

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

Galvanické kompozitní povlaky se specifickými vlastnostmi

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:	Bc. Martin Kubový
Vedoucí práce:	Ing. Jiří Kuchař Ph.D., IWE
Studijní program:	N0715A270001 - Výrobní inženýrství
Studijní obor:	N071TVIN - Bez specializace
Praha 9. 8. 2023	



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení:	Kubový	Jméno: Martin	Osobní číslo: 484123				
Fakulta/ústav:	Fakulta strojní						
Zadávající kate	edra/ústav: Ústav s í	trojírenské technologie					
Studijní progra	m: Výrobní inženýrs	tví					
Specializace:	Bez specializace						
I. ÚDAJE K DIP	LOMOVÉ PRÁCI						
Název diplomové	práce:						
Galvanické kom	pozitní povlaky se s	specifickými vlastnostmi					
Název diplomové	práce anglicky:						
Galvanic compo	site coatings with s	pecific properties					
Pokyny pro vypra	cování:						
 1) Rozbor problematiky galvanického pokovování 2) Slitinové a kompozitní galvanické povlaky na bázi niklu 3) Druhy disperzních částic - kluzné a otěruvzdorné 4) Zhotovení vzorků 5) Metalografie a tribologické vlastnosti zhotovených vzorků 6) Diskuze získaných výsledků 							
Seznam doporuče	Seznam doporučené literatury:						
Odborné časopisy	Odborné časopisy Technický týdeník, MM Spektrum, Povrchář						
Jméno a pracoviš	tě vedoucí(ho) diplom	nové práce:					
Ing. Jiří Kuchař,	, Ph.D. ústav stroj	írenské technologie FS					

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc. ústav strojírenské technologie FS

Datum zadání diplomové práce: 26.04.2023

Termín odevzdání diplomové práce: 11.08.2023

Platnost zadání diplomové práce: 31.12.2023

Ing. Jiří Kuchař, Ph.D.	doc. Ing. Ladislav Kolařík, Ph.D.	doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis vedoucí(ho) práce	podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry	podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlášení

Tímto prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Jiřího Kuchaře Ph.D., IWE, a to pouze pomocí podkladů uvedených v seznamu použité literatury v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací, vydaným ČVUT v Praze 1. 7. 2009.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č.121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne:

.....

Podpis autora

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat mému vedoucímu diplomové práce panu Ing. Jiřímu Kuchaři Ph.D., IWE za ochotnou spolupráci, čas, trpělivost a za odborné vedení. Dále bych chtěl poděkovat konzultantu panu doc. Ing. Viktoru Kreibichovi, CSc., Ing. Miroslavu Sahulovi Ph.D. a Ing. Martinu Sahulovi Ph.D. a všem dalším zaměstnancům Stojní Fakulty strojní ČVUT v Praze, kteří mi pomohli či poskytli cenné rady v dílčích částech práce.

V neposlední řadě srdečně děkuji mé rodině a přítelkyni za neutuchající trpělivost a neustálou podporu během mého studia.

Seznam zkratek a symbolů

Označení	Název
g	gram
1	litr
kg	kilogram
m	metr
kPa	kilopascal
F	síla
nm	nanometr
A	ampér
cm	centimetr
dm	decimetr
Ν	newton
V	napětí
m	hmotnost
М	molární hmotnost
Ν	mocenství
F	Faradayova konstanta
Ι	proud
t	čas
Ac	elektrochemický ekvivalent
r	proudová účinnost
kHz	kilohertz
mol	látkové množství
С	coulomb
S	plocha
pH	vodíkový exponent
min	minuta
MPa	megapascal
S	sekunda
mm	milimetr
mg	miligram
%	procento
hm.%	hmotnostní procento
0	stupeň

Seznam zkratek a symbolů

Označení	Název
Т	teplota
С	Celsius
J	proudová hustota
HV	tvrdost podle Vickerse
μm	mikrometr
f, CoF	činitel tření
F _N	normálová síla
F _T	třecí síla
Ra	průměrná aritmetická odchylka profilu
Rz	střední hloubka drsnosti
EF	faktor navýšení
Zn	zinek
Ni	nikl
Р	fosfor
Со	kobalt
Mg	hořčík
Fe	železo
Sn	cín
Cr	chrom
Si	křemík
Cu	měď
Ag	stříbro
Au	zlato
Pt	platina
Н	vodík
0	kyslík
W	wolfram
Al	hliník
В	bór
С	uhlík
ZnSO ₄	síran zinečnatý
CuCl ₂	chlorid měďnatý
H_2SO_4	kyselina sírová

Seznam zkratek a symbolů

Označení	Název	
NaCl	chlorid sodný	
HCl	kyselina chlorovodíková	
Cr_3C_2	dikarbid trichromu	
TiB ₂	diborid titanu	
SiC	karbid křemíku	
TiC	karbid titanu	
ZrC	karbid zikona	
WC	karbid wolframu	
SiO ₂	oxid křemičitý	
Al_2O_3	oxid hlinitý	
ZrO_2	oxid zirkoničitý	
TiO ₂	oxid titaničitý	
KNB	kubický nitrid bóru	
SiO_2	oxid křemičitý	
Al_2O_3	oxid hlinitý	
ZrO_2	oxid zirkoničitý	
CeO_2	oxid ceričitý	
TiO ₂	oxid titaničitý	
PTFE	polytetrafluorethylen	
MoS_2	sulfid molybdeničitý	
WS_2	sulfid wolframičitý	
ZnS	sulfid zinečnatý	
FCC	plošně středěná krystalová mřížka	
НСР	hexagonální krystalová mřížka	
NaOH	hydroxid sodný	
EN	evropská norma	
ČSN	československých technických norem	
ISO	mezinárodní organizace pro normalizaci	
D	syntetický diamant	
XLS	syntetický jíl	
ECC (CEC)	kompozitní galvanické povlaky	

Anotace

Název diplomové práce:	Galvanické kompozitní povlaky se specifickými vlastnostmi			
Autor práce:	Bc. Martin Kubový			
Vedoucí práce:	Ing. Jiří Kuchař Ph.D., IWE			
Konzultant:	doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.			
Akademický rok:	2022-2023			
Vysoká škola:	ČVUT v Praze, Fakulta strojní			
Ústav:	12133 – Ústav strojírenské technologie			
Vedoucí ústavu:	doc. Ing. Ladislav Kolařík, Ph.D., IWE			
Rozsah práce:	108 stránek, 35 tabulek, 85 obrázků, 4 rovnice			
Klíčová slova:	Galvanické pokovování, Kompozitní povlaky, Disperzní			
	částice, Nikl, Opotřebení, Činitel tření			

Annotation

Title of the final thesis:	Galvanic composite coatings with specific properties			
Author:	Bc. Martin Kubový			
Supervisor:	Ing. Jiří Kuchař Ph.D., IWE			
Consultant:	doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.			
Academic year:	2022-2023			
University:	CTU in Prague, Faculty of Mechanical Engineering			
Department:	12133 – Department of Manufacturing Technology			
Head of department:	doc. Ing. Ladislav Kolařík, Ph.D., IWE			
Extent:	108 pages, 35 tables, 85 pictures, 4 equations			
Keywords:	Electroplating, Composite coatings, Dispersed particles,			
	Nickel, Wear, Friction coefficient			

Obsah

1	Úvod	Úvod13				
2	Galvanické pokovování1					
	2.1	Princip	p galvanicky vyloučených povlaků	15		
	2.2 Významné parametry galvanického pokovení			17		
	2.3	Techn	ologický postup galvanického pokovení	18		
	2.3.1	l Př	ředúprava povrchu	19		
	2.	3.1.1	Mechanická	19		
	2.	3.1.2	Chemická	20		
	2.3.2	2 La	ázně galvanického pokovení	22		
	2.3.3	3 D	okončovací operace	23		
	2.	3.3.1	Vyjasnění	23		
	2.	3.3.2	Pasivace	23		
	2.	3.3.3	Utěsnění	23		
3	Slitin	nové p	ovlaky	24		
	3.1	Slitino	vé povlaky na bázi zinku	25		
	3.1.1	l Zı	n-Ni	25		
	3.1.2	2 Zi	n-Co	26		
	3.2	Slitino	vé povlaky na bázi niklu	27		
	3.2.1	l N	i-Co	27		
	3.2.2	2 N:	i-P	28		
4	Kom	pozitn	ú povlaky	31		
	4.1	Matric	e	32		
	4.1.1	l M	latrice z čistých kovů	33		
	4.	1.1.1	Chromové matrice	33		
	4.	1.1.2	Železné matrice	33		
	4.	1.1.3	Měděné matrice	33		
	4.	1.1.4	Niklové matrice	33		
	4.1.2	2 M	latrice ze slitin kovů	34		
	4.2	Disper	gované částice	34		
	4.2.1	l D	isperzní částice tvořené prvky	34		

	4.2	2.2	Dis	perzní částice tvořené sloučeninami a nekovy	.35
	4.2	2.3	Otě	ruvzdorné částice	.35
4.2.3.1 4.2.3.2		.1	Syntetický diamant	.35	
		.2	Karbid křemíku – SiC	.37	
		4.2.3.	.3	Oxid hlinitý - Al ₂ O ₃	.38
	4.2	2.4	Klu	zné částice	. 39
		4.2.4.	.1	Polytetrafluorethylen – PTFE	. 39
		4.2.4.	.2	Syntetický jíl - XLS Laponite	.41
5	Mí	chání	elek	trolytů	. 42
6	Tri	bolog	gie		. 43
	6.1	.1	Bre	ak - away force	.45
	6.1	.2	Stic	k-slip	.46
	6.2	Maz	ziva.		.46
	6.3	Opc	otřeb	ení	.47
	6.3	8.1	Adł	neze	.48
6.3.2 A		Abr	Abraze48		
	6.3	8.3	Ero	ze	.49
	6.3	8.4	Kav	vitace	.49
	6.3	8.5	Vib	race	.50
	6.3	8.6	Kor	oze	.51
	6.3	8.7	Úna	vové opotřebení	.51
7	Exp	perim	nentá	lní část	. 53
	7.1	Příp	orava	vzorků	.53
	7.1	.1	Měì	ření drsnosti	.54
	7.1	.2	Měì	ření hmotnosti	.54
	7.2	Gal	vanio	cké pokovování	.55
	7.2	2.1	Tec	hnologický postup	.55
	,	7.2.1.	.1	Předúprava	.56
	,	7.2.1.	.2	Pokovovací soustava	.57
	7.2	2.2	Star	novení tloušťky a doby pokovení	. 59
	,	7.2.2.	.1	Teoretické hodnoty vylučovací rychlosti	. 59
	7.2.2		.2	Empirické hodnoty vylučovací rychlosti	.60

7.2.3	Charakteristika lázně	62
7.2.3.1	1 Slitinový povlak Ni-P	
7.2.3.2	2 Kompozitní povlak Ni-P-D	64
7.2.3.3	3 Kompozitní povlak Ni-P-XLS	65
7.3 Meta	alografie	67
7.3.1	Odběr a dělení	67
7.3.2	Fixace	68
7.3.3	Broušení a leštění	68
7.3.4	Měření tloušťky povlaku	69
7.4 Mete	odika testování	73
7.4.1	Ohybová zkouška	73
7.4.1.1	1 Postup zkoušení	73
7.4.2	Zkouška teplotním šokem	75
7.4.2.1	1 Postup zkoušení	75
7.4.3	Tribologické testování	79
7.4.3.1	1 Postup měření	79
7.4.3.2	2 Slitinový povlak Ni-P	81
7.4.3.3	3 Kompozitní povlak Ni-P-D	84
7.4.3.4	4 Kompozitní povlak Ni-P-XLS	87
8 Diskuse	výsledků	90
8.1 Zkou	uška v ohybu	90
8.2 Zkou	uška teplotním šokem	90
8.3 Drsnost povlaku		91
8.4 Hmc	otnostní úbytek	92
8.5 Čini	tel tření	93
9 Závěr		97
Bibliografie		98
Seznam tabul	ek	104
Seznam obráz	zků	
Seznam rovni	ic	

1 Úvod

Současný trend neúprosně zvyšující se světové populace, a rychle rozvíjející se technologický vývoj, je spojený se stále rostoucí větší energetickou poptávkou. Celosvětově však dochází k postupnému vyčerpávání neobnovitelných energetických zdrojů, které budou muset být postupně nahrazeny ekvivalentními alternativami. Východisko nastávajícího problému lze hledat v obnovitelných zdrojích a v minimalizování spotřeby. Řešení ve snížení množství potřebné energie se nabízí ve všech možných odvětvích a oblastech.

Například z hlediska tribologie některé odhady naznačují, že ve Spojených státech amerických způsobily v roce 1966 problémy spojené s třením a opotřebením ztráty přibližně 4 % hrubého národního produktu. Mezitím v roce 2013 zhruba třetina celosvětových zdrojů energie byla využita na překonání opotřebení. V tomto odvětví proto lze spatřit možnosti úspory ve zvýšení účinnosti procesu či minimalizaci vznikajícího opotřebení vhodným výběrem materiálu případně jeho povrchové úpravy. [44]

Jednou z mnoha možností zlepšující funkční vlastnosti výrobku je galvanické pokovování, které představuje nejrozšířenější povrchovou úpravu v průmyslové výrobě. Jeho primárním účelem je v aplikacích zaručit korozivzdornost, avšak i typy povlaků vyžadují funkční vlastnosti jako například nízký činitel tření, či malé opotřebení. Kombinaci těchto vlastností splňují kompozitní povlaky, které přidáním disperzních částic poskytují nové možnosti.

Teoretická část práce se zabývá rozborem zmíněného galvanického pokovování. Rešerše se konkrétně zaměřuje na slitinové a kompozitní elektrolyticky nanášené povlaky. Zvláštní pozornost je věnována disperzním částicím, jenž mění celkový charakter povlaku. Zároveň je pojednáváno o vědě zvané tribologie, která definuje tření, a s ním spojené opotřebení.

Cílem praktické části je experimentální galvanické vyloučení vybraných kompozitních povlaků v laboratorní pokovovací soustavě. V následující fázi jsou povlakované vzorky metalograficky zkoumány, podrobeny zkouškám přilnavosti a testovány z hlediska tribologických vlastností. Výsledné specifické funkční vlastnosti kompozitních povlaků jsou vyhodnoceny a srovnány s běžnými galvanicky vylučovanými povlaky.

2 Galvanické pokovování

Technologie galvanického, neboli elektrolytického pokovování, je vyloučení kovových povlaků, především na kovovém chráněném materiálu, za účelem zlepšení jeho povrchových vlastností. Jedná se o jeden z nejrozšířenějších oborů aplikované elektrochemie, jenž principiálně využívá pochodů probíhajících v galvanických článcích a zejména elektrolýzy. Aplikací těchto dvou elektrochemických dějů se vytváří povrchová úprava, jenž zlepšuje vzhledové vlastnosti povrchu, zaručuje protikorozní ochranu a zároveň nabízí lepší funkční vlastnosti povlaku. [1] [2]

Pro ochranné funkce kovových povlaků je nejdůležitějším faktorem tloušťka a porezita povlaku. Životnost povlaků úzce souvisí s jejich tloušťkou, jež snižuje množství korozně významných pórů. Avšak ochranné vlastnosti povlaků závisí zároveň na elektrochemických vztazích mezi chráněným a nanášeným kovem. V kontaktu dvojice rozlišných materiálů totiž vzniká na základě rozdílných elektrochemických potenciálů galvanický článek. Což znamená, že méně ušlechtilý prvek s nižším elektrochemickým potenciálem chovající se v soustavě jako anoda, má tendenci uvolňovat elektrony a oxidovat. Jednotlivé prvky se proto charakterizují podle elektrochemického potenciálu a předepisují potenciální chování dvojic materiálů, viz. tabulka 1. [3]

Коv	Potenciál [V]	Kov	Potenciál [V]
sodík	- 2,71	cín	- 0,14
hořčík	- 1,55	olovo	- 0,12
hliník	- 1,33	vodík	0,00
zinek	- 0,76	antimon	+ 0,20
chrom	- 0,56	měď	+ 0,34
železo	- 0,44	stříbro	+ 0,80
kadmium	- 0,40	rtuť	+ 0,86
kobalt	- 0,29	zlato	+ 1,36
nikl	- 0,23		

Tabulka 1: Standardní elektrochemické potencionály vybraných kovů [1]

Kovové elektrolytické povlaky obecně chrání před korozí primárně bariérovým účinkem, který je dán vyšší korozní odolností vyloučeného povlaku a omezením přístupu k základnímu materiálu. Ovšem z hlediska elektrochemického vztahu funkční dvojice se navíc rozlišují dva druhy galvanických povlaků, anodické a katodické, jejichž chování ilustruje obrázek 1. [3] [4]

Katodické elektropozitivní povlaky jsou ušlechtilejší než základní kov, tudíž se chovají jako katoda. Proto v případě necelistvosti povlaku či větší poréznosti dojde na anodě, základním kovu, k intenzivní korozi. Z tohoto důvodu se vyžaduje dostatečná tloušťka povlaku, jež by porušení či pórovitosti zabránila. Příkladem jsou povlaky z mědi, niklu či chromu. [3] [4]

Anodické elektronegativní povlaky naopak nejsou ušlechtilejší než základní kov. Při porušení celistvosti povlaku se chovají jako anoda. Neplní však přímo funkci obětované anody, avšak reakcí v prostředí vytváří korozní zplodiny, které již korozi odolávají. Ukázkovým příkladem takového anodického kovu je hliník či zinek. [3] [4]



Obrázek 1: Mechanismy ochrany elektrolytickými povlaky (na základě ušlechtilosti kovů) [4]

V praxi se ve spojení s elektrolytickým pokovováním lze nejběžněji setkat s pojmem galvanické zinkování. Jedná se o nejrozšířenější typ pokovení, konkrétně zinkovým povlakem. Životnost zinkového povlaku lze výrazně zvýšit další povrchovou úpravou, např. chromátováním či fosfátováním. [3] [4]

Zvyšující se technologické a ekonomické požadavky urychlily vývoj slitinových povlaků kombinovaných s povlaky kompozitními. Vzájemná kombinace splňuje nejen protikorozní požadavky, ale také rozšiřuje možnosti používání galvanických povlaků a zefektivňuje výrobu redukcí výrobních procesů. [5]

2.1 Princip galvanicky vyloučených povlaků

Z elektrochemických dějů má pro tento obor základní důležitost zejména elektrolýza a pochody probíhající v galvanických článcích. Elektrolýza je proces, který umožňuje disociaci molekul na ionty. V tuhém skupenství jsou ionty anorganických solí uspořádány do krystalové mřížky. Rozpuštěním anorganické soli ve vodě (například ZnSO₄, CuCl₂) se ionty uvolní z mřížky a začnou se volně pohybovat v roztoku. Nastává elektrolytická disociace. Záporné uvolněné ionty nesou přebytečné elektrony (SO_{4²⁻}, Cl_{2⁻}), zatímco kladně nabité ionty (Zn²⁺, Cu²⁺) jich mají nedostatek. Elektrický náboj iontů rozpuštěné soli dovoluje roztoku vést elektrický proud. Pokud je následně do roztoku z vnějšího zdroje zaveden stejnosměrný proud, dochází pak k vylučování iontů (aniontů a kationtů). U záporně nabitých aniontů dochází k oxidaci na kladně zapojené elektrodě (nazývané katodě) se vylučují kladně nabité kationty. Elektrony jsou přejímány a nastává jejich redukce. Proces schematicky ilustruje obrázek 2. [3] [6]

Trvalou elektrolýzou se dvěma nerozpustnými elektrodami (Au, Pt) by se neustále vylučovaly jednotlivé složky soli z roztoku do úplného vyčerpání. Aby elektrolýza mohla opět pokračovat, bylo by nutné ve vodě opět rozpustit určité množství zinečnaté, potažmo měďnaté soli. Nerozpustné elektrody se proto využívají pouze zřídka a byly nahrazeny elektrodami rozpustnými. Tohoto způsobu se při elektrolytickém povlakování využívá nejčastěji. [3] [6]



Obrázek 2: Schéma elektrolýzy CuCl₂ [7]

Prochází-li roztokem kovové soli stejnosměrný proud, teoreticky se pak množství vyloučeného kovu na katodě rovná množství kovu rozpuštěné anody. Množství kovu je přímo úměrné množství prošlého elektrického proudu a času. Tento jev je popsán dvěma Faradayovými zákony, který se po jejich spojení v jednu rovnici vyjadřuje ve tvaru: [3]

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot t \tag{1}$$

$$\begin{split} m &= hmotnost vyloučeného kovu [g] \\ M &= molární hmotnost kovu [g \cdot mol^{-1}] \\ n &= mocenství kovového kationtu v lázni \\ F &= Faradayova konstanta [C \cdot mol^{-1}] \\ I &= proud [A] \\ t &= čas [s] \\ k &= elektrochemický ekvivalent [g \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}] \end{split}$$

Na obou elektrodách však zároveň probíhají vedlejší reakce, jež způsobují, že množství stejnosměrného proudu se nespotřebuje pouze na vylučování. Dochází ke ztrátám, které popisuje veličina nazývaná jako proudová účinnost. Po jeho uvážení a upravení rovnice lze pro praktické účely po vyjádření počítat buď tloušťku povlaku či čas pokovování podle následující rovnice: [3]

$$h = \frac{A_c \cdot I \cdot t \cdot r}{s \cdot o} \tag{2}$$

t = čas pokovování [s]

h = tloušťka povlaku [mm]

- $s = m \check{e} rn \acute{a} hmotnost kovu [g \cdot mm^{-3}]$
- o = plocha pokovovaného předmětu [mm²]
- $A_c = elektrochemický ekvivalent [g \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}]$

I = proud [A]

r = proudová účinnost [%]

Proudová účinnost je důležitým ekonomickým faktorem, podle něhož se zohledňuje proces pokovování. Lázně s rozdílným pH mají odlišné proudové účinnosti. Kyselé lázně pracují s přibližně 98% účinností, zatímco alkalické lázně vyžadují větší proudové účinky vzhledem k jejich proudové účinnosti rovnající se 50 %. [3]

2.2 Významné parametry galvanického pokovení

Proces galvanického vylučování kovových povlaků je závislý na zvolených pracovních a technologických podmínkách. Jakost a kvalitu povrchu určuje soubor parametrů elektrických, tepelně-technických a technologických. Rozsah podmínek a jejich míra významnosti závisí na typu procesu. Jednotlivé veličiny je důležité v jeho průběhu důkladně nastavit, sledovat, a případně operativně měnit pro dosažení požadované jakosti. [2]



Tabulka 2: Soubor provozně významných parametrů při galvanickém pokovování [3]

Pracovní podmínky tepelně-technické charakterizují povlak především mezními stavy hladiny, teplotou lázně a typem míchání. Zatímco elektrické veličiny jsou podmíněny především napětím, hodnotou procházejícího proudu a proudovou hustotou. Technologické podmínky výrazně ovlivňují optimalizaci, jakost a produktivitu. [2]

Kvalita společně s produktivitou jsou v galvanotechnice značně závislé na sledování, kontrole a korekci všech technologických podmínek, především pak složení lázní (obsah základních složek, přísad a čistoty). Produktivitu definují vhodně zvolené parametry (vylučovací rychlost, proudová účinnost, hloubková účinnost, vyrovnávací schopnost) a jejich vzájemná provázanost. Kvalita funkce provozních lázní v galvanotechnice závisí na dodržení všech pracovních technologických podmínek. [1]

2.3 Technologický postup galvanického pokovení

Základním předpokladem, pro jakostní nanesení kovového povlaku na substrát, je dokonale připravený povrch. Ten však neodpovídá optimálním požadavkům pro přímou aplikaci povlaku, a proto se musí provést nejdůležitější fáze každé povrchové úpravy – předúprava povrchu.

