

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2014-778

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C23C 22/06 (2006.01)
C23C 22/82 (2006.01)
C23C 22/78 (2006.01)
C23C 22/48 (2006.01)
C23C 22/56 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **11.11.2014**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.02.2016**
(Věstník č. 7/2016)

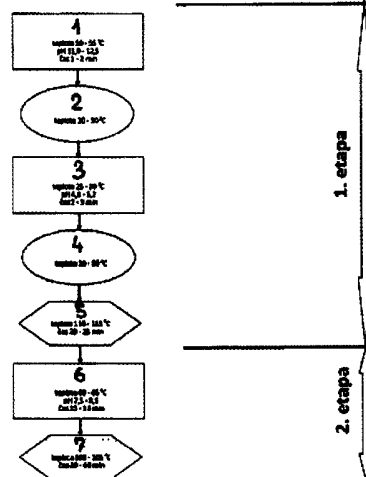
(71) Přihlašovatel:
Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, Ústí nad Labem, CZ

(72) Původce:
doc. Ing. Štefan Michna, Ph.D., Děčín 32, CZ
Ing. Viktorie Weiss, Ph.D., Ústí nad Labem, CZ
Ing. Radek Honzátko, Ph.D., Děčín 22, CZ
Ing. Jaromír Cais, Abertamy, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Václav Kratochvíl, Husníkova 2086/22, 158 00 Praha 13

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob povlakování kovových forem ze slitin typu Al - Mg a Al - Si, zejména pro výrobu pneumatik motorových vozidel v automobilovém průmyslu

(57) Anotace:
Vynález se týká způsobu povlakování kovových forem ze slitin typu Al - Mg a Al - Si, zejména pro výrobu pneumatik motorových vozidel v automobilovém průmyslu, při kterém se forma odmastí a odmoří v lázni (1) s pH 11,0 až 12,5 při teplotě 50 až 70 °C po dobu 1 až 2 min, následuje oplach (2) v demineralizované vodě při teplotě 20 až 30 °C, načež se ponoří do metalické lázně (3) s pH 4,8 až 5,2 o teplotě 25 až 30 °C po dobu 2 až 3 min následuje další oplach (4) v demineralizované vodě o teplotě 20 až 30 °C, sušení (5) při teplotě 110 až 115 °C po dobu 20 až 25 min, a nanesení finálního povlaku v lázni (6) s pH 7,5 až 8,5 při teplotě 60 až 65 °C po dobu 15 až 16 min, který se vypálí při teplotě 100 až 105 °C po dobu 30 až 40 min.



7142

~~PV 1044-114~~

PV 778-2014

2011.15

-1-
-1-

Způsob povlakování kovových forem ze slitin typu Al - Mg a Al - Si, zejména pro výrobu pneumatik motorových vozidel v automobilovém průmyslu.

Oblast techniky

Vynález se týká technologických postupů povlakování kovových forem ze slitin typů Al - Mg a Al - Si, zejména pro výrobu pneumatik. Vynález umožňuje vytvoření povlaku na kovových formách na bázi hliníku, s cílem dosažení většího počtu výrobních cyklů mezi jednotlivými operacemi čištění v technologii výroby pneumatik.

Dosavadní stav techniky

V současné době se pro výrobu kovových forem, které jsou určeny pro výrobu pneumatik, používají materiály na bázi hliníku. Kovová forma je složena z určitého počtu segmentů, obvykle 8 až 36, podle rozměrů vyráběné pneumatiky. Povrch kovových forem není upraven žádnou z technologií povrchových úprav.

Dosavadní způsob výroby kovových forem spočíval v nízkotlakém odlití segmentů kovové formy nízkotlakým litím a následným obráběním funkčních ploch pomocí frézování, soustružení, vrtání, pro dosažení požadované jakosti povrchu a rozměrové přesnosti. Kovová forma slouží k výrobě pneumatik, které se vyrábějí vulkanizací směsi organických látek za vyšších teplot, tj. 150 až 170 °C. Obvyklý počet cyklů od nasazení kovové formy do výroby je cca 2500 až 2700 vyrobených pneumatik bez nutnosti čištění její pracovních ploch.

