

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

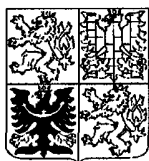
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

310-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24. 05. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **01.06.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19622166**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 07. 98**
(Věstník č. 7/98)

(86) PCT číslo: **PCT/DE97/01018**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/46737**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 25 D 7/10
C 25 D 15/02
F 16 C 33/12

(71) Přihlášovatel:

GLYCO-METALL-WERKE GLYCO B. V. CO.
KG, Wiesbaden, DE;

(72) Původce:

Grünthaler Karl-Hein, Usingen, DE;
Staschko Klaus, Idstein, DE;

(74) Zástupce:

Jirotková Ivana Ing., Nad Štolou 12, Praha
7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Laminovaný materiál pro kluzné elemen-
ty a způsob jejich výroby**

(57) Anotace:

Laminát pro kluzné elementy, který vykazuje nejméně jedno podkladové těleso a třecí plochu s galvanicky naneseným materiálem matrice na bázi cínu, zvláště z SnCuNi, Sn, SnCu nebo CuSn, kde jsou do materiálu matrice uloženy tvrdé částičky, přičemž průměr tvrdých částíček je menší než 2 .m.m a jednotlivé částice jsou v materiálu matrice ve zcela homogenním rozložení s podílem od 2-20 obj. % a materiál je olova prostý. Při způsobu výroby kluzných elementů se na předem připravený polotovár galvanicky nanáší třecí plocha, zejména z SnCuNi, PbSnCu, PbSn, Sn, SnCu nebo CuSn, s uloženými tvrdými částičkami, pomocí ternární, fluorborátu prosté galvanizační lázně bez leskutvorné přísady, za přídavku neionogenních tensidů a volné alkansulfonové kyseliny a prostředku pro tvorbu jemného zrna, obsahujícího karboxylovou kyselinu a polyglykoester mastné kyseliny, přičemž se tvrdé částičky udržují během galvanizačního procesu v galvanizační lázni při konstantní koncentraci.

CZ 310-98 A3

Laminovaný materiál pro kluzné elementy a způsob jejich výroby

Oblast techniky

Vynález se týká laminovaného materiálu pro kluzné elementy, který vykazuje nejméně jedno podkladové těleso a jednu třecí plochu s galvanicky nanesenou matricí zejména z SnCuNi, PbSnCu, PbSn, Sn, SnCu nebo CuSn, přičemž do matrice jsou uloženy tvrdé částice.

Dosavadní stav techniky

Pod kluznými elementy se rozumí všechny druhy ložiskových pánvic, jakož i mezi jiným písty a pístní kroužky. Třecí plochy laminovaných materiálů pro kluzné elementy se nejčastěji zhotovují galvanisací v odpovídajících elektrolytických lázních.

Z "Oberflächen- und Dünnschichttechnologie", díl 1, Rene A.Häfer: Beschichtung von Oberflächen, str. 198 až 200, Springer-Verlag 1987, je dále například známé ovlivňování vlastností galvanicky nanášených kovových vrstev tím, že se do elektrolytů například přidávají tvrdé hmoty nebo kluzné látky ve formě práškovitých částic a poté jsou spolu s kovem uloženy na substrát. Během elektrolýzy putují suspendované částice ke katodě a tam se zabudovávají do vylučujícího se kovu. Při tom se usiluje o ukládání co možná nejmenších částic do kovové matrice, protože tím se dosáhne dispersního vytvrzení, čímž se zlepšuje tvrdost, odolnost vůči opotřebení a pevnost především při zvýšených teplotách.

Tyto možnosti existují ovšem pouze teoreticky, protože povrchová energie částic je tím větší, čím je průměr částic menší. Následkem toho je tvorba aglomerátů již

v elektrolytech, přičemž mezi částicemi dochází k uzavírání vzduchu, a to při uložení aglomerátů do matrice vede k poruchám a tím k praskání kluzné vrstvy.

Tato problematika je diskutována v "Developments in Tri Metal Bearings" Paper 2 od T & N, 1995 a jako úspěch slibující postup se zmiňuje proces míchání, při kterém by tvorba klastrů mohla být omezena na velikost 2 až 3 μm .

Jako elektrolyt byly až dosud používány fluoroborátové lázně, které ovšem mají tu nevýhodu, že částice jsou nedostatečně zesíťovány a to má za následek, že i při velkém obsahu tvrdých částíček v elektrolytu je do matrice uloženo jen omezené množství, zpravidla maximálně do 2 obj. %.

