

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010-217**
(22) Přihlášeno: **23.03.2010**
(40) Zveřejněno: **11.01.2012**
(Věstník č. 2/2012)
(47) Uděleno: **01.12.2011**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **11.01.2012**
(Věstník č. 2/2012)

(11) Číslo dokumentu:

302 895

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C25D 3/22 (2006.01)
C25D 3/52 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

EP 1365046 A; JP 7207496 A; JP 11217699 A; CN 1769540 A; JP 8218199 A; JP 11193480 A.

(73) Majitel patentu:

České vysoké učení technické v Praze Fakulta strojní,
Praha 6, CZ
Výzkumný a zkušební letecký ústav a. s., Praha 9, CZ

(72) Původce:

Kreibich Viktor Doc. Ing. CSc., Praha 4, CZ
Kudláček Jan Ing. Ph.D., Jaroměř, CZ
Valeš Miroslav Ing., Praha 4, CZ
Pazderová Martina Ing. Ph.D., Tišice - Kozly, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Václav Kratochvíl, patentový zástupce, Táborská
758/33, Mladá Boleslav, 29301

(54) Název vynálezu:

**Způsob vytvoření kompozitní povrchové
úpravy na povrchu materiálu**

(57) Anotace:

Vynález se týká způsobu vytvoření kompozitní povrchové úpravy na povrchu materiálu, při kterém se materiál vloží do zinkovací lázně obsahující Zn v koncentraci 8 až 15 g.l⁻¹ a vodní disperzi polytrifluoretylenu či polytetrafluoretylenu v koncentraci 5 až 30 obj. %, přičemž disperze obsahuje částice v koncentraci 15 až 65 obj. % a jejich velikost je v rozmezí 0,15 až 0,35 μm, načež probíhá pokovení při vylučovací rychlosti 0,15 až 0,3 μm.min⁻¹ při napětí 1 až 10 V, proudové hustotě 1 až 5 A.dm⁻², teplotě lázně 18 až 32 °C a pH 3 až 12. Vyloučený kompozitní povlak na povrchu materiálu obsahuje 0,01 až 40 hm. % polytrifluoretylenu nebo polytetrafluoretylenu ve formě prášku a/nebo pasty s velikostí částic do 10 μm a tloušťka povlaku je do 35 μm.

CZ 302895 B6

Způsob vytvoření kompozitní povrchové úpravy na povrchu materiálu

Oblast techniky

5

Vynález se týká oblasti povrchových úprav, zejména elektrolyticky vyloučených kovových povlaků a to způsobu vytvoření kompozitní povrchové úpravy na bázi zinku s nízkým koeficientem tření.

10

Dosavadní stav techniky

15

20

25

Samovolné a nežádoucí změny konstrukčních materiálů, reprezentované nejčastěji korozním poškozením, jsou závažným technickým i ekonomickým problémem. Odhady uvádějí, že v průmyslově vyspělých zemích dosahují roční přímé škody způsobené korozi cca 4 % HDP (viz například zpráva Technologies Laboratories, Inc. Číslo FHWA-RD-01-156CC, vypracovaná pro Federal Highway Administration [FHWA], Office of Infrastructure Research and Development, vydaná v září 2001). Těmto nežádoucím změnám se v průmyslové praxi nejčastěji čelí použitím různých druhů povrchových úprav a ochran, bez nichž dnes, až na ojedinělé výjimky, nemůže existovat snad žádný průmyslový výrobek. Požadavky na protikorozi ochranu však nejsou zdaleka jediné, které musí příslušná povrchová úprava splňovat. Zejména v posledních letech se významně zvyšují požadavky výrobců jednotlivých průmyslových součástek a dílů a také průmyslových finalistů, na kombinaci různých druhů vlastností, které má povrchová úprava splňovat. Kvalita a charakteristické vlastnosti použité povrchové úpravy a dokonalost jejího provedení do značné míry předurčuje i kvalitu celého výrobku a jeho užitečně-technické vlastnosti.

30

Nejběžnější a nejčastěji používanou elektrolyticky vylučovanou povrchovou úpravou v tuzemské i zahraniční průmyslové výrobě, je galvanické zinkování, respektive v posledních letech také galvanicky vylučované slitinové povlaky na bázi Zn. Podíl těchto, ve vztahu k ostatním typům povrchových úprav, činí přibližně jednu čtvrtinu. Důvody tohoto stavu lze spatřovat zejména v relativní jednoduchosti technologie v kombinaci s významnými, zejména protikorozními vlastnostmi.