Po určitém počtu cyklů, tj. vyrobených pneumatik, je nutno provést čištění jednotlivých segmentů kovové formy. Čištění se provádí ručně pomocí ocelových nebo brousících kartáčů, nebo pokrytím pracovních ploch vrstvou suchého ledu s následným mechanickým čištěním. Dalším způsobem čištění je otryskávání funkčních ploch kovové formy jemným pískem - pískováním.

Nakolik je sortiment jednotlivých typů pneumatik velmi široký z hlediska rozměrů a designu, nelze obecně uvažovat o konkrétní délce doby nutné k čištění. Odstávka z důvodu čištění zařízení, kterého kovová forma je nezbytnou součástí, trvá v řádu několika dnů. V této době se daný typ pneumatik nevyrábí, což má vliv na produktivitu výroby.

Prodejní cena kovové formy v závislosti na požadovaném typu pneumatiky je řádově od statisíců až do několika milionů korun. Každé čištění způsobuje opotřebování funkčních ploch kovové formy, vlivem kterého dochází ke snížení její životnosti.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody používání kovových forem ze slitin typu Al - Mg a Al - Si v technologii výroby pneumatik lze do značné míry eliminovat jejich povlakováním způsobem dle tohoto vynálezu.

Tento vynález zavádí do technologie výroby kovových forem uvedených typů slitin operaci povrchové úpravy ploch povlakováním. Povlak na povrchu kovové formy, který je tvořený nanovrstvami, má vliv na zvýšení počtu cyklů o 200 až 400 % od nasazení po její čištění. Tento údaj byl zjištěn odzkoušením povlakovaných kovových forem v provozních podmínkách při výrobě pneumatik, které byly určeny k použití jak v letním, tak zimním období. Zvýšení počtů cyklů bylo zaznamenáno při aplikaci povlakování ne jenom na nových kovových formách, ale i u těch, které byly již nasazeny v provozu výroby pneumatik a původně nebyly opatřeny povlakem. U těchto použitých forem se zvýšil počet cyklů, tj. vyrobených pneumatik, o cca 20 % oproti formám, u kterých nebyl povlak aplikován.

Podstatou vynálezu jsou technologické postupy vytvoření povlaku z nanovrstev na plochách jednotlivých segmentů kovové formy ze slitin typu Al - Mg a Al - Si jak u forem nových, tak i u forem použitých. Povlak je vytvořen následujícím technologickým postupem. Odmaštění segmentu kovové formy v lázni s pH 11,0 až 12,5; moření při teplotě 50 až 70 °C po dobu 1 až 2 min.; opláchnutí v demineralizované vodě při teplotě 20 až 30 °C; ponoření do metalické lázně s pH 4,8 až 5,2 o teplotě 25 až 30 °C po dobu 2 až 3 min; opláchnutí v

demineralizované vodě o teplotě 20 až 30 °C; osušení při teplotě 110 až 115 °C po dobu 20 až 25 min.; nanesení finálního povlaku s pH 7,5 až 8,5 při teplotě 60 až 65 °C po dobu 15 až 16 min.; vypálení povlaku při teplotě 100 až 105 °C po dobu 30 až 40 min.

Tvorba povlaku u kovových forem na bázi hliníku s popisem jednotlivých etap technologického postupu a uvedením parametrů je na obr. 1. Roztoky jednotlivých lázní jsou vytvořeny pomocí přípravků, kterých výroba není předmětem tohoto vynálezu.