Díl určený k pokovení má na svém povrchu, po předchozí technologické operaci, kombinaci nečistot ve formě korozních produktů, stop po olejích, okují a prachových či jiných nečistot. Tyto nepříznivé nečistoty je nutné bezvýhradně odstranit sledem vhodně zvolených technologických operací. Jedině tak se docílí povlaku s dobrou přilnavostí k základnímu materiálu, stejnoměrným vzhledem a dobrou celoplošnou odolností proti korozi či jiným opotřebením. [1] [2]

Volba technologického postupu zároveň závisí na druhu zboží, druhu lázně, stavu povrchu zboží a technologickém vybavení galvanovny. Galvanické provozovny jsou svým zařízením specifické vyšší energetickou náročností, prací s jedy, kyselinami a louhy. Základní schéma obecného technologického postupu galvanického pokovování je uvedeno na obrázku 3. [1] [2]



Obrázek 3: Základní schéma technologického postupu galvanického pokovování [1]

Tento technologický postup galvanického pokovování v uvedeném sledu se, až na výjimečné změny v některých operacích, nemění. Při dodržení podmínek, a vhodně zvoleného složení lázně, lze elektrolyticky vyloučit prakticky jakýkoliv kov. Běžně vylučované jsou kovy jako například zinek, kadmium, nikl, měď, chrom, cín, stříbro, zlato, rhodium či jiné drahé kovy, dále pak jejich kombinace ve slitinové či kompozitní podobě. [1] [2] [3]

2.3.1 Předúprava povrchu

Vhodnou a kvalitní předúpravou povrchu se zaručuje dostatečná přilnavost povlaků, stejnoměrný vzhled, dobrá odolnost proti korozi či mechanické vlastnosti povrchu. Pro úspěšnost následujícího procesu, a správnost funkce povlaku, je podstatné splnit základní požadavky, které zahrnují přípravu požadované mikrogeometrie a kvalitu povrchu společně s dodržením jeho dostatečné čistoty. Předúprava povrchu se dělí na dvě skupiny pracovních operací: mechanické a chemicko-fyzikální úpravy povrchu, viz. obrázek 4. [1] [3]



Obrázek 4: Způsoby předúprav povrchu [8]

Způsob předúpravy se volí primárně na základě následujícího typu povrchové operace a jeho konečnému účelu. Celkový úspěch povrchové úpravy úzce závisí na vhodně zvolené a kvalitně provedené předúpravě a vyplatí se jí věnovat náležitou pozornost. [3] [9]

2.3.1.1 Mechanická

Mechanická předúprava povrchu zpracovává výrobek způsobem, jenž nesmí znatelně změnit funkční rozměry součásti, ale zároveň vytvořit požadovanou jakost a drsnost povrchu. Provádí se za účelem očištění povrchu od nečistot, zajištění vyhovujících podmínek pro přilnutí povlaku, vytvoření podmínek pro lepší korozivzdornost, zlepšení mechanických vlastností a v neposlední řadě zajištění odpovídajících vzhledových vlastností. [1] [9]

Jednotlivé metody disponují rozdílnými výhodami i nevýhodami v konkrétních aplikacích, kdy je nutné brát v potaz vzájemně prolínající se faktory jako velikost výrobku, produktivitu či požadavek na povrchovou čistotu. Životnost povlaků úzce souvisí s dokonalým odstraněním nečistot, avšak vždy není nutně žádoucí dosahovat nejvyšší možné čistoty pro ekonomické úspory. Mezi nejrozšířenější metody mechanických úprav patří broušení, leštění a kartáčování. [1] [9]

2.3.1.2 Chemická

Chemické, respektive elektrochemické předúpravy povrchu jsou primárně určeny k odstranění korozních zplodin či nečistot v organické podobě. Zpravidla se jedná o druhý stupeň předúpravy, následující po mechanické. Mezi tyto chemické procesy se řadí odmašťování, moření, odrezování a leštění. Nečistoty, které běžně ulpívají na kovovém povrchu během výrobních procesů, lze obecně rozdělit do dvou kategorií:

- ulpělé cizí nečistoty
- vlastní nečistoty. [1] [9]

Ulpělé cizí nečistoty jsou k povrchu vázány pouze adhezními silami. Do této kategorie se řadí všechny mastné látky (oleje, emulze apod.), prachové nečistoty, zbytky brusiv a nerozpustné anorganické nečistoty. Způsob odstraňování těchto nečistot se nazývá odmašťování. [3]

Vlastní nečistoty jsou spolu s podkladovým kovem spojeny chemickou vazbou. Jedná se hlavně o korozní zplodiny, jako jsou okuje nebo rez. Technologie odstraňování těchto nečistot se nazývá moření. [3]

2.3.1.2.1 Odmašťování

Odmašťování je tedy souhrnný název pro odstraňování všech druhů ulpělých částic uvolněním z povrchu, převedením do roztoku média a zabráněním jejich zpětnému vyloučení na povrchu. Jedná se o látky vázané buď fyzikální adsorpcí (látky tukového charakteru) nebo adhezními silami (anorganické nečistoty, prach, kovové třísky apod.). Odmašťovací operace lze rozdělit podle druhu probíhajících pochodů a použitých prostředků na:

- odmašťování v organických rozpouštědlech
- odmašť ování ve vodných alkalických roztocích
- odmašťování emulzní, [2]

či podle způsobu aplikace eventuálního styku s rozpouštědly:

- odmašťování ponorem
- odmašťování postřikem
- odmašťování v parách
- odmašťování elektrolytické
- odmašťování ultrazvukem
- odmašťování mechanické a tepelné. [2]

Například ultrazvukové čištění je proces, který využívá vysokofrekvenční zvukové vlny, obvykle nad 18 kHz, k odstranění různých nečistot z dílů ponořených do roztoků na bázi vody. Ultrazvukové vlnění zhušťuje a zřeďuje prostředí s obrovskými rozdíly tlaku. Tyto tlakové změny vedou ke vzniku kavitace, jež se projevuje intenzivními údery mikroskopických rázů do povrchu předmětu. Kavitace v daleko větší míře uvolňuje nečistoty i z nepřístupných míst povrchu či z pórů a zajišťuje jejich dispergaci v čistícím médiu. Uvolněná nečistota je následně odplavována pohybem kapaliny působením elektromagnetického vlnění. Kromě vlastní lázně proces ovlivňuje intenzita

a frekvence použitého ultrazvukového vlnění. Doba čistícího procesu se tedy zkracuje a vlastní odmaštění je dokonalejší. Tuto metodu čištění lze použít na kovy, sklo, keramiku a další materiály. [1] [10]

2.3.1.2.2 Moření

Při odstraňování korozních produktů z povrchu kovů se jedná o odstranění vrstev anorganických oxidických sloučenin z kovových povrchů pomocí kapaliny, která oxidické vrstvy chemicky nebo elektrochemicky naruší a podpoří jejich odstranění. Moření se aplikuje zpravidla ihned po výrobě či jiném tepelném zpracování oceli. Utváření vrstev probíhá oxidací za vyšších teplot (tvorba okují) nebo korozním mechanismem. Všeobecně se hůře odstraňují oxidické produkty vzniklé právě při tepelném zpracování v porovnání s produkty vzniklými při atmosférické korozi. Celosvětově se 60–70 % produkce vyráběné oceli v průběhu výrobního cyklu alespoň jednou moří v kyselinách. K moření uhlíkových, nelegovaných ocelí se v současnosti v Evropě používá převážně 15 % roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl) a v menší míře 5 % roztok kyseliny sírové (H₂SO₄). [11]

Zvláštním druhem operace, která se používá předně při galvanickém pokovování je dekapování. Dekapování má za cíl odstranit tenké oxidické vrstvy vytvořené v důsledku působení kyslíku při anodickém odmašťování. [3]



Obrázek 5: Závislost doby moření na koncentraci HCl (g·l⁻¹) při rozdílných teplotách [12]



Obrázek 6: Schématické znázornění druhů rozpouštění a odlupování okují: [13]

- kyselinou sírovou a) b)

- chlorovodíkovou c) d) e)

2.3.1.2.3 Odrezování

Technologie odrezování se používá na výrobky, které jsou pokryty pouze rzí, bez okují. K odstranění rzi se nejčastěji používají odrezovače na bázi kyseliny fosforečné. Operace odrezování je prováděna ponorem do lázně, postřikem, popřípadě natíráním. [2] [10] [11]

2.3.1.2.4 Leštění

Správného leštícího účinku lze dosáhnout působením speciálních leštících lázní, buď chemicky či elektrochemicky. Oběma způsoby lze dosáhnout efektivnějšího, kvalitnějšího procesu a větší odrazivosti povrchu ve srovnání s leštěním mechanickým. Nevýhodným se jeví především z hlediska likvidace lázní a přísné hygieny práce. [2] [10] [11]

Chemické leštění podléhá mnoha podstatným faktorům jako jsou koncentrace lázně, složení roztoku, čas ponoru součásti apod. Chemické leštění je použito u součástí se složitými tvary, a to zejména v sériové či hromadné výrobě. Principem elektrochemického leštění dochází k odleptávání vrcholků oproti prohlubním, a tím srovnávání nerovností reliéfu. Jedná se prakticky o jistý druh anodického odleptávání v elektrolytu stejnosměrným proudem. [2] [10] [11]

2.3.2 Lázně galvanického pokovení

Galvanická lázeň, neboli pokovovací roztok, ve kterém probíhá vylučování anody na katodě, za podpory stejnosměrného proudu, se nazývá elektrolyt. Pro optimální chod elektrolýzy by měl být pokovovací roztok co nejstálejší. To znamená, že v něm nesmí nastat samovolný rozklad účinných složek lázně. Největší podíl pro stálost lázně a výsledné vlastnosti povlaku má hodnota pH. Tato hodnota určuje rozmezí mezi kyselostí a zásaditostí. Na základě této hodnoty lze lázně rozdělit na:

- alkalické kyanidové
- alkalické bezkyanidové
- silně kyselé
- slabě kyselé. [1] [3]

Jednotlivé elektrolyty mají vždy v technických listech předepsanou pracovní hodnotu pH. Větší odchylka od hodnoty zpravidla způsobuje vážné poruchy procesu. Některé lázně mohou dokonce obsahovat tak výrazné množství kyseliny, že v nich různé neušlechtilé kovy není možné pokovit, protože se intenzivně rozpouštějí (např. chromování zinku). Mimo složky definující hodnotu pH lázně se přidávají i složky zvyšující vodivost. Elektrolyt následně sníží svůj elektrický odpor, což má svůj ekonomický význam. Zároveň je důležité udržovat neměnný potenciál vylučování a především dokonalou rozpustnost anod. Na nich se nesmí usazovat oxidační látky, které by zpomalovaly jejich rozpustnost. [1] [3]

Složení lázně rovněž definuje, v jaké formě bude uvolněna z anody do elektrolytu kovová složka. Primárně kyselé lázně obsahují kovovou složku ve formě jednoduchých kationtů, což se v praxi využívá například při zinkování, niklování či mědění. Kyselé lázně pracují s velkou vylučovací rychlostí, avšak se vznikem hrubozrnějšího povlaku a horší hloubkovou účinností. V alkalických lázních je naopak kov vázán ve formě komplexního aniontu. Ty se využívají například při cínování, stříbření nebo také zinkování. Roztoky s takto vyloučeným kovem pracují pomaleji, avšak zaručují jemnozrnější povlaky s rovnoměrnějšími tloušťkami po celé ploše. Obecně proto

nelze vybrat univerzální typ lázně a každá aplikace společně s jejím účelem má své specifické možnosti. [1] [3]

2.3.3 Dokončovací operace

Po procesu galvanizace má surový vyloučený povlak tendenci k okamžité korozi. Běžně proto následují dokončovací operace, které zvýší korozní odolnost, pohledově zpříjemní vzhled povlaku, sjednotí povrch transparentním filmem či vytvoří vhodný kotvící profil pro organické nátěry. [2] [11] [15]

2.3.3.1 Vyjasnění

U některých kovových povlaků se využívá vyjasnění k ucelení nestejnorodé škály barev povrchu. Při vyjasňování se pololesklé povlaky ponoří do kyselého prostředí, čímž dojde k lehkému odleptání a zvýšení lesku. Tato krátká aktivace se například využívá u slitinových povlaků s niklem. Předmět se ponoří na krátký čas za teploty okolí do 1% roztoku kyseliny dusičné, čímž získá stříbřitý vzhled s vysokým leskem. Pokud se vyjasňuje, vždy musí operaci předcházet pasivace. [2] [11] [15]

2.3.3.2 Pasivace

Termín pasivace se dříve označoval jako chromátování. Název chromátování pochází z doby, kdy se k pasivaci povrchu výhradně používalo sloučeniny šestimocného chromu. Evropská Unie však roku 2007 z ekologických důvodů uvedla v platnost směrnici znemožňující využívání šestimocného chromu. Pasivace se používá pro vyloučení pasivačních vrstev zamezujících korozi na zinku, slitinách zinkových a niklových, kadmiu či slitinách hliníku. Pasivovaný předmět propůjčuje vzhledný povrch nejrůznějších barvených provedení. Nejčastěji se jedná o transparentní typ, avšak běžný je i charakteristický lesklý žluto modrý odstín, který díky interferenčním jevům svou barvu mění s úhlem pohledu. Disponuje zároveň tzv. samohojivým efektem, jenž umožňuje opětovné ochromátování poškozeného místa. [2] [11] [14]

2.3.3.3 Utěsnění

Po důkladném oplachu vodou je možné hotový pasivovaný povrch ještě utěsnit vhodným utěsňovacím prvkem, neboli sealerem na bázi vodou ředitelných laků, jenž při procesu sušení vytvoří zesíťovanou strukturu odolnou vodě. Vrstva sealeru má bariérový efekt, který vytvoří transparentní film na součásti, podporuje odolnost vůči otěru a snižuje tření. Přípravky disponují hydrofobním efektem, díky němuž nedochází ke smáčení povrchu vodou a jejímu usazování. Jednou z dalších výhod je, že utěsňovací prvek zacelí póry vzniklé při procesu, čímž zvýší povrchovou odolnost. Tato dokončovací operace však není krajně nutná a používá se při konkrétních aplikacích. [2] [15]

3 Slitinové povlaky

Po elektrolytickém zinkování se v minulosti pro získání vyšší požadované korozní odolnosti povlaků stalo standardním aplikovat následně dokončovací operaci, tzv. chromátování. Na počátku nového tisíciletí však bylo zjištěno, že šestimocný chrom ekologicky nevyhovuje a jedná se o karcinogenní chemickou látku. Směrnice EU označená jako End of Life Vehicles proto výrazně omezila s rokem 2007 jeho používání pro součástky v automobilovém průmyslu, v němž dochází k aplikace nejběžněji. Obor povrchových úprav dynamicky zareagoval na nové požadavky průmyslového sektoru a hledal potenciální náhradu, jenž by garantovala podobné vlastnosti zinkového povlaku s pasivací šestimocným chromem. [16]

Jako nové funkční galvanické povlaky se prokázaly slitinové povlaky, které byly zkoumané již v 80. letech minulého století. Cílem těchto povlaků je buď náhrada klasických povlaků, jako např. tvrdého chromu, z důvodu jejich náročnosti na vylučování, ale i vlivu na životní prostředí nebo získání zcela nových vlastností povrchů oproti základnímu materiálu (vyšší tvrdost, otěruvzdornost či korozivzdornost). Slitinové povlaky si našly své uplatnění a liší se podle toho, na jaké bázi, kterého prvku, byla slitina utvořena. Běžně se lze setkat se slitinami na bázi prvků jako zinek, nikl, kobalt, chrom, železo, mangan či jiných méně rozšířených prvků. [17]

Požadavky na kovové povlaky s lepší korozivzdorností, ve srovnání s nejrozšířenějším povlakem čistého zinku, vedly k výzkumu galvanických povlaků na bázi slitin bez toxických chemických látek hexagonálního chromu či drahého povlaku z kadmia. Ze zkoumaných slitin pro automobilový průmysl byly nejuspokojivější výsledky u slitiny zinku a niklu. Bylo zjištěno, že povlaky slitin Zn-Ni s 10 až 15 hm.% niklu mají lepší odolnost proti korozi, vynikající tvářitelnost a lepší svařitelnost, což poskytuje vynikající předpoklady pro polotovary v podobě plechu. Slitiny na bázi niklu naopak zaručují vynikající tvrdost. Každá jednotlivá slitina s jinou bází prvku má své jedinečné vlastnosti s cíleným praktickým využitím. [17]

Slitinové povlaky se dělí na základě toho, na jaké bázi prvku je slitina tvořena neboli procentuálně nejvíce zastoupena. Následně se člení podle legujícího jednoho či více prvků. U povlaků korozivzdorných se pro strojírenskou výrobu aplikují nejčastěji slitiny na bázi zinku a v oblasti funkčních povlaků na bázi niklu, jelikož jsou nejdostupnější technicky i cenově. [17] [18]

Obecně lze hlavní směry výzkumu a vývoje galvanického pokovení v průběhu posledních několika let rozčlenit následovně:

- výrobu slitinových povlaků
- výrobu kompozitních povlaků
- přípravu nanokrystalických povlaků
- výzkum vlivu podkladového materiálu
- výzkum v oblasti organických přísad a pasivace. [16]

3.1 Slitinové povlaky na bázi zinku

V posledních letech se věnuje stále větší úsilí na prodloužení životnosti zinkových povlaků pomocí legování ušlechtilejšími kovy jako je nikl, kobalt, mangan, železo a cín. Legováním zinku určitým obsahem pomocného prvku, převážně z osmé řady kovů, vznikají slitiny Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Mg, Zn-Fe či Zn-Sn. Zinek jako samotný poskytuje výbornou odolnost proti koroznímu opotřebení a legováním zmíněnými prvky povlak dosahuje různorodých funkčních vlastností. Zinkové slitinové povlaky legované niklem a kobaltem se v průmyslu uplatňují v nejširším měřítku pro své vlastnosti, stabilitu procesu a ekonomicky výhodný proces. [17]

3.1.1 Zn-Ni

Slitinové povlaky Zn-Ni prokázaly nejvyšší odolnost v atmosférických korozních zkouškách, čímž se stávají nejvíce rozšířené pro širokou škálu aplikací a patří k běžným druhům povrchových úprav dílů z konstrukčních nebo uhlíkových ocelí. Povlaky Zn-Ni mají pololesklý vzhled, dobrou přilnavost, tvrdost a odolnost vůči otěru. Při korozním napadení povlaků Zn-Ni se tvoří méně objemných vrstev korozních produktů. Při korozi slitinových povlaků Zn-Ni, zejména při nižším pH, dochází k selektivnímu odstraňování zinku z povlaku, což zvyšuje obsah niklu v povrchových vrstvách a povlak se stává ušlechtilejším. [17] [18]

Využití těchto povlaků se stále rozšiřuje, zejména v automobilovém průmyslu, který je jedním z nejúspěšnějších tuzemských odvětví v posledních desítkách let. Nejvyšší obsah niklu běžně používaný v leteckém průmyslu je kolem 15-22 %. Nejvyšší korozní odolnost je dosažena u povlaků s obsahem niklu 5-18 %. Při zkoušce v neutrální solné mlze vykazují nejvyšší korozní odolnost, ve srovnání s jinými typy povlaků, povlaky s obsahem Ni 12-15 %. Korozní odolnost slitinového povlaku Zn-Ni lze zvýšit použitím různých typů pasivace a utěsnění. Nové typy trojmocných chromátových povlaků vytváří modrošedé, duhové nebo černé povlaky. [17] [18]



Obrázek 7: Závislost korozního úbytku na obsahu niklu ve slitině na bázi zinku [18]

Ačkoliv využívání galvanizace slitin zinku a niklu sahá na přelom 19. a 20. století, ke skutečnému komerčnímu využití tohoto procesu došlo až v 80. letech 20. století. První elektrolyty,

určené k získání těchto slitin, byly kyselé. V posledních letech se však používají především dva typy lázní umožňující vytvoření tohoto povlaku. Jedná se o slabě kyselou a alkalickou nekyanidovou lázeň. Obě lázně zaručují povlak s podobnou tepelnou ochranou a schopností odolávat korozi. Hlavní rozdíl mezi nimi spočívá v tloušť ce povlaku, rychlosti depozice, účinnosti procesu, možnosti následné pasivace a také ve vybavení galvanovny. V Evropě převažují kyselé systémy, které vytvářejí povlaky s koncentrací niklu přibližně 8-15 %. Naopak alkalické systémy jsou široce používány v USA a Japonsku, kde obvykle produkují slitiny v rozmezí 5-9 % niklu. Většina kyselých lázní je na bázi síranů, chloridů nebo kombinaci síranů a chloridů. Alkalické lázně však mají složení, které je často velmi blízké běžným alkalickým nekyanidovým lázním. [17] [18]

3.1.2 Zn-Co

Slitinový povlak Zn-Co spojuje výhody zinkových a kobaltových povlaků, které jsou známé svou vysokou tvrdostí a odolností vůči korozi. Elektrolyticky nanášený povlak slitiny Zn-Co s relativně nízkým procentem legujícího prvku kobaltu (<5 hm.%) je komerčně nejvýhodnější variantou. Především díky své ceně a korozivzdorným vlastnostem, které jsou až čtyřnásobně lepší ve srovnání se zinkovým povlakem. Slitina se stává stále populárnější volbou v průmyslových odvětvích jako je automobilový průmysl, elektronika a strojírenství. U elektrotechnických instalací je schopen zvýšit vodivost materiálu. Co se týká energetického průmyslu, tak tam se využívá ve vodních a plynových prostředích. Povlak zároveň vytváří lesklý a rovnoměrný povrch, který přispívá lepšímu estetickému dojmu. [19] [20]

Elektrolytické pokovení slitinou Zn-Co se obvykle provádí ve dvou typech lázní, kyselých chloridových nebo alkalických bezkyanidových. Kyselé chloridové lázně se používají k výrobě nánosů s méně než 1 % kobaltu. Této úrovně legování se dosahuje pomocí organických aditiv, která zajišťují stálou koncentraci kobaltu v elektrolytu. V poslední době se zejména v evropském automobilovém průmyslu hojně experimentuje s vyloučením Zn-Co v lázních na bázi chloridů, kterou lze provádět s využitím stávajících kyselých zinkoven. [19] [20]