35

40

V naprosté většině případů jsou tyto povrchové úpravy užívány jako finální povrchová úprava. V těchto aplikacích jsou obvykle kombinovány s následnou konverzní povrchovou úpravou typu chromátů, pasivací, apod. Typickými aplikacemi jsou nejrůznější díly z běžných konstrukčních, uhlíkových ocelí, jako jsou plechová šasi, výlisky, profilované detaily, obráběné části, apod. a to jak pro všeobecný průmysl, tak zejména automobilový, elektrotechnický, letecký, stavební a další. K nezanedbatelným aplikacím patří i nejrůznější kluzné spoje, díly namáhané otěrem, nepřeberné množství různých typů šroubových spojů, a podobně.

45

50

Mnohé tyto aplikace však do značné míry limituje okolnost vzniku tzv. „bílé koroze“, tedy koroze zinkového povlaku, respektive korozních zplodin charakteristických relativně velkým objemem. Vznik bílé koroze často mívá za následek nedodržení tolerančních vůlí a možnou ztrátu funkčnosti. Typickým příkladem je běžný šroubový spoj s povrchovou úpravou Zn, který se po vzniku „bílé koroze“ a nárůstu korozních zplodin, stává nerozebíratelným a opakovaně nepoužitelným. Požadavky jednotlivých výrobců proto směřují jak k protikorozi ochraně základního konstrukčního materiálu, tak i k zabránění vzniku této bílé koroze, respektive k minimální době odolnosti proti jejímu vzniku.

55

V posledních letech byl též akcelarován zájem na použití povrchových úprav s minimalizací dopadu na životní prostředí, tedy povrchové úpravy ekologického typu. V případě zmiňovaných a nejčastěji užívaných povrchových úprav na bázi galvanického Zn byla dostatečná protikorozi odolnost systému dosahovaná zejména použitím konverzních povrchových úprav na bázi slitin šestimocného chromu. Tyto tzv. chromáty poskytují základní vrstvě významné a unikátní proti-

korozní schopnosti (například tzv. „samohojitelný efekt“), patří však mezi velmi toxické a karcinogenní a proto byly, i z důvodu přijetí směrnic EU, vedeny výrazné snahy o omezení použití šestimocného chromu například v automobilovém, elektrochemickém a elektronickém průmyslu (například směrnice Evropského parlamentu a Rady č. 2000/53/EG „End of Life Vehicles“, ale i celá řada dalších legislativních opatření). Jako možné náhrady se začínají postupně užívat systémy s pasivacemi na bázi třímocného chromu pro méně protikorozně odolné aplikace, či vícevrstvé systémy s finálním utěsněním tj. pečetěním vhodným přípravkem, případně další. Tyto náhrady jsou však vždy kompromisem mezi ekologičností, požadavky na protikorozi ochranu, složitostí technologie a cenou.

Protikorozi odolnost je jedním z hlavních jakostních parametrů povrchových úprav tohoto typu. V poslední době ale začínají nabývat na stále větším významu i některé další vlastnosti. Typickým a také nejčastějším příkladem je požadavek na nízký koeficient tření, který je z hlediska požadavků průmyslových výrobců vyžadován jednoznačně v největší míře. Tyto požadavky se objevují stále ve větší míře a do budoucna schopnost jejich plnění bude určovat použitelnost příslušných technologií v praxi. V současnosti je vyžaduje převážná většina automobilových výrobců ve světě, včetně tuzemských – VW, PSA, Audi, Ford, GM, Renault, a další.

V současnosti lze požadavky na nízký koeficient tření, zejména pak v kombinaci s ostatními požadavky na jakostní ukazatele povlaků, plnit jen velmi obtížně a to za cenu použití systému několika následných vrstev. Typický, v současnosti používaný systém, lze symbolicky označit jako Fe/Zn/chromát(pasivace)utěsnění. Takovýto systém lze navrhnout tak, aby splňoval jak požadovanou protikorozi odolnost, tak i stávající ekologické parametry, zejména pak absenci sloučenin šestimocného chromu. Pokud budeme dále požadovat ještě kombinaci vlastností s nízkým koeficientem tření, je možno vylepšit původní vlastnosti systému zpravidla použitím speciálních kluzných vrstev.