Přípravek P1

Alkalický přípravek k odmašťování na vodné bázi s obsahem 30 až 50 % hydroxidu sodného a do ~~5~~^Y % tetranatrium-ethylendiamintetraacetátu. Je to kapalina žluté barvy se slabým zápachem o hustotě cca 1400 kg.m⁻³ a pH 14.

Přípravek P2

Tekutá kombinace tenzidů na vodné bázi s obsahem aminů do 10 %. Je to kapalina žluté barvy s charakteristickým zápachem o hustotě cca 1000 kg.m⁻³ a pH cca 9, která je s vodou mísitelná. Přípravek je určený ke zlepšení odmaštění v alkalických lázních.

Přípravek P3

Přípravek je tekutý vysoce účinný zirkonový pasivační prostředek, který je určený pro vytváření nanomolekulárních povrchů chránících různé kovové povrchy před korozí. Obsahuje do 0,5 % kyselinu hexafluorozirkoničitou. Je to bezbarvá lehce kalná kapalina se slabým zápachem o hustotě cca 1000 kg.m⁻³ a pH 1 až 2.

Přípravek P4

Polytetrafluorethylenová disperze na vodné bázi rozptýlitelná ve vodě s obsahem do ~~5~~^Y % neionogenní povrchově aktivní látky. Je to kapalina bílé barvy se slabým zápachem po amoniaku o hustotě cca 1500 kg.m⁻³, pH 9 až 10 a ~~podem~~^{teplotou} varu 100 °C, která obsahuje 4,5 až 6,5 g/l pevných částic. Je to přípravek pro ošetření povrchu hliníku po anodické oxidaci.

Přípravek P5 - A

Přípravek na vodné bázi s obsahem do 10 % kyseliny dusičné. Je to bezbarvá kapalina se specifickým zápachem o hustotě cca 1000 kg.m^{-3} a pH 1, která je mísitelná s vodou. Přípravek je určený ke korekci hodnoty pH roztoku lázně.

Přípravek P5 - B

Přípravek na vodné bázi s obsahem do 10 % hydrogenuhličitanu a do 10 % amonium-karbamátu. Je to bezbarvá kapalina se specifickým zápachem o hustotě cca 1000 kg.m^{-3} a pH 8 až 9, která je mísitelná s vodou. Přípravek je určený ke korekci hodnoty pH roztoku lázně.

Ve výhodném provedení je odmašťovací lázeň tvořena přípravkem P1, přípravkem P2 a demineralizovanou vodou.

Metalická lázeň je tvořena přípravkem P3, přípravkem P5 – A pro zvýšení pH lázně, nebo přípravkem P5 - B pro snížení pH lázně, a demineralizovanou vodou.

Finální povlak je vytvořen přípravkem P4 + demineralizovanou vodou.

Povlak podle tohoto vynálezu zamezuje znečišťování kovových forem při jejich použití v technologii výroby pneumatik, prodlužuje počet výrobních cyklů mezi jednotlivými procesy čištění, zvyšuje celkovou produktivitu práce a prodlužuje životnost forem.

Nová technologie chemického povlakování umožňuje vznik ochranných nanovrstev. Povlak je tvořen dvěma vrstvami, a to základním metalikem a tepelně zpracovaným teflonem. Povrch kovové formy vyžaduje přípravu jeho jakosti a chemické čištění. Dosažený povlak dosahuje tloušťku 20 až 25 μm a jeho identifikace, jak kvalitativní, tak i kvantitativní (hloubka povlaku), byla zkoumána na elektronovém rastrovacím mikroskopu.

Součástí výzkumu bylo testování uvedené technologie v provozních podmínkách na slitině Typů Al - Mg a Al - Si. Pro odzkoušení bylo povlakováno několik segmentů kovových forem určených pro sériovou výrobu pneumatik, jak pro letní, tak pro zimní období. Výsledkem bylo

zjištění, že formy s povlakem, které byly nasazeny ve výrobním procesu, vykazaly v průměru o 200 až 400 % více vyrobených pneumatik než formy bez povlakování.

