



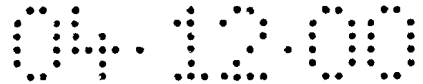
v souladu s vynálezem, cca 50-90 hmotnostních procent sulfidu cíničitého a 10-50 hmotnostních procent jiných sulfidů cínu, obzvláště sulfidu cínatého, vztaženo na celkové množství látky v něm obsažených sulfidů cínu. Podíl uhlíku činí přitom cca 0,5-20 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost tuhého maziva.

Při způsobu v souladu s vynálezem k výrobě tuhého maziva se nejprve kovový cín smíchá v jemně rozdělené formě se sírou a uhlíkem. Přitom se nasadí síra v minimálně stechiometrickém množství, které se vypočítává pro úplnou přeměnu cínu na SnS_2 . Upřednostňuje se použití nepatrného stechiometrického přebytku síry až 5%, vypočítáno na tvorbu SnS_2 . Uhlík se používá v množství 0,5 až 20 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost reakční dávky. Po míchání reakční směs reaguje pod inertním plynem nebo vzduchovou atmosférou při teplotách 200 až 1500°C na 0,1 až 6 hodin. Po skončení reakce se nechá získaný produkt vychladnout. Posléze je produkt ještě semlet.

Podle přednostní formy provedení v souladu s vynálezem se uhlík používá v množství 2-8 hmotnostních procent a obzvláště v množství 5 hmotnostních procent, vztaženo na hmotnost hotové reakční směsi.

Podle další přednostní formy provedení předkládaného vynálezu se uhlík používá v reakční dávce ve formě grafitu. Grafit může být jak přírodního tak syntetického původu. Je ovšem rovněž možné použít jiné modifikace uhlíku, například saze.

Produkt reakce, získatelný podle způsobu v souladu s vynálezem, může být používán jako tuhé mazivo všeobecně stejně jako speciálně coby doplněk směsí třecích obložení. Při použití jako aditivum do směsí třecích obložení se tuhé mazivo, obsahující sulfid cínatý a grafit, používá v množství 0,5 až 15 hmotnostních procent, přednostně v množství 5 hmotnost-



ních procent. Tyto směsi na třecí obložení se používají především v pryskyřičně vázaných třecích obloženích a obzvláště v třecích obloženích jako jsou brzdová obložení nebo obložení spojky. Pozitivní vliv na otěrové chování takovýchto třecích obložení, docílený díky tuhému mazivu podle vynálezu, je srovnatelný s efektem oxidu antimonitého nebo dokonce lepší. Toto dobré otěrové chování dále doprovází nižší vývoj hluku a stejnoměrně vysoká třecí hodnota.

Tuhé mazivo, vyrobené podle zde popsaného způsobu, však nepoužívá výhradně jako příměs ke směsím na třecí obložení, nýbrž se v souladu s další formou provedení předkládaného vynálezu používá také k výrobě kombinace tuhých maziv. Třecí obložení, zhotovená za použití této kombinace tuhých maziv, mají rovněž přinejmenším rovnocenné otěrové chování jako třecí obložení, která se vyrábějí za pomoci kombinací tuhých maziv, obsahujících sulfid antimonitý.

Kombinace tuhých maziv předkládaného vynálezu se vyrábí tak, že se smísí 2 až 50 hmotnostních procent výše popsaného tuhého mazacího prostředku na bázi sulfidu cínatého? smísí s 2 až 40 hmotnostními procenty grafitu, 2 až 40 procenty sulfidu zinku?, 2 až 30 hmotnostními procenty sulfidu cínatého, 1 až 5 hmotnostními procenty volné síry a 2 až 40 hmotnostními procenty fosfátů zemitoalkalických kovů nebo fosfátů kovů v intenzivním mixéru, například v mixéru se šikmou osou otáčení, vždy v jemně rozdělené formě, a komponenty se následně spolu smíchají. Po míchacím procesu se kombinace tuhých maziv ještě semele, aby bylo dosaženo relativně jednotné velikosti částic. Velikost částic by se po semletí měla pohybovat v oblasti cca 5 až 45 μm , aby byla při použití jako aditivum v mísícím procesu s ostatními součástmi zaručena dostatečná mísitelnost.

K výrobě kombinací tuhých maziv mohou být principiálně použity všechny zemitoalkalické kovy fosfátů? a kovy fosfátů použitelné jako tuhá maziva. Přednostně se používá fosforečnan vápenatý, fosforečnan hlinitý, fosforečnan hořečnatý, fosforečnan železitý nebo fosforečnan zinečnatý. Dále mohou být rovněž použity směsi alespoň dvou těchto fosfátů kovů nebo fosfátů zemitoalkalických kovů.