Většina výsledků z galvanického pokovení povlaků slitin Zn-Co ukázala, že maximální vhodné množství obsahu kobaltu je asi 6-7 hm.%. Zároveň tato slitina poskytuje přibližně stejný stupeň zlepšení korozní odolnosti jako slitina Zn-Ni, avšak legováním pouhým 1 hm.% Co. Mezi chromovanou slitinou Zn-Co při 4,8 hm.% kobaltu a čistým zinkem je malý rozdíl. Avšak při mnohem nižších koncentracích kobaltu (< 0,6 hm.%) se objevuje výrazná odolnost chromovaného Zn-Co vůči bílé rzi ve srovnání s čistým zinkem. Pokud jde o samotnou odolnost proti korozi, mechanismus ochrany železných substrátů, který zajišťuje zinek-kobalt, může mít podobný mechanismu, který byl zjištěn pro zinek-nikl či zinek-železo. Obrázek 8 ukazuje trend šíření korozních produktů zinku neboli bílé rzi, na zkoušených povlacích v závislosti na době působení solné mlhy (5% NaCl, T = 38 °C). Graf srovnává zinkový a slitinový Zn-Co povlak před pasivační úpravou a po pasivační úpravě. [19] [20]



Obrázek 8: Šíření bílé rzi v čase (5% NaCl, 38 °C) u Zn a Zn-Co s nebo bez pasivace [20]

Vzorky bez konverzní úpravy vykazují velmi krátkou fázi zpoždění tvorby bílé rzi a vysokou rychlost šíření koroze. Přítomnost kobaltu v zinkové matrici tedy nepřináší žádnou výhodu oproti povlaku čistého zinku bez konverzní vrstvy. Následná pasivace však výrazně zvyšuje korozní odolnost obou typů povlaků, zejména u povlaků Zn-Co, které jsou prokazatelně nejlepší. [20]

3.2 Slitinové povlaky na bázi niklu

Galvanické pokovování niklem se používá pro své výhody, jimiž je pevnost, houževnatost a odolnost proti opotřebení. Jeho mechanické vlastnosti lze ovlivnit změnou složení elektrolytu a provozních parametrů. Lze je také měnit legováním dalšími kovovými prvky do elektrolyticky nanesené niklové matrice za vzniku osvědčených slitin (Ni-Co, Ni-P, Ni-Fe, Ni-Cr či Ni-Si). Niklové slitinové povlaky legované kobaltem a fosforem se však v technické praxi uplatňují nejvíce pro své funkční vlastnosti, stabilitu procesu a výhodné ekonomické hledisko. Niklové slitinové povlaky se využívají v automobilovém průmyslu, letectví, polygrafii, chemickém průmyslu a dalších oborech. Používají se zejména na plechové válce, písty, rotační hřídele, kompresory, válcovací stroje a tvarovací formy. [21] [22]

3.2.1 Ni-Co

Slitinové povlaky na bázi niklu legované kobaltem si ve srovnání s tvrdým povlakem Ni zachovávají svou tvrdost při vysokých teplotách a nekřehnou při tepelném zpracování. Povlaky disponují lesklým, stříbrno-bílým vzhledem, výbornou přilnavostí a feromagnetickými vlastnostmi. Prvky nikl a kobalt mají podobné standardní elektrodové potenciály, které umožňují snadné řízení elektrolytického nanášení z jednoduchého roztoku soli. Depozice kobaltu s niklem zvyšuje tvrdost, pevnost a odolnost povlaku proti korozi. Společná elektrodepozice nabízí mnoho výhod, včetně univerzálnosti, přiměřené rychlosti, relativně nízkých nákladů, vysoké účinnosti a sériovosti. Tyto slitiny byly intenzivně studovány i pro magnetické aplikace. [22] [23]

Slitina Ni-Co s 20 hm.% kobaltu vykazuje nejlepší korozní chování ve srovnání s ostatními Ni-Co slitinami s rozdílnými hm.%, prostým kobaltem či niklovými povlaky. V případě aplikace Ni-Co se samozřejmě vyžaduje dobrá korozivzdornost, avšak prvořadým faktorem je tvrdost, konkrétně mikrotvrdost samotného povlaku. Zároveň tepelná stabilita z hlediska mikrotvrdosti prostého Ni se zvyšuje při legování 85 hm.% kobaltu. Zvyšování obsahu kobaltu ovšem automaticky neznamená vyšší mikrotvrdost povlaku, viz. obrázek 9. [22] [24]



Obrázek 9: Graf závislosti mikrotvrdosti na hm.% obsahu kobaltu ve slitině Zn-Co [22]

Mikrotvrdost slitin Ni-Co se postupně zvyšuje až do obsahu kobaltu 50 hm.% a následné zvyšování obsahu kobaltu viditelně vede ke snížení tvrdosti. To je spojeno se změnou krystalové struktury a velikosti krystalitů. Fázová struktura se postupně mění z krystalové mřížky FCC u povlaků bohatých na nikl (do 50 hm.% Co) na smíšenou krystalovou mřížku FCC + HCP u povlaků bohatých na kobalt (50-80 hm.% Co). Obyčejný kobaltový povlak pak vykazuje úplnou krystalovou strukturu HCP. [22]

3.2.2 Ni-P

Slitinové povlaky Ni-P jsou častou povrchovou úpravou v technických aplikacích, kde jsou kladeny vysoké požadavky na korozní odolnost, vysokou pevnost, odolnost proti opotřebení a vysokou tvrdost povlaku, jenž je jednou z nejžádanějších vlastností při nahrazování tvrdochromových povlaků. Dlouho se dařilo tento povlak vytvářet pouze chemickou cestou. Avšak podmínky chemického pokovení niklové slitiny jsou obtížně měnitelné a nevhodné pro nanášení tlustých vrstev. To iniciovalo výzkum pokovování elektrolytickým pokovováním. [25] [26]

Vlastnosti a struktura povlaků Ni-P nanášených galvanickým procesem stejnosměrným proudem se řídí výrobními parametry, které zahrnují hustotu elektrického proudu, koncentraci, teplotu, složení a pH elektrolytu a další. Specifickým složením elektrolytické lázně lze vytvořit Ni-P povlaky s rozdílným obsahem fosforu a strukturou, přičemž zvýšení obsahu fosforu vede ke zvýšení nerovnovážného dvoufázového systému slitiny. Elektrolyticky nanášené Ni-P povlaky

lze na základě obsahu fosforu klasifikovat jako povlaky s nízkým obsahem fosforu (1-5 hm.%), středním obsahem fosforu (5-8 hm.%) a vysokým obsahem fosforu (>8 hm.%). [25] [26]

Proces v praxi skýtá i nevýhody, jakými jsou omezená životnost lázně, vysoké pracovní teploty a nízká vylučovací rychlost. Povlaky slitin Ni-P zároveň trpí většími vnitřními zbytkovými napětími ve srovnání s niklovými povlaky. Vnitřní napětí může být tahové nebo tlakové. Nadměrné tahové napětí přitom způsobuje mimo prasklin a snížení únavové pevnosti i deformace, vznik puchýřů či úplné oddělení povlaku od podkladu. Vnitřní napětí a adhezi lze řídit vhodným složením pH lázně a obsahem fosforu. Například vnitřní napětí u nánosů s vysokým obsahem fosforu (> 10 hm.%) jsou buď neutrální nebo tlaková, zatímco u nánosů s nižším obsahem fosforu jsou výhradně tahová. [25] [26]

Obsah prvků v lázni má významný vliv na parametry pokovování. Určitá studie srovnávající dvě galvanické lázně NIPHOS® s rozdílným obsahem fosforu ukazuje odlišné vyžadované proudové hustoty pro optimální vylučování. Jedná se o lázeň na bázi síranu, jež na rozdíl od chemického niklu neobsahuje ekologicky nepřípustné halogenidy či těžké kovy (olovo, kadmium). Názorně závislost demonstruje graf na obrázku 10, v němž se liší složení obsahem 88 – 94 % niklu a 12 – 6 % fosforu (NIPHOS® 965), resp. 87 – 89 % niklu a 13 – 11 % fosforu (NIPHOS® 966). Poměr obsahu těchto dvou prvků závisí zejména na použité proudové hustotě. [25] [27]



Obrázek 10: Obsah fosforu v povlaku z lázní NIPHOS® v závislosti na proudové hustotě [27]

Slitinový povlak lze dále pro zvýšení tvrdosti tepelně zpracovat vytvrzováním. Vytvrzením povlaku při 300-400 °C lze získat větší pevnost důsledkem transformace struktury směrem k rovnovážnému dvoufázovému stavu slitiny, který vznikne precipitací niklu. Tvrdost tepelně nezpracovaného elektrolyticky vyloučeného povlaku z lázně NIPHOS® je okolo 570 HV_{0,05}. Tepelným zpracováním tohoto povlaku lze dosáhnout hodnot podobných chemicky vyloučenému povlaku nikl – fosfor, tj. 1200 HV_{0,1}. [25] [27]

Již dříve se však potvrdilo, že se zvyšující se mikrotvrdostí u povlaků Ni-P po tepelném zpracováním dochází na úkor toho k úměrnému snížení odolnosti proti opotřebení. Toto je patrné z grafů na obrázku 11. Slitinové povlaky Ni-P mohou být proto vhodně použity jako matrice u kompozitních povlaků, kam se jako dispergovaná částice přidá například bílý korund, karbid křemíku či syntetický diamant. Následně kompozitní povlak plnivem nahradí ztracenou odolnost proti opotřebení a zkombinuje výhodné mechanické vlastnosti. [28]



Obrázek 11: Závislost tvrdosti na obsahu fosforu a závislost opotřebení na obsahu fosforu [28]

4 Kompozitní povlaky

S vývojem kompozitních povlaků se začalo po druhé světové válce ve Spojených státech amerických, zejména pro vojenské účely, s cílem zlepšit korozní odolnost. Až postupem času byly objeveny další pozitivní vlivy jako je odolnost proti otěru a zlepšení životnosti strojních součástí. Obecně jsou kompozity heterogenní materiály, které se skládají minimálně ze dvou fází, jež jsou od sebe odděleny rozhraním. Fáze se liší fyzikálními a mechanickými vlastnostmi a obvykle rozdílným chemickým složením. Kompozitní materiály se tvoří ze základní fáze (matrice, pojiva, vazby) a disperzní fáze (plniva, výztuže). Matrice je složena z jednoho či více druhů komponent, kterými mohou být kov, polymer či keramika. Zároveň může obsahovat jeden či více druhů plniv. Plniva se obyčejně vyskytují ve formě prášků nebo vláken. Cílem je kombinace kladných vlastností a zlepšení fyzikálních a mechanických vlastností materiálu, z něhož je kompozit složen. [29] [30]

Kompozitní povlaky jsou zvláštním typem materiálu a lze je nanášet výbuchem, mechanicky či plazmou, ale zatím nejpoužívanější a nejefektivnější způsob je galvanické či chemické pokovování. Ve světové literatuře se tyto povlaky často označují pojmem "Electrodeposited Composite Coatings", což je ve zkratce ECC nebo také CEC. Tyto povlaky jsou tvořeny kovovou galvanicky vyloučenou matricí, ve které jsou rozptýleny práškové disperzní částice. Kombinací vlastností slitinových a kompozitních povlaků a jejich vhodným tepelným zpracováním se otevírají široké možnosti využití. Tyto povlaky mohou být tvrdé, odolné proti otěru, samomazné, kluzné, antiadhezivní, tepelně odolné a jiné. Rychlé přijetí a využití těchto povlaků závisí na ověření jejich vlastností a nalezení vhodných technologií nebo elektrolytů pro jejich vyloučení. [29] [30]

Mezi výhody elektrochemických kompozitních povlaků patří regulace tloušťky povlaku a možnost tepelného zpracování. Mezi nevýhody ECC se řadí obtížné vyloučení povlaku na součásti složitého tvaru a poměrně velká energetická náročnost. [29]

Kompozitní galvanické povlaky vznikají procesem, který je možné rozdělit do tří postupných stádií:

- transport částic k povrchu katody
- ulpění částic na povrchu katody
- obrůstání částic materiálem matrice. [31]

Transport částice k povrchu je možné srovnat s pohybem kationtů v procesu elektrodepozice. Velmi záleží na rovnoměrné koncentraci částic v elektrolytu a na jejich velikosti, která se pohybuje okolo 5 µm. K primárním vlivům na rychlost vylučování patří teplota nosného elektrolytu a jeho koncentrace. Pro rovnoměrnou koncentraci disperzních částic v lázni se běžně využívá určitého druhu míchání.

Pro tvorbu kompozitního povlaku jsou rozhodující tyto podmínky:

- vysoká hustota náboje částic
- malý rozměr a hustota částic
- vysoká rychlost vylučování matrice
- podmínky míchání právě takové, aby byl zajištěn přiměřený počet kolizí částic s povrchem katody, aniž by však částice byly odnášeny, než dojde k jejich fixaci na povrchu katody. [29] [30]

O tom, která z podmínek má jaký vliv na konečný kompozitní povlak, rozhodují vlastnosti materiálu použitých částic. Ukazuje se, že při nízkých proudových hustotách se zvyšuje obsah dispergované fáze v povlaku. V případě částic většího rozměru se zvyšuje obsah částic s intenzitou míchání. Kinetika tvorby ECC se skládá z přenosu rozptýlených částic výztuže na katodu a překrytí těchto částic matričním kovem. Částice se na katodu přenáší mícháním, brownovým pohybem, gravitací či formou adsorpce s kationty vylučovaného kovu. Částice uchycené na povrchu katody iniciují v místě dotyku s povrchem nukleaci, čímž podporují vlastní obalení kovovou matricí. Podle velikosti dispergovaných částic a podle parametrů galvanizace se v povlaku vytváří dané mikroreliéfy. [30]

V současném světovém vývoji se často pracuje s materiály ve formě ultrajemných částic, jejichž rozměry se pohybují mezi 1 až 1 000 nm. Většina nanomateriálů, které se využívají v galvanotechnice, má disperzní částice výrazně menší než 100 nm. Mezi nejčastěji používané materiály patří korund (Al₂O₃) a karbid křemíku (SiC), zároveň pak také celá škála dalších oxidů a karbidů. Velmi perspektivním se do budoucna jeví použití chromu a jeho karbidů (Cr₃C₂). [31]

4.1 Matrice

Matrice kompozitních povlaků může být z čistého kovu (Ni, Cr), méně často pro speciální účely z (Cu, Zn, Ag, Fe) nebo ze slitiny kovů (Ni-P, Ni-Fe, Ni-Co). Matrice se vylučují buď elektrolyticky nebo chemicky. Matrice se volí s ohledem na kladené požadavky jako je pevnost, tvrdost, otěruvzdornost, žáruvzdornost nebo korozivzdornost. Samotná matrice zajišťuje geometrii kompozitu, zavedení, přenos a ochranu výztuže v povlaku. To znamená že:

- ochraňuje dispergované částice před vlivy okolního prostředí
- přenáší zatížení na dispergované částice
- převádí zatížení mezi jednotlivými dispergovanými částicemi
- zajišťuje geometrické polohy výztuže a rovnoměrnou koncentraci. [29]

Jedním z nejhodnotnějších ECC povlaků je povlak založený na bázi niklu. Forma vzniku ECC s niklovým povlakem se vyznačuje vysokou tvrdostí, odolností proti opotřebení, stabilitou v žíravinách, vizuálně uspokojivým vzhledem a snadným přenosem určitých druhů částic a jejich bezproblémovým uchycením v niklové matrici. [30]

4.1.1 Matrice z čistých kovů

Běžně užívané matrice z čistých kovů jsou tvořeny z prvků Ni, Cr a následně méně často pro speciální účely prvky jako například Cu, Zn, Ag a Fe. Trend elektrolytického pokovování kompozity je však orientován spíše na matrice ze slitin kovů. Pro vylučování otěruvzdorných kompozitních povlaků se jako matrice nejčastěji používá nikl. Obsluha a kontrola lázně není náročná. Nikl je rovněž schopen snadno vytvářet s dalšími prvky slitinové povlaky, čímž se dosahuje zlepšení vlastností matrice. [30] [32]

4.1.1.1 Chromové matrice

Elektrolytické chromové povlaky se používají ke zvýšení tvrdosti a odolnosti proti opotřebení kovových povrchů nebo k obnově opotřebených dílů. V těchto případech je zpravidla nutné nanášet silné vrstvy chromu. To je však spojeno s potížemi ekonomickými (vysoké náklady), i technologickými (nízký výnos chromového proudu). Jednou z metod, jak zmenšit tloušťku chromových povlaků při neměnných fyzikálně-mechanických vlastností, je jejich aplikace u ECC. [30] [32]

4.1.1.2 Železné matrice

Železné povlaky se vyznačují dobrou přilnavostí a snadným vytvářením slitin s dalšími prvky. Elektrolytické lázně používané pro vylučování železných povlaků mají dobrou hloubkovou účinnost a vysokou rychlost vylučování. Galvanicky nanesené železné povlaky se tvrdostí blíží oceli. Výjimečně se používají například pro restaurování částí motorů. [30] [32]

4.1.1.3 Měděné matrice

Ve srovnání s niklem mají horší základní mechanické vlastnosti (tvrdost, pevnost v tahu) a tím pádem omezené možnosti uplatnění. Nicméně je lze využít pro výrobu samomazných povlaků a v případech, kdy lze využít její dobré tepelné vodivosti. Pro výrobu CEC na bázi mědi se obvykle používají sulfátové elektrolyty. [30] [32]

4.1.1.4 Niklové matrice

Tyto matrice se používají nejčastěji, protože niklový povlak má vysokou pevnost, tvrdost, tepelnou odolnost a korozivzdornost. Nikl je zároveň schopen vytvářet sloučeniny s dalšími mnoha prvky. Tato matrice disponuje schopností dispergovat částice různé povahy a snadno utvářet kompozitní povlaky. Pro vylučování povlaku se používá sulfamátová lázeň nebo rozšířenější Wattsova síranová lázeň, kdy je povlak jemnozrnější s menším vnitřním pnutím. [32]

V poslední době se věnuje velká pozornost niklovým povlakům obsahujícím jako disperzní fázi ultradisperzní diamanty (nanodiamanty), fullereny a perfluorovaný uhlík (teflon). [30]

4.1.2 Matrice ze slitin kovů

Matrice ze slitin kovů tvoří základ kombinací dvou či více prvků, čímž se kombinují vlastnosti. Názorné kombinace slitinových matric byly rozepsány v kapitole o slitinových povlacích. Elektrolyticky vyloučené matrice ze slitin kovů se dají následovně rozdělit do dvou skupin povlaků. První skupinou jsou povlaky, které se tvoří slitinou dvou či více kovů, chemicky blízkých, přičemž každý z kovů je obsažen v množství minimálně 10 hm.% (Ni-Fe, Ni-Co, Co-Fe). Druhou skupinou jsou povlaky tvořené slitinou jednoho či dvou kovů a jednoho či vícero nekovů, přičemž množství kovové složky je minimálně pětkrát, častěji však dvacetkrát až třicetkrát vyšší než množství nekovové složky (Ni-P, Co-P). [29]

4.2 Dispergované částice

Dispergované částice jsou druhou nezbytnou složkou kompozitního povlaku, která výrazně ovlivňuje jeho výsledné vlastnosti. Klíčové je, jaký typ disperzních částic se využije a také při jaké koncentraci. Běžné koncentrace částic v lázni elektrolytu se pohybují okolo 5–100 g·1⁻¹.

