Kompozitní povlak Zn-PTFE

Zn-PTFE composite coating

Valeš M.¹, Pazderová M.¹, Diblíková L.¹, Jeníček V.¹, Szélag P.², Kudláček J.³

¹ Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s.

² Pragochema, s.r.o.

³ Fakulta Strojní, ČVUT Praha

E-mail: m.vales@vzlu.cz

Kompozitní povlaky v současnosti nacházejí stále širší využití, ať už jako funkční nebo i dekorativní. V důsledku neustále rostoucích požadavků na vlastnosti funkčních povlaků je nezbytné vyvíjet nové technologie, které vyhoví těmto nárokům. Uvedená práce shrnuje výsledky dosažené během vývoje kompozitního povlaku na bázi galvanicky nanášeného zinku se začleněnými částicemi PTFE (polytetrafluorethylen). Kombinací zinkové matrice a PTFE částic dochází ke vzniku povlaku s unikátními vlastnostmi, které jsou jednotlivými složkami samostatně nedosažitelné. Vlastnosti kompozitního povlaku byly ověřeny řadou analytických metod (např. gravimetrie, SEM, ESCA, FTIR, mikroskopie, měření tribologických vlastností, atd.), aby bylo možné zjistit, zda výsledný povlak dosahuje očekávaného složení a zejména požadovaných vlastností. Výsledky analýz odhalily, že nejvhodnější metodou pro stanovení složení a homogenity distribuce částic je FTIR, která na rozdíl od ostatních použitých postupů umožňuje kvalitativní stanovení přítomnosti PTFE částic. Měření tribologických vlastností dále prokázalo zlepšení součinitele tření u vrstev obsahujících PTFE částice ve srovnání s povlakem tvořeným pouze zinkem.

At present, composite coatings are being more and more frequently used for their functional or decorative properties. As a result of increasing demands on the properties of functional coatings, it is inevitable to develop new technologies that would accommodate these demands. The study summarizes results achieved during the development of a composite coating based on galvanically deposited zinc with incorporated PTFE particles (polytetrafluorethylen). The combination of a zinc matrix and PTFE particles leads to formation of a coating with unique properties that would be separately unachievable by individual elements. The properties of composite coating were verified by a range of analytical methods (e.g. gravimetry, SEM, ESCA, FTIR, microscopy, tribologic properties testing, etc.) so as to find out whether the resulting coat has achieved the estimated composition, and especially the required properties. The analysis results indicated that the best method for determination of composition and homogeneity of particles distribution was FTIR, which in contrast to other applied procedures supported qualitative determination of the presence of PTFE particles. The tribologic properties testing also proved the improvement of the friction factor for layers containing PTFE particles compared to the coating consisting of zinc only.

ÚVOD

Povrchové úpravy, včetně galvanických, jsou v současné době již na velmi vysoké úrovni jak z hlediska technologií vylučování, tak i z hlediska vlastností, které výsledné povlaky poskytují. Také proto se může zdát, že se míra pokroku a inovací v posledních letech snížila a že již nevznikají zcela nové a převratné typy povlaků. Tradiční typy povrchových úprav byly již v průběhu mnoha let vylepšovány takřka k dokonalosti, a tak lze v poslední době, až na výjimky, sledovat pouze drobná vylepšení stávajících technologií. Hnacímotorem těchto inovací a změn v povrchových úpravách byla v posledních letech zejména otázka zdravotní, hygienické a ekologické přijatelnosti technologií a materiálů, umocňovaná legislativními požadavky. V důsledku těchto požadavků došlo k omezení některých typů technologií (materiálů) a nutnému nahrazení jinými technologiemi (povlaky). Nově se prosazující technologie a povlaky obvykle vycházejí ze stávajících znalostí a vědomostí. Tyto technologie a povlaky bývají nově modifikovány

s cílem poskytnout co možná nejuvěrnější alternativu k indexovaným technologiím a materiálům. V omezené míře k inovacím přispívá i postupný vývoj techniky jako takové, zejména v oblasti řízení a automatizace.

Protikoroziční odolnost je hlavním parametrem požadovaným u zinkových povlaků. V poslední době jsou ale od těchto povlaků vyžadovány i další vlastnosti, zejména pak nízký koeficient tření. Tyto požadavky pocházejí nejčastěji z automobilového průmyslu, ale také z jiných průmyslových odvětví (ventilátory, výrobky letecké techniky, apod.). Obvyklým způsobem řešení daného problému je aplikace vícevrstevných povlaků [1], ovšem tato technologie je komplikovanější, časově, energeticky a ekonomicky náročnější. Další komplikace představuje větší tloušťka vrstvy, což může způsobovat nepřesné lícování konstrukčních prvků.