Takovéto kombinace tuhých maziv nacházejí použití, jak už bylo uvedeno výše, rovněž při výrobě směsí třecího obložení. Kombinace tuhých maziv se pak používá v množství 0,5 až 15,0 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost směsi na třecí obložení. Rovněž tyto směsi mohou být opětovně zpracovány na třecí obložení, zvláště na obložení spojky nebo brzdové obložení.

Na základě následujících neomezuujících příkladů bude vynález dále podrobněji přiblížen.

Příklad 1: Příklad výroby

119 g cínového prášku bylo smícháno se 71 g síry, odpovídající stechiometrickému přebytku 10%, vztaženo na tvorbu SnS_2 , a s 9 g grafitu (odpovídá 5 hmotnostním procentům hotové reakční směsi). Reakční dávka byla následně podrobena reakci v běžné muflové peci při 200-800°C pod ochrannou atmosférou na 6 hodin. Po ochlazení byl reakční produkt semlet a bylo zkoumáno jeho chemické složení.

Analýza získaného materiálu ukázala, že molární podíl sulfidu cíničitého ve vzniklé mřížce sulfidů cínu činil cca 70% a zbývajících 30% siřičitého podílu tvořil především sulfid cínatý.

Následně byl tímto způsobem v souladu s vynálezem získaný sulfid cínatý obsahující uhlík, jak je popsáno v příkladu 2,

zapracován do směsí třecího třecí obložení a byly zkoumány jejich tribologické vlastnosti.

Příklad 2: Použití tuhého maziva v souladu s vynálezem

Ke srovnání tuhého maziva s obsahem grafitu na bázi sulfidu cínu, získaného podle výše uvedeného způsobu, se známými tuhými mazivy byly použity typické receptury na obložení kotoučových brzd. Receptury bez tuhých maziv, které byly v sérii testů rovněž zkoumány jako reference, byly nejprve rozmixovány v radlicovém mixéru s nožovou hlavicí. Následně byly stlačeny v tlakově a teplotně regulovaném laboratorním lisu do formy obložení kotoučových brzd, typických pro automobily.

K vytvoření zkušební vzorku s obsahem tuhých maziv byla mezi těmito dvěma kroky srovnávaná tuhá maziva ve stejných podílech vmíchána do příslušných předsměsí. Takto zhotovená zkušební obložení byla následně testována na zkušebním stanovišti Krauss.



Tabulka 1: Složení testovacích receptur pro brzdová obložení, obsahujících tuhá maziva:

Součást, složka	Receptura A (hmotnostní %)	Receptura B (hmotnostní %)
ocelová vlna	10	10
kovový prášek	15	15
Vlákna	8,7	9
Organické podíly	11	11
Třecí materiály	9	9
Plniva	20	20
Grafit	20,3	20
Tuhé mazivo	6	6

V následujícím testovacím programu byla zvláštní pozornost věnována otěrovým vlastnostem při vysokém zatížení, neboť za těchto podmínek jsou výhodné vlastnosti sulfidu cínu s obsahem uhlíku zvláště dobře patrné. Testovací program zahrnoval konkrétně

1) počáteční fáze se 100 zastaveními ke kondicionování povrchu

2) test k určení vlivu teploty sestávající se 6 cyklů se vždy 10 zastaveními v každé sérii, při teplotě brzdového obložení 100, 200 nebo 400°C, při rychlosti odpovídající 140 km/h a tlaku 20 barů.

K posouzení otěrových vlastností byla stanoven úbytek hmotnosti v gramech na obložení. Pro lepší srovnání jsou údaje v tabulkách 2 a 3 vztaženy k úbytku hmotnosti při 100°C odpovídajícího referenčního obložení (obložení 0), který vykazoval až na chybějící tuhé mazivo vždy stejné složení.

V první testovací řadě byl zkoumán efekt sulfidu cínu v souladu s vynálezem ve srovnání s běžným sulfidem cínatým. K tomu byl v příkladu výroby získaný sulfid cínu s obsahem grafitu resp. běžný sulfid cínatý zapracován do výše uvedené receptury A a následně bylo zkoumáno otěrové chování brzdových obložení a, vyrobených s recepturami. Aby bylo zabráněno zfalšování výsledků testů prostřednictvím různého obsahu grafitu v obloženích (množství grafitu v obložení 1a bylo na základě přítomnosti grafitu v tuhém mazivu, které bylo získáno ve výše uvedeném příkladu výroby, při jinak stejném složení o 0,3 hmotnostních % zvýšeno), bylo ke směsi 1, obsahující sulfid cínatý, ještě přidáno odpovídající množství grafitu.

Při výše popsaných testech byly získány následující otěrové hodnoty (tabulka 2):

Tabulka 2

Otěr	100°C	200°C	400°C
Obložení 0	1	2,2	4,5
Obložení 1	0,67	1,3	3,5
Obložení 2	0,43	0,68	2,4

Na základě těchto hodnot je zjevné, že přidání tuhého maziva podle vynálezu významně snižuje otěr třecích obložení ve srovnání s třecími obloženími, vyrobenými za použití běžného sulfidu cínatého.