Objasnění obrázků na výkresech

Příkladný způsob povlakování kokil pro výrobu pneumatik podle tohoto vynálezu bude podrobněji popsán na konkrétním příkladu provedení s pomocí přiložených výkresů, kde je na obr. 1 celkové schéma tvorby povlaku na kovových formách na bázi hliníku s popisem jednotlivých specifikací technologických parametrů. Na obr. 2 je detail segmentu kovové formy po povlakování.

Příklady uskutečnění vynálezu

Technologický postup vytvoření povlaku na kovových formách pro výrobu pneumatik ze slitin typů Al - Mg a Al - Si spočívá v tom, že jednotlivé segmenty formy se odmastí v lázni 1 s pH 11,0 až 12,5 a odmoří při teplotě 50 až 70 °C po dobu 2 až 3 min. Následuje oplach 2 segmentu v demineralizované vodě při teplotě 20 až 30 °C, ⁴ Potom se ponoří do metalické lázně 3 s pH 4,8 až 5,2 o teplotě 25 až 30 °C po dobu 2 až 3 min a následuje další oplach 4 v demineralizované vodě o teplotě 20 až 30 °C. Následuje sušení 5 při teplotě 110 až 115 °C po dobu 20 až 25 min, nanesení finálního povlaku v další lázni 6 s pH 7,5 až 8,5 při teplotě 60 až 65 °C po dobu 15 až 16 min a vypálení povlaku v peci 7 při teplotě 100 až 105 °C po dobu 30 až 40 min.

Odmašťovací lázeň 1 je tvořena přípravkem P1, přípravkem P2 v demineralizované vodě.

Metalická lázeň 3 je tvořena přípravkem P3, přípravkem P5 - A nebo přípravkem P5 - B v demineralizované vodě.

Finální povlak v další lázni 6 je tvořen přípravkem P4 v demineralizované vodě.

Kovové formy na bázi hliníku pro výrobu pneumatik s povlakem, který byl vytvořen dle technologických postupů TP1 a TP2, byly použity ve výrobních podnicích mimo území České republiky.

Technologický postup TP1

Pro odzkoušení ve výrobě pneumatik byly vyrobeny jednotlivé segmenty kovových forem ze slitin typů Al - Mg a Al - Si. Vytvoření povlaku na segmentech bylo provedeno následujícím technologickým postupem, který se skládal ze dvou etap.

1. etapa technologického postupu TP1

Vznik metalika

1. Odmašťování a moření

Složení lázně:	15 g/l P1 + 3 g/l P2 + demineralizovaná voda
Teplota:	50 až 55 °C
pH:	11,0 až 12,5
Čas:	2 až 3 min,
Poznámka:	Obsah hliníku v lázni musí být pod 10 g/l.

2. Oplach

Složení lázně:	demineralizovaná voda
Teplota:	20 až 30 °C
Čas:	krátce,

3. Povlakování

Složení lázně:	40 g/l P3 + demineralizovaná voda
Teplota:	25 až 30 °C
pH:	4,8 až 5,2
Čas:	1 až 2 min,
Poznámka:	pH lázně nesmí překročit hodnotu 5,2.

V případě potřeby úpravy pH nutno použít P5 – A - zvýšení pH, nebo P5 – B - snížení pH.

4. Oplach

Složení lázně:	demineralizovaná voda
Teplota:	20 až 30 °C

Čas: krátce.

5. Sušení

Zařízení: sušící pec BINDER

Teplota: 110 až 115 °C

Čas: 20 až 25 min.

2. etapa technologického postupu TP1

Finalizace povlaku

Po ukončení etapy vzniku metalika a ochlazení segmentu kovové formy na teplotu cca 60 °C následuje etapa k dosažení finální vrstvy povlaku pomocí přípravku P4.

