РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19)(11)

2 638 482⁽¹³⁾ **C2**

တ

ယ

 ∞

4 ∞

N

(51) M_ПK C23C 22/06 (2006.01)

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/56 (2006.01) C23C 22/78 (2006.01)

C23C 22/82 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015148421, 10.11.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 10.11.2015

Дата регистрации: 13.12.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет: 11.11.2014 CZ CZ PV 2014-778

(43) Дата публикации заявки: 11.05.2017 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 13.12.2017 Бюл. № 35

Адрес для переписки:

188663, Ленинградская обл., Всеволожский р-н, а/я 5, ОС Кузьмолово, Аверьянову Е.К.

(72) Автор(ы):

Стефан МИЧНА (СZ), Викторие ЩЕИСС (СZ), Радек XOH3ATKO (CZ), Яромир ЦАИС (СZ)

(73) Патентообладатель(и): Универзита Й.Е. Пуркыне в Усти над Лабем (CZ)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: CN 101161861 A, 16.04.2008. CN 103990589 A, 20.08.2014. CN 103789759 A, 14.05.2014. US 2011132497 A1, 09.06.2011. RU 2464356 C2, 20.10.2012.

(54) Способ покрытия металлических форм из сплавов типа Al-Mg и Al-Si для производства автомобильных шин

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу покрытия металлических форм из сплавов для производства шин транспортных средств типа Al-Mg и Al-Si. В способе форму обезжиривают и протравливают в ванне с рН от 11,0 до 12,5 при температуре от 50 до 70°C в течение 1-2 мин, промывают в деминерализованной воде при температуре от 20 до 30°C, затем погружают в ванну с жидким циркониевым пассивирующим средством с рН от 4,8 до 5,2 при температуре от 25 до 30°C на 2-3 вновь промывают мин, деминерализованной воде при температуре от 20 до 30°C, сушат при температуре от 110 до 115°C в течение 20-25 мин. Далее формируют окончательное покрытие в ванне с водной дисперсией политетрафторэтилена с рН от 7,5 до 8,5 при температуре от 60 до 65°C на протяжении 15-16 мин, покрытие обжигают при температуре от 100 до 105°C на протяжении 30-40 мин. Изобретение обеспечивает увеличение числа циклов изготовления шин без необходимости очистки рабочей поверхности упомянутой формы для производства шин. 3 з.п. ф-лы, 3 ил.

2

C

2

 ∞

4

 ∞

3

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19)

2 638 482⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.

C23C 22/06 (2006.01) C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/56 (2006.01)

C23C 22/78 (2006.01)

C23C 22/82 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2015148421, 10.11.2015

(24) Effective date for property rights:

10.11.2015

Registration date: 13.12.2017

Priority:

(30) Convention priority:

11.11.2014 CZ CZ PV 2014-778

(43) Application published: 11.05.2017 Bull. № 14

(45) Date of publication: 13.12.2017 Bull. № 35

Mail address:

188663, Leningradskaya obl., Vsevolozhskij r-n, a/ ya 5, OS Kuzmolovo, Averyanovu E.K.

(72) Inventor(s):

Stefan MICHNA (CZ), Viktorie WEISS (CZ), Radek HONZATKO (CZ), Jaromir CAIS (CZ)

(73) Proprietor(s):

Univerzita J.E. Purkyne v Usti nad Labem (CZ)

(54) METHOD OF COATING METAL FORMES FROM Al-Mg AND Al-Si ALLOYS FOR MANUFACTURING **AUTOMOBILE TIRES**

(57) Abstract:

2

2

 ∞

4

 ∞

3 9 FIELD: transportation.

SUBSTANCE: in the method, the form is degreased and etched in a bath with a pH from 11.0 to 12.5 at a temperature of 50 to 70°C for 1-2 minutes, washed in demineralized water at a temperature from 20 to 30°C, then it is immersed in a bath with a liquid zirconium passivating thing with a pH from 4.8 to 5.2 at a temperature of 25 to 30°C for 2-3 minutes, then again washed in demineralized water at a temperature from 20 to 30°C, dried at a temperature from 110 to 115°C for 20-25 minutes. Next, a final coating is formed in with an aqueous dispersion polytetrafluoroethylene with a pH from 7.5 to 8.5 at a temperature from 60 to 65°C for 15-16 minutes, the coating is baked at a temperature from 100 to 105°C for 30-40 minutes.