Částice se dělí na:

- disperzní částice tvořené prvky
- disperzní částice tvořené sloučeninami a nekovy. [29]

Částice	Hustota [kg·m ⁻³]	Bod tání [°C]	Mikrotvrdost [kPa]
TiB ₂	4,5	2930	30,5 – 41
SiC	3,21	2050	29 - 35
TiC	4,9	3140	18 - 32
ZrC	6,8	3540	26
wc	15,8	2600 – 2800	24
SiO ₂	2,2 - 2,6	1470 - 1710	20 – 24
Al ₂ O ₃	3,93 - 4,02	1470 - 1710	20 – 24
TaC	14,6	3900	19
ZrO ₂	5,6 - 6,1	2700 - 3000	16
TiO₂	3,8 - 4,2	1640	12

Tabulka 3: Vlastnosti používaných disperzních částic [30]

4.2.1 Disperzní částice tvořené prvky

Pro tvorbu kompozitních povlaků se nejčastěji používají jako disperzní částice prvky Cu, Ni, Co, W, Al, Si, B, C a Cr. Po vyloučení povlaku je možné tyto disperzní částice transformovat do homogenní slitiny prostřednictvím difuzního zpracování, čímž se spojí s matricí. Nicméně, tento postup není příliš perspektivní, jelikož lze povlak vyloučit snáze elektrolyticky. [29] [31] [33]

4.2.2 Disperzní částice tvořené sloučeninami a nekovy

Mezi tyto částice se řadí skupiny jako boridy, karbidy, nitridy, silicidy, oxidy, tuhá maziva a další. Zpravidla se rozdělují podle tvaru částic na:

- částice ve tvaru vláken, které vytváří kompozitní povlaky s vysokou pevností a žárupevností, s vysokou odolností proti únavě a s vysokým poměrem pevnosti ku hmotnosti (bór, uhlík a bór s karbidem křemíku)
- částice ve tvaru prášku, jenž disponuje dobrými kluznými vlastnostmi a vysokou odolností proti opotřebení. Výroba částic se provádí z různých nekovových materiálů a sloučenin. Mezi nejdůležitější patří těžkotavitelné boridy, karbidy, nitridy, silicidy a tuhá maziva (sulfidy, selenidy, grafit, plasty). [29] [31] [33]

4.2.3 Otěruvzdorné částice

Povlaky se specifickými otěruvzdornými funkčními vlastnostmi obsahují disperzní částice, které jsou zároveň těžkotavitelné, tvrdé či chemicky a tepelně odolné. Do skupiny patří sloučeniny jako boridy, karbidy, nitridy, silicidy a oxidy. Nejčastěji se jedná o karbid křemíku (SiC), kubický nitrid bóru (KNB), oxid křemičitý (SiO₂), oxid hlinitý (Al₂O₃), oxid zirkoničitý (ZrO₂), oxid ceričitý (CeO₂) či oxid titaničitý (TiO₂). Každý jednotlivý druh částice se cenově liší, a proto je nutné zvážit využitelnost vlastností při jeho aplikaci. [29] [31]

4.2.3.1 Syntetický diamant

Syntetický diamant jako jedna z netvrdších látek je považován za ideální výztuž v kompozitních povlacích. Má vysokou tepelnou vodivost a velmi vysoké hodnoty některých fyzikálních vlastností jako je vysoký bod tání a výborné mechanické parametry, zejména kritickou pevnost v tahu, tlaku a ve smyku. Naproti tomu má velice nízký koeficient stlačitelnosti a činitel tření. Výborně elektricky izoluje a v žádném chemickém prostředí za normálních podmínek nekoroduje. Tvoří vynikající kompozitní povlak v kombinaci s niklovou matricí, popřípadě s matricí ze slitiny niklu. Kompozitní povlak s diamantovými částicemi se může získat elektrolytickým nebo chemickým vylučováním z niklových roztoků. [34]

Ni-Diamant nachází v praxi uplatnění především jako funkční a otěruvzdorný povlak. Dle charakteru povlaku lze použít různé velikosti diamantových částic od 2 do 9 µm. Diamantové částice mají pravidelný tvar a ostré výstupky napomáhající ukotvení se do matrice. Bylo zjištěno, že povrch diamantů má drsnou korozní strukturu, která usnadňuje usazování částic do niklové matrice. Mikrotvrdost nevyztužených Ni a Ni-diamantových povlaků je uvedena na obrázku 12 (a), který graficky ilustruje, že přítomnost diamantu výrazně zlepšuje mikrotvrdost povlaků. [35]



Obrázek 12: Závislost koncentrace diamantu v lázni na (a) mikrotvrdosti, (b) činiteli tření [35]

Mikrotvrdost navíc rychle roste s rostoucí koncentrací diamantu. Kompozitní povlak vyrobený při koncentraci 3 g·l⁻¹ by dosáhl maximální mikrotvrdosti 613 HV. Zvýšení mikrotvrdosti kompozitního povlaku souvisí především s mechanismem disperzního zpevnění. Na jedné straně by deponované diamantové částice bránily pohybu dislokací a odolávaly plastickým tokům při vtisku. Na druhé straně je diamant mnohem tvrdší než kovový nikl. Při koncentraci diamantu do 5 g·l⁻¹ by se však mikrotvrdost mírně snížila. Agregace diamantových částic má za následek nehomogenní mikrostrukturu kompozitního povlaku a povlak tak postrádá správné mechanické vlastnosti. Zvýšená koncentrace diamantových částic v kompozitních povlacích však může zvýšit výrobní náklady a nadměrné množství částic může sedimentovat a aglomerovat, což v konečném důsledku způsobuje zhoršení mechanických vlastností, viz. obrázek 12 (b). [35]

V posledních letech byla tato konvenční metoda rozšířena na částice o velikosti nano. Tyto ultrajemné nanodiamantové částice vzbuzují stále větší vědecký a technologický zájem, díky ještě lepším vlastnostem v porovnání s diamantovými mikročásticemi. Nanokrystalické kovy s velikostí zrn menší než 100 nm jsou novou a neotřelou třídou pokročilých materiálů, kterým se v současné době věnuje značná pozornost ve vědecké komunitě. [36]



Obrázek 13: Srovnání tvrdosti povlaku s mikro a nano diamantovými částicemi [36]
Obrázek 13 porovnává měření mikrotvrdosti niklových mikročástic (m-Ni) a niklových nanočástic (n-Ni) a jejich odpovídajících kompozitních povlaků. U systému povlaků m-Ni je mikrotvrdost kompozitů m-Ni/diamant přibližně dvakrát vyšší než u čistých povlaků m-Ni, což lze vysvětlit mechanismem disperzního zpevnění. Mechanismus je takový, že jemné částice dispergované v mikrokrystalické matrici brání pohybu dislokací, čímž zvyšují tvrdost kompozitů s m-Ni matricí. Toto výrazné zvýšení tvrdosti se pozoruje také při mnoha jiných projektech při začlenění jiných nanočástic do konvenční mikrokrystalické kovové matrice. [36]

4.2.3.2 Karbid křemíku – SiC

Vzhledem k vysoké odolnosti proti opotřebení a nízké ceně keramického prášku byly zkoumány kompozitní povlaky s disperzními částicemi v podobě SiC pro ochranu třecích součástí. Zároveň slitinovým povlakům na bázi slitinové matrice Ni-P je v poslední době věnována značná pozornost, zejména kvůli jejich odolnosti proti opotřebení a dalším tribologickým vlastnostem. Povlaky dosahují ve srovnání s obyčejným niklovým povlakem průměrně 15krát lepší odolnosti proti abrazivnímu opotřebení. [37]

Mnoho studií se zajímalo o vliv provozních parametrů jako koncentrace částic v suspenzi, rychlost míchání, proudová hustota, vliv přídavku povrchově aktivních látek a další. S použitím souborů částic různých velikostí se ukázalo, že tribologické chování kompozitního povlaku Ni-P-SiC nelze hodnotit pouze podle objemového podílu částic bez přesné znalosti jejich velikosti. Při posuzování mechanických vlastností bylo zjištěno, že povlaky lze rozdělit do tří rozsahů podle obsahu fosforu: 0-7 hm.% P (krystalický stav), 7-15 hm.% P (mikrokrystalický stav), >15 hm.% P (amorfní stav). [37]

Mikrotvrdost krystalické struktury po tepelném zpracování je mnohem vyšší nežli u amorfního Ni-P. Po tepelném zpracování lze mikrotvrdost povlaků Ni-P (17 hm.% P) zvýšit přibližně o 500 HV. Bylo také ověřeno, že povlaky Ni-P-SiC600 (>15 hm.% P) po tepelném zpracování (při 420 °C) vykazují stejnou tvrdost (1100 HV) a úbytek hmotnosti jako povlaky získané pro tvrdý chrom. V citované studii byly pro získání kompozitních povlaků Ni-P-SiC použity částice SiC600 s průměrnou velikostí částic 0,6 µm. Elektrodepozice probíhala při proudové hustotě 0,1 A·cm⁻², čímž se vytvořil kompozitní povlak o tloušťce 50 µm. Povlaky Ni-P jsou bezprostředně po pokovení amorfní a struktura se stává krystalickou až po tepelném zpracovaní. [37]

Jedna ze studií obecně dokazuje podstatu tepelného zpracování napříč kompozity. Srovnává referenční povlak (Ni-P) s různými kompozitními povlaky (Ni-P-SiC, Ni-P-PTFE, Ni-P-PTFE-SiC), viz. obrázek 14. Mikrotvrdost čtyř různých povlaků po tepelném zpracování dosáhla maxima při teplotách nad 400 °C a následně mírně poklesla. Důvodem bylo to, že zrna povlaků se při vyšší teplotě zvětšila. Mikrotvrdost povlaku Ni-P-PTFE-SiC vykazovala střední hodnoty mezi Ni-P-PTFE a Ni-P-SiC v závislosti na odpovídající koncentraci částic PTFE a SiC v povlaku. [38]



Obrázek 14: Závislost mikrotvrdosti na teplotě tepelného zpracování vybraných kompozitů [38]

4.2.3.3 Oxid hlinitý - Al₂O₃

Disperzní částice v podobě oxidu hlinitého (bílého korundu) zvyšují v kompozitu mikrotvrdost a odolnost proti opotřebení. Kompozitní povlak Ni-P-Al₂O₃ je jedním z takových příkladů, na kterém byly provedeny studie dokazující zlepšení funkčních vlastností. Střední velikost používaných částic bílého korundu se standardním označením F 1500 se pohybovala v rozmezí 5-15 µm. Koncentrace částic oxidu hlinitého v kompozitním povlaku byla naměřena přibližně 30 obj.% a byla získána hodnota průměrné drsnosti Ra rovná 3,4 µm u Ni-P-Al₂O₃ povlaku a 0,1 µm u Ni-P povlaku. Existence částic oxidu hlinitého evidentně vedla ke zvýšení drsnosti a snížení tloušťky povlaku Ni-P-Al₂O₃. Pro zlepšení tvrdosti a odolnosti proti opotřebení depozitů bylo použito izotermické tepelné zpracování při teplotách 200, 400 a 600 °C po dobu 1 h. Tvrdost substrátu a povlaků byla měřena pomocí testeru Leitz Wetzlar podle Vickerse. Zkoušky opotřebení byly provedeny proti ocelovým kolíkům AISI 52100 na kluznou vzdálenost přibližně 1 000 m bez mazání při teplotě 25 °C a ve vzduchu s 30 % relativní vlhkostí. Tvrdost povlaků Ni-P-Al₂O₃ přímo závisí na obsahu oxidu hlinitého v matrici Ni-P. Jak ukazuje obrázek 15, tvrdost povlaku Ni-P-Al₂O₃ přímo



Obrázek 15: Vliv teploty tepelného zpracování na tvrdost povlaků Ni-P a Ni-P-Al₂O₃ [39]

Tvrdost zvyšuje nejen výskyt částic v kompozitním povlaku jako překážky plastické deformace Ni-P matrice, ale také tepelné zpracování, které způsobuje fázovou přeměnu v matrici, přičemž maximální tvrdosti je dosaženo při teplotě přibližně 400 °C. Z dalších testů bylo prokázáno, že abrazivní opotřebení je nejdominantnějším mechanismem opotřebení povlaků Ni-P-Al₂O₃. [39]

4.2.4 Kluzné částice

Do této velmi rozšířené skupiny kompozitních disperzních částic spadají zejména látky se samomaznými vlastnostmi. Povlaky se vyznačují dobrými kluznými vlastnostmi, protiadhezostí (nepřilnavostí) a vysokou odolností proti opotřebení. Tyto vlastnosti splňují například sulfidy (MoS₂, WS₂, ZnS), selenidy (NbSe₂), halogenidy (MgF₂, CaF₂, BaF₂), zejména pak grafit a PTFE. [29] [31]

4.2.4.1 Polytetrafluorethylen – PTFE

Disperzní částice PTFE (zpravidla menší než 0,5 µm) jsou v kompozitu v ideálním případě ve vyloučeném povlaku rovnoměrně rozptýleny. Tento povlak má nízký činitel tření, který je menší než 0,2. To je způsobeno lineární strukturou molekul teflonu. Při otěru se totiž tyto molekuly přenášejí na protější povrch a vytvářejí tuhý, suchý mazací film. Povlak je dále charakterizován vysokou odolností proti opotřebení, dobrou kluznou schopností a protiadhezivností. [29] [31]

Kompozitní povlak Ni-PTFE lze stejně jako ostatní ECC na bázi niklu připravit z Wattsovy lázně. Tvorba ECC daného typu z Wattsovy lázně je však ztížena. Molekula polytetrafluorethylenu (PTFE) má tvar spirály, která tvoří cylindr s hustou vnější slupkou elektronegativních atomů fluoru. Proto jsou molekuly PTFE hydrofobní a mají tendenci se srážet v převážné části roztoků síranů působením van der Waalsových sil. Tento problém lze částečně vyřešit použitím komplexních, např. sulfátových nebo acetátových lázní. [31]

Ve studii zabývající se tímto kompozitním povlakem bylo experimentálně zjištěno, že na objemové procento PTFE ve vyloučeném povlaku má vliv koncentrace PTFE v lázni, proudová hustota, teplota a pH lázně. V kompozitním povlaku Ni–P–PTFE se podařilo vyloučit konkrétně až 14,6 objemových procent PTFE, při proudové hustotě rovné 6 A·dm⁻², koncentraci PTFE v lázni 25 ml·l⁻¹, pH 3 a teplotě lázně 50 °C. Objemové procento PTFE rostlo za předpokladu:

- vzrůstajícího obsahu PTFE v lázni zhruba do 25 ml·l⁻¹
- rostoucí proudové hustoty do 6 A.dm⁻²
- vzrůstajícího pH lázně do její hodnoty rovné 3
- zvyšující se teploty do 50 °C. [40]

Disperzní částice PTFE se běžně kombinují s více možnými matricemi s podobným zlepšením funkčních vlastností, například se zinkovou matricí. Následující graf na obrázku 16 demonstruje studii vykazující zmenšení činitele tření přidáním částic polytetrafluorethylenových částic za vzniku kompozitu Zn-PTFE. [41]



Obrázek 16: Porovnání součinitelů tření povlaku Zn a povlaku Zn-PTFE [41]

Měření probíhalo v prostředí bez použití maziva, takže se jednalo o suché tření. Povlaky byly testovány na tribometru při normálové zatěžovací síle rovné 10 N a při otáčkách tribometru, které byly nastaveny na hodnotu 60 ot·min⁻¹. Z naměřených hodnot na tribometru vyplývá, že přidání disperzních částic do zinkovací lázně přineslo výrazné snížení činitele tření. [41]

Ukázkovou demonstraci markantních rozdílů pouhou změnou disperzních částic v kompozitu vykazuje graf na obrázku 17. Na něm je znázorněn činitel tření čtyř povlaků (tepelné zpracování při 400 °C po dobu 1 h) v závislosti na otáčkách. Ni-P a Ni-P-SiC vykazují vysoký činitel tření a mají jeho velký rozsah kolísání. Ve srovnání Ni-P s Ni-P-SiC se zvýšil činitel tření přibližně o 10 %. Bylo také zjištěno, že se o více než 70 % snížil činitel tření s PTFE v matrici Ni-P. Rozdíl oproti Ni-P-PTFE-SiC spočíval v tom, že činitel tření Ni-P-PTFE se udržoval na nejnižší hodnotě před 300 otáčkami a poté se dramaticky zvýšil, protože se povlak prodřel k podkladovému materiálu. [38]



Obrázek 17: Změny koeficientu tření povlaků s rozdílnými disperzními částicemi [38]

4.2.4.2 Syntetický jíl - XLS Laponite

Nově vyvinutým kompozitním povlakem je Ni-P-XLS, jehož matricí je niklová slitina a jako plnivo se používá syntetický jíl XLS Laponite. Jedná se o jílové nanočástice XLS o průměrné velikosti 50-500 nm, jež se přidávají do Ni-P lázně a rozptylují se pomocí ultrazvuku či mechanického míchání. Používáním disperzních nanočástic v galvanotechnice se zabývá čím dál více výzkumů a ty postupně nahrazují mikročásticová plniva. Jíl - laponit XLS je syntetický vrstvený křemičitan s nízkým obsahem těžkých kovů, modifikovaný anorganickými polyfosfátovými disperzními činidly. Přidáním do slitinového povlaku Ni – P se získá výrazná změna mechanických vlastností, a to zejména otěruvzdornosti, kdy se výrazně snižuje činitel tření. [32]

Tabulka 4: Chemické složení syntetického materiálu XLS laponitu [30]

Chemické složení (suchý stav)	SiO2	MgO	Li ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Zbytkové prvky
	54,5 %	26,0 %	0,8 %	5,6 %	4,1 %	8 %

V rámci výzkumu byl vytvořen roztok 10 g jílů na 1 litr galvanické lázně Ni-P a následně bylo pokoveno několik zkušebních vzorků, které byly podrobeny tribologickému testování. Elektrolytické pokovení kompozitního povlaku Ni-P-XLS proběhlo za podmínek v tabulce 5. [32] *Tabulka 5: Podmínky elektrolytického pokovení kompozitního povlaku Ni-P-XLS [32]*

Hodnota pH	2,6 (2,5 - 2,7)
Rychlost vylučování	0,45 (0,3 - 0,6) µm∙min⁻¹
Proudová hustota	0,2 - 1 A·dm ⁻²
Teplota	55 - 65 °C
Napětí	1 - 6 V

Výsledek experimentu znázorňuje graf na obrázku 18. Testy prokázaly, že i malé množství disperzních částic XLS dokáže zásadně změnit funkční vlastnosti povlaku a hmotnostní úbytky. Dále také ovlivňují tvrdost a otěruvzdornost povlaku. [32]



Obrázek 18: Vývoj hmotnostních úbytků jednotlivých sledovaných povlaků v čase [32]

5 Míchání elektrolytů

Míchání lázně při galvanickém pokovování má svůj podstatný význam z vícero důvodů. Prvním důvodem je udržování stabilního přísunu iontů k podkladu a konstantního doplňování čerstvého roztoku kolem substrátu. To může usnadnit pokovení při vyšším proudu a teplotě, což vede k produktivnějšímu procesu. Dalším důvodem je rozptýlení vodíku, jenž vzniká na katodě. Pohyb elektrolytu pomáhá rozptýlit vodíkové bubliny a zabránit jejich přílišnému hromadění. Proudění roztoku zároveň napomáhá rozptýlit vzniklé teplo z procesu elektrolýzy a zaručuje stejnorodou teplotu v celém objemu. V neposlední řadě zabraňuje usazování pevných částic a kalů, což je při kompozitním pokovování naprosto klíčové. Bez míchání by se disperzní částice nemohly rovnoměrně vyloučit a vytvořit rovnoměrně rozmístěný kompozitní povlak. [42] [43]

Metody míchání lze rozdělit následovně na několik způsobů:

- pohyb katodové tyče
 - mechanický, příčný pohyb katodové tyče v celé své délce
- mechanické míchání
 - elektromotory poháněná vrtule s proměnnou rychlostí, definovaným tvarem a její polohou ve vaně
- míchání pomocí stlačeného vzduchu
 - kompresor nebo dmychadlo stlačuje vzduch a přivádí ho uspořádanými otvory ze dna nádrže, odkud následně probublává a promíchává elektrolyt
- vibrační (ultrasonické) míchání
 - ultrazvukové zařízení budí ultrazvukové vlny, čímž rozkmitává molekuly elektrolytu
- míchání pomocí ejektoru
 - ejektorové trysky vytváří turbulentní proudění kapaliny, jenž cirkuluje v celém objemu. [42] [43]

Z tabulky 6 popisující faktor navýšení vylučování je patrné, že míchání má velmi důležitý vliv na samotný proces. Výběru používaného způsobu realizace míchání galvanické lázně je nutné věnovat značnou pozornost. [42] [43]

Typ míchání	EF – faktor navýšení
.,,,	
Žádné míchání	1
Vratný pohyb katody	2
Mechanické míchání	2 – 10
Míchání stlačeným vzduchem	2 – 6
Vibrační míchání	3 – 30
Tryskání a ejektorové míchání	5 - 30

Tabulka 6: Typické hodnoty EF (faktory navýšení) pro jednotlivé typy míchání [42]

6 Tribologie

Slovo tribologie je odvozeno z řeckého termínu "tribos", což v překladu znamená "věda o tření". Odvětví, kterým se tribologie zabývá, je známo již tisíce let, ale samotný termín tribologie byl poprvé použit v roce 1966. Lidstvo využívá principů tření od pradávna, kdy se vytrvalým třením klacíků způsobujícím opotřebení vyvrtávali otvory či vznikajícím teplem se rozdělával oheň. Jednu z prvních dochovaných zmínek o přirozeném nevědomém využívání tribologie zachycuje staroegyptská malba vzniklá okolo 2. tisíciletí před naším letopočtem. Ta zobrazuje tažený objekt, jenž je podlíván vodou pro snížení tření. Za přítomnosti jednoduchého maziva se tak síla nutná k příčnému pohybu výrazně snižuje. Následně až v 15. století našeho letopočtu představil Leonardo Da Vinci svůj koncept tření jako poměr třecí síly k normálovému zatížení. Postupným technologickým vývojem se požadované síly neustále zvyšovaly, což vedlo k důkladnějšímu popsání vědy a poznání, jak třecí odpor snížit. Se snižováním odporu proti tření ovšem velmi úzce souvisí pojem opotřebení, jež je jeho důsledkem. Před definováním a plnému porozumění procesu tření se donedávna například vývoj ložisek určoval pouze empiricky. Výzkum v oblasti tribologie vede k vyšší efektivitě zařízení, lepšímu výkonu, menšímu počtu poruch a významným úsporám. Od 19. století znalost tribologie usnadňuje technický život v mnoha průmyslových aplikacích vyžadujících relativní pohyb, například železniční dopravě, automobilech, letadlech a ve výrobním procesu strojních součástí. [44] [45]

Tribologie je věda zabývající se interakcemi a chováním dvou povrchů při jejich vzájemném relativním pohybu či snaze o pohyb. Vzájemným pohybem se definuje pohyb kluzný, kmitavý, valivý nebo nárazový. Příkladem produktivního tření jsou brzdy, spojky, hnací kola vlaků a automobilů, šrouby a matice. Příklady produktivního opotřebení je psaní tužkou, obrábění, leštění apod. Mezi neproduktivní opotřebení patří jevy u spalovacích motorů, převodek, vaček, ložisek, těsnění a další. Podle některých odhadů dosahovaly ztráty způsobené neznalostí tribologie ve Spojených státech přibližně 4 % jejich hrubého národního produktu (v roce 1966) a přibližně třetina světových energetických zdrojů (v roce 2013) se přisuzovala opotřebení. [44] [45]



Obrázek 19: Schéma tribologické soustavy [46]

Při kontaktu dvou relativně rovných ploch dochází v určitých bodech ke kontaktu, díky jejich, byť minimální, drsnosti. Součet těchto styčných bodů udává skutečnou styčnou plochu a při působícím zatížení bude tvořit jen malý zlomek předpokládané plochy. Skutečná plocha kontaktu závisí na struktuře povrchu, vlastnostech materiálu a podmínkách mezifázového zatížení. Problém vztahu tření a opotřebení s texturou povrchu společně s vlastnostmi materiálu obecně zahrnuje určení skutečné styčné plochy. Porozumění vztahu tření a opotřebení proto vyžaduje znalost mechaniky kontaktu pevných těles. Během kontaktu dvou povrchů dojde ke styku pouze v několika bodech, do vyrovnání náporu počátečního normálového zatížení. S rostoucím normálovým zatížením se povrchy pod tlakem tisknou blíže k sobě a zvyšuje se kontaktní plocha. Na základě drsnosti a reliéfu povrchu se určí činitel tření, který je klíčovým faktorem při výpočtech sil. Činitel tření se rovná podílu normálové a tečné (třecí) síly. Obrázek 19 princip schematicky ilustruje a rovnice číslo 3 vzájemný vztah definuje. Klíčovou roli ve vztahu zároveň hraje rozhraní mezi tělesy, jenž lze vyplnit mazivem v různorodé podobě, čímž se činitel tření může razantně snížit. [44] [45]

$$f = \frac{F_N}{F_T} \tag{3}$$

f – činitel tření, \mathbf{F}_{N} – normálová síla, \mathbf{F}_{T} – třecí síla

Tření je odpor proti pohybu při klouzání či valení, který vzniká, když se jedno pevné těleso pohybuje po druhém, s nímž je v kontaktu. Třecí síla se nazývá odporová síla a působí v opačném směru proti pohybu tělesa. Tření lze klasifikovat na základě několika kritérií.

Podle působení kontaktních ploch na:

- vnější tření (kontakt povrchů dvou těles)
- vnitřní tření (kontakt vrstev materiálu uvnitř tělesa).

Podle stavu kontaktních ploch na:

- tření tuhých těles
- kapalinové
- plynové
- plazmatické.

Podle druhu pohybu na:

- smykové tření (kontakt po sobě klouzajících ploch, charakterizované činitelem tření)
- valivé tření (vzniklé rotačním pohybem).