1. Finalizace

Složení lázně: 10 až 12 g/l P4 + demineralizovaná voda

Teplota: 60 až 65 °C

pH: 7,5 až 8,5

Čas: 15 až 16 min.

2. Vypalování

Teplota: 100 °C

Čas: 30 až 40 min,

Poznámka: Pec musí být vyhřátá na požadovanou teplotu.

Materiál se před sušením neoplachuje.

Při manipulaci se segmenty nesmí tyto přijít do kontaktu s nechráněnými rukama z důvodu znečištění povrchu, proto je potřeba důsledně používat ochranné rukavice.

Na obr. 2 je detail segmentu kovové formy po povlakování.

Technologický postup TP2

Zkoušené segmenty kovových forem byly vyrobeny ze slitin typů Al - Mg a Al - Si a již delší dobu byly nasazeny do výroby pneumatik. Jejich povrch nebyl povlakován a jevil značné

opotřebení. Segmenty byly lokálně očištěny a v poškozených a znečištěných místech upraveny zaškrábáním. Vytvoření povlaku na segmentech bylo provedeno následujícím technologickým postupem.

1. etapa technologického postupu TP2

Vznik metalika

1. Odmašťování a moření

Složení lázně:	30 g/l P1 + 6 g/l P2 + demineralizovaná voda
Teplota:	60 až 70 °C
pH:	11,0 až 12,5
Čas:	1 až 2 min,
Poznámka:	Obsah hliníku v lázni musí být pod 10 g/l.

2. Oplach

Složení lázně:	demineralizovaná voda
Teplota:	20 až 30 °C
Čas:	krátce,

3. Povlakování

Složení lázně:	40 g/l P3 + demineralizovaná voda
Teplota:	25 až 30 °C
pH:	4,8 až 5,2
Čas:	2 až 3 min,
Poznámka:	pH lázně nesmí překročit hodnotu 5,2.

V případě potřeby úpravy pH nutno použít P5 – A - zvýšení pH, nebo P5 – B - snížení pH.

4. Oplach

Složení lázně:	demineralizovaná voda
Teplota:	60 až 70 °C
Čas:	krátce,

5. Sušení

Zařízení:	sušicí pec BINDER
Teplota:	110 až 115 °C
Čas:	20 až 25 min.

2. etapa technologického postupu TP2

Finalizace povlaku

Po ukončení etapy vzniku metalika a ochlazení segmentu kovoforemy na cca 60 °C následuje etapa k dosažení finální vrstvy povlaku pomocí přípravku P4.

1. Finalizace

Složení lázně:	10 až 12 g/l P4 + demineralizovaná voda
Teplota:	60 až 65 °C
pH:	7,5 až 8,5
Čas:	15 až 16 min.

2. Vpalování

Teplota:	100 °C
Čas:	30 až 40 min,
Poznámka:	Pec musí být vyhřátá na požadovanou teplotu. Materiál se před sušením neoplachuje.

Při manipulaci se segmenty nesmí tyto přijít do kontaktu s nechráněnými rukama z důvodu znečištění povrchu, proto je potřeba důsledně používat ochranné rukavice v průběhu obou etap povlakování.

Experimentální měření získaného povlaku pomocí elektronového rastrovacího mikroskopu a EDS analýz

Měření tloušťky hotového povlaku se realizovalo na elektronovém rastrovacím mikroskopu s pomocí EDS analýzy. V první části analýz byly provedeny bodové a plošné analýzy v oblasti

povlaku pro přesnější analýzu identifikace a přítomnosti prvků v povlaku na základě znalosti o použitých povlakovacích látkách. Výsledky analýz potvrzují přítomnost hlavně uhlíku, fluoru, kyslíku, křemíku a zirkonu v ochranném povlaku. Následně pak byla provedena lineární analýza od povrchu do základního materiálu, která sledovala koncentraci uvedených prvků v závislosti na vzdálenosti od povrchu segmentu. Bylo realizováno vícero měření, které potvrdily, že tloušťka vrstvy se pohybuje v rozmezí 22 až 25 μm .