EFFECT: increased number of cycles of tire manufacturing without the need to clean the working surface of the mentioned form for tire manufacturing.

4 cl, 3 dwg

ത ∞

 ∞

N

Область техники

Изобретение касается технологических способов покрытия металлических форм из сплавов типа Al-Mg и Al-Si, именно для производства шин. Изобретение позволяет создать покрытие на металлических формах на основе алюминия с целью получить как можно больше производственных циклов между отдельными очистительными операциями в процессе технологии производства шин.

Нынешнее состояние техники

В настоящее время для производства металлических форм, предназначенных для производства шин, применяются материалы на основе алюминия. Металлическая форма составлена из определенного числа сегментов, обычно с 8 до 36, в зависимости от размеров производимой шины. Обработка поверхности металлических форм с помощью какой-либо технологии поверхностной обработки не проводится.

Нынешний способ производства металлических форм заключался в отливке под низким давлением сегментов металлической формы и последующей обработке функциональных площадей с помощью фрезерования, обточки, сверления в целях достижения требуемого качества поверхности и точности габаритов. Металлическая форма предназначена для производства шин, производимых путем вулканизации смеси органических веществ при повышенных значениях температуры, т.е. от 150 до 170°С. Обычное число циклов с момента установки металлической формы представляет приблизительно 2500-2700 изготовленных шин без необходимости очистки ее рабочей поверхности.

После определенного числа циклов, т.е. изготовленных шин, следует провести очистку отдельных сегментов металлической формы. Очистка проводится вручную с помощью стальных либо шлифовальных щеток или же путем наложения на рабочие поверхности слоя сухого льда, после чего проводится механическая очистка. Другой способ очистки - обдувка функциональных площадей металлической формы тонким песком.

Поскольку ассортимент отдельных типов шин чрезвычайно обширен с точки зрения габаритов и дизайна, нельзя вообще рассматривать конкретное время, необходимое для очистки. Временное исключение из производства в связи с очисткой оборудования, в состав которого обязательно входит металлическая форма, длится несколько суток. В это время данный тип шин не производится, что влияет на производительность.

Цена продажи металлической формы зависит от требуемого типа шины и представляет сумму от сотен тысяч до нескольких миллионов крон. Каждая очистка приводит к износу функциональных поверхностей металлической формы и от этого износа снижается срок ее службы.

Сущность изобретения

40

Вышеуказанные минусы использования металлических форм из сплавов типа Al-Mg и Al-Si в технологии производства шин можно в значительной мере устранить с помощью способа нанесения покрытия согласно настоящего изобретения.

Настоящее изобретение вносит в технологию производства металлических форм указанных типов сплавов операцию поверхностной обработки площадей путем покрытия. Покрытие металлической формы, созданное из нанослоев, влияет на увеличение числа циклов на 200-400%, от обработки до очистки. Эти данные были получены путем испытания металлических форм с покрытием в рабочих условиях производства шин, которые были предназначены для летнего и зимнего периодов. Увеличение числа циклов было зарегистрировано при нанесении покрытия не только на новые металлические формы, а также и на те, которые уже установлены в производстве шин, без первоначального покрытия. У этих использованных форм

увеличилось число циклов, т.е. изготовленных шин, приблизительно на 20% по сравнению с формами без покрытия.

Сущность изобретения заключается в технологических процессах создания покрытия из нанослоев на поверхностях отдельных сегментов металлической формы из сплавов типа Al-Mg и Al-Si у новых форм и, также, у использованных форм. Покрытие создано с применением следующего технологического процесса. Обезжиривание сегмента металлической формы в ванне при рН от 11,0 до 12,5; травление при температуре от 50 до 70°С в течение 1-2 минут, промывка в деминерализованной воде от 20 до 30°С; погружение в металлическую ванну с рН от 4,8 до 5,2 при температуре от 25 до 30°С в течение 2-3 минут; промывка в деминерализованной воде при температуре от 20 до 30°С; сушка при температуре от 110 до 115°С в течение 20-25 минут; наложение окончательного покрытия с рН 7,5-8,5 при температуре от 60 до 65°С в течение 15-16 минут, обжиг покрытия при температуре от 100 до 105°С в течение 30-40 минут.