Podle přítomnosti maziv na:

- suché tření (dochází k vysokému tření a zvyšování teploty)
- smíšené tření (minimální opotřebení, mazivo vyplňuje prostor mezi plochami)
- kapalinové tření (mazivo odděluje oba povrchy, tření téměř nepůsobí). [44]

Co se týče statického a dynamického tření, ze zkušenosti je patrné, že síla potřebná k zahájení klouzání předmětu je větší než síla potřebná k udržení klouzání, tj. statické tření je větší než tření kinetické. Méně zřejmé je, že hodnota statického tření obvykle roste, čím déle jsou dva povrchy v nehybném kontaktu, a že kinetické tření spíše klesá s rostoucí rychlostí klouzání. Obecně platí, že statické tření asymptotuje tak rychle ke své konečné hodnotě, což vede k tendenci považovat statické tření za tření s konstantní hodnotou. Podobně pokles kinetického tření na nižší hodnotu asymptoty s rostoucí rychlostí klouzání probíhá v tak malém rozsahu rychlostí blízkých nule, že se kinetické tření obvykle aproximuje jako nezávislé na rychlosti. Vysvětlení jevu lze hledat u atomů, které se v průběhu času přesouvají do energeticky výhodnějších míst na okrajích spoje. Jak s časem roste plocha kontaktu pevné látky s druhou, roste adhezní tření. Kromě pohybu atomů pevné látky jsou do štěrbin kolem styčných míst vtahovány molekuly z okolního prostředí. K těmto jevům dochází i během klouzání, kdy se kontaktní spoje neustále vytvářejí a trhají. [48]

Experimenty bylo vypozorováno, že smykové tření zůstává ve významném rozsahu rychlostí konstantní. Pokud se uvede těleso do pohybu, bude za konstantních podmínek smykové tření dosahovat menších hodnot v porovnání s třením statickým, které je přítomné s tělesem v klidovém stavu. Na základě toho rozlišujeme následující typy tření na:

- statické tření (bez pohybu)
- dynamické tření (za pohybu). [48]

Při tření rozlišných povrchů dochází k celé řadě dalších fyzikálních principů a pohybových schémat, na jejichž základě se materiály vůči sobě chovají. Existuje celá série jednotlivých principů, které určují hybnost či nehybnost těles za daných podmínek. Jako příklad takového chování poslouží pro demonstraci dva jevy označované jako Break-away force a Stick-slip. [47]

6.1.1 Break - away force

Pokud těleso zůstává nehybné, síly působící se nazývají statické třecí síly. Když na těleso začne působit vnější síla, mikroskopické výčnělky na povrchu tělesa se deformují a spojení mezi povrchy se chová jako pružina. Ve chvíli, kdy hodnota vnější síly překročí statické třecí síly, dojde k přetržení spojení a to je označováno jako "utržení tělesa". Síla potřebná k dosáhnutí tohoto jevu se nazývá Break – away force. Jev je schematicky ilustrován na obrázku 20.



Obrázek 20: Schéma jevu Break - away force [49]

6.1.2 Stick-slip

Jedním z důsledků vyššího statického tření ku kinetickému tření a zároveň poklesu kinetického tření se zvyšující se rychlostí je skutečnost zvaná stick-slip. Tento jev lze popsat jako střídání vzájemného ulpění (statického tření) a následného utržení (kinetického tření) na sebe dosedajících povrchů. Vnější síla působí na těleso v klidné poloze a pomalu narůstá až do momentu, kdy překoná statické tření a uvede objekt do pohybu právě o takovou vzdálenost, která je úměrná množství nahromaděné potenciální energii. Následně se potenciální energie vyčerpá a těleso zůstává v klidu až do vyrovnání statické a vnější síly, kdy se proces zopakuje. Výsledkem těchto opakování je trhavý pohyb, který lze v praxi demonstrovat například prostým skřípáním nenamazaných dveřních pantů, psaní křídou po tabulové desce či využíváním efektu při hraní na smyčcové nástroje. Při rezonujícím a neustálém pohybu způsobuje jev přirozeně vibrace, které mohou mít nepříznivý vliv například při obrábění či jakýchkoliv jiných aplikacích. Jev závisí na činiteli tření daných materiálů a vzájemné rychlosti pohybu. Efektu lze částečně zabránit či se mu vyvarovat použitím vhodných maziv. [48]

6.2 Maziva

Klouzání mezi čistými pevnými povrchy se obecně vyznačuje vysokým činitelem tření a silným opotřebením v důsledku specifických vlastností povrchů, jako je nízká tvrdost, vysoká povrchová energie, reaktivita a vzájemná rozpustnost. Hodnoty činitele tření dosahují proto běžně 0,5 jednotek či více. Čisté povrchy snadno adsorbují stopy cizorodých látek, například organických sloučenin, z okolního prostředí. Nově vzniklé povrchy pak mají obecně mnohem nižší činitel tření a především nižší opotřebení než čistý povrch. Přítomnost vrstvy cizorodého materiálu na rozhraní těles nelze při kluzném procesu zaručit, a proto se záměrně používají maziva. Ta zaručují nízký činitel tření a zaručují menší opotřebení. [44]

Termín "mazání" se používá pro dvě situace: mazání pevnými látkami a mazání fluidními (kapalnými nebo plynnými) filmy. Tuhé mazivo je jakýkoli materiál, který se používá jako prášek nebo tenký pevný film na povrchu k zajištění ochrany před poškozením při relativním pohybu. Hustý fluidní film mezi dvěma relativně se pohybujícími povrchy zabraňuje kontaktu (pevná látka-pevná látka) a může zajistit velmi nízký činitel tření (v rozsahu 0,001-0,003). Dokonce i hustý film vzduchu mezi dvěma pohybujícími se povrchy může být druhem mazání. [44]

Druh tření	Režim mazání	Činitel tření (f)
Smykové tření	Suché mazání	0,1 - 1
	Mezné mazání	0,1-0,2
	Smíšené mazání	0,01-0,1
	Kapalinové mazání	0,001-0,01
	Plynné mazání	0,0001
Valivé tření	(Mazání tukem)	0,001 - 0,0005

Tabulka 7: Činitelé tření pro různé typy maziv [47]

6.3 Opotřebení

Opotřebení představuje důsledek tribologických procesů, které způsobují trvalý úbytek materiálu na povrchu objektů při vzájemném posuvném, valivém nebo nárazovém pohybu. Vzniká přemísťováním anebo odstraňováním částic hmoty z povrchu materiálu, a to hlavně z důvodu mechanického působení, které často bývá doplněno chemickými, fyzikálními či eventuálně elektrickými jevy. Jednoduše mění vlastnosti opotřebovávaného povrchu. Definice opotřebení je obecně založena na úbytku materiálu, ale je třeba zdůraznit, že poškození způsobené posunem materiálu na daném tělese, bez čisté změny hmotnosti nebo objemu, je rovněž opotřebením. Opotřebení, stejně jako tření, není vlastností materiálu, ale reakcí systému. Provozní podmínky úměrně ovlivňují jeho míru. Někdy se však mylně předpokládá, že rozhraní s vysokým třením automaticky vykazují vysokou míru opotřebení. To nemusí být nutně pravda. Například rozhraní s pevnými mazivy a polymery vykazují relativně nízké tření a relativně vysoké opotřebení, zatímco keramika vykazuje střední tření, ale extrémně nízké opotřebení. [44] [47]

Rozlišuje se pozitivní opotřebení, které je žádoucí v některých případech, jako je psaní tužkou, obrábění, leštění apod. Nicméně ve většině případů je opotřebení nežádoucí, zejména ve strojních aplikacích, jako jsou ložiska, těsnění, ozubená kola a vačky. Pokud povrch nepřiměřeně změní svůj tvar, dochází k nucené výměně komponenty nebo kolapsu systému. [44] [47]

Opotřebení může nastat mechanickými i chemickými způsoby a obecně je urychlováno teplotou generovanou třením. Existuje několik základních mechanismů opotřebení, mezi něž patří:

- adhezivní opotřebení
- abrazivní opotřebení
- erozní opotřebení
- kavitační opotřebení

- vibrační opotřebení
- korozní opotřebení
- únavové opotřebení. [44]

6.3.1 Adheze

Adhezivní opotřebení se zpravidla vyskytuje při kontaktu dvou rovných ploch. Třené povrchy nikdy nejsou dokonale hladké a mají určitou drsnost, což znamená, že mají výčnělky a nerovnosti. Při určitém zatížení dochází k jejich postupné elastické deformaci, která se s rostoucím tlakem mění na plastickou deformaci. Měkčí materiál vytváří mikroskopická spojení, která se okamžitě po pohybu rozbíjejí a odtrhávají částice materiálu. Tento proces způsobuje zvýšení teploty, která opotřebení podporuje a vznikají oxidické vrstvy. [48] [50]

V technické praxi se často adhezivní a abrazivní opotřebení kombinuje, kdy na začátku se jeví jako adhezivní opotřebení, ale postupně se tvoří otěrové částice, které se chovají jako abrazivo, čímž dochází k abrazivnímu opotřebení. Následně převažuje abrazivní opotřebení. [48] [50]



Obrázek 21: Adhezivní opotřebení [50]

6.3.2 Abraze

K abrazivnímu opotřebení dochází, v případě kdy se tvrdý materiál pohybuje po měkčím materiálu a odstraňuje z měkčího povrchu částice. Proces je způsoben výčnělky, vypuklinami a tvrdými částicemi, které odlamují a odnášejí částice z měkčího materiálu. S klesající drsností povrchů klesá i míra abrazivního opotřebení. Abrazivní opotřebení je intenzivní degradační proces a je mu přisuzována více než polovina případů opotřebení strojních součástí. Opotřebení ovlivňují faktory jako délka kluzné dráhy, velikost zatížení, tvrdost povrchů a produktů opotřebení, množství uvolněných částic, jejich velikost a tvar či kluzná rychlost. Dělí se na dva způsoby. První zahrnuje plastickou deformaci a vznik rýh na povrchu. To je způsobeno tlakem, který vytváří souvislou rýhu a vytlačuje materiál na strany, vytvářející valy kolem rýhy. V tomto případě nedochází k oddělování materiálu. Druhý způsob je mikrořezání, kdy abrazivní částice odděluje materiál z povrchu a vzniká tříska, aniž by se vytvářely valy kolem rýhy. [48] [50]



Obrázek 22: Abrazivní opotřebení [50]

6.3.3 Eroze

U erozního opotřebení dochází k poškození povrchu částicemi, které jsou nesené kapalinou nebo plynem. Toto poškození může být způsobeno tryskáním kapaliny obsahující pevné částice, samotnými kapičkami kapaliny nebo implozí bublin v kapalině. Eroze se dělí do tří podkategorií v závislosti na typu nosného média na:

- částice nesené proudem kapaliny
- částice nesené proudem plynu
- proud kapaliny, kapek, páry nebo plynu. [44] [48]

Kinetická energie částic, které jsou přenášeny médiem, se při dopadu na povrch mění v deformační energii, která způsobuje změnu tvaru funkčního povrchu součásti. Při dopadu na povrch může docházet k rozdrcení částic, řezání povrchu nebo deformaci povrchových vrstev a šíření trhlin v materiálu. Při erozivním opotřebení dochází k nerovnoměrnému úbytku materiálu. Odolnost materiálů proti erozivnímu opotřebení významně závisí na úhlu dopadu částic. Pro velké úhly dopadu jsou vhodné měkké a houževnaté materiály, které tlumí nárazy částic. Naopak pro malé úhly dopadu jsou vhodné materiály s vyšší tvrdostí, které jsou odolnější proti vnikání částic do povrchových vrstev a rýhování povrchu. Erozivní opotřebení má široké využití v technologické praxi, například při tryskání jako předúprava povrchů nebo při řezání vodním paprskem. [1] [44] [48]



Obrázek 23: Erozivní opotřebení v závislosti na úhlu dopadu částic: a - při šikmém dopadu, b - při téměř rovnoběžném dopadu, c - při dopadu kolmo [1]

6.3.4 Kavitace

Kavitační opotřebení je charakterizováno vznikem a zánikem kavitačních bublin v kapalině. Ke kavitaci dochází při prudkém poklesu tlaku kapaliny, což vede k vytvoření kavitačních dutin. Počet těchto dutin se postupně zvyšuje, což způsobuje intenzivnější oslabování pevnosti součásti. Proces obvykle nastává v rychle proudící kapalině na místech s lokálním snížením tlaku podle Bernoulliho zákona. Příkladem je rychle rotující lodní šroub, kde na povrchu lopatek dochází ke vzniku míst s lokálním snížením tlaku. Pokud se tlak sníží pod úroveň tlaku nasycených par dané kapaliny, vzniknou kavitační dutiny. Při nárůstu tlaku kapaliny naopak dochází k implozi těchto dutin. Imploze je proces, při kterém se dutiny zhroutí, čímž vznikají hydrodynamické rázové vlny. Hydrodynamické rázy, a souběžně vznikající mikroproudění, deformují povrch součásti elasticky i plasticky. Tímto způsobem se zvyšuje napětí na povrchu součásti. Vysoká frekvence implozí způsobuje vysokocyklické namáhání, což vede ke vzniku mikrotrhlin a postupně i k oddělování částic materiálu. [44] [48]



Obrázek 24: Kavitační opotřebení [48]

6.3.5 Vibrace

Tento typ opotřebení vzniká vlivem periodického kmitavého pohybu mezi dvěma třecími plochami. Je podmíněné frekvencí kmitání, amplitudou pohybu, proměnlivým zatížením a přítomností oxidačního prostředí. Malé částice, které se vytvářejí v důsledku vibračního opotřebení, hrají významnou roli a přispívají k abrazivnímu opotřebení. Vibrační opotřebení je kombinací adhezivního a abrazivního opotřebení. Často se vyskytuje v oxidačním prostředí. Jeho úroveň je silně ovlivněna teplotou a reaktivitou materiálu. Někdy se vibrační opotřebení označuje také jako třecí únava nebo vibrační koroze. [44] [51]

Při vibračním opotřebení dochází k oddělování materiálu na místech mikronerovností mezi povrchy, které se pohybují v tangenciálním kmitavém pohybu a jsou zatíženy normálovými silami. Při opotřebení dochází ke zpevňování povrchových vrstev, ale po vyčerpání plasticity materiálu se začínají uvolňovat částice otěru. Tyto částice na vzduchu oxidují a mají výrazně vyšší tvrdost než samotný materiál, což způsobuje intenzivnější opotřebení. Opotřebení závisí na vlastnostech vzniklých oxidů. Obecně platí, že měkké materiály jsou náchylnější k vibračnímu opotřebení, ale v některých případech mohou tvrdé oxidické částice pronikat do měkkého materiálu a způsobovat opotřebení bez zjevných známek. Pohyb má malou amplitudu v rozmezí 10⁻⁴ až 10⁻¹ mm. Pokud velikost amplitudy nepřesáhne určitou hodnotu, otěrové částice se samostatně nedokáží odstranit. Tyto částice potom působí na povrchy lokálním abrazivním opotřebením. [44] [51]



Obrázek 25: Vibrační opotřebení [51]

6.3.6 Koroze

Koroze je proces, při kterém dochází ke spontánnímu chemickému nebo fyzikálněchemickému znehodnocení materiálu. Toto poškození může mít různorodé projevy a závisí především na složení a struktuře materiálu. Závisí rovněž na prostředí, ve kterém se materiál nachází. Jednotlivá prostředí mají různý vliv na degradaci materiálu a mohou ovlivnit intenzitu a mechanismus koroze. Viditelné projevy koroze zahrnují korozní produkty (zplodiny) jako jsou rez a okuje. Rez je převážně složena z hydratovaných oxidů železa. Okuje vznikají při vysokých teplotách jako vrstva korozních produktů usazená na povrchu materiálu. [1] [3]

Koroze se dělí do skupin podle druhu korozních dějů na:

- chemická
- elektrochemická

podle korozního prostředí na:

- atmosféra
- kapaliny
- plyny
- půda

či podle formy napadení na:

- rovnoměrná
- nerovnoměrná
 - bodová
 - transkrystalická
 - interkrystalická
 - důlková
 - selektivní. [1] [3]

6.3.7 Únavové opotřebení

Únavové opotřebení je nejčastěji pozorováno v místě styku dvou těles, kde dochází k vysokým lokálním tlakům na povrchy součástí. Tento proces může vést k postupnému porušování struktury povrchu, uvolňování částic z povrchu a změně geometrie tělesa. Během cyklického namáhání dochází k postupnému zvyšování hustoty poruch v povrchové vrstvě součásti. Pokud namáhání přesáhne mezní napětí kluzu materiálu, hovoříme o nízkocyklickém namáhání. V případě nepřekročení mezního napětí kluzu se jedná o vysokocyklické únavové opotřebení. [44] [50]

Typickým příkladem je únavové opotřebení ve styku dvou zakřivených povrchů, například při odvalování boků zubů ozubených kol, což se nazývá kontaktní únavou. Tu charakterizuje výskyt vysokých třecích sil kombinovaných s adhezním opotřebením. Během zatěžování zakřiveného povrchu se mění velikost složek napětí. Cyklické namáhání povrchu vede k růstu hustoty poruch v povrchové vrstvě, což zahrnuje vznik mikrotrhlin. Tyto trhliny se postupně šíří a spojují,

což zvyšuje rozsah únavového opotřebení. V extrémních případech dochází k oddělování částí povrchu. [44] [50]

Na únavové opotřebení má vliv několik faktorů, mezi něž patří také přítomnost maziva. Přítomnost maziva může mít jak pozitivní, tak negativní vliv. Pokud během cyklického namáhání dojde ke vzniku mikrotrhlin mezi povrchy, mazivo do nich může proniknout. Opakovaným namáháním povrchu pak dochází k uzavření maziva v mikrotrhlinách a pod vlivem dalších sil se tlak maziva v povrchových vrstvách součásti zvyšuje. Tento tlak pomáhá šíření mikrotrhlin a zvyšuje intenzitu opotřebení. V důsledku tohoto procesu se často vytvářejí důlky na povrchu, které se označují jako "pitting". Čím je povrch tvrdší, tím je míra opotřebení nižší. Zároveň drsnější povrchy jsou náchylnější k únavovému opotřebení kvůli vrubovým účinkům nerovností na povrchu. [44] [50]



Obrázek 26: Únavové opotřebení [50]

7 Experimentální část

Účelem experimentální části diplomové práce bylo nanesení kovových povlaků rozdílného materiálového složení na ocelové vzorky pomocí technologie galvanického pokovení a následné vyhodnocení jejich funkčních vlastností. Výzkumu se podrobuje referenční slitinový nikl-fosforový povlak (Ni-P), kompozitní povlak složený z nikl-fosforové matrice v kombinaci s disperzními částicemi v podobě syntetického diamantu (Ni-P-D) a syntetického jílu (Ni-P-XLS). Práce se zároveň zabývá vhodným elektrolytickým pokovením těchto povlaků. Předpokládá se, že testované kompozitní povlaky, by ve srovnání s referenčním povlakem, měly vykazovat lepší mechanické vlastnosti. Úkolem experimentální části práce bylo podrobit povlaky následujícím zkouškám: zkouška přilnavosti v ohybu, zkouška teplotním šokem a tribologické měření činitele tření na tribometru společně s hodnocením hmotnostního úbytku.

7.1 Příprava vzorků

Pro porovnání přilnavosti a tribologických vlastností povlaků byly zvoleny dva typy ocelových vzorků s rozlišnými rozměry a materiálovým složením, viz. obrázek 27.



Obrázek 27: Testovací vzorky, levý - 15x30x4 mm, pravý - 76x152x0,81 mm

Prvním typem vzorku byly ocelové standardní Q panely (dále jen panel) z nízkouhlíkové oceli válcované za studena o rozměrech 76x152x0,81 mm, které jsou vhodné pro mechanické, teplotní a univerzální testy, díky obsahu malého množství uhlíku dle normy EN10130. Jejich Ra drsnost se pohybuje v rozmezí 0,08-0,3 µm. Testovací panely slouží ke zkoušení povrchových úprav jako například leštění, galvanizování, fosfátování, pozinkování či pasivování. Každý panel disponuje otvorem pro snadné zavěšení a manipulaci. Díky externě dodaným testovacím panelům lze vyloučit ze zkoušení odchylky, které by mohly způsobit rozdílné počáteční povrchové podmínky. K experimentu byly určeny 3 panely pro povlak Ni-P-D k makroskopické metalografii za účelem zjištění rychlosti vylučování povlaku. Pro povlaky Ni-P a Ni-P-XLS byly k metalografii použity 3 panely také, avšak pouze pro ověření tloušťky povlaku a potvrzení přibližné vylučovací rychlosti. Ke zkoušce teplotním šokem byly určeny 2 panely a ke zkoušce přilnavosti ohybem rovněž 2. Srovnávány byly takto 3 typy povlaků. Dohromady tedy bylo pokovených 21 panelů.

Pro testování tribologických vlastností na tribometru byly vybrány vzorky z ložiskové oceli 102CR6 o rozměrech 15x30x4 mm (dále jen kvádr), u nichž byl sledován průměrný činitel tření a hmotnostní úbytek. Tato ložisková, vysoce uhlíková, nízkolegovaná ocel s přídavkem chromu používaná při výrobě valivých ložisek se po zakalení vyznačuje vysokou tvrdostí, odolností proti opotřebení a dlouhou pracovní životností. S běžnou tvrdostí 60-67 Rockwell má vysokou odolnost proti tlaku a otěru. Pro optimální aretaci v držáku přístroje byl záměrně zvolen zmíněný rozměr. Vzorky byly nařezány z jednoho polotovaru a ze strany byl vyvrtán otvor pro snadnější manipulaci. Pro každý typ povlaku byly vytvořeny 4 kusy za účelem staticky přesnějších výsledků či případného vyloučení nepodařeného kusu. Celkem bylo pokoveno a testováno 12 kvádrů.

7.1.1 Měření drsnosti

Po dělení kvádrových vzorků na pile bylo nutné zbrousit jejich povrch na vhodnou drsnost povrchu pro ideální průběh galvanizace a zaručení identických povrchových podmínek. Ta byla následně ověřována a měřena drsnoměrem Mitutoyo SJ-301.



Obrázek 28: Drsnoměr Mitutoyo SJ-301 [52]

Namátkově byly vybrány 4 kvádrové vzorky, na kterých byla vyhodnocena drsnost. Na každém kvádru byla změřena 10krát drsnost povlaku a z těchto hodnot byla pro staticky přesnější výsledky odebrána nejvyšší a nejnižší hodnota. Posléze byly hodnoty u jednotlivých vzorků zprůměrovány a zapsány do tabulky 8. Průměrná aritmetická odchylka (Ra) se pohybovala v rozmezí 0,36 – 0,45 µm a průměrná hodnota z absolutních hodnot (Rz) v rozmezí 2,30 – 3,28 µm.