Třecí plochy, zejména ternární vrstvy zhotovené s pomocí známých lázní dále zčásti vykazují podstatné kolísání tloušťek, a to za určitých okolností vyžaduje dodatečné mechanické opracování kluzných elementů. Vedle toho v kluzné ploše není cín rovnoměrně rozvrstven, takže dochází k nahromadění hrubě krystalických usazenin zvaných cínové aglomerace. Tato nehomogenní struktura třecí plochy příznivě ovlivňuje difusi, ke které dochází v provozu při silném zahřívání kluzného elementu, takže kluzné plochy tohoto druhu mohou být nanášeny jen na mezivrstvu, jako je například niklová přehradní vrstva, která zabraňuje difusi cínu do vespodu ležící vrstvy olověného bronzu, jak je to příkladně popsáno v E. Römer, "Werkstoff und Schichtaufbau bei Gleitlagern", separát z ZFW, Zeitschrift für Werkstoff Technik, ročník 4, sešit 7, Verlag Chemie Weinheim/Bergstrasse 1973. Jedině těmito dodatečnými opatřeními mohla být dosud zlepšována korosní odolnost a zabráňováno případům odlupování třecí plochy, které mohou vést k škodám na ložiskách. Kromě toho není uspokojivá tvrdost těchto známých kluzných ploch a tím také pevnost vůči otěru.

Proto je úkolem tohoto vynálezu dát pro vrstvy k dispozici materiál, který je lepší z hlediska pevnosti vůči otěru, tvrdosti a odolnosti proti opotřebení. Úkolem tohoto vynálezu je také poskytnout způsob výroby takových kluzných elementů.

Podstata vynálezu

Tento úkol se řeší pomocí materiálu vrstev, který v matrici vykazuje tvrdé částice s průměrem $< 2 \mu\text{m}$ a v podílu od 2 do 20 obj. %, přičemž tvrdé částice se vyskytují jako naprosto homogenně rozmístěné jednotlivé částice. Údaj $< 2 \mu\text{m}$ znamená, že se tento údaj o průměru vztahuje nejméně na 95 % použitých částic.

Mezi tvrdými částicemi se jedná především o karbidy, oxidy, boridy, nitridy, silicidy nebo křemík. Přehled preferovaných tvrdých částic podává následující tabulka:

Ukládané pevné látky (Tvrdé částice)

Karbidy:	SiC , B_4C , Cr_{23}C_6 , TaC , TiC , WC , ZrC
Oxidy:	Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2
Nitridy:	BN (hexagonální), BN (kubický), Si_3N_4 , AlN
Boridy:	Cr_3B_2 , TiB_2 , TaB_2
Silicidy:	TaSi_2 , Fe_4Si_3

Jestliže se materiál matrice skládá na př. z SnCuNi , PbSn , SnCu , CuSn nebo PbSnCu , vyskytuje se cín ve zbývajícím materiálu matrice výhodně jako jemně krystalický úsadek ve zcela homogenním rozložení. Jemně krystalický úsadek ve zcela homogenním rozložení znamená, že už neexistují žádné lokalisovatelné cínové shluky. Jemně rozptýlený cín nelze na snímcích z elektronového mikroskopu až do tisícinásobného

zvětšení identifikovat jako částice s definovaným průměrem. Tím se v třecí vrstvě vyskytuje méně poruch mřížky a nevyskytují se žádné cizí atomy, takže hustota složení je daleko vyšší než u známých kluzných vrstev. Z toho vyplývá také větší tvrdost třecí vrstvy.

Uložením tvrdých částíček o průměru $< 2 \mu\text{m}$ se u kluzných vrstev dosahuje tvrdosti od 10 do 50 HV.

Bylo dále zjištěno, že difuze cínu, ke které obvykle dochází vlivem zvýšení teploty, při provozu ložisek, jejichž vrstvy jsou zhotoveny z takovýchto materiálů, se pozoruje daleko méně nebo vůbec ne. Také tento výhodný efekt je třeba přičítat jemně krystalickému usazování cínu stejně jako jednotlivé částici ve zcela homogenním rozdělení přítomných tvrdých částíček, které zřejmě omezuje pohyblivost cínu natolik, že se mohou projevit jen nepatrné nebo vůbec žádné difusní efekty. Takto je možné zřítci se mezivrstvy jako jsou například tak zvané niklové přehradové vrstvy. Jestliže je třecí vrstva ternární vrstvou vícevrstvého materiálu, může být s výhodou nanesena na sintrovanou vrstvu, obzvláště na vrstvu olověného bronzu.