1. Chemické složení povlaku - bodová analýza

Element Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error (3 Sigma) [wt.%]
Aluminium K-series	80.46	68.74	53.60	12.21
Carbon K-series	19.05	16.27	28.51	14.91
Oxygen K-series	11.92	10.18	13.39	7.86
Magnesium K-series	2.83	2.42	2.09	0.62
Silicon K-series	0.78	0.66	0.50	0.26
Fluorine K-series	2.02	1.72	1.91	2.01
Total:	117.06	100.00	100.00	

V oblasti povlaku byly identifikovány následující prvky z použitých chemikálií:

C (uhlík) v množství 16,27 %, O (kyslík) 10,18 %, Si (křemík) 0,66 % a F (fluor) 1,72 %.

Vysoký obsah Al (hliníku) a Mg (hořčíku) je ze základního materiálu slitin typů Al - Mg a Al - Si.

2. Chemické složení povlaku - plošná analýza

Element Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error (3 Sigma) [wt.%]
----------------	----------------	-------------------	-------------------	-----------------------------

Aluminium K-series	74.29	63.20	47.63	11.28
Carbon K-series	21.24	18.06	30.58	15.93
Oxygen K-series	15.13	12.87	16.36	9.35
Magnesium K-series	2.87	2.44	2.04	0.63
Fluorine K-series	3.09	2.63	2.81	2.71
Silicon K-series	0.94	0.80	0.58	0.28

Total:	117.55	100.00	100.00	
--------	--------	--------	--------	--

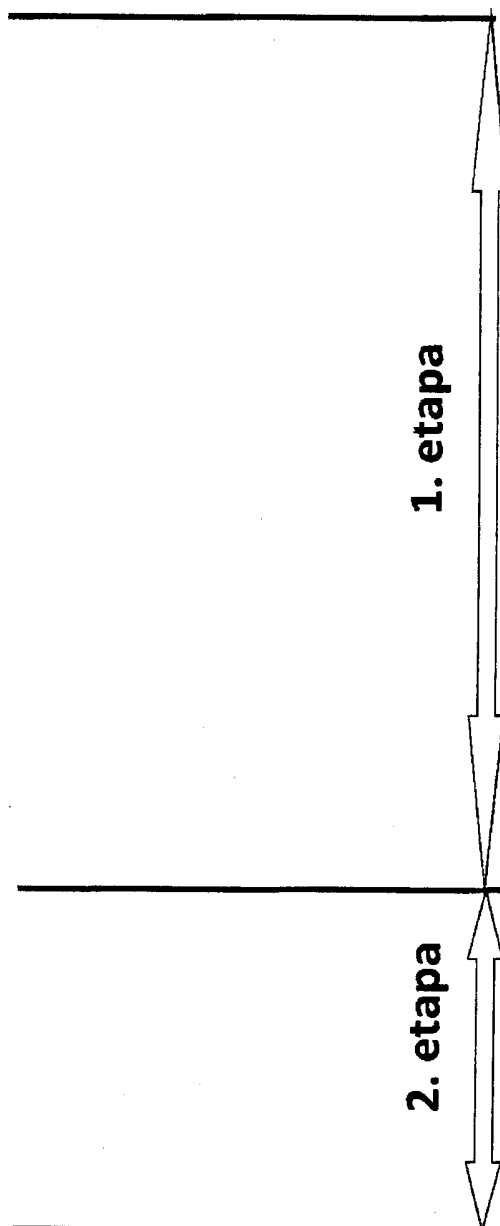
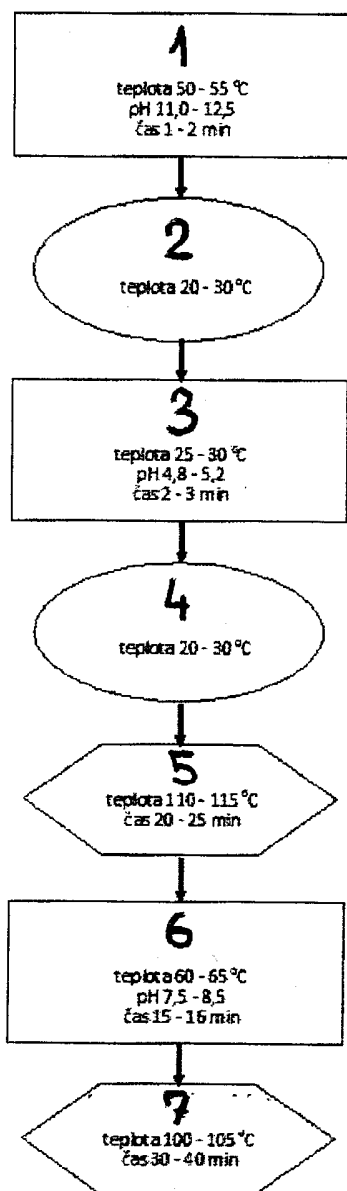
V oblasti povlaku byly identifikovány prvky z použitých chemikálií, a to: uhlík (C) v množství 18,06 %, kyslík (O) 12,87 %, křemík (Si) 0,80 % a fluor (F) 2,63 %. Vysoký obsah hliníku (Al) a hořčíku (Mg) je ze základního materiálu slitin typů Al - Mg a Al - Si.