Создание покрытия у металлических форм на основе алюминия с описанием отдельных этапов технологического процесса и указанием параметров показано на Фиг. 1. Растворы отдельных ванн созданы с помощью средств, производство которых к настоящему изобретению не относится.

Средство Р1

Щелочное средство для обезжиривания на базе воды, с содержанием 30-50% гидроокиси натрия и до 5% этилендиаминтетраацетата тетранатрия. Это жидкость желтого цвета со слабым запахом плотностью приблизительно 1400 кг⋅м⁻³ и рН 14. Средство Р2

Жидкая комбинация тензидов на базе воды с содержанием аминов до 10%. Это жидкость желтого цвета с характерным запахом плотностью приблизительно 1000 кг·м⁻³ и рН приблизительно 9, которая смешивается с водой. Средство предназначено для улучшения обезжиривания в щелочных ваннах.

Средство Р3

Препарат представляет собой жидкое, эффективное цирконийсодержащее пассивирующее средство, которое предназначено для создания наномоллекулярных поверхностей, защищающих разные металлические поверхности от коррозии. Оно содержит макс. 0,5% гексафторциркониевой кислоты. Это бесцветная слегка мутная кислота со слабым запахом плотностью приблизительно 1000 кг·м⁻³ и рН от 1 до 2.

Препарат Р4

35

40

Водная дисперсия политетрафторэтилена, растворимая в воде с содержанием до 5% неионогенного поверхностно-активного вещества. Это жидкость белого цвета со слабым запахом аммониака плотностью приблизительно $1500~\rm kr\cdot m^{-3}$, pH от $9~\rm до~10~\rm u$ точкой кипения $100\rm ^{\circ}C$, которая содержит от $4.5~\rm дo~6.5~\rm r/n$ твердых частиц. Этот препарат предназначен для обработки поверхности алюминия после анодического окисления.

Препарат Р5-А

Препарат на базе воды с содержанием до 10% азотной кислоты. Это бесцветная кислота со специфичным запахом плотностью приблизительно $1000~{\rm kr\cdot m^{-3}}$ и pH 1, которая смешивается с водой. Препарат предназначен для корректировки величины pH раствора ванны.

Препарат Р5-В

Препарат на базе воды с содержанием до 10% гидрогенкарбонат и до 10% амония-карбамата. Это бесцветная жидкость со специфичным запахом плотностью

приблизительно 1000 кг·м⁻³ и рН от 8 до 9, которая смешивается с водой. Средство предназначено для корректировки величины рН раствора ванны.

В предпочтительном варианте исполнения обезжиривающая ванна содержит средство Р1, средство Р2 и деминерализованную воду.

Металлическая ванна создана из средства P3, средства P5-А для увеличения рН ванны или средства P5-В для снижения рН ванны и деминерализованной воды. Окончательное покрытие создано средством P4 и деминерализованной водой.

Покрытие, выполненное согласно данному изобретению, предотвращает загрязнение металлических форм при их использовании в технологии производства шин, увеличивает число производственных циклов между отдельными процессами очистки, повышает общую производительность и продлевает срок службы форм.

Новая технология химического покрытия позволяет создавать защитные нанослои. Покрытие состоит из двух слоев: основного слоя, связанного с поверхностью металла, и тефлона с термообработкой. Поверхность металлической формы требует подготовки ее качества и химической очистки. Толщина полученного покрытия составляет 20-25 µм и его идентификация, качественная и количественная (глубина покрытия), исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа.

Исследование включало испытания указанной технологии в рабочих условиях, выполненные на сплаве типов Al - Mg и Al - Si. Для испытаний было выполнено покрытие нескольких сегментов металлических форм, предназначенных для серийного производства шин для летнего и зимнего периодов. В результате было установлено, что общее число шин, изготовленных с применением внедренных в производственный процесс форм с покрытием, было в среднем на 200-400% выше числа шин, изготовленных с помощью форм без покрытия.

Пояснение рисунков на чертежах

Предпочтительный способ покрытия форм для производства шин согласно данному изобретению будет более подробно описан в виде конкретного примера выполнения с помощью приложенных чертежей, где на Фиг. 1 показана общая схема создания покрытия на металлических формах на базе алюминия, с описанием отдельных спецификаций технологических параметров. На Фиг. 2 показан фрагмент сегмента металлической формы после наложения покрытия. Фиг. 3 - результаты экспериментального измерения полученного покрытия.