Jiný způsob řešení se nabízí ve využití technologie kompozitního povlakování. Při vhodné kombinaci materiálů vznikají kompozitní povlaky s dobrou protikoroziční odolností a s nízkým koeficientem tření a zlepšenou ošetrudností [2-11]. Jedná zejména o kompozitní

povlaky tvořené niklovou maticí, ve které jsou dispergované PTFE částice. Průmyslová aplikace se týká Ni-PTFE povlaku vytvořeného bezproudovým procesem.

Hlavním cílem uvedeného vývoje byla nová technologie povlakování, která vychází z tradičního galvanického zinkování, poskytující povlak, který kombinuje ochranné protikorozní vlastnosti, založené na katodické ochraně substrátů, se zlepšenými tribologickými ukazateli, zejména pak z hlediska snížení hodnoty koeficientu tření. Součástí vývoje byla jednak samotná technologie povlakování (postup, druh a složení lázně, typ PTFE, jeho forma pro použití v povlaku, zrnitost a koncentrace, dále návrh speciálního typu van, řešení cirkulace lázně, jednotlivé technologické parametry – pH, T, t, A, ...), ale i řešení mnoha dalších souvisejících oblastí, jako použití různých metod sledování a hodnocení parametrů povlakování, či vlastností samotného povlaku (koeficient tření, otěruvzdornost, koroze, metody pro analýzy povlaků - gravimetrie, termogravimetrie, mikroskopie, SEM, GD-OES, XRD, Raman, ESCA, IČ, ...).

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Povlaky Zn-PTFE byly aplikovány na vzorky oceli tř. 11 o rozměrech $50 \times 135 \times 2,5$ mm elektrolytickým zinkováním ze slabě kyselé lázně, do níž byla přidána

teflonová disperze. Před samotnou aplikací povlaků byly vzorky odmaštěny v roztoku NaOH o teplotě $45-85^\circ\text{C}$, opláchnuty a následovala aktivace v zředěné HCl a oplach. Uvedená technologie je založena na použití slabě kyselé lázně, do níž byla přidávána teflonová disperze obsahující 60 hm.% PTFE částic o velikosti $0,05-0,5\ \mu\text{m}$. Běžné slabě kyselé zinkovací lázně nedostatečně dispergují částice teflonu a ty se pak do povlaku nedostatečně zabudovávají nebo se v povlaku vyskytují hrubší agregáty s částicemi teflonu. Teprve lázeň s přidavkem anionaktivních a neionogenních dispergátorů optimálně rozděljuje částice teflonu v povlaku. Upravená zinkovací lázeň bez obsahu teflonu byla dodávána firmou Pragochema pod označením Pragopal Zn 3700 a pracuje na bázi chloridových elektrolytů. Zatím co lázeň bez obsahu PTFE disperze byla nízkopěňivá a umožňovala míchání vzduchem, lázeň s disperzí pěnila vlivem tenzidů obsažených v disperzi a bylo nezbytné provádět míchání lázně pouze pohybem katodové tyče. PTFE disperze je běžně komerčně dostupná. Podíl disperze v lázni byl definován v závislosti na požadovaných parametrech výsledného kompozitního povlaku. Technologie aplikace se od běžného zinkování odlišuje zejména zinkovací vanou, která je tvarově a konstrukčně upravena tak, aby docházelo k rovnoměrné distribuci PTFE částic v objemu elektrolytu při cirkulaci lázně a nedocházelo

Obr. 1. Galvanická linka pro vylučování kompozitního povlaku Zn-PTFE

Fig. 1. Galvanizing line for Zn-PTFE coating deposition

k nehomogenitě, usazování na dně, aglomeraci částic, apod. Vana je dále vybavena jak topnými tělesy, tak i chladícím okruhem, pohybem katodové tyče a systémem cirkulace lázně. Technologickou operaci povlakování Zn-PTFE lze obecně vřadit jako alternativní operaci za obvyklé zinkování. Uspořádání galvanické linky je uvedeno na Obr. 1. S použitím tohoto typu uspořádání je možné vylučovat i dvojvrstvé povlaky zinku, přičemž podíl tloušťek vrstvy bez teflonu a s teflonem se řídí požadavky na celkovou korozní odolnost povlaku. Pro získání nízkého koeficientu tření je třeba minimálně 5 μm kompozitního povlaku s teflonem. Na Obr. 2 jsou zobrazeny praktické způsoby aplikace kompozitního povlaku Zn-PTFE. Po vzhledové stránce není na první pohled patrná žádná významná odchylka od tradičních povlaků Zn; v případě vrstev s následnou konverzní úpravou je vzhled dán stejně finálním povlakem.