Výrobní postup se vyznačuje tím, že se používá ternární, fluoroborátu prostá galvanizační lázeň bez leskutvorné přísady, za přídavku neionogenního tensidu a volné alkansulfonové kyseliny právě tak jako prostředku pro tvorbu jemného zrna obsahujícího karboxylovou kyselinu a polyglykolester mastné kyseliny, a že se tvrdé částíčky udržují během galvanizačního procesu v galvanizační lázni při konstantní koncentraci.

Překvapivě se ukázalo, že při použití galvanizačních lázní prostých fluoroborátů dochází za přídavku neionogenních tensidů již v galvanizační lázni k rozdělení na jednotlivé tvrdé částíčky, takže potom také může být při galvanickém vylučování zachováno odpovídající jemné rozptýlení bez tvorby

aglomerátů. Při tom se ukázalo, že bez problémů lze zpracovávat tvrdé částice zejména o průměru $< 2 \mu\text{m}$.

Aby se v matrici dosáhlo vysokých podílů tvrdých částic, musí být tvrdé částice během galvanizačního procesu v galvanizační lázni udržovány v odpovídající vysoké a zejména konstantní koncentraci. Takto je možné zvýšit podíl tvrdých částic v materiálu matrice až na 20 obj. %. Výhoda tvrdých částic spočívá nejen v tom, že snižují opotřebení, ale zvláště také v tom, že zabraňují difusi cínu. Částice působí zejména tehdy, když jsou v materiálu matrice přítomny jednotlivě a v jemném rozptýlení jako bariéra pro cín. O tvrdých částicích lze mluvit jako o jakémsi druhu difusní závěry, které jako cizí tělesa v třetí vrstvě zabraňují pohybu částic cínu.

Polyglykolester mastné kyseliny ovlivňuje v kladném smyslu rovnoměrnost usazování. Zatímco u známých postupů se na okrajích žlábků, vyvrtaných otvorů a pod. tvoří zřetelné výstupky, nyní se zjistit nedají. Polyglykolester mastné kyseliny má zřejmě vliv na distribuci iontů v galvanizační lázni, což nakonec také vede k rovnoměrnému usazování. Ukázalo se, že se lze vyvarovat nejen kolísání tloušťky, ale že zřetelně ubývá také hrbolatosti povrchu.

Galvanizační lázeň přednostně vykazuje methansulfonovou kyselinu.

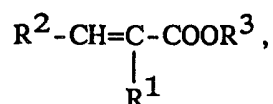
Preferované složení lázně obsahuje vedle ukládaných kovů a tvrdých částic 30 až 200 g/l volné methansulfonové kyseliny, 5 až 125 ml/l neionogenního tensidu, 5 až 25 ml/l prostředku pro tvorbu jemného zrna a 0,01 až 1 g/l polyglykolesteru mastné kyseliny.

Jako neionogenní tensidy se přednostně používají arylpolyglykoethery a/nebo alkylarylpolyglykoethery obecného vzorce



kde $n = 0$ až 15 , $m = 5$ až 39 a Ar představuje aromatický zbytek.

Prostředek pro tvorbu jemného zrna vykazuje přednostně α,β -nenasycenou karboxylovou kyselinu obecného vzorce



kde R^1 a R^2 jsou stejné nebo rozdílné a představují vodík nebo nižší alkylskupiny s 1 až 3 C-atomy a R^3 představuje vodík nebo nižší alkyly s 1 až 5 C-atomy.

Galvanizační lázně podle předkládaného vynálezu se vyznačují vysokou stabilitou, protože se alkansufonová kyselina během elektrolýzy nerozkládá. Dosahuje se tím rovnoměrného, téměř 100 %-ního proudového výtěžku jak na katodě tak na anodě.

Během galvanizace mohou být použity proudové hustoty zejména od 2 do 20 A/cm². Při tom nebyly zjištěny žádné změny ve složení nanesené vrstvy. Při aplikaci vyšších proudových hustot v tomto rozmezí se s výhodou dosahuje rychlého vylučování. Takto je možné zkrátit trvání procesu desetkrát. Nový postup se proto také hodí pro vylučování vysokou rychlostí a tím pro pásovou galvanizaci. Takto je možné uskutečňovat výrobu ve velkých seriích a s vysokým prosazením.