Tabulka 8: Drsnost vzorků Ra a Rz

Vzorek	1	2	3	4
Ra [µm]	0,45	0,37	0,36	0,42
Rz [μm]	2,88	2,46	2,30	3,28

7.1.2 Měření hmotnosti

Pro ověření konečné hmotnosti naneseného povlaku byly vzorky před pokovením jednotlivě třikrát zváženy na digitální váze OHAUS Explorer EX223 s přesností na 0,1 mg. Tři naměřené hmotnosti jednotlivých kvádrů byly následně zprůměrovány. Na váze byly vzorky

váženy také po pokovení a po tribologickém zkoušení. Z naměřených dat byly odečtením hmotností mezi procesy získány hmotnosti nanesených povlaků a hmotnostní úbytky způsobené třením. Vyhodnocení výsledků uvádí tabulka 19 v kapitole tribologické testování.



Obrázek 29: Digitální váha OHAUS Explorer EX223 [53]

7.2 Galvanické pokovování

Pro experiment bylo navrženo otestovat specifické vlastnosti elektrolyticky vyloučených kompozitních povlaků Ni-P-D a Ni-P-XLS, které budou srovnávány s referenčním povlakem Ni-P. Galvanické vylučování si žádá přísné dodržení podmínek procesu, na jejichž základě bylo navrženo specializované pracoviště s předúpravou povrchu a specifickou pokovovací soustavou. Pouze při důsledném dodržení pracovního postupu lze dosáhnout správně vyloučeného povlaku.

7.2.1 Technologický postup

Pro proces byl zvolen technologický postup, viz. tabulka 9. V tomto postupu zůstávaly, mimo pokovení u jednotlivých operací, neměnné parametry. Pokovovací lázeň se však měnila na základě požadovaného typu povlaku. Proto v tabulce není u procesu pokovení uvedena obecná teplota, doba pokovení ani proudová hustota, jelikož si každý typ žádá rozdílné hodnoty.

Operace	Přípravek	Teplota [°C]	Doba [min]	Proudová hustota [A∙dm ⁻²]	рН
ultrazvukové odmaštění	Star75PN	60 ± 2	6	-	11
oplach	demineralizovaná voda	15 ± 5	1	-	7
moření	15 % HCl	20 ± 2	2	-	1,8
oplach	demineralizovaná voda	15 ± 5	1	-	7
pokovení	-	-	-	-	2,6 ± 0,1
oplach	demineralizovaná voda	15 ± 5	1	-	7
sušení	atmosférický vzduch	20 ± 2	5	-	-

Tabulka 9: Technologický postup galvanického pokovení

V práci byly použity tři různé druhy lázní se třemi nanesenými povlaky. Pouze pH zůstávalo po všechny procesy neměnné, protože technický list základní lázně Niphos 966, použitou pro všechny typy, doporučoval pohybovat se v rozmezí hodnot 2,5–2,7. Při nižších hodnotách totiž razantně klesá proudová účinnost lázně, což způsobuje vylučování většího obsahu fosforu. Vyšší hodnoty naopak mají za následek jeho příliš malé procentuální zastoupení. Hodnotu pH je žádoucí několikrát mezi operacemi kontrolovat. Pokud je hodnota nižší, než předepisuje technický list, je nutná její korekce demineralizovanou vodou zvyšující pH či 5% roztok NaOH. Naopak pro snížení hodnoty pH lze použít zředěnou kyselinu sírovou.

Provoz lázně přirozeným chodem spotřebovává namíchaný roztok, a proto je potřeba hladinu pravidelně kontrolovat a doplňovat. Použité rozpustné niklové elektrody neustále doplňují do roztoku niklové částice, jež ulpívají na povrchu pokovovaného zboží, čímž se pozvolna rozpouští. Proto i ty je nutné po určité době zkontrolovat a případně vyměnit. Poměr mezi objemem elektrod a zavěšeného zboží má jistá pravidla, která při nedodržení mohou narušit optimální chod procesu.

Před samotným vylučováním bylo podstatné nejdříve zvolit optimální parametry teploty, doby pokovování a proudové hustoty lázně, aby byly sjednoceny podmínky. Operace předúpravy probíhaly při konstantních parametrech a jejich hodnoty byly v průběhu pravidelně kontrolovány.

7.2.1.1 Předúprava

Všechny typy vzorků byly na počátku technologického postupu nejdříve důkladně odmaštěny v nerezové laboratorní ultrazvukové vaně K-2LE značky Kraintek s frekvencí 40 kHz. Do vaničky ultrazvukové čističky byl nalit 10 % přípravek Star75PN. Tento průmyslový, vodou ředitelný přípravek je určený k čištění středně znečištěných povrchů jako například ocel, litina, nerez, sklo či plast. Je vhodný pro mezioperační mytí, odmašťování před galvanickým pokovováním, žárovým zinkováním nebo pod práškové, vodou ředitelné a syntetické barvy. Na závěsný koš se vzorky bylo umístěno víko zamezující úniku tepla a na panelovém ovládání byly navoleny podmínky odmašťování (6 minut při teplotě 60 °C).



Obrázek 30: Laboratorní ultrazvuková vana K-2LE značky Kraintek

Po opláchnutí v demineralizované vodě následovalo moření společně s aktivací povrchu v 15% roztoku kyseliny chlorovodíkové po dobu 1 minuty. Poté se vzorek opět opláchl v demineralizované vodě a byl připraven k procesu pokovení. Při odstraňování korozních produktů mořením roztok nápadně pěnil až do chvíle, kdy byly z povrchu oxidické produkty chemicky zcela odstraněny. Jakmile však byla doba moření nedodržena, docházelo k přemoření a napálení povrchu.



Obrázek 31: Mořený vzorek v nádobě s roztokem 15% HCl

7.2.1.2 Pokovovací soustava

Pro účely elektrolytického pokovování byla sestavena specifická pokovovací soustava. Soustava obsahovala zdroj stejnosměrného proudu Manson SPS9600 s maximálním proudovým výstupem $I_{max} = 5 A$ a topné desky Witeg Wisd23. Na topnou desku byla umístěna nevodivá válcovitá káď z laboratorního skla, do níž byl namíchán stanovený roztok lázně. Do nádoby bylo vloženo magnetické míchací tělísko. To bylo topnou deskou elektromagneticky roztočeno, čímž udržovalo disperzní částice v elektrolytu rovnoměrné rozmístěné a zabraňovalo jejich sedimentaci. Topná deska vyhřívala obsah nádoby skrze stěnu, čímž přenos tepla nijak neznečišťoval elektrolyt. V experimentu byla maximální vytápěcí teplota rovna 60 °C, přičemž limit desky je až 350 °C. Teplota byla regulována pomocí teploměru ponořeného do roztoku. Do elektrolytu byly naproti sobě ve stejné vzdálenosti od pokovovaného vzorku vloženy záporně zapojené rozpustné niklové elektrody. Vzorky byly zapojeny na kladný pól. V soustavě muselo být zaručeno, že uzavření elektrického obvodu je možné pouze pomocí elektrolytu, a proto zbylé části byly nevodivé.

Celé komplexní zařízení je zobrazené na obrázku 32. Pomocí soustavy byly pokoveny všechny tři typy povlaků. Měnil se pouze elektrolyt v nádobě. Při každé výměně lázně proto bylo zapotřebí důkladně očistit elektrody, míchací tělísko a teploměr za účelem zamezení kontaminace prvky další lázně. Na ovládacím panelu desky byla nastavena předepsaná teplota ohřevu, otáčky míchání tělíska a na zdroji stejnosměrného proudu byla potenciometrem nastavena hodnota procházejícího proudu. Proud však během procesu nepatrně samovolně kolísal vlivem měnícího se odporu elektrolytu a bylo nutné hodnoty průběžně korigovat.



Obrázek 32: Pokovovací soustava

Během procesu bylo nutné kontrolovat předepsané pH, které mělo toleranci \pm 0,1. Pro tyto účely byl použit digitální pH metr Hanna HI – 98191, jenž byl na začátku měření zkalibrován. Při překročení tolerančních hranic hodnot pH proběhla korekce lázně výše zmíněnými způsoby.



Obrázek 33: Digitální pH metr Hanna HI - 98191

7.2.2 Stanovení tloušťky a doby pokovení

Optimální parametry doby pokovení či proudové hustoty bylo nutné zjistit empiricky. Každá pokovovací soustava má svůj specifický vylučovací proces. Faktorům jako například vzdálenosti elektrod od zboží, poměr objemů elektrody a zboží či mírná změna doporučených obsahů v roztoku je proto nutné uzpůsobit proces. Bylo zapotřebí provést velké množství testů na pokusných kovových vzorcích. Na nich bylo testováno, při jakém čase a v kombinaci s jakou proudovou hustotou lze vyloučit vhodný povlak.

Teoretickými výpočty bylo na začátku vypočteno, jakou dobu je nutné pokovovat k docílení požadované tloušťky povlaku. Pro výpočty byla zvolena lázeň Niphos 966.Dle doporučení dodavatele v technickém listu má proudová hustota při závěsném způsobu nabývat hodnot proudové hustoty $J = 3 \div 5 A \cdot dm^{-2}$. Při těchto hodnotách by měla být rychlost vylučování kovu 0,4 $\mu m \cdot min^{-1}$. Z praktických důvodů byly plechové vzorky z panelů nastříhány na menší kusy. Tudíž bylo nutné počítat s menší plochou pokovení oproti ploše panelů. Dodavatel lázně doporučuje tloušťku povlaku a dobu pokovování počítat podle následujících rovnic číslo 4.

$$m = S \cdot 0,78 \cdot h$$
 $t = \frac{m}{7,8 \cdot I}$ $I = J \cdot S$ (4)

m = hmotnost naneseného kovu [mg]

S = plocha pokovovaného předmětu [cm²]

 $h = tloušťka povlaku [\mu m]$

t = čas expozice [min]

I = proud [A]

 $J = proudová hustota [A \cdot dm^{-2}]$

7.2.2.1 Teoretické hodnoty vylučovací rychlosti

Pro konkrétní vzorky tohoto experimentu, kdy byla zvolena plocha pokovení $S = 46 \ cm^2$ a požadovaná tloušťka $h = 10 \ \mu m$, vycházely výsledné veličiny rovnic následovně.

Hmotnost vyloučeného povlaku:

$$m = 46 \cdot 0,78 \cdot 10 \ [mg]$$

 $m = 358,8 \ [mg]$

Proudová hodnota:

$$I = 4 \cdot 0,46 [A]$$

 $I = 1,84 [A]$

Čas expozice:

$$t = \frac{358,8}{7,8 \cdot 1.84} [min]$$
$$t = 25 [min]$$

S takto nastavenou lázní, a za předpokladu vyloučení povlaku o tloušťce 10 μ m, je teoreticky nutné pokovovat 25 minut. Vylučovací rychlost se skutečně rovná 0,4 μ m · min⁻¹.

7.2.2.2 Empirické hodnoty vylučovací rychlosti

Teoretické hodnoty však bylo nutné ověřit, jelikož na pokovovací soustavu má vliv spousta různých faktorů a každá lázeň se může lišit. V sestavené laboratorní pokovovací soustavě bylo proto nutné empiricky zjistit závislost času pokovování na tloušťce povlaku, vylučovací rychlost a porovnat hodnoty s teoretickými výsledky.

Zvolený čas expozice byl $t = \{5; 10 \ a \ 21 \ min\}$. Pro vytvoření závislosti byly posléze zjišťovány odpovídající tloušťky povlaku. Vyzkoušeno bylo nespočet kombinací s měnícím se časem expozice a proudem, avšak nebylo možné v sestavené pokovovací sestavě vyloučit uspokojivý povlak při předepsané proudové hustotě. Většina plochy se jevila jako spálená a povlak nevykazoval známky správně ukotveného kovu. Obrázek 34 názorně ukazuje neúspěšně pokovené vzorky při měnícím se proudu a ploše. Empirickým snižováním procházejícího proudu se postupně podařilo povrch přiblížit vhodně nanesenému povlaku. Tímto snižováním však přímou úměrou docházelo ke snižování předepsané proudové hustoty. Nejvyšší možná proudová hodnota, při níž byl nanesen uspokojivý povlak se rovnala I = 0,5 A. Z toho vyplývá, že při experimentu bylo zapotřebí překročit hranici předepsané proudové hustoty ($3 \div 5 A \cdot dm^{-2}$) na $J = 1,09 A \cdot dm^{-2}$.



Obrázek 34: Nepovedené spálené povlaky Ni-P-D

Důvod tohoto chování lze přisoudit specifičnosti pokovovací soustavy či lázně, kdy důsledkem neuspokojivých výsledků mohl být nevhodný poměr objemů elektrod ku zboží, nedostatečná vzdálenost zboží od elektrod či jiná skutečnost. S takto sestavenou soustavou byl zjištěn nejvyšší možný proud, při němž nedocházelo k pálení povlaků na I = 0,5 A. Při pokračování v experimentu byl proto proud používán při této hodnotě.

Pro zjištění empirické vylučovací rychlosti bylo zapotřebí změřit tloušťky povlaků. Vzhledem k faktu, že niklové povlaky nelze měřit běžnými ultrazvukovými digitálními tloušťkoměry, měřily se tloušťky pomocí světelného mikroskopu. Metalograficky připravené vzorky byly pozorovány mikroskopem Axio Observer značky Zeiss. Pro odpovídající doby pokovování byly zhotoveny snímky tlouštěk povlaků, viz. obrázek 46. Jejich hodnoty byly zprůměrovány a z dat byla vytvořena grafická závislost vylučovací rychlosti vycházející z tabulky 10.

Vzorek	Doba pokovování [min]	Tloušťka povlaku [µm]
1	5	1,8
2	10	2,7
3	21	4,9

Tabulka 10: Průměrné tloušťky povlaků vzhledem k času depozice u povlaku Ni-P-D

Na grafu závislosti tloušťky povlaku na době pokovování na obrázku 35 jsou porovnány teoretické a empirické hodnoty. Z nich je patrné, že vylučovací rychlost má rozlišný trend při zvyšujících se tloušťkách povlaku. Ve výsledku se však trendy markantně neliší a takovou lázeň lze pro účely experimentu využít. Zbytku vzorků, mimo ty určené k metalografii, byla zvolena doba pokovení t = 10 min. Celková pokovovaná plocha panelů byla rovna $S = 46 \text{ cm}^2$ a proud byl roven I = 0,5 A. Proudová hustota tedy vycházela na $J = 1,08 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. Tloušťka všech testovaných vzorků by tak pro plánované zkoušky povlaků měla dosahovat hodnot h = 2,7 µm.



Obrázek 35: Graf závislosti tloušťky povlaku Ni-P-D na době pokovení

7.2.3 Charakteristika lázně

Všechny tři typy povlaků v tomto experimentu měly základ v lázni Ni-P pod obchodním názvem Niphos 966. Tento typ elektrolytu zaručuje tvrdý lesklý nikl-fosforový slitinový povlak, který lze použít jako matrice v kompozitním povlaku a disponuje potřebnou schopností pro homogenní ukotvení dispergovaných částic v povlaku. Jedná se o bezchloridovou lázeň, v níž lze vylučovat bubnovým či závěsovým způsobem. Tvrdost povlaku se pohybuje mezi 550 – 600 $HV_{0.05}$ a obsah fosforu v povlaku dosahuje zhruba 12 %. [27] [54]

obsah niklu	80 g·l ⁻¹ (70÷90)
obsah fosforu	25 g·l⁻¹ (22÷28)
hodnota pH	2,6 (2,5÷2,7)
teplota	60 °C (55÷65)
proudová hustota	4 A∙dm⁻² (3÷5)
růst tloušťky povlaku	2,5 min∙µm⁻¹ při 4 A∙dm⁻²
rychlost vylučování	0,4 µm∙min⁻¹ při 4 A∙dm⁻²

Tabulka 11: Charakteristika pracovní lázně Niphos 966 [27] [54]

Tabulka 12: Charakteristika povlaku dle výrobce [27] [54]

povlak		nikl-fosfor
složení slitiny	nikl	87 – 89 hm. %
	fosfor	11 – 13 hm. %
tvrdost		550 – 600 HV _{0,05}
otěr		2 mg na 1 000 zdvihů

Před samotným nasazením lázně bylo nutné nejdříve všechny části soustavy, které přicházejí do styku s elektrolytem důkladně očistit. Pokovovací káď, reservní káď, izolace závěsů, teploměr či filtrační látky elektrod byly přibližně 24 hodin před použitím pečlivě očištěny. [27] [54]

V prvním kroku nasazování lázně byla pracovní káď naplněna ze 30 % konečným objemem destilované vody. Poté bylo přidáno dané množství nasazovacího koncentrátu Ansatzkonzentrat 1 a za stálého míchání bylo přidáno vypočítané množství Nickelsulfátu (síranu nikelnatého). V dalším kroku by mělo být navíc přidáno stanovené množství leskutvorné přísady Glanzzusatz 1. Ta však přidána nebyla, jelikož nebylo nutné vyloučit esteticky lesklý povrch. Na závěr byla nádoba doplněna na konečný objem destilovanou vodou. Elektrolyt byl uveden na pracovní teplotu 60 °C a poté byla upravena hodnota pH chemickou korekcí 10% kyselinou sírovou na hodnotu 2,6 ± 0,1. V tomto stavu byl nasazený elektrolyt připraven k provozu. Před zahájením galvanizace vybraných vzorků však bylo nutné lázeň nejdříve nechat tzv. rozpracovat. To znamená nechat pokovit několik vzorků pro ustálení charakteristiky lázně. [27] [54]

	Požadovaný objem elektrolytické lázně	5
1.	destilovaná voda	1,5
2.	nasazovací přípravek Ansatzkonzentrat 1	21
3.	nasazovací přípravek Ansatzkonzentrat 2	0,5 l
4.	síran nikelnatý	1,9 kg
5.	doplnění destilovanou vodou	11

Tabulka 13: Postup přípravy pracovní lázně Niphos 966 [27] [54]

Takto nasazená lázeň, viz. tabulka 13, byla použita k pokovení všech tří povlaků, s tím rozdílem, že při vylučování kompozitních povlaků byly navíc přidány jednotlivě dva typy disperzních částic. Parametry lázně byly nastaveny na základě specifikací výrobce a empiricky zjištěná hodnota proudu byla udržována na I = 0,5 A. Při této hodnotě byly pokovovány panelové vzorky o ploše $S = 46 \ cm^2$. Kvádrové vzorky mající menší plochu byly z praktického hlediska pokovovány po dvou, čímž byla změněna plocha na $S = 50 \ cm^2$. Proud byl v jejich případě úměrně zvýšen na I = 0,6 A.

7.2.3.1 Slitinový povlak Ni-P

Vytvořené Ni-P povlaky sice stále vzhledově nedosahovaly standardního estetického vzhledu, nicméně to bylo s nejvyšší pravděpodobností způsobeno absencí leskutvorné přísady. Příčina by mohla ovšem být i v nesprávně zvolené vzdálenosti prvků soustavy, stále příliš vysokou hodnotou proudu či jiným faktorem. Vzniklé, okem viditelné, povrchové mapy se tvořily v miskovitých tvarech, patrně způsobených rotačním pohybem elektrolytu a v zásadě se objevovaly v níže ponořené části panelu. Funkčnost povlaku by však tímto jevem neměla být nikterak ovlivněna. р

	Tabulka 14	: Parametry	lázně při	galvanickém	pokovování	slitinovým	povlakem.	Ni-I
--	------------	-------------	-----------	-------------	------------	------------	-----------	------

Vzorek	Plocha [cm²]	Teplota [°C]	Čas pokovení [min]	Proud [A]	Otáčky míchání [ot·min ⁻¹]	Tloušťka povlaku [µm]	рН
panel	46	60	5	0,5	80	0,8	2,5
panel	46	60	10	0,5	80	1,3	2,5
panel	46	60	21	0,5	80	4,7	2,5
panel	46	60	10	0,5	80	2,7	2,5
panel	46	60	10	0,5	80	2,7	2,5
panel	46	60	10	0,5	80	2,7	2,5
panel	46	60	10	0,5	80	2,7	2,5
2x kvádr	50	60	10	0,6	80	2,7	2,5
2x kvádr	50	60	10	0,6	80	2,7	2,5



Obrázek 36: Vzorky pokovené v lázni Ni-P

7.2.3.2 Kompozitní povlak Ni-P-D

Pro vytvoření kompozitního povlaku se slitinovou nikl-fosforovou matricí byla jako disperze aplikován syntetický diamant. Syntetický diamant je jedna z nejtvrdších látek, má vysokou tepelnou vodivost, velmi vysoký bod tání a vynikající mechanické vlastnosti, zejména pevnost v tahu, v tlaku a ve smyku. Naproti tomu má velice nízký koeficient stlačitelnosti a činitel tření. Výborně elektricky izoluje a v žádném chemickém prostředí za normálních podmínek nekoroduje. Do lázně byl namíchán v koncentraci 5 g·l⁻¹ o velikosti částic pohybujících se v rozmezí 2-9 µm. Mícháním byly částice rovnoměrně rozmístěny v celém objemu pro homogenní vyloučení povlaku.

Tabulka 15: Parametry lázně při galvanickém pokovování kompozitním povlakem Ni-P-D

Vzorek	Plocha [cm²]	Teplota [°C]	Čas pokovení [min]	Proud [A]	Otáčky míchání [ot·min ⁻¹]	Tloušťka povlaku [μm]	рН
panel	46	60	5	0,5	80	1,8	2,65
panel	46	60	10	0,5	80	2,7	2,65
panel	46	60	21	0,5	80	4,9	2,65
panel	46	60	10	0,5	80	2,7	2,65
panel	46	60	10	0,5	80	2,7	2,65
panel	46	60	10	0,5	80	2,7	2,65
panel	46	60	10	0,5	80	2,7	2,65
2x kvádr	50	60	10	0,6	80	2,7	2,65
2x kvádr	50	60	10	0,6	80	2,7	2,65

Vzorky z kompozitního povlaku Ni-P-D vzhledově také nesplňovaly ideální povrchový stav. Částečné mapy, vzniklé v určitém rozsahu u každého vzorku, mohly být způsobeny absencí leskutvorné přísady v elektrolytu. I zde by také mohla být příčina nesprávně zvolenou vzdáleností prvků v soustavě, stále příliš vysokou hodnotou proudu či jiným faktorem. Vlastnosti povlaku by však tímto jevem neměly být ovlivněny a jeho případná nefunkčnost by měla být odhalena přilnavostními zkouškami a tribologickými testy.