Aby bylo možné vytvářet povlaky splňující požadované parametry bylo nezbytné zjistit a ověřit optimální nastavení podmínek procesu, které by zajistilo rovnoměrné rozložení PTFE částic v zinkové matici a následně i dosažení požadovaných, zejména funkčních vlastností výsledného povlaku. Tyto optimalizace technologie povlakování byly součástí uskutečněných vývojových prací.

Zn-PTFE povlaky byly hodnoceny jak z hlediska jejich složení, tak z hlediska jejich funkce. Pro zjišťování přítomnosti a rovnoměrnosti rozložení PTFE částic v povlaku byla ověřována celá řada metod, jako např. gravimetrie, termogravimetrie, optická i elektronová mikroskopie, XRF, GD-OES a další; jako nejvhodnější metoda se ukázala infračervená (IČ) spektroskopie, a dále elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA). Funkční parametry povlaků byly ověřovány zejména z hledisek korozní odolnosti a tribologických vlastností.

Analýza povlaků IČ spektroskopií byla prováděna v Centrálních laboratořích VŠCHT Praha. Byl použit spektrometr Nicolet 6700 (Thermo-Nicolet, USA) ve spojení s mikroskopem Continuum. Měření byla vždy provedena na třech místech zkušební vzorku (nahore, uprostřed, dole) k ověření homogenity rozložení PTFE částic v povlaku. Získaná spektra byla zpracována programem Omnic 7.3 (Nicolet Instruments Co.).

Přítomnosti PTFE v zinkovém povlaku byla založena na identifikování pro PTFE charakteristických absorpčních pásů v daných IČ spektrech. Tyto pásy se vyskytují při vlnočtech okolo 1149 a 1204 cm^{-1} a odpovídají valenčním vibracím C-F vazeb v PTFE.

K vizuálnímu doplnění informací o složení povlaku Zn-PTFE byly provedeny analýzy morfologie a tloušťky povlaku, prováděné na metalografických výbrusech. Na Obr. 3 jsou příklady fotografií výbrusu povlaku získané pomocí laserového konfokálního mikroskopu Olympus Lext OLS 3000, ve kterých jsou patrné černé útvary představující aglomeráty PTFE částic (velikost jednotlivých částic je 0,05-0,5 μm).

Vliv PTFE částic v zinkové matici na třecí vlastnosti povlaků byl měřen pomocí Tribometru TOP3 na ČVUT v Praze [12]. Třecí dvojici představovala deska a tableta se Zn nebo Zn-PTFE povlakem. Měření vedené jako suché tření probíhalo při zatížení 9,81 N, rychlost pohybu byla 35 cyklů za minutu a jednotlivé měřené úseky trvaly každý dvě minuty.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Při rozboru mikrostruktury bylo možné zaznamenat v povlaku přítomnost PTFE částic. Je ovšem nezbytné konstatovat, že žádná z mikroskopických metod se neukázala být pro praktické využití dostatečně kvalitní

Obr. 2. Šrouby s aplikovaným povlakem (a) Zn-PTFE, (b) Zn + chromát, (c) Zn-PTFE + chromát
Fig. 2. Coated bolts (a) Zn-PTFE, (b) Zn + passivation, (c) Zn-PTFE + passivation

Obr. 3. Mikroskopické snímky řezu Zn-PTFE povlakem
Fig. 3. Microscopic cross-section images of Zn-PTFE coating

a 100% přesnou metodou, např. pro zjišťování množství PTFE v povlaku a homogennost jeho distribuce. Proto byly tyto metody používány pouze jako doplňkové. Jak bylo uvedeno již dříve, pro zjišťování přítomnosti PTFE v povlaku se nakonec nejvíce osvědčila infračervená spektroskopie. Analýzou vzorků připravených za různých podmínek bylo možné sledovat vliv následujících parametrů - teplota, proudová hustota, způsob míchání. Ukázalo se, že způsob míchání zinkovací lázně je velice důležitým parametrem, který zásadním způsobem rozhoduje o výsledných vlastnostech povlaku. Na Obr. 4 jsou uvedeny výsledky analýzy vlivu způsobu míchání lázně a ze zobrazených spekter je evidentní, že kontinuální způsob míchání je jediná možnost, jak zajistit homogenní složení povlaku.