Ve druhé řadě testů byl srovnáván vliv sulfidu cínu s obsahem grafitu na otěrové chování třecích obložení s účinkem sulfidu antimonitého. K tomu byla receptura B, která obsahovala vždy 6 hmotnostních % čistého Sb_2S_3 resp. materiálu syntetizovaného v příkladu výroby 1, zpracována

k odpovídajícím zkušebním obložením 1 a 2. Při jejich zkoumání byly získány hodnoty, obsažené v tabulce 3.

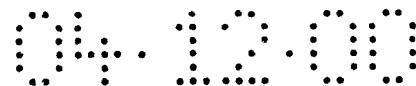
Tabulka 3

Otěr	100°C	200°C	400°C
Obložení 0	1	1,4	5,9
Obložení 1	0,60	1,3	2,4
Obložení 2	0,63	1,0	1,9

Toto srovnání ukazuje, že díky přidavku tuhého maziva v souladu s vynálezem (obložení 2) je výsledkem při nižších teplotách téměř identické otěrové chování jako při použití Sb_2S_3 (obložení 1). Při vyšších teplotách však sulfid cínu s obsahem grafitu způsobuje dokonce zřetelně lepší otěrové vlastnosti. Podle zde získaných vlastností stejně jako s ohledem na až dosud neznámý toxikologický potenciál by měl tuhý mazací prostředek v souladu s vynálezem na bázi sulfidu cínu nalézt široké použití jako tribologická náhradní látka za sulfid antimonitý.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Tuhé mazivo na bázi sulfidu cínu, získatelné reakcí kovového cínu v jemně rozdělené podobě se sírou a uhlíkem pod inertním plynem nebo vzdušnou atmosférou při teplotách 200 až 1500°C po dobu 0,1 až 6 hodin, přičemž síra byla v reakční dávce použita v minimálně stechiometrickém množství, vypočteno na výhradní tvoření SnS_2 , a uhlík v množství 0,5 až 20 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost reakční dávky.
2. Tuhé mazivo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že síra byla v reakční dávce použita ve stechiometrickém přebytku až do 5%, vypočteno na výhradní tvoření SnS_2 .
3. Tuhé mazivo podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uhlík byl v reakční dávce použit v množství 2-8 hmotnostních procent, obzvláště 5 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost reakční dávky.
4. Tuhé mazivo podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uhlík byl do reakční dávky přidán v podobě grafitu.
5. Způsob k výrobě tuhého maziva na bázi sulfidu cínatého podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že kovový cín se sírou a uhlíkem, vždy v jemně rozdělené podobě, jsou smíchány do reakční dávky, přičemž síra je v reakční dávce použita v minimálně stechiometrickém množství, vypočteno na výhradní tvoření SnS_2 , a uhlík v množství 0,5 až 20 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost reakční dávky, reakční dávka pak reaguje pod inertním plynem nebo vzdušnou atmosférou



při teplotách 200 až 1500°C po dobu 0,1 až 6 hodin, a po skončení reakce je získaný reakční produkt ochlazen a semlet.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že síra je v reakční dávce nasazena ve stechiometrickém přebytku až 5%, vypočteno na výhradní tvorbu SnS_2 .
7. Použití tuhého maziva podle kteréhokoli z nároků 1 až 4 jako aditiva pro směsi třecího obložení, obzvláště směsi třecího obložení pryskyřičně vázaných třecích obložení, přednostně brzdová obložení a obložení spojky.
8. Způsob k výrobě kombinace tuhých maziv na bázi sulfidu cínatého za použití tuhého maziva podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že vztaženo na celkovou hmotnost kombinace tuhých maziv je v mixéru smícháno 2 až 50 hmotnostních procent sulfidu cínu, získatelného podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, s 2 až 40 hmotnostními procenty grafitu, 2 až 40 hmotnostními procenty sulfidu zinečnatého, 2 až 30 hmotnostními procenty sulfidu cínatého, 1 až 5 hmotnostními procenty volné síry a se 2 až 40 hmotnostními procenty fosfátu zemitoalkalického kovu nebo anorganického fosfátu kovu nebo směsi takových fosfátů v práškové formě a tato směs se následně semele.
9. Způsob podle předchozího nároku, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako fosfát zemitoalkalického kovu nebo fosfát kovu se použije alespoň jedna sloučenina ze skupiny, skládající se z fosforečnanu vápenatý, fosforečnan hlinitý, fosforečnan hořečnatý, fosforečnan železitý nebo fosforečnan zinečnatý nebo jejich směsí.

10. Použití kombinace tuhých maziv, získatelné způsobem podle nároku 8 nebo 9, jako aditiva pro směsi třecích obložení, obzvláště směsi pryskyřičně vázaných třecích obložení, přednostně brzdová obložení a obložení spojky.