Obrázek 37: Vzorky pokovené v lázni Ni-P-D

7.2.3.3 Kompozitní povlak Ni-P-XLS

Druhým zkoušeným kompozitním povlakem je Ni-P-XLS se stejnou matricí tvořenou lázní Niphos 966. Plnivem byly disperzní částice syntetického jílu (XLS Laponite). Jedná se o jílové nanočástice XLS o průměrné velikosti 50-500 nm. Používáním disperzních nanočástic v galvanotechnice se zabývá čím dál více výzkumů a postupně nahrazují mikročásticové disperze. Laponite XLS je syntetický vrstvený křemičitan s nízkým obsahem těžkých kovů, modifikovaný anorganickými polyfosfátovými disperzními činidly. Vzhledově je to bílý prášek a má hustotu 1 000 kg·m⁻³. Jeho aplikováním se dosahuje výrazné změny mechanických vlastností, a to zejména otěruvzdornosti, kdy znatelně snižuje činitel tření. Vytvořená koncentrace v lázni byla 5 g·l⁻¹.

Vzorek	Plocha [cm²]	Teplota [°C]	Čas pokovení [min]	Proud [A]	Otáčky míchání [ot·min ⁻¹]	Tloušťka povlaku [μm]	рН
panel	46	60	5	0,5	80	0,9	2,55
panel	46	60	10	0,5	80	2,5	2,55
panel	46	60	21	0,5	80	3,1	2,55
panel	46	60	10	0,5	80	2,7	2,55
panel	46	60	10	0,5	80	2,7	2,55
panel	46	60	10	0,5	80	2,7	2,55
panel	46	60	10	0,5	80	2,7	2,55
2x kvádr	50	60	10	0,6	80	2,7	2,55
2x kvádr	50	60	10	0,6	80	2,7	2,55

Tabulka 16: Parametry lázně při galvanickém pokovování kompozitním povlakem Ni-P-XLS

Ani tento kompozitní povlak Ni-P-XLS vzhledově nebyl optimální a obsahoval mapy. Vzniklé mapy mohly být způsobeny zmíněnými problémy u předešlého povlaku Ni-P-D. Vlastnosti povlaku by ani zde neměly být opět tímto jevem ovlivněny a jeho případná nefunkčnost by měla být odhalena přilnavostními zkouškami a tribologickými testy, ale i přesto byly spíše testovány opticky světlejší plochy.



Obrázek 38: Vzorky pokovené v lázni Ni-P-XLS

7.3 Metalografie

Metalografie je nauka pojednávající o vnitřní stavbě kovů a slitin. Jejím cílem je zviditelnění lidským okem nepozorovatelné makrostruktury a mikrostruktury materiálu pomocí mikroskopu. Struktura se zkoumá na reprezentativních vzorcích, jež nejlépe vystihují charakter zkoumané části. Příprava se skládá z několika navazujících operací. Tímto postupem byly galvanizované vzorky připraveny pro dílčí část experimentální práce. [55]



Obrázek 39: Posloupnost přípravy metalografického výbrusu [56]

K metalografickým výbrusům byly určeny 3 vzorky s povlakem Ni-P-D za účelem zjištění tloušťky povlaků při rozdílných časech expozice. Pro kontrolu a zjištění tlouštěk byly zhotoveny metalografické výbrusy i u povlaků Ni-P a Ni-P-XLS.

7.3.1 Odběr a dělení

Z panelových vzorků byly odebrány, viditelně označeny a následně nařezány jejich nejreprezentativnější části vystihující charakter naneseného povlaku. Dělení proběhlo pomocí kotoučové metalografické pily Labotom-3 značky Struers. Při řezání bylo důležité, aby kotouč vnikal do vzorků pomalu a tím co nejméně ovlivnil strukturu. Při řezání byla zároveň použita chladící kapalina snižující tepelné ovlivnění. Následně byly vzorky vysušeny teplým vzduchem.



Obrázek 40: Metalografická pila Labotom - 3 značky Struers

7.3.2 Fixace

Nadělené vzorky byly za tepla lisovány po 3 kusech do jednoho tzv. puku. Lisování za tepla probíhalo na automatickém elektrohydraulickém montážním lisu CitoPress-1 značky Struers. Vzorky zaaretované do svorek byly vloženy do zapékacího otvoru a následně byly zasypány určitým množstvím bakelitové pryskyřice MultiFast. Tato směs není příliš pórovitá, tudíž lze případně výbrusy bez problémů sledovat na elektronovém mikroskopu. Lisování probíhalo při tlaku 25 MPa po dobu 4 minut za teploty 180 °C.



Obrázek 41: Automatický elektrohydraulický lis CitoPress - 1 značky Struers

7.3.3 Broušení a leštění

Vylisované zchladlé vzorky byly broušeny pomocí automatické brusky Grinder-Polisher značky Buehler a následně leštěny pomocí automatické leštičky Saphir 250 A2 – Eco značky Struers. Postupně byly pomocí přednastavených programů nejdříve broušeny pětkrát brusnými kotouči s rozdílnými zrnitostmi a následně byly dvakrát leštěny na dvou různých brusných kotoučích. Na začátku byly vzorky uchyceny do rotační hlavice přístroje, která vykonávala rotační pohyb proti směru otáčejícího se brusného kotouče. Tím bylo zamezeno tvorbě a prohlubování rýh v opakovaném směru. Mezi procesy byly puky opláchnuty vodou, lihem a vysušeny pro odstranění zbytků nečistot. *Tabulka 17: Parametry broušení a leštění*

1	адиіка	17:	Pa	rame	ury t	orous	ieni c	i iesi	en

Pořadí operace	Operace	Přítlačná síla [N]	Čas [min]	Otáčky [ot∙min ⁻¹]	Brusný kotouč
1.	broušení	30	2	300	P 180 - 82
2.	broušení	30	2	300	P 180 - 82
3.	broušení	30	2	300	P 1200 - 15
4.	broušení	30	3	300	P 2000 – 10
5.	broušení	30	3	300	P 4000 – 5
6.	leštění	30	4,5	150	Struers – 1
7.	leštění	30	4,5	150	Struers – 0,25

Během broušení byla na brusný kotouč pro odstraňování abrazivních nečistot aplikována voda. Při leštění byla na kotouč aplikována diamantová suspenze MasterMet s částečkami syntetického diamantu o velikosti 1 µm a smáčedlo. Proces probíhal bez vody, která by suspenzi z povrchu odstranila.



Obrázek 42: Automatická bruska Grinder-Polisher značky Buehler



Obrázek 43: Aretace metalografických puků v hlavici leštičky Saphir 250 A2 – Eco

Poslední krok přípravy metalografických vzorků - leptání nebyl nutný, jelikož pro účely sledování niklových povlaků byly vzorky již dostatečně naleptány při procesu leštění. Běžně se však pro vykreslení strukturních složek leptá Nitalem, což je 2–5% roztok kyseliny dusičné v ethanolu.

7.3.4 Měření tloušťky povlaku

Zhotovené metalografické výbrusy na 3 pucích byly sledovány světelným mikroskopem Axio Observer značky Zeiss při 500 násobném zvětšení. Pomocí softwaru Zen–Core byly skrze počítač na pucích nasnímány jednotlivé tloušťky povlaků, které znázorňují obrázky 46-48.



Obrázek 44: Metalografický výbrus (puk) vzorků s povlakem Ni-P-D



Obrázek 45: Světelný mikroskop Axio Observer značky Zeiss



Obrázek 46: Makroskopické snímky povlaku Ni-P-D s dobou pokovování (5, 10 a 21 minut)



Obrázek 47: Makroskopické snímky povlaku Ni-P s dobou pokovování (5, 10 a 21 minut)



Obrázek 48: Makroskopické snímky povlaku Ni-P-XLS s dobou pokovování (5, 10 a 21 minut)
7.4 Metodika testování

Zhotovené vzorky s povlaky Ni-P, Ni-P-D a Ni-P-XLS podstoupily v rámci experimentu sérii opakovaných přilnavostních a tribologických testů. Prováděna byla zkouška ohybem, zkouška teplotním šokem a tribologická zkouška společně s měřením hmotnostních úbytků a drsností. Pro ohybovou zkoušku a zkoušku teplotním šokem bylo použito po 2 panelových vzorcích na jednotlivou zkoušku od každého z povlaků. Po zkoušení teplotním šokem následovala optická analýza změny povrchu na světelném mikroskopu. Pro tribologické testování byly připraveny 4 kvádrové vzorky od každého z povlaků a zkoušení probíhalo na multifunkčním tribometru MFT-500 značky Rtec instruments.

7.4.1 Ohybová zkouška

Ohybovou zkouškou se definují adhezní a kohezní vlastnosti povlaku. Zkouší se roztažitelnost povlaku, jeho odolnost vůči praskání, a především přilnavost povlaku k podkladu. Pomocí tohoto zařízení se testuje přilnavost povlaku na kovových panelech, které jsou přichyceny v určené pozici a ohýbány přes kónický trn pohyblivým válcovým ramenem. Kónický trn ukázaný na obrázku 49, má tvar komolého kužele s užším koncem o průměru 3,1 mm a s širším koncem o průměru 38 mm. Jeho délka je 203 mm. Po provedení testu se panely vizuálně kontrolují, zda nedošlo k popraskání, odloupnutí nebo zvrásnění povrchu.

Zkouška je určena pro tenké díly v podobě plechů, drátů, pružin atd. Byla prováděna dle normy ČSN EN ISO 2819 (Kovové povlaky na kovových podkladech - elektrolyticky a chemicky vyloučené povlaky. Přehled metod pro zkoušení přilnavosti).



Obrázek 49: Kónický trn pro ohybovou zkoušku dle normy ČSN EN ISO 2819

7.4.1.1 Postup zkoušení

Panelový vzorek byl vložen mezi komolý kužel a válec téměř ke konci menšího kuželového průměru. Následně byl šrouby uchycen, aby se pohybem válce při ohýbaní nevysouval. Poté byl plynulým pohybem za táhlo s válcem ohnut přes kónický trn až do krajní pozice o 180°. V této fázi byl vzorek uvolněn a jeho povlak vizuálně ohodnocen. Hodnocení bylo klasifikováno jako vyhověl či nevyhověl.



Obrázek 50: Postup ohybové zkoušky (vlevo – začátek zkoušky, vpravo – ukončená zkouška)

Zkouška byla postupně vykonána u všech dvojic připravených panelů a výsledky jsou uvedeny v tabulce 18. Žádný ze vzorků nevykazoval náznak porušení a všechny povlaky přilnavostním požadavkům vyhověly. Galvanicky nanesené povlaky odolaly ohybu, byly pružné a odolné mechanickému namáhání bez známky degradace.

Vzorek	Ni-P	Ni-P-D	Ni-P-XLS
1	Vyhověl	Vyhověl	Vyhověl
2	Vyhověl	Vyhověl	Vyhověl

Tabulka 18: Hodnocení ohybové zkoušky povlaků Ni-P, Ni-P-D a Ni-P-XLS



Obrázek 51: Jednotlivé vzorky po ohybové zkoušce

7.4.2 Zkouška teplotním šokem

V experimentu byla dále přilnavost testována zkouškou teplotním šokem. Ta byla provedena podle normy ČSN EN ISO 2819 (Kovové povlaky na kovových podkladech - elektrolyticky a chemicky vyloučené povlaky. Přehled metod pro zkoušení přilnavosti).

Zkouška funguje na principu rozdílu koeficientu roztažnosti mezi povlakem a základním kovem. Je tedy prokazatelná, pokud se od sebe koeficienty roztažnosti výrazněji liší. Provádí se nejprve zahřátím vzorku v peci na požadovanou teplotu, na níž zkoušený objekt setrvá určitý čas a následně je prudce ochlazen ve vodě. Pro ocel a daný typ povlaku je hodnota teploty zahřátí 300 °C a udržuje se v toleranci ±10 °C. U ochlazených vzorků se hodnotí oddělení povlaku od základního kovu, což se může projevit např. výskytem puchýřů, odlupováním nebo praskáním. Zahřátí na požadovanou teplotu probíhalo v keramické vypalovací peci ELSA-I-30/120.



Obrázek 52: Keramická vypalovací pec ELSA-I-30/120

7.4.2.1 Postup zkoušení

Dvojice panelových vzorků byly vloženy do komory keramické pece a zahřáty na normou předepsaných 300 °C, kde setrvaly za stálé teploty po dobu 60 minut. Po uplynutí času byly vyjmuty z komory a okamžitě ochlazeny ve vodě pokojové teploty. Následně byly panely ponechány pět minut na vzduchu k pozvolnému ustálení teploty. Následovala vizuální kontrola, zda došlo k viditelným povrchovým změnám. Vzorky před a po zkoušce zobrazují obrázky 53-55. Zkouška předepisuje ověření povrchových změn mikroskopem. K tomuto pozorování byl použit mikroskop Olympus SZ61. Na něm byly na reprezentativních vybraných vzorcích pozorovány vzniklé vady a degradace povrchových vrstev, viz. obrázky 56-58.



Obrázek 53: Povlak Ni-P před a po teplotní zkoušce šokem



Obrázek 54: Povlak Ni-P-D před a po teplotní zkoušce šokem



Obrázek 55: Povlak Ni-P-XLS před a po teplotní zkoušce šokem

Na obrázcích před a po zkoušce teplotním šokem lze již pouhým okem sledovat povrchovou změnu vzhledu. Všechny typy povlaků byly viditelně degradovány, povrch pozbyl svého lesku a znatelně změnil barvu.

Z pořízených makroskopických snímků lze po 20 násobném zvětšení pozorovat konkrétní degradační změny. U vrstev Ni-P, Ni-P-D i Ni-P-XLS byly povrchy celoplošně méně či více popraskány, viz. obrázky 57 a 58. Popraskání mohlo být způsobeno přílišnou pórovitostí naneseného povlaku či nedostatečnou přilnavostí k podkladovému materiálu. Vzhledem ke zvýšenému počtu prasklin u kompozitních povlaků Ni-P-D a Ni-P-XLS mohlo být příčinou nevhodné zakotvení disperzních částice v matrici, které mohly ve větší míře iniciovat porušení vazby. Zároveň se vyskytla patrná začínající bodová koroze, která byla nejmarkantnější u Ni-P, viz. obrázek 56. Teplotní gradient zjevně urychlil oxidaci povrchu.

Ve výsledku nedošlo k přímému oddělení povlaku od základního kovu ani se neobjevily náznaky puchýřování či odlupování. Povlaky v určité míře obsahovaly praskliny a zkouška urychlila proces koroze, který se projevil začínajícími bodovými barevnými změnami.



Obrázek 56: Snímek Ni-P po zkoušce teplotním šokem - bodová koroze, praskliny povlaku



Obrázek 57: Snímek Ni-P-D po zkoušce teplotním šokem – praskliny povlaku



Obrázek 58: Snímek Ni-P-XLS po zkoušce teplotním šokem - praskliny povlaku

7.4.3 Tribologické testování

Pro experimentální měření tribologických vlastností byl využit multifunkční tribometr MFT-5000 Rtec instruments, viz. obrázek 59. Zařízení je ideální pro komplexní analýzu činitele tření, opotřebení, tvrdosti, přilnavosti a dalších vlastností. Disponuje sérií vyměnitelných modulů, čímž poskytuje širokou škálu tribologických testů. Pro srovnání byly zároveň otestovány nepokovené ocelové kvádrové vzorky bez jakéhokoliv pokovení a vzorky se základem niklového povlaku, které podstoupily tribologické zkoušení.



Obrázek 59: Tribometr MFT-5000 značky Rtec instruments [56]

7.4.3.1 Postup měření

Všechny typy povlaků byly zkoušeny lineární metodou tzv. "pin-on-plate", při níž držák se zkušebním tělískem (pin) vykonával na vzorku (plate) upnutém na pohyblivém stole (modulu) opakující se vratný pohyb. Zkušební vzorek byl aretován do držáku pohyblivého stolu, viz. obrázek 61. Zkušební tělísko může být na základě testování ve formě válečku či kuličky. Pro zkoušení byla použita ocelová kulička z materiálu E52100 o průměru 6,35 mm, která se pravidelně po testech měnila z důvodu jejího opotřebování. Uchycený vzorek byl odmaštěn technickým lihem a modul byl ručním ovládáním nastaven na počáteční pozici testování. Držák s pinem byl před upnutím do nástavce vyvážen vodováhou, aby se přítlačná složka síly nerozkládala do jiného než šikmého směru působení. Pro připravenou tribometrickou soustavu byl vytvořen program zkoušky a navoleny tyto parametry: konstantní normálové zatížení, rychlost posuvu, zrychlení posuvu, délka dráhy a čas testování. Při konstantních parametrech byly odzkoušeny dvojice kvádrových vzorků pro jednotlivé povlaky s měnícím se časem 1, 3 a 5 minut. Testovaný vzorek byl skrze pin zatížen definovanou silou a zařízení zaznamenávalo třecí sílu, z níž počítalo činitel tření. Po každém měření byl zároveň vzorek zvážen na digitální váze OHAUS Explorer EX223, viz. obrázek 29, čímž bylo možné definovat hmotnostní úbytek třením.

Tabulka 19	: Parametry	tribologického	testování
------------	-------------	----------------	-----------

Normálové zatížení	Čas testování	Délka dráhy	Rychlost posuvu	Zrychlení posuvu
[N]	[min]	[mm]	[mm·s ⁻¹]	[mm·s ⁻²]
100	1; 3; 5	20	1	0,1



Obrázek 60: Soustava tribologického testování



Obrázek 61: Aretace zkoušeného vzorku

7.4.3.2 Slitinový povlak Ni-P

Tribologické vlastnosti pro slitinový povlak Ni-P byly pomocí tribometru MFT-5000 Rtec instruments v programu přednastavenými parametry, viz. tabulka 19. Pro testování v přístroji byly vybrány ze čtyř pokovených kvádrů dva, na nichž proběhla zkouška. Otestované vzorky po zkoušce jsou na obrázku 62.



Obrázek 62: Otestované vzorky s povlakem Ni-P

7.4.3.2.1 Drsnost povlaku Ni-P

Na každém kvádru byla změřena 10krát drsnost povlaku přístrojem Mitutoyo SJ-301, viz. obrázek 28. Z těchto hodnot byla odebrána nejvyšší a nejnižší hodnota. Posléze byly hodnoty u jednotlivých vzorků zprůměrovány a zapsány do tabulky 20.

Tabulka 20: Drsnosti vzorků s povlakem Ni-P

Vzorek č.	1	2	3	4	Průměr
Ra [µm]	0,3	0,23	0,22	0,21	0,24
Rz [µm]	1,9	1,67	1,35	1,96	1,72

7.4.3.2.2 Hmotnostní úbytek povlaku Ni-P

Jednotlivé vzorky byly zváženy před a po pokovení, čímž byla zjištěna hmotnost povlaku. Kvádry byly po tribologickém testování opět zváženy a srovnáním této hmotnosti s hmotností před testem byl zjištěn hmotnostní úbytek, který byl v diskusi výsledků porovnán s ostatními povlaky.

Tabulka 21: Hmotnosti vzorku č. 1 bez povlaku, s povlakem a po tribologickém testu (Ni-P)

Ni-P	Hmotnost bez povlaku [mg]			Hmotnost s povlakem [mg]			Hmotnost po testu [mg]		
Vzorek č. 1	13083,4	13083,5	13083,3	13103,0	13101,7	13102,3	13100,3	13100,3	13100,2
Průměr	13083,4		13102,3			13100,3			

Tabulka 22: Hmotnosti vzorku č. 2 bez povlaku, s povlakem a po tribologickém testu (Ni-P)

Ni-P	Hmotnost bez povlaku [mg]		Hmotnost s povlakem [mg]			Hmotnost po testu [mg]			
Vzorek č. 2	13081,4	13081,0	13081,3	13101,0	13100,8	13100,9	13098,6	13098,7	13098,7
Průměr	13081,2		13100,9			13098,7			

7.4.3.2.3 Činitel tření povlaku Ni-P

Tribometr ze zkoušení povlaku Ni-P naměřená data z jednotlivých testů zapisoval do grafu a z nich následně vyhodnotil průměrný činitel tření (CoF – Coefficient of Friction) se směrodatnou odchylkou. Závislosti CoF na čase z jednotlivých měření byly seskupeny na základě časů do jednoho grafu, viz. obrázky 64-66. Vyhodnocená data byla zároveň zapsána do tabulky 23 a jejich průměrné hodnoty vykresleny grafem na obrázku 63.

Ni-P	1 min		3 n	nin	5 min		
Měření	CoF [-]	Směrodatná odchylka [-]	CoF [-]	Směrodatná odchylka [-]	CoF [-]	Směrodatná odchylka [-]	
1	0,1894	0,0910	0,2699	0,1044	0,3410	0,0908	
2	0,2100	0,1156	0,2837	0,1125	0,3109	0,0959	
3	0,2032	0,1130	0,2738	0,1074	0,3127	0,0951	
Průměr	0,2009	0,1065	0,2758	0,1081	0,3215	0,0939	





Obrázek 63: Sloupcový graf činitele tření v závislosti na čase - povlak Ni-P



Obrázek 64: Závislost CoF na čase (Ni-P, 1 minuta)



Obrázek 65: Závislost CoF na čase (Ni-P, 3 minuty)



Obrázek 66: Závislost CoF na čase (Ni-P, 5 minut)

7.4.3.3 Kompozitní povlak Ni-P-D

Tribologické vlastnosti pro kompozitní povlak Ni-P-D byly testovány pomocí tribometru MFT-5000 Rtec instruments v programu přednastavenými parametry, viz. tabulka 19. Ze čtyř pokovených kvádrů byly vybrány dva, na nichž proběhla zkouška. Otestované vzorky po zkoušce jsou na obrázku 67.



Obrázek 67: Otestované vzorky s povlakem Ni-P-D

7.4.3.3.1 Drsnost povlaku Ni-P-D

Na každém kvádru byla změřena 10krát drsnost povlaku přístrojem Mitutoyo SJ-301, viz. obrázek 28. Z těchto hodnot byla odebrána nejvyšší a nejnižší hodnota. Posléze byly hodnoty u jednotlivých vzorků zprůměrovány a zapsány do tabulky 24.

Tabulka 24: Drsnosti vzorků s povlakem Ni-P-D

Vzorek č.	1	2	3	4	Průměr
Ra [µm]	0,23	0,16	0,16	0,23	0,20
Rz [μm]	2,08	1,57	1,27	1,43	1,59

7.4.3.3.2 Hmotnostní úbytek povlaku Ni-P-D

Jednotlivé vzorky byly zváženy před a po pokovení, čímž byla zjištěna hmotnost povlaku. Kvádry byly po tribologickém testování opět zváženy a srovnáním této hmotnosti s hmotností před testem byl zjištěn hmotnostní úbytek, který byl v diskusi výsledků porovnán s ostatními povlaky.