Z uvedeného výčtu je zřejmé, že tyto stávající systémy jsou mnohavrstvé, čímž se zvyšuje tloušťka systému. V aplikacích, kde jsou přesné požadavky na lícování, pak může docházet ke značným problémům, souvisejícím s nemožností splnění podmínek zadání, například šroubové spoje, kluzné spoje a podobně. Technologie jsou navíc velmi komplikované, výrobně složité, náročné na čas, energie a také poměrně drahé. Navíc – kluzná vrstva obvykle požadované tribologické vlastnosti vylepší, zároveň však v důsledku překrytí předchozích vrstev potlačí základní charakteristiky původního povlaku. Tyto technologie nabízí několik světových výrobců, resp. jiné, než tyto z řady hledisek komplikované technologie se na stávajícím trhu neuplatňují.

V oblasti použití slitinových kompozitních povlaků lze nalézt zástupce z řady Ni-PTFE, resp. NiP-PTFE. Jedná se o chemicky nanášený povlak niklu obsahující částice PTFE. Obsah PTFE částic v lázni se mění v závislosti na požadavcích na vlastnosti výsledného povlaku. Takto vytvořená povrchová úprava má ve srovnání s chemicky nanášeným Ni povlakem lepší kluzné vlastnosti, odolnost proti otěru, nízký koeficient tření a dobrou korozní odolnost. Povlaky na bázi niklu chrání ocel bariérově, protože základní materiál je méně ušlechtilý než povlak, tudíž hrozí vyšší riziko napadení bodovou korozí, případně podkorodování a odlupování povlaku. Oproti tomu zinek je méně ušlechtilý než ocel a proto chrání základní materiál katodicky. Zároveň povrchová úprava zinkována je výrazně rozšířenější než povlaky Ni. Další nevýhodou spojenou s povlaky na bázi niklu jsou vyšší náklady spojené s jejich přípravou.

V literatuře se sice objevují zmínky o Zn povlacích obsahujících PTFE částice, jedná se ovšem o povlaky připravené zcela jinou technologií. Povlaky jsou aplikovány z lázně na bázi síranů/sulfátů. Tento typ probíhá za vyšších teplot, které se pohybují v rozmezí 50 až 70 °C. S tím samozřejmě souvisí vyšší energetická náročnost celého procesu, větší požadavky na zařízení a vybavené galvanovny. Oproti tomu technologie popsaná v tomto patentu pracuje za nízkých teplot a využívá moderní složení lázně, čímž přispívá k ekologické a ekonomické efektivnosti.

Lze konstatovat, že se výzkum a vývoj v oblasti elektrolyticky vylučovaných povlaků Zn, resp. slitinových povlaků na bázi Zn, zabýval doposud pouze otázkou zvyšování protikoroziční odolnosti povlaků v posledních letech zejména s přihlédnutím k ekologičnosti kompletních technologií povrchových úprav. Otázka nízkého koeficientu tření v kombinaci s antikorozními vlastnostmi povlaku, bez nutnosti použití samostatných kluzných vrstev, doposud nebyla uspokojivě vyřešena.

Podstata vynálezu

Výše uvedené negativní faktory lze potlačit či zcela odstranit vytvořením jiné technologie povrchových úprav, podle tohoto vynálezu. Jeho podstatou je to, že materiál se vloží do zinkovací lázně obsahující:

- Zn v koncentraci 8 až 15 g.l⁻¹
- vodní disperzi polytrifluorethylenu či polytetrafluorethylenu v koncentraci 5 až 30 obj. %, přičemž disperze obsahuje částice v koncentraci 15 až 65 obj. % a jejich velikost je v rozmezí 0,15 až 0,35 μm.

načež probíhá pokovení při vylučovací rychlosti 0,15 až 0,3 μm.min⁻¹ při

- napětí 1 až 10 V
- proudové hustotě 1 až 5 A.dm⁻²
- teplotě lázně 18 až 35 °C
- pH 3 až 12

přičemž vyloučený kompozitní povlak na povrchu materiálu obsahuje 0,01 až 40 hm. % polytrifluorethylenu nebo polytetrafluorethylenu ve formě prášku a/nebo pasty s velikostí částic do 10 μm a tloušťka povlaku je do 35 μm.

V praxi je možné užití pH 3 až 6 nebo 6 až 12, přičemž úprava hodnoty pH se provádí přidáním NaOH.

Kompozitní povlak může vznikat procesem závesového elektrolytického zinkování nebo procesem hromadného tj. bubnového elektrolytického zinkování.

Do zinkovací lázně se s výhodou přidá doplňující kov Ni v koncentraci 0,8 až 3 g.l⁻¹. Do zinkovací lázně je možné dále přidávat přísady pro zajištění zlepšení lesku ve středních a nižších proudových hustotách, pro změkčení vody, zlepšení lesku a rozložení tloušťky povlaku. Tyto přísady se dávkuje podle počtu prošlých Ah (tj. množství elektrického proudu využitého při aplikaci povlaku) a může být použit 1,2,4 triazol-3-thiol, 50 až 100 % roztok křemenného písku ve vodě a roztok polymeru.