Galvanizační lázeň je výhodné udržovat při teplotě pod 25 °C, protože jinak je kontrolované vylučování nemožné. Protože se během galvanizace lázeň zahřívá, je nutné ji příslušně chladit.

Přehled obrázků na výkresech

Obrázky 1a, 1b: snímky z elektronového mikroskopu zobrazující laminát podle současného stavu techniky a podle předkládaného vynálezu.

Obrázky 2a, 2b: dva diagamy, které představují drsnost povrchu třecí plochy podle současného stavu techniky a podle předkládaného vynálezu.

Na obrázcích 1a a 1b jsou dva obrázky výbrusů, přičemž obrázek 1a ukazuje laminát podle současného stavu techniky a obrázek 1b laminát podle předkládaného vynálezu.

Na obrázku 1a je laminát 1a, který sestává z ocelového podkladu 2a, vrstvy 3a olověného bronzu, niklové přehradové vrstvy 4a a ternární vrstvy 5a. Ternární vrstva má složení $\text{PbSn}_{14}\text{Cu}_8$ s uloženinami $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -dispersoidů 8a, které jsou v ternární vrstvě 5a v podstatě ve formě aglomerátů 7a. Tato ternární vrstva byla zhotovena pomocí fluoroborát obsahující galvanizační lázně. V ternární vrstvě jsou dále k vidění zřetelná nahromadění 6a cínu. Ternární vrstva 5a má vesměs nehomogenní strukturu a drsný povrch.

Na obrázku 1b je zobrazen laminát 1b podle předkládaného vynálezu. Na ocelovém podkladu 2b se rovněž nachází vrstva 3b olověného bronzu, na níž je bezprostředně, tedy bez niklové přehradové vrstvy, nanесena ternární vrstva 5b, jejímž matricovým materiálem je PbSnCu , odpovídající matricovému materiálu ternární vrstvy 5a z obrázku 1a. Ve zde zobrazeném tisícinásobném zvětšení je zřetelně vidět cín jako jemně krystalická úsada v homogenním rozvrstvení a také tvrdé částičky 8b, které vykazují průměr $< 2 \mu\text{m}$, se už v ternární vrstvě 5b nevyskytují ve formě aglomerátů, nýbrž jako homogenně rozptýlené jednotlivé částice.

Ternární vrstva 5b vykazuje vesměs dobrou soudržnost a ani po zahřívání při 170°C po 1000 hodin nebyla

zaznamenána žádná difuze cínu. Tvrdost této ternární vrstvy 5b je 38 HV. Na obrázcích 2a a 2b je udána povrchová drsnost laminátů znázorněných na obrázcích 1a a 1b. Lze zřetelně vidět, že povrchová drsnost znázorněná na obrázku 2a, která se vztahuje na laminát podle obrázku 1a, je daleko větší než je ta na obrázku 2b. Střední hodnota drsnosti u křivky uvedené na obrázku 2a ležela při RZ 4,375 μm a u křivky uvedené na obrázku 2b ležela při RZ 3,225 μm .

Příklady provedení vynálezu

Příkladné složení lázně pro systém $\text{PbSnCu-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vyhlíží následovně:

Celkové množství 250 l

Pb	50 - 100 g/l
Sn	6 - 20 g/l
Cu	2 - 16 g/l
Volná methansulfonová kyselina	100 - 160 g/l
Tensid N	40 - 100 ml/l
Tensid L	5 - 25 ml/l
Tensid na bázi polyglykoetheru	0,01 - 0,5 g/l

Tensid N značí tensid na bázi alkylarylpolyglykoetheru a tensid L přísadu, která mimo 30 % karboxylové kyseliny obsahuje až do jedné třetiny arylpolyglykoether a/nebo alkylarylpolyglykoether, přičemž zbytek tvoří voda. Tyto tensidy jsou například pod obchodními názvy BN 160308 Stannosar HMB respektive BN 160309 Stannosar HMB dodávány firmou Blasberg/Solingen.