Průmyslová využitelnost

Způsob vytvoření povlaku na kovových formách ze slitin typů Al - Mg a Al - Si podle tohoto vynálezu nalezne uplatnění především u forem určených pro výrobu pneumatik motorových vozidel.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob povlakování kovových forem ze slitin typu Al - Mg a Al - Si, zejména pro výrobu pneumatik motorových vozidel v automobilovém průmyslu, **vyznačující se tím, že** forma se odmastí a odmoří v lázni (1) s pH 11,0 až 12,5 při teplotě 50 až 70 °C po dobu 1 až 2 min., následuje oplach (2) v demineralizované vodě při teplotě 20 až 30 °C, načež se ponoří do metalické lázně (3) s pH 4,8 až 5,2 o teplotě 25 až 30 °C po dobu 2 až 3 min., následuje další oplach (4) v demineralizované vodě o teplotě 20 až 30 °C, sušení (5) při teplotě 110 až 115 °C po dobu 20 až 25 min, a nanesení finálního povlaku v lázni (6) s pH 7,5 až 8,5 při teplotě 60 až 65 °C po dobu 15 až 16 min., který se vypálí při teplotě 100 až 105 °C po dobu 30 až 40 min.
2. Způsob povlakování kovových forem podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** odmašťovací a mořicí lázeň (1) obsahuje alkalický přípravek na vodné bázi s obsahem 30 až 50 % hydroxidu sodného a do 5% tetranatrium-ethylendiamintetraacetátu a tekutou kombinaci tenzidů na vodné bázi s obsahem aminů do 10 % v demineralizované vodě.
3. Způsob povlakování kovových forem podle nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** metalická lázeň (3) je tekutý vysoce účinný zirkonový pasivační prostředek, který obsahuje do 0,5 % kyselinu hexafluorozirkoničitou, nebo přípravek na vodné bázi s obsahem do 10 % kyseliny dusičné nebo přípravek na vodné bázi s obsahem do 10 % hydrogenuhličitanu a do 10 % amonium-karbamátu v demineralizované vodě.
4. Způsob povlakování kovových forem podle kteréhokoli z předchozích nároků, **vyznačující se tím, že** finální povlak je polytetrafluorethylenová disperze na vodné bázi rozptýlitelná ve vodě s obsahem do 5% neionogenní povrchově aktivní látky v demineralizované vodě.



Obr. 1