Примеры реализации изобретения

45

Технологический процесс создания покрытия на металлических формах для производства шин из сплавов типа Al - Mg и Al - Si заключается в обезжиривании отдельных сегментов формы в ванне с рН 11,0-12,5 и протравливании при температуре от 50 до 70°С на протяжении 2-3 минут. А затем следует промыть сегмент в деминерализованной воде при температуре от 20 до 30°С, потом погрузить в металлическую ванну с рН от 4,8 до 5,2 при температуре от 25 до 30°С в течение 2-3 минут и вновь промыть в деминерализованной воде при температуре от 20 до 30°С. Далее следует сушка при температуре от 110 до 115°С в течение 20-25 минут, наложение окончательного покрытия в ванне с рН от 7,5 до 8,5 при температуре от 60 до 65°С в течение 15-16 минут и обжиг покрытия при температуре от 100 до 105°С в течение 30-40 мин.

Обезжиривающая ванна образована препаратом P1 и препаратом P2 в деминерализованной воде.

Металлическая ванна образована препаратом P3, препаратом P5-A или препаратом P5-B в деминерализованной воде.

Окончательное покрытие образовано препаратом P4 в деминерализованной воде. Металлические формы на базе алюминия с покрытием для производства шин были созданы в соответствии с технологическими процессами TP1 и TP2 и применены в производственных предприятиях за пределами территории Чешской республики.

Технологический процесс ТР1

Для испытания шин на производстве были изготовлены отдельные сегменты металлических форм из сплавов типа Al-Mg и Al-Si. Создание покрытия сегментов было выполнено с помощью следующего технологического процесса, который состоял из двух этапов.

1-ый этап технологического процесса ТР1

Формирование слоя, связанного с поверхностью металла

1. Обезжиривание и протравка

	Состав ванны:	15 г/л Р1+3 г/л Р2 + деминерализованная вода		
15	Температура:	от 50 до 55°C		
	pH:	от 11,0 до 12,5		
	Продолжительность:	2-3 мин		
	Примечание:	Содержание алюминия в ванне должно быть ниже 10 г/л.		

2. Промывка

5

10

20	Состав ванны:	деминерализованная вода
	Продолжительность:	недолго

3. Покрытие

	Состав ванны:	40 г/л Р3 + деминерализованная вода			
25	Температура:	от 25 до 30°C			
	pH:	от 4,8 до 5,2			

 Продолжительность:
 1-2 мин

 Примечание:
 рН ванны не должно превысить 5,2

В случае необходимости поправки рН следует воспользоваться Р5-А - увеличение рН или же Р5-В - снижение рН.

4. Промывка

 Состав ванны:
 деминерализованная вода

 Температура:
 от 20 до 30°C

 Продолжительность:
 недолго

5. Сушка

35

40

 Установка:
 Сушильная печь ВІΝDER

 Температура:
 от 110 до 115°C

 Продолжительность:
 20-25 мин

2-ой этап технологического процесса ТР1

Финализация покрытия

После завершения этапа образования слоя, связанного с поверхностью металла, и охлаждения сегмента металлической формы до температуры приблизительно 60°C следует этап, предназначенный для получения окончательного покрытия с помощью средства Р4.

1. Формирование окончательного покрытия

Состав ванны: от 10 до 12 г/л P4 + деминерализованная вода

RU 2 638 482 C2

Температура:	от 60 до 65°C
pH:	от 7,5 до 8,5
Продолжительность:	15-16 мин

2. Обжиг

5

10

20

 Температура:
 100° C

 Продолжительность:
 30 - 40 мин

 Примечание:
 Печь должна быть нагрета до требуемой температуры

Материал перед сушкой не промывают.

Работая с сегментами, нельзя допускать их контакт с незащищенными руками, чтобы не загрязнить поверхность, и поэтому необходимо использовать защитные перчатки.

На Фиг. 2 показан фрагмент сегмента металлической формы после наложения покрытия.

Технологический процесс ТР2

Сегменты металлических форм, подвергающиеся испытаниям, были изготовлены из сплавов типа Al-Mg и Al-Si и на протяжении длительного времени были использованы в производство шин. Их поверхность была без покрытия и подвергалась значительному износу. Сегменты были локально очищены и их поврежденные и загрязненные места отшлифованы. Покрытие сегментов было выполнено с использованием следующего технологического процесса.