Jedním z nejdůležitějších hledisek při zjišťování a hodnocení tribologických vlastností povlaků byly koeficienty tření. Měření probíhala při použití různých kombinací materiálů/povlaků. Jako doplňková tribologická měření byla prováděna i měření na principu „ball on disc“. Relativní porovnání zobecněných údajů

zjištěných koeficientů tření u vzorků s povlakem Zn-PTFE oproti vzorkům s běžným povlakem Zn, resp. pouze ocelových vzorků bez povlaku, jsou znázorněna na Obr. 5 a Obr. 6. Tyto výsledky jsou založeny na získaných výsledcích reálných měření.

Z výsledků je patrné významné snížení statického i dynamického koeficientu tření v případě povlaku Zn-PTFE, resp. funkčních dvojic s tímto povlakem. Při podrobnější analýze výsledků lze vysledovat i zřetelný trend snižování koeficientu tření se vzrůstajícím obsahem PTFE v kompozitním povlaku.

Sledována a hodnocena byla i ořezuvzdornost, a to jednak za pomoci sledování hmotnostních úbytků, a dále sledováním doby do porušení/poškození povlaku, např. zadření funkční dvojice. Ve většině případů byla ořezuvzdornost u povlaků Zn-PTFE významně lepší než u jiných materiálů; v některých případech ale došlo i ke zhoršení ukazatelů ořezuvzdornosti. Obvyklou příčinou byl vznik lokálních mikrosvarů. Celkově lze ale hodnotit přínos povlaku Zn-PTFE i ke zlepšení ořezuvzdornosti za významný.

Obr. 4. IČ spektra analýz Zn-PTFE povlaků připravených s (a) přerušovaným, (b) kontinuálním způsobem míchání
Fig. 4. IR spectra of Zn-PTFE composite coatings prepared at different mode of stirring: (a) intermittent, (b) continuous

Obr. 5. Zobecněné ukazatele statického (vlevo) i dynamického (vpravo) součinitele tření naměřené na tribometru TOP3
 Fig. 5. Generalized index of static (left) and dynamic (right) coefficient of friction measured by tribometer TOP3

Obr. 6. Zobecněné ukazatele statického (vlevo) i dynamického (vpravo) součinitele tření naměřené metodou „ball on disc“
 Fig. 6. Generalized index of static (left) and dynamic (right) coefficient of friction measured by „ball on disc“ method

Obr. 7. Porovnání korozní odolnosti
 Fig. 7. Comparison of corrosion resistance

Korozní odolnost byla ověřována standardní zkouškou v neutrální solné mlze dle normy ČSN ISO EN 9227. Zkouška byla zaměřena na relativní porovnání výsledků u povlaku tradičního Zn a kompozitního povlaku Zn-PTFE. Sledován byl zejména vznik, případně rozsah, „šedobílého závoje“, korozních důlků,

bílých a červených korozních produktů. Získané výsledky korozních zkoušek jsou shrnuty na Obr. 7.

Na základě obdržených výsledků lze konstatovat, že z hlediska relativního porovnání povlaků Zn-PTFE (Zn-PTFE + pasivace) s běžnými povlaky Zn (Zn + pasivace), nebyly shledány žádné významné rozdíly v ko-

rozní odolnosti obou zmíněných typů povlaků. V ojedinělých případech byla dokonce patrna vyšší protikorozní odolnost u povlaku Zn-PTFE než u běžných zinkových povlaků, což je možno zdůvodnit inertností částic PTFE v prostředí provedené korozní zkoušky.

ZÁVĚR

Zcela nové technologie vznikají dnes již opravdu velmi výjimečně a ojediněle. Jedním z mála příkladů zcela nového typu povrchové úpravy je funkčně ochranný povlak Zn-PTFE, jehož vývoj probíhal v období 2009-2012 a to zejména ve spolupráci Výzkumného a zkušebního leteckého ústavu, a.s. v Praze, Fakulty strojní ČVUT Praha a firmy CVP galvanika s.r.o. Příbram. Jedná se o anorganicko-organický kompozitní povlak, jehož matrice je tvořena běžným zinkovým povlakem, ve kterém jsou homogenně rozloženy částice PTFE. V důsledku zapracování PTFE částic do zinkového povlaku tak vzniká částicová kompozitní struktura.