Podíl pevných částic $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ byl v elektrolytech ve více krocích zvyšován od 20 - 100 g/l, přičemž příslušná koncentrace v galvanizační lázni byla během galvanizačního

procesu udržována konstantní. Výsledek je sestaven do následující tabulky.

Pokus č.	Obsah pevných částic $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v elektrolytu	Podíl tvrdých částic v třecí vrstvě
1	20 g/l	2,7 obj. %
2	50 g/l	4,8 obj. %
3	100 g/l	9,7 obj. %

Při konstantní nabídce tvrdých částic 100 g/l mohl být do ternární vrstvy umístěn podíl 9,7 obj. %, což podle dosavadního stavu techniky možné není. Průměr použitých tvrdých částic ležel pod 2 μm .

S lázní jmenovaného složení byla dále sestavena následující tabulka vylučování vrstvy, přičemž tato tabulka platí nezávisle na podílu tvrdých částic v elektrolytu.

Vylučovací tabulka

Doba expozice v minutách	2 A/dm ²	3 A/dm ²	5 A/dm ²	10 A/dm ²	20 A/dm ²
15	16 μm	25 μm	40 μm	80 μm	160 μm
30	32 μm	50 μm	80 μm	160 μm	320 μm
60	64 μm	100 μm	160 μm	320 μm	640 μm

Na systému PbSn14CuS byla provedena měření tvrdosti a zkoušky opotřebení. Bez tvrdých částic byla tvrdost ternární vrstvy 22 HV. Při podílu Al_2O_3 4,8 obj. % mohla být zvýšena tvrdost na 37 HV.

Po 130ti hodinovém běhu při specifickém zatížení 65 MPa

25.03.98

byl u systému PbSnCu bez tvrdých částeczek zjištěn otěr 0,001 mm. Když bylo zatížení zvýšeno na 80 MPa, stoupl otěr na 0,004 mm již po 60ti hodinovém běhu.

Naproti tomu systém PbSnCu s tvrdými částecčkami Al_2O_3 žádný otěr nevykázal.

V jednom z dalších pokusů byly zkoumány olova prosté kluzné vrstvy systému SnCuNi. Vylučování probíhalo rovněž z prostředí methansulfonové kyseliny. Příkladné složení elektrolytu vypadá následovně:

Sn	40 - 60	g/l
Cu	2 - 8	g/l
Nikl	0,5 - 2	g/l
Volná methansulfonová kyselina	80 - 160	g/l
Tensid N	40 - 100	ml/l
Tensid L	5 - 25	ml/l
Polyglykolether	0,01 - 0,05	g/l

Jako tvrdé částecčky byly rovněž použity částice $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o průměru $< 2 \mu\text{m}$. V elektrolytu byl rovněž výběr podílu tvrdých částeczek od 20 - 100 g/l. Také zde mohlo být zjištěno, že je možné uložit do ternární vrstvy až 10 obj. % tvrdých částeczek. Pokusy se 150 resp. 200 g/l tvrdých částeczek poskytly podíly 15 resp. 19 obj. % tvrdých částeczek v ternární vrstvě.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Laminát pro kluzné elementy, který vykazuje nejméně jedno podkladové těleso a třecí plochu s galvanicky naneseným materiálem matrice na basi cínu, zvláště z SnCuNi, Sn, SnCu nebo CuSn, kde jsou do materiálu matrice uloženy tvrdé částčky, v y z n a č u j í c í s e t í m , že průměr tvrdých částček je $< 2 \mu\text{m}$ a jednotlivé částice jsou v materiálu matrice ve zcela homogenním rozložení s podílem od 2 - 20 obj. %, přičemž materiál matrice je olova prostý.

2. Laminát podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se u tvrdých částček jedná o karbidy, oxidy, boridy, silicidy nebo křemík.

3. Laminát podle jednoho z nároků 1 nebo 2, kde materiál matrice sestává z SnCuNi, SnCu nebo CuSn, v y z n a č u j í c í s e t í m , že cín je v ostatním materiálu matrice jako jemně krystalická úsada ve zcela homogenním rozvrstvení.

4. Laminát podle jednoho z nároků 1 až 3, kde třecí plochu tvoří ternární vrstvu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že, třecí vrstva je nanесena na vrstvu sintru bez mezivrstvy.