Řešení dle vynálezu je založené na zcela nové a odlišné filozofii, jejímž výsledkem je kombinace vlastností:

- dostatečné antikorozivnosti povlaku
- při významně sníženém koeficientu tření
- to vše při ekologicky přijatelném typu ochranného systému

Tento způsob, na rozdíl od běžně užívaných technologií, zahrnuje systém, ve kterém jsou zlepšené kluzné vlastnosti dosaženy speciální kompozitní strukturou již v základní, tj. v zinkové, případně následné konverzní, vrstvě. Jedná se o povlaky, ve kterých je jednotná disperze přesných malých částic hmoty řízeně nanášena v rámci kovového povlaku, tj. dochází k řízenému ukládání nerozpustných částic. Tento způsob je použitelný pro hromadné tj. bubnové i závesové povlakování.

K nanášení dochází v průběhu technologie elektrolytického zinkování, kdy hlavní zinkovací lázeň obsahuje rozptýlené částice fluorovaného polymeru – nejčastěji typu Polytrifluorethylen či Polytetrafluorethylen (PTFE). Částice se do lázně přidávají jako disperze, nebo ve formě prášku a jsou udržovány v rozptýleném stavu mícháním, probubláváním, nebo jiným vhodným způsobem.

5 Koncentrace fluorovaného polymeru v lázni se pohybuje v rozmezí hodnot 5 až 30 obj. dílů disperze.

Výsledkem tohoto způsobu povlakování je kompozitní povlak tvořený zinkovou maticí a disperzními částicemi nekovového typu na bázi PTFE. Vzniká povlak typu zinek–polytetrafluorethylen (zkráceně Zn–PTFE), který je využitelný jak pro stykové plochy částí strojů, či další funkční plochy, jako jsou závity šroubových spojů, apod. PTFE je v povlaku rovnoměrně rozložen a jeho podíl činí od 0,01 do 40 hm. %, přičemž velikost částic nepřesahuje 10 μm . Obvyklá tloušťka povlaku se pohybuje cca do 35 μm . Modifikací složení lázně například přidáním Ni do galvanické lázně, je možné dále měnit a zlepšovat tribologické a chemické vlastnosti vytvořeného povlaku.

15 Uvedený proces povlakování nevyžaduje žádné zásadní změny a úpravy stávajících technologií pro galvanické zinkování a nedochází tak k navyšování nákladů na přípravu pracoviště. Vytvořený povlak je lesklý, černý, s výbornými tribologickými i chemickými vlastnostmi, které jsou výhodné zejména pro šroubová spojení, neboť zajišťuje možnost rozebrání takových spojů i při dlouhodobém působení korozního prostředí. Tento způsob povlakování zároveň nevyužívá pro zlepšení korozní odolnosti šestimocný chrom a výrazně tak přispívá ke zvýšení ekolo-

20 gičnosti celého procesu.

Příklady provedení vynálezu

Při příkladném způsobu vytvoření kompozitní povrchové úpravy na povrchu materiálu, se materiál vloží do zinkovací lázně obsahující Zn v koncentraci 11 až 12 g.l^{-1} a vodní disperzi polytetrafluorethylenu v koncentraci 10 až 25 obj. %, přičemž disperze obsahuje částice v koncentraci 25 až 35 obj. % a jejich velikost je v rozmezí 0,15 až 0,30 μm , načež probíhá pokovení při vylučovací rychlosti 0,18 až 0,22 $\mu\text{m.min}^{-1}$ při napětí 4 až 6 V, proudové hustotě 2 až 4 A.dm^{-2} , teplotě lázně 18 až 32 $^{\circ}\text{C}$ a pH 3 až 6, přičemž vyloučený povlak obsahuje 0,01 až 40 hm. % polytetrafluorethylenu ve formě prášku s velikostí částic do 10 μm a tloušťka povlaku je do 35 μm . Kompozitní povlak vzniká procesem závěsového elektrolytického zinkování. Do zinkovací lázně se přidá doplňující kov Ni v koncentraci 1,8 až 2,5 g.l^{-1} . Do zinkovací lázně se dále přidávají přísady, které se dávkují podle počtu prošlých Ah, a to 1,2,4–triazol–3–thiol, roztok křemenného písku a roztok polymeru, pro zajištění zlepšení lesku ve středních a nižších proudových hustotách, změkčení vody, zlepšení lesku a rozložení tloušťky povlaku.