1-ый этап технологического процесса ТР2

Формирование слоя, связанного с поверхностью металла

1. Обезжиривание и протравка

	Состав ванны:	30 г/л Р1+6 г/л Р2 + деминерализованная вода
25 Температура:		от 60 до 70°C
рH: от 11,0		от 11,0 до 12,5
	Продолжительность:	1-2 мин.
	Примечание:	Содержание алюминия в ванне должно быть ниже 10 г/л.

2. Промывка

30

Состав ванны:	деминерализованная вода			
Температура:	от 20 до 30°C			
Продолжительность:	недолго			

3. Покрытие

35

40

45

Состав ванны:	40 г/л Р3 + деминерализованная вода			
Температура:	от 25 до 30°C			
pH:	от 4,8 до 5,2			
Продолжительность:	2-3 мин.			
Примечание:	рН ванны не должно превысить 5,2			

В случае необходимости поправить рН следует использовать Р5-А - повышение рН, или Р5-В - снижение рН.

4. Промывка

 Состав ванны:
 деминерализованная вода

 Температура:
 от 60 до 70°С

Продолжительность: недолго

5. Сушка

RU 2 638 482 C2

 Установка:
 сушильная печь BINDER

 Температура:
 от 110 до 115°C

Продолжительность: 20-25 мин

2-ой этап технологического процесса ТР2

Финализация покрытия

После завершения этапа формирования слоя, связанного с поверхностью металла и охлаждения сегмента металлической формы приблизительно до 60°C, следует этап получения окончательного покрытия с помощью средства P4.

1. Формирование окончательного покрытия

Состав ванны:от 10 до 12 г/л Р4 + деминерализованная водаТемпература:от 60 до 65°CрН:от 7,5 до 8,5Продолжительность:15-16 мин

15 2. Обжиг

5

10

20

 Температура:
 100°C

 Продолжительность:
 30-40 мин

 Примечание:
 Печка должна быть нагрета до требуемой температуры.

Перед сушкой материал не промывают.

Работая с сегментами, нельзя допускать их контакт с незащищенными руками, чтобы не загрязнить поверхность, и поэтому необходимо использовать защитные перчатки на обоих этапах создания покрытия.

Экспериментальное измерение полученного покрытия с помощью электронного растрового микроскопа и EDS анализов

Измерение толщины готового покрытия было выполнено на электронном растровом микроскопе с помощью EDS анализа. В первой части анализов были выполнены точечные и плоскостные анализы в области покрытия для более точного анализа идентификации и наличия элементов в покрытии на основе знания веществ, использованных для покрытия. Результаты анализов подтверждают наличие именно углерода, фтора, кислорода, кремния и циркония в защитном покрытии. Затем был выполнен линейный анализ, с поверхности до грунтового материала. Цель анализа заключалась в наблюдении за концентрацией указанных элементов в зависимости от расстояния от поверхности сегмента. Было выполнено несколько измерений, которые показали, что толщина слоя находится в пределах от 22 до 25 µм.

45

1. Химический состав покрытия – точечный анализ

5	Элемент Series	unn. [wt.%]	С норм. [wt.%]	С атом. [ат.%]	С ошибка (3 Sigma) [wt.%]
	Алюминий K-series	80.46	68.74	53.60	12.21
	Углерод K-series	19.05	16.27	28.51	14.91
10	Кислород K-series	11.92	10.18	13.39	7.86
	Магний K-series	2.83	2.42	2.09	0.62
15	Силикон K-series	0.78	0.66	0.50	0.26
	Фтор K-series	2.02	1.72	1.91	2.01
	Итого:	117.06	100.00	100.00	·

В области покрытия были установлены следующие элементы из использованных химических веществ:

Высокое содержание Al (алюминия) и Mg (магния) из грунтового материала сплавов типа Al-Mg и Al-Si.