5. Způsob výroby kluzných elementů, kdy se na předem připravený polotovár galvanicky nanáší třecí plocha, zejména z SnCuNi, PbSnCu, PbSn, Sn, SnCu nebo CuSn, s uloženými tvrdými částčkami, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije ternární, fluoroborátu prostá galvanizační lázeň bez leskutvorné přísady za přídavku neionogenních tensidů a volné alkansulfonové kyseliny a dále prostředek pro tvorbu jemného zrna, obsahující karboxylovou kyselinu,

a polyglykolester mastné kyseliny, a že se tvrdé částčky udržují během galvanizačního procesu v galvanizační lázni při konstantní koncentraci.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použijí tvrdé částčky s průměrem $< 2 \mu\text{m}$.

7. Způsob podle nároku 5 nebo 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije galvanizační lázeň, která obsahuje methansulfonovou kyselinu.

8. Způsob podle jednoho z nároků 5 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že galvanizační lázeň kromě vylučovaných kovů a tvrdých částček obsahuje 30 - 200 g/l volné methansulfonové kyseliny a 5 - 125 ml/l neionogenních tensidů, 5 - 25 ml/l prostředku pro tvorbu jemného zrna a 0,01 - 1 g/l polyglykolesteru mastné kyseliny.

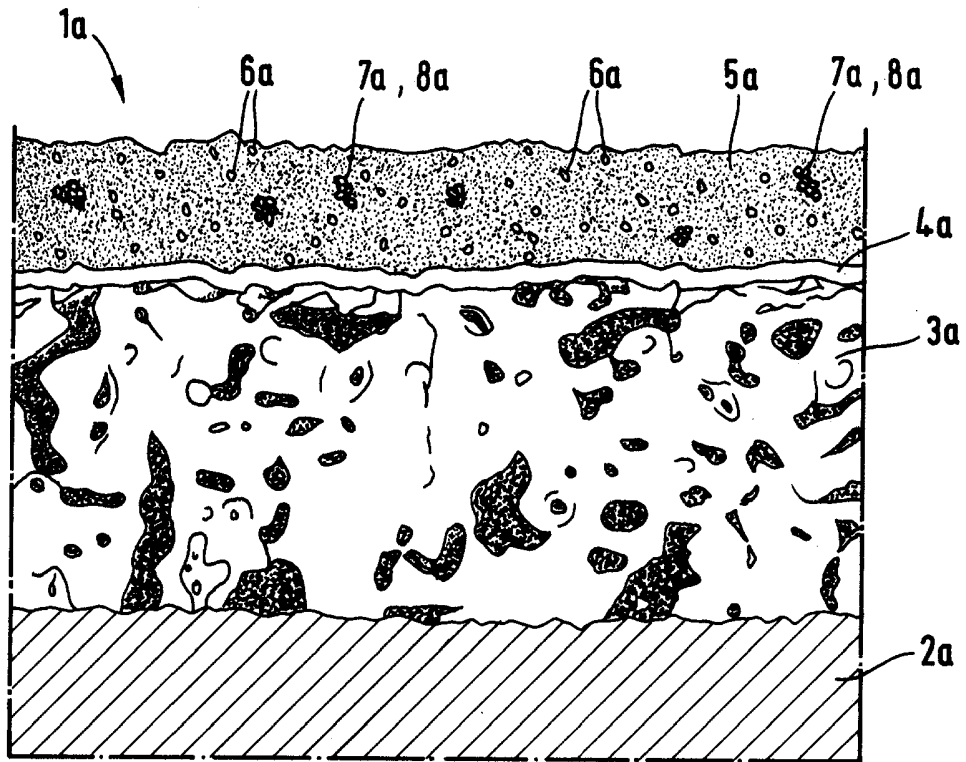
9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako neionogenní tensid použije arylpolyglykolether a/nebo alkylarylpolyglykolether.

10. Způsob podle jednoho z nároků 5 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se galvanizační proces provádí při proudových hustotách 2 - 20 A/dm².