30

35

Dále jsou uvedeny další konkrétní příklady provedení.

40 1 Kovový materiál se závěsově povlakuje následujícím technologickým postupem

Operace č.	Operace	Lázeň	Parametry
1	Chemické odmaštění		T = 80 °C t = 15 min.
2	Oplach dvoustupňový	Voda	T = 20 až 30 °C t = max. 3 min.
3	Moření	15 % HCl	T = 18 až 25 °C t = max. 10 min.
4	Oplach dvoustupňový	Voda	T = 20 až 30 °C t = max. 3 min.
5	Elektrolytické odmaštění		A = 10 A.dm ⁻² T = 40 až 45 °C t = 3 až 4 min.
6	Oplach dvoustupňový	Voda	T = 20 až 30 °C t = max. 3 min.
7	Dekapování - aktivace	3 až 5 % HCl	T = 20 °C t = 3 až 5 min.
8	Oplach dvoustupňový	Voda	T = 20 až 30 °C t = max. 3 min.
9	Zinkování		U = 1,23 V A = 1 A.dm ⁻² pH = 5 t = 30 až 90 min.
10	Oplach dvoustupňový studený	Voda	T = 10 °C t = 30 s
11	Sušení	Vzuch	T = 75 až 85 °C t = 8 až 12 min.

2 Kovový materiál se hromadně povlakuje následujícím technologickým postupem

Operace č.	Operace	Lázeň	Parametry
1	Chemické odmaštění	Benzín	T = 20 °C t = 30 s
2	Oplach dvoustupňový studený	Voda	T = 10 °C t = 60 s
3	Aktivace	10 % HCl	T = 20 °C t = 60 s
4	Oplach jednostupňový studený	Voda	T = 10 °C t = 30 s
5	Zinkování		U = 1,23 V A = 1 A.dm ⁻² T = 30 °C pH = 5 t = 60 až 1800 s
6	Oplach dvoustupňový studený	Voda	T = 10 °C t = 30 s
7	Sušení	Vzduch	T = 60 °C

5

Průmyslová využitelnost

10 Způsob vytvoření kompozitní povrchové úpravy na bázi zinku a jemných rozptýlených částí fluo-
rovaného polymeru se s výhodou použije pro aplikace na díly požadující velmi dobrou proti-
korozní odolnost a současně nízký koeficient tření, například tam, kde není možné aplikovat
vícevrstvou povrchovou úpravu.

15

PATENTOVÉ NÁROKY

20 1. Způsob vytvoření kompozitní povrchové úpravy na povrchu materiálu, **v y z n a ě u j í c í**
s e t í m, že materiál se vloží do zinkovací lázně obsahující:

- Zn v koncentraci 8 až 15 g.l⁻¹
- vodní disperzi polytrifluorethylenu či polytetrafluorethylenu v koncentraci 5 až 30 obj. %, při-
čemž disperze obsahuje částice v koncentraci 15 až 65 obj. % a jejich velikost je v rozmezí

25

načež probíhá pokovení při vylučovací rychlosti 0,15 až 0,3 μm.min⁻¹ při

- napětí 1 až 10 V
- proudové hustotě 1 až 5 A.dm⁻²

– teplotě lázně 18 až 32 °C

– pH 3 až 12, úprava hodnoty pH se provádí přidáním NaOH,

příčemž vyloučený kompozitní povlak na povrchu materiálu obsahuje 0,01 až 40 hm. % polytrifluorethylenu nebo polytetrafluorethylenu ve formě prášku a/nebo pasty s velikostí částic do 10 µm a tloušťka povlaku je do 35 µm.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pH je 3 až 6.
3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pH je 6 až 12.
4. Způsob podle kteréhokoli z uvedených nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kompozitní povlak vzniká procesem závěsového elektrolytického zinkování.
5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kompozitní povlak vzniká procesem hromadného (bubnového) elektrolytického zinkování.
6. Způsob podle kteréhokoli z uvedených nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že do zinkovací lázně se přidá doplňující kov Ni v koncentraci 0,8 až 3 g.l⁻¹.
7. Způsob podle kteréhokoli z uvedených nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že do zinkovací lázně se dále přidávají přísady, které se dávkuje podle počtu prošlých Ah, jako jsou 1,2,4 triazol-3-thiol, roztok křemenného písku a roztok polymeru, pro zajištění zlepšení lesku ve středních a nižších proudových hustotách, pro změkčení vody a pro zlepšení lesku a rozložení tloušťky povlaku.

Konec dokumentu