2. Химический состав покрытия - плоскостной анализ

25

	Element Series	unn. [wt.%]	С норм. [wt.%]	С атом. [ат.%]	С ошибка (3 Sigma) [wt.%]	
30	Алюминий K-series	74.29	63.20	47.63	11.28	
	60000	21.24	18.06	30.58	15.93	
	Углерод K-series	21.24	18.00	30.38	13.93	
	Кислород K-series	15.13	12.87	16.36	9.35	
35	Магний K-series	2.87	2.44	2.04	0.63	
	Фтор K-series	3.09	2.63	2.81	2.71	
	Силикон K-series	0.94	0.80	0.58	0.28	
40	Итого:	117.55	100.00	100.00		

В области покрытия были определены элементы из использованных химических веществ, а именно углерод (С) в количестве 18,06%, кислород (О) 12,87%, кремний (Si) 0,80% и фтор (F) 2,63%. Высокое содержание алюминия (Al) и магния (Mg) из грунтового материала сплавов типа Al-Mg и Al-Si.

Промышленная применимость

Способ создания покрытия на металлических формах из сплавов типа Al-Mg и Al-Si по данному изобретению можно использовать именно для форм, предназначенных для производства шин транспортных средств.

С (углерод) в количестве 16,27%, О (кислород) 10,18%, Si (кремний) 0,66% а F (фтор) 1,72%.

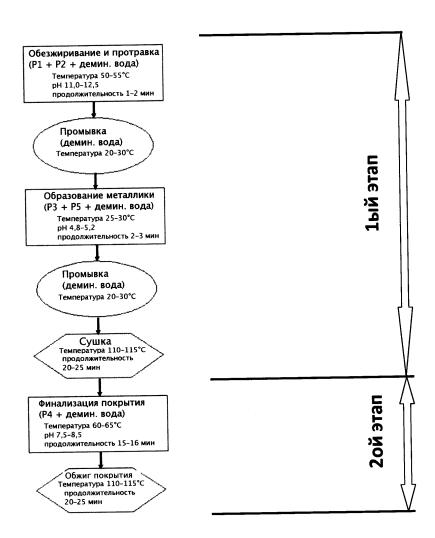
(57) Формула изобретения

- 1. Способ нанесения покрытия на металлические формы из сплава для производства автомобильных шин типа A1 Mg и A1 Si, характеризующийся тем, что форму обезжиривают и протравливают в ванне с рН от 11,0 до 12,5 при температуре от 50 до 70°С в течение 1-2 мин, промывают в деминерализованной воде при температуре от 20 до 30°С, затем погружают в ванну с жидким циркониевым пассивирующим средством с рН от 4,8 до 5,2 при температуре от 25 до 30°С на 2-3 мин, затем вновь промывают в деминерализованной воде при температуре от 20 до 30°С, сушат при температуре от 110 до 115°С в течение 20-25 мин и формируют окончательное покрытие в ванне с водной дисперсией политетрафторэтилена с рН от 7,5 до 8,5 при температуре от 60 до 65°С на протяжении 15-16 мин, покрытие обжигают при температуре от 100 до 105°С на протяжении 30-40 мин.
- 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что обезжиривающая и протравливающая ванна содержит щелочное средство на базе воды с содержанием 30-50% гидроокиси натрия и до 5% этилендиаминтетраацетата тетранатрия и жидкой комбинации тензидов на основе воды с содержанием аминов до 10% в деминерализованной воде.
- 3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что жидкое эффективное циркониевое пассивирующее средство содержит до 0,5% гексафторциркониевой кислоты, или средство на основе воды с содержанием до 10% кислоты азотной, или средство на основе воды с содержанием до 10% гидрогенкарбонат и до 10% амония-карбамата.
- 4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что окончательное покрытие представляет собой дисперсию политетрафторэтилена на основе воды, которая растворима в воде, с содержанием до 5% неионогенного поверхностно-активного вещества в деминерализованной воде.

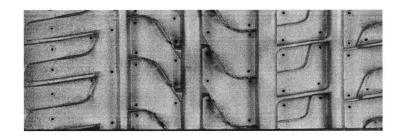
30

35

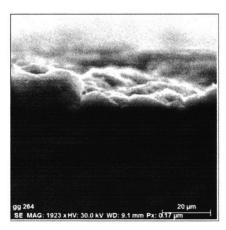
40

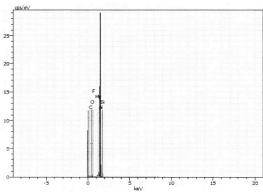


Фиг. 1



Фиг. 2





Фиг. 3