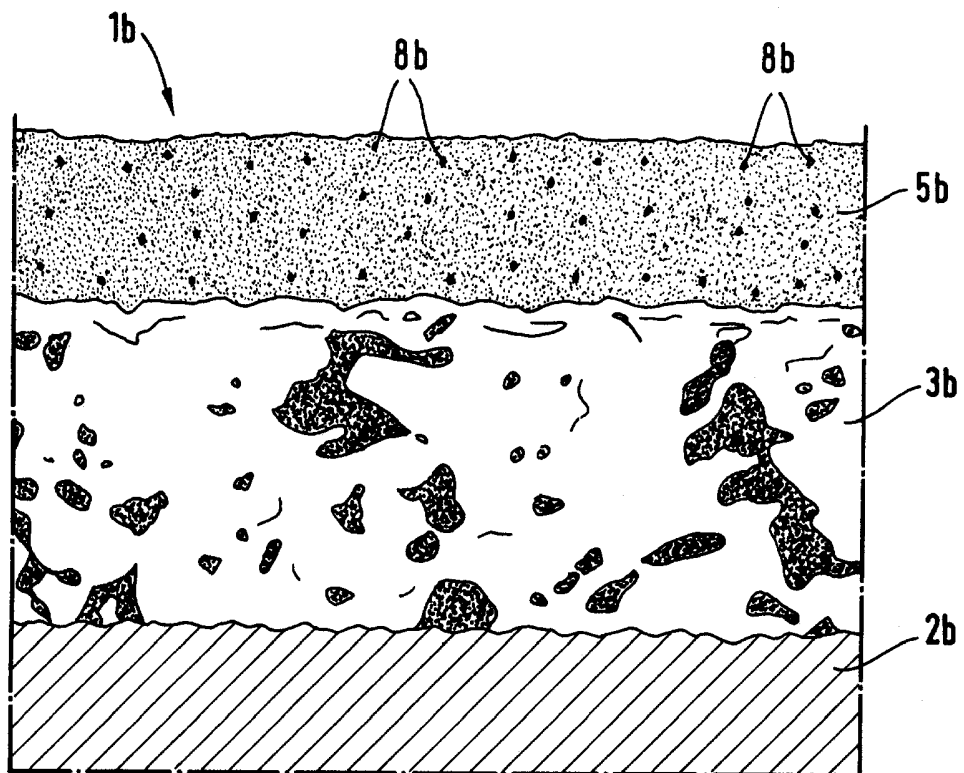
11. Způsob podle jednoho z nároků 5 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se galvanizační lázeň během galvanizačního procesu pohybuje.

12. Způsob podle jednoho z nároků 5 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se galvanizační lázeň udržuje při teplotě pod 25 °C.

25.03.98

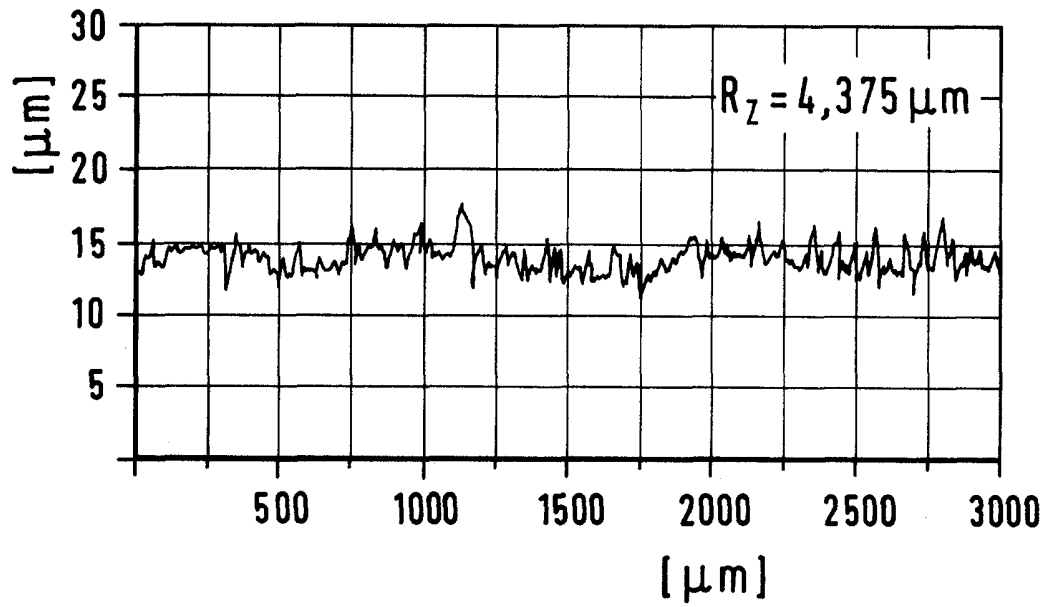


Obr. 1a



Obr. 1b

Obr. 2a



Obr. 2b