Na základě výsledků získaných v průběhu výzkumu lze konstatovat, že byla vyvinuta a ověřena kompletní technologie povlakování kompozitním povlakem Zn-PTFE. Povlak vyloučený touto technologií byl podroben mnoha analýzám různého typu, zaměřeným jak na jeho složení a homogenitu, tak i na jeho vlastnosti. Předmětem sledování a hodnocení byly zejména vzhled, protikorozní odolnost, koeficient tření vybraných typů funkčních dvojic (kombinace Zn-PTFE, Zn, ocel), otěruvzdornost, a některé další vybrané jakostní ukazatele.

Kompozitní povlak Zn-PTFE představuje jedno z možných řešení pro aplikace, ve kterých je vyžadována kombinace protikorozní odolnosti a nízkého koeficientu tření. Tento povlak nabízí řešení bez nutnosti dalších, speciálních přídavných vrstev, např. kluzných. Technologie povlakování, resp. povlak samotný, je nový jak v tuzemském měřítku, tak i z hlediska celého světa, což je podloženo více rešeršemi, včetně prověření Úřadu průmyslového vlastnictví ČR, který této technologii udělil patent. Technologie, resp. výsledné vlastnosti povlaku, byly nejen odzkoušeny laboratorně, ale také v rámci poloprovozní instalace technologie v reálné galvanovně.

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci řešení projektu TIP č. FR-TI1/047 podpořeného účelovou dotací MPO ČR.

LITERATURA

1. Automotive fastener coatings, presentation of the technology of Atotech Deutschland GmbH.
2. Wu, Y.; Liu, H.; Shen, B.; Liu, L.; Hu, W. The friction and wear of electroless Ni-P matrix with PTFE and/or SiC particles composite. *Tribol. Int.* **2005**, *39*, 553–559.
3. Berçot, P.; Peña-Muñoz, E.; Pagetti, J. The friction and wear of Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation. *Surf. Coat. Technol.* **2002**, *157*, 282–289.
4. Zhao, Q.; Liu, Y.; Abel, E. W. Effect of Cu content in electroless Ni-Cu-P-PTFE composite coatings on their anti-corrosion properties. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *87*, 332–335.
5. Losiewicz, B.; Stepień, A.; Gierlotka, D.; Budniok, A. Composite layers in Ni-P system containing TiO₂ and PTFE. *Thin Solid Films* **1999**, *349*, 43–50.
6. Zhao, Q.; Liu, Y. Investigation of graded Ni-Cu-P-PTFE composite coatings with antiscaling properties. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *229*, 56–62.
7. Serhal, Z.; Morvan, J.; Rezrazi, M.; Berçot, P. Fast method of qualitative analysis of PTFE particles in the Au-Co, PTFE composite coatings by infrared spectroscopy. *Surf. Coat. Technol.* **2001**, *140*, 166–174.
8. Serhal, Z.; Morvan, J.; Berçot, P.; Rezrazi, M.; Pagetti, J. Fast method of qualitative analysis of PTFE particles in the Determination of the incorporation rate of PTFE particles in Au-Co-PTFE composite coatings by InfraRed Reflection Absorption Spectroscopy. *Surf. Coat. Technol.* **2001**, *145*, 233–241.
9. Ramalho, A.; Miranda, J. C. Friction and wear of electroless NiP and NiP+PTFE coatings. *Wear* **2005**, *259*, 828–834.
10. Hao-Jie, S.; Zhao-Zhu, Z. Study on the tribological and hydrophobic behaviors of phenolic coatings reinforced with PFW, PTFE and FEP. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 1037–1044.
11. Farias, M.; Santos, C.; Panossian, Z.; Sinatora, A. Friction behaviour of lubricated zinc phosphate coatings. *Wear* **2009**, *266*, 873–877.
12. Rožkanin, P. Tribologické parametry povlaků s kluznými vlastnostmi, <http://stc.fs.cvut.cz/History/2011/Sbornik/papers/pdf/1100068-1.pdf> (accessed 5. 4. 2013).