Tabulka 25: Hmotnosti vzorku č. 1 bez povlaku, s povlakem a po tribologickém testu (Ni-P-D)

Ni-P-D	Hmotnost bez povlaku [mg]		Hmotnost s povlakem [mg]			Hmotnost po testu [mg]			
Vzorek č. 1	12694,6	12694,1	12694,0	12716,8	12716,1	12716,5	12716,6	12716,5	12716,5
Průměr	12694,2		12716,5		12716,5				

Tabulka 26: Hmotnosti vzorku č. 2 bez povlaku, s povlakem a po tribologickém testu (Ni-P-D)

Ni-P-D	Hmotnost bez povlaku [mg]		Hmotno	Hmotnost s povlakem [mg]			Hmotnost po testu [mg]		
Vzorek č. 2	12687,3	12687,0	12686,9	12716,2	12715,7	12715,9	12716,2	12715,9	12716,0
Průměr	12687,1		12715,9		12716,0				

7.4.3.3.3 Činitel tření povlaku Ni-P-D

Tribometr ze zkoušení povlaku Ni-P-D naměřená data z jednotlivých testů zapisoval do grafu a z nich následně vyhodnotil průměrný činitel tření (CoF – Coefficient of Friction) se směrodatnou odchylkou. Závislosti CoF na čase z jednotlivých měření byly seskupeny na základě časů do jednoho grafu, viz. obrázky 69-71. Vyhodnocená data byla zároveň zapsána do tabulky 27 a jejich průměrné hodnoty vykresleny grafem na obrázku 68.

Ni-P-D	1 min		3 n	nin	5 min		
Měření	CoF [-]	Směrodatná odchylka [-]	CoF [-]	Směrodatná odchylka [-]	CoF [-]	Směrodatná odchylka [-]	
1	0,1262	0,0741	0,1369	0,0832	0,1466	0,0879	
2	0,1206	0,0712	0,1339	0,0816	0,1499	0,0880	
3	0,1222	0,0718	0,1345	0,0832	0,1478	0,0863	
Průměr	0,1230	0,0724	0,1351	0,0827	0,1481	0,0874	





Obrázek 68: Sloupcový graf činitele tření v závislosti na čase - povlak Ni-P-D



Obrázek 71: Závislost CoF na čase (Ni-P-D, 5 minut)

. 100 ¹⁵⁰ Čas [s] 200

250

300

0.05

0.00

50

7.4.3.4 Kompozitní povlak Ni-P-XLS

Tribologické vlastnosti pro kompozitní povlak Ni-P-XLS byly testovány pomocí tribometru MFT-5000 Rtec instruments v programu přednastavenými parametry, viz. tabulka 19. Pro testování v přístroji byly vybrány ze čtyř pokovených kvádru dva, na nichž proběhla zkouška. Otestované vzorky po zkoušce jsou na obrázku 72.



Obrázek 72: Otestované vzorky s povlakem Ni-P-XLS

7.4.3.4.1 Drsnost povlaku Ni-P-XLS

Na každém kvádru byla změřena 10krát drsnost povlaku přístrojem Mitutoyo SJ-301, viz. obrázek 28. Z těchto hodnot byla odebrána nejvyšší a nejnižší hodnota. Posléze byly hodnoty u jednotlivých vzorků zprůměrovány a zapsány do tabulky 28.

Tabulka 28: Drsnosti vzorků s povlakem Ni-P-XLS

Vzorek č.	1	2	3	4	Průměr
Ra [µm]	0,20	0,19	0,21	0,28	0,22
Rz [µm]	1,46	1,44	1,50	1,71	1,53

7.4.3.4.2 Hmotnostní úbytek povlaku Ni-P-XLS

Jednotlivé vzorky byly zváženy před a po pokovení, čímž byla zjištěna hmotnost povlaku. Kvádry byly po tribologickém testování opět zváženy a srovnáním této hmotnosti s hmotností před testem byl zjištěn hmotnostní úbytek, který byl v diskusi výsledků porovnán s ostatními povlaky.

Tabulka 29: Hmotnost vzorku č.1 bez povlaku, s povlakem a po tribologickém testu (Ni-P-XLS)

Ni-P-XLS	Hmotnost bez povlaku [mg]			Hmotnost s povlakem [mg]			Hmotnost po testu [mg]		
Vzorek č. 1	13082,8	13083,0	13082,6	13110,3	13110,5	13110,7	13096,3	13096,2	13096,5
Průměr	13082,8		13082,8 13110,5		13096,3				

Tabulka 30: Hmotnost vzorku č.2 bez povlaku, s povlakem a po tribologickém testu (Ni-P-XLS)

Ni-P-XLS	Hmotnost bez povlaku [mg]			Hmotnost s povlakem [mg]		Hmotnost po testu [mg]			
Vzorek č. 2	13075,5	13075,6	13075,8	13097,5	13097,0	13097,4	13109,5	13109,9	13109,8
Průměr	13075,6			13097,3		13109,7			

7.4.3.4.3 Činitel tření povlaku Ni-P-XLS

Tribometr ze zkoušení povlaku Ni-P-XLS naměřená data z jednotlivých testů zapisoval do grafu a z nich následně vyhodnotil průměrný činitel tření (CoF – Coefficient of Friction) se směrodatnou odchylkou. Závislosti CoF na čase z jednotlivých měření byly seskupeny na základě časů do jednoho grafu, viz. obrázky 74-76. Vyhodnocená data byla zároveň zapsána do tabulky 31 a jejich průměrné hodnoty vykresleny grafem na obrázku 73.

Ni-P-XLS	5 1 min		3 n	nin	5 min		
Měření	CoF [-]	Směrodatná odchylka [-]	CoF [-]	Směrodatná odchylka [-]	CoF [-]	Směrodatná odchylka [-]	
1	0,1642	0,0887	0,1920	0,1066	0,2124	0,1119	
2	0,1833	0,0955	0,1754	0,1034	0,2508	0,1144	
3	0,1684	0,0928	0,1853	0,1043	0,2211	0,1229	
Průměr	0,1720	0,0923	0,1842	0,1048	0,2281	0,1164	





Obrázek 73: Sloupcový graf činitele tření v závislosti na čase - povlak Ni-P-XLS



Obrázek 74: Závislost CoF na čase (Ni-P-XLS, 1 minuta)



Obrázek 75: Závislost CoF na čase (Ni-P-XLS, 3 minuty)



Obrázek 76: Závislost CoF na čase (Ni-P-XLS, 5 minut)

8 Diskuse výsledků

Na panelových a kvádrových vzorcích s vyloučenými povlaky Ni-P, Ni-P-D a Ni-P-XLS bylo provedeno zkoušení přilnavosti povlaku a jeho tribologických vlastností. Pro všechny typy povlaků byly během procesu dodrženy identické podmínky, což umožnilo jejich vlastnosti vzájemně porovnat. Hodnocena byla přilnavost povlaku v ohybu a při teplotním šoku, drsnost povlaku, hmotnost povlaku, hmotnostní úbytek třením a činitel tření.

8.1 Zkouška v ohybu

Na zkoušku v ohybu prováděnou podle dle normy ČSN EN ISO 2819 byly vybrány dvojice panelů s danými povlaky. Zkouška se klasifikuje jako vyhověl či nevyhověl a její výsledky zaznamenává tabulka 32. Po provedení testu byly panely vizuálně kontrolovány a žádný z povlaků nevykazoval náznak porušení či degradace povrchu. Galvanicky nanesené povlaky odolaly ohybu, byly pružné a odolné mechanickému namáhání bez známky porušení povlaku.

Vzorek	Ni-P	Ni-P-D	Ni-P-XLS
1	Vyhověl	Vyhověl	Vyhověl
2	Vyhověl	Vyhověl	Vyhověl

Tabulka 32: Hodnocení ohybové zkoušky povlaků Ni-P, Ni-P-D a Ni-P-XLS

8.2 Zkouška teplotním šokem

Pro zkoušku teplotním šokem prováděnou podle normy podle normy ČSN EN ISO 2819 byla opět určena dvojice panelů s danými povlaky. U vzorků bylo po zkoušce na mikroskopu hodnoceno oddělení povlaku od základního kovu, výskyt puchýřů, odlupování nebo praskání.

Bezprostředně po testu bylo možné již pouhým okem sledovat povrchovou změnu vzhledu a všechny typy povlaků byly esteticky degradovány. Jejich povrch pozbyl lesklého dojmu a mírně změnil odstín barvy. Z následně pořízených makroskopických snímků bylo možné pozorovat u povlaků Ni-P, Ni-P-D a Ni-P-XLS praskliny rozmístěné po celé ploše povrchu. Nejvíce se objevily u kompozitních povlaků Ni-P-D a Ni-P-XLS. Popraskání mohlo být způsobeno přílišnou pórovitostí naneseného povlaku či nedostatečnou přilnavostí k podkladovému materiálu. Vzhledem ke zvýšenému počtu prasklin u kompozitních povlaků mohlo být příčinou nevhodné zakotvení disperzních částic v matrici, které mohly ve větší míře iniciovat porušení vazby. Zároveň byla patrná vyskytující se začínající bodová koroze, nejmarkantnější na povrchu povlaku Ni-P. Teplotní gradient zjevně urychlil oxidaci povrchu, načež začal výrazněji korodovat.

Ve výsledku nedošlo k přímému oddělení povlaku od základního kovu ani se neobjevily náznaky puchýřování či odlupování. Na povlacích se v určité míře vyskytovaly praskliny a byl urychlen proces koroze, který se projevil začínající bodovou korozí.

8.3 Drsnost povlaku

Drsnost povlaku byla měřena na kvádrových vzorcích před pokovením a po pokovení. Tímto postupem bylo možné demonstrovat změnu pokovením pro průměrnou aritmetickou odchylku profilu (Ra) a střední hloubku drsnosti (Rz). Získané průměrné hodnoty drsností vzorků bez povlaku a jednotlivých povlaků zaznamenává tabulka 33, z níž byly sestaveny srovnávací grafy na obrázku 77 a 78.

Drsnost	Bez povlaku	Ni-P	Ni-P-D	Ni-P-XLS
Ra [µm]	0,40	0,24	0,19	0,22
Rz [µm]	2,73	1,72	1,59	1,53

Tabulka 33: Hodnoty drsností vzorků bez povlaku a vzorků s jednotlivými povlaky

Drnost vzorků Ra se vlivem pokovení snížila téměř na polovinu, což vypovídá o ucelenějším profilu povrchu. Se snižujícím se Ra lze očekávat lepší odolnost proti opotřebení. Nejnižší hodnotu drsnosti Ra vykazoval povlak Ni-P-D, který by měl podle předpokladů být nejotěruvzdornější.



Obrázek 77: Graf srovnávající drsnost Ra pro ocel a jednotlivé povlaky

Analogicky nabývala i hodnota Rz poměrově relativně podobných výsledků. Střední hloubka drsnosti bývá často využívána pro hodnocení kotvícího profilu, o němž vypovídá mnohem lépe v porovnání s průměrnou aritmetickou odchylkou. Dalo by se říct, že čím větší je hodnota Rz, tím lepší má povrch kotvící profil a lze na něj lépe nanášet povlaky a vrstvy, například oragnických nátěrů.



Obrázek 78: Graf srovnávající drsnost Rz pro ocel a jednotlivé povlaky

8.4 Hmotnostní úbytek

Hmotnostní úbytek a hmotnost povlaku byla měřena na kvádrových vzorcích, které byly zváženy před pokovením, po pokovení a následně po tribologickém testování. Průměrné výsledky rozdílů hmotností byly zaznamenány do tabulky 34, z níž vychází grafy na obrázcích 79 a 80.

Tabulka 34: Hmotnosti povlaků a hmotnostních úbytků jednotlivých povlaků

	Ni-P	Ni-P-D	Ni-P-XLS
Průměrná hmotnost povlaku [mg]	19,3	25,5	24,7
Průměrný hmotnostní úbytek [mg]	2,1	-0,1	14,4



Obrázek 79: Srovnání jednotlivých hmotností vyloučených povlaků

Hmotnosti povlaků analogicky odpovídají tloušťkám, které byly sledovány mikroskopem na snímcích při času expozice v lázni elektrolytu 10 minut. Nejméně byl na základě hmotnosti vyloučen povlak Ni-P.



Obrázek 80: Srovnání hmotnostních úbytků jednotlivých povlaků

Hmotnostní úbytky byly porovnávány celkovém čase zatěžování 27 minut, zahrnující všechny časy drah na jednom vzorku, při normálové zátěžové síle 100 N. Tribologická dvojice nevyužívala žádného maziva, tudíž se jednalo o kontakt zkušební tělísko-povlak.

Prakticky k žádnému hmotnostnímu úbytku nedošlo na kompozitním povlaku Ni-P-D, což napovídá tomu, že povlak disponuje velmi dobrými otěruvzdornými funkčními vlastnostmi a tvrdostí. Je to dáno charakterem povlaku a mohlo při testování dojít i k tvorbě tzv. "mikrosvarů", což by vysvětloval i nepatrný nárůst hmotnosti u jednoho z testovaných vzorků s tímto povlakem. Největší hmotnostní úbytek měl naopak kompozitní povlak Ni-P-XLS, který si lze vysvětlit ulpíváním jílových disperzních částic na zkušebním tělísku. Ty by však následně mohly snižovat činitel tření podobným způsobem, jako kdyby bylo mezi plochy přidáno mazivo.

8.5 Činitel tření

Pro měření činitele tření byl využit multifunkční tribometr MFT-5000 Rtec instruments. Pro testování byly využity dvojice následujících kvádrových vzorků: obyčejné bez pokovení (ocel), s povlakem na bázi jednoho kovu (Ni), se slitinovým povlakem (Ni-P) a s kompozitním povlakem (Ni-P-D, Ni-P-XLS). Vzorky s povlakem Ni byly záměrně zahrnuty ke zkoušení pro markantnější srovnání funkčních vlastností kompozitních povlaků. Ocelový vzorek bez povlaku byl testován primárně pro kontrolu toho, zda při jednotlivých testech nebyl povlak opotřeben až na základní podkladový materiál – ocel. Všechny typy povlaků byly zkoušeny lineární metodou Pin-on-Plate. Zkušebním tělískem byla ocelová kulička z materiálu E52100 o průměru 6,35 mm a klíčovými parametry bylo konstantní normálové zatížení 100 N, rychlost posuvu 1 mm·s⁻¹, zrychlení posuvu 0,1 mm·s⁻¹, délka dráhy 20 mm a čas testování 1, 3 a 5 minut. V těchto časech byly na každém vzorku provedeny 3 testy, celkem tedy byl jeden vzorek testován 27 minut. Při těchto konstantních parametrech byly pro tyto časy získány činitelé tření (CoF) s jejich směrodatnými odchylkami, které byly zaznamenány do tabulky 35. Jednotlivé průběhy dvojic vzorků byly na základě časů porovnány v grafech, viz. obrázky 81-83.

Tabulka 35: Hoanofy	prumerneno cinite	ie treni a smeroaatne	г оаспуіку рочаки v case

		Ocel	Ni-P Ni-P-D N		Ni-P Ni-P-D		Ni	-P-XLS
Čas [min]	CoF [-]	Směrodatná odchylka [-]	CoF [-]	Směrodatná odchylka [-]	CoF [-]	Směrodatná odchylka [-]	CoF [-]	Směrodatná odchylka [-]
1	0,1309	0,0462	0,2009	0,1065	0,1230	0,0724	0,1720	0,0923
3	0,1877	0,0636	0,2758	0,1081	0,1351	0,0827	0,1842	0,1048
5	0,2581	0,0924	0,3215	0,0939	0,1481	0,0874	0,2281	0,1164



Obrázek 81: Srovnání CoF u ocele a jednotlivých povlaků (čas testování - 1 minuta)



Obrázek 82: Srovnání CoF u ocele a jednotlivých povlaků (čas testování - 3 minuty)



Obrázek 83: Srovnání CoF u ocele a jednotlivých povlaků (čas testování - 5 minut)

Z naměřených dat byl následně vytvořen graf srovnání průměrných činitelů dvojic vzorků v závislosti na čase, viz. obrázek 84. Nejméně vzrůstající tendenci v čase měl povlak Ni-P-D a naopak nejvíce stoupající trend byl patrný u povlaku vyloučeného Ni-P.



Obrázek 84: Srovnání průměrných činitelů tření ocele a jednotlivých povlaků v čase

Ve sloupcovém grafu na obrázku 85 je znázorněn průměrný činitel tření ze všech časů se směrodatnými odchylkami měření. Směrodatné odchylky vycházely relativně vysoké, což bylo způsobeno pravděpodobně nevhodně zvolenou dobou zatěžování. S delším časem testování, či případně s větší zatěžovací silou, by se směrodatné odchylky pravděpodobně snížily a tím zpřesnily naměřené hodnoty.

Nejmenší průměrný činitel tření vykazoval kompozitní povlak Ni-P-D a měl i nejustálenější hodnoty činitelů tření ze všech testovaných povlaků. Největší průměrný činitel tření naopak

měl slitinový povlak Ni-P. Podobný výsledek, ve srovnání se vzorkem bez povlaku, získal kompozitní povlak Ni-P-XLS, který byl testován pro své kluzné funkční vlastnosti. Činitel tření byl obecně u obou kompozitních povlaků nižší ve srovnání s ostatními povlaky. Funkční vlastnosti Ni-P-D a Ni-P-XLS byly v tomto ohledu znatelně lepší, čemuž dopomohlo přidání vhodných disperzních částic.



Obrázek 85: Grafické vyjádření průměrného činitele tření ocele a jednotlivých povlaků

9 Závěr

V rámci diplomové práce byla v teoretické části řešena problematika galvanického pokovování, s níž souvisela rešerše zabývající se konkrétně slitinovými a kompozitními elektrolyticky vylučovanými povlaky na bázi niklu. Vzhledem k zaměření experimentální části práce byla zde věnována speciální pozornost disperzním částicím, které obecně určují konečný charakter kompozitních povlaků. Společně s těmito tématy byla představena úzce související věda o tření a opotřebení nazývaná tribologie.

V praktické části práce bylo nejprve navrženo pracoviště s pokovovací soustavou, v níž byl galvanicky vyloučen jeden slitinový povlak pro srovnání a dva zkoumané kompozitní povlaky. Konkrétně se jednalo o nikl-fosforový slitinový povlak Ni-P a kompozitní povlaky Ni-P-D a Ni-P-XLS tvořené nikl-fosforovou slitinovou matricí, do níž byly přidány disperzní částice v podobě syntetického diamantu a syntetického jílu. Vytvořené kompozitní povlaky byly následně metalograficky zkoumány, podrobeny zkouškám přilnavosti a testovány z hlediska tribologických vlastností.

V metalografické fázi byly sledovány tloušťky jednotlivých povlaků, na jejichž základě byl určen optimální čas expozice v elektrolytu a rychlost vylučování. Posléze byly, za účelem dodržení identických vstupních podmínek, vyloučeny všechny typy povlaků při určitém čase a za totožných pokovovacích parametrů. Testované vzorky byly následně podrobeny zkoušce ohybem, při níž svou přilnavostí k podkladu vyhověly. Při zkoušce teplotním šokem se na povrchu všech objevila degradace povlaku ve formě nepravidelného praskání a částečné začínající bodové koroze. V průběhu testovaní byly zároveň měřeny mezi procesy hmotnosti, z nichž byly získány hmotnostní úbytky způsobené opotřebením. Ve srovnání s povlakem Ni-P vykazoval povlak Ni-P-XLS výrazně vyšší hmotnostní úbytek, zatímco hmotnost povlaku Ni-P-D zůstala prakticky neměnná. Průměrný činitel tření byl znatelně nejmenší u povlaku Ni-P-D a povlak Ni-P-XLS vykazoval, ve srovnání s jinými galvanickými povlaky kromě těch, kde byla disperze, také menší činitel tření.

Výsledkem experimentu bylo prokázání lepších funkčních vlastností přidáním disperzních částic do slitinového povlaku Ni-P. Kompozitní povlak Ni-P-D disponoval velmi nízkým činitelem tření a žádným hmotnostním úbytkem, čímž prokázal svou specifickou vlastnost v podobě otěruvzdornosti. Naopak kompozitní povlak Ni-P-XLS vykazoval funkční vlastnosti vhodné pro aplikaci vyžadující kluznost. Oba povlaky prokazují specifické funkční vlastnosti nad rámec spolehlivé požadované korozivzdornosti.

Bibliografie

- KRAUS, V. Povrchy a jejich úpravy. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2000. ISBN 80-7082-668-1.
- [2] MOHYLA, M. Technologie povrchových úprav kovů. Ostrava: VŠB Technická univerzita Ostrava, 2000. ISBN 80-7078-953-0.
- [3] KREIBICH, V. Teorie a technologie povrchových úprav. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1999.
 ISBN 80-01-01472-X.
- [4] KREISLOVÁ, K. Vliv specifických provozních podmínek na korozní odolnost elektrolytických zinkových povlaků. MM Průmyslové Spektrum [online]. 2010, (3), 75 [cit. 2023-03-24]. Dostupné z: https://www.mmspektrum.com/clanek/vliv-specifickych-provoznich-podminek-na-korozni-odolnost-elektrolytickych-zinkovych-povlaku
- [5] BENEŠOVÁ, D. Kompozitní galvanické povlaky. MM Průmyslové Spektrum [online]. 2013,
 (6), 32 [cit. 2023-03-27]. Dostupné z: https://www.mmspektrum.com/clanek/kompozitnigalvanicke-povlaky
- [6] POSNER, R., N. FINK, M. WOLPERS a G. GRUNDMEIER. Electrochemical electrolyte spreading studies of the protective properties of ultra-thin films on zinc galvanized steel. Surface and Coatings Technology [online]. 2013, [cit. 2023-03-27]. ISSN 0257-8972. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897213003861
- [7] SVATOŇ, J. Elektrolýza a její aplikace [online]. 1. Olomouc: MŠMT, 2015 [cit. 2023-04-06].
 Dostupné z: https://eluc.ikap.cz/verejne/lekce/2285
- [8] PAPP, D. Počítačom podporovaná tvorba podkladov z oblasti povrchových úprav [online]. Košice: Technická univerzita v Košicích, 2014 [cit. 2023-04-06]. Dostupné z: https://povrchove-upravy3.webnode.sk/news/uvod/
- SONG, G. L. Corrosion of Magnesium Alloys [online]. USA: Woodhead Publishing, 2011
 [cit. 2023-05-07]. ISBN 978-1-84569-708-2. Dostupné z: https://app.knovel.com/kn/resource
 s/kpCMA00003/toc?issue_id=kt00949SWB&hierarchy=undefined
- [10] DAVIS, J. R. Metals Handbook, Desk Edition [online]. 2nd. USA: ASM International, 1998
 [cit. 2023-05-07]. ISBN 978-0-87170-654-6. Dostupné z: https://app.knovel.com/kn/resource
 s/kpMHDEE004/toc?issue_id=kt010QVF44&hierarchy=undefined
- [11] BABOIAN, R. NACE Corrosion Engineer's Reference Book [online]. 4th. -: NACE International, 2016 [cit. 2023-05-07]. ISBN 978-1-57590-321-7. Dostupné z: https://app.knovel.com/kn/resources/kpNACECE01/toc?issue_id=kt0113ZUL5&hierarchy= undefined
- [12] VÁŇA, P. Moření v HCl. Konstrukce [online]. 2015, 2015(2), 1 [cit. 2023-04-07]. Dostupné z: http://old.konstrukce.cz/clanek/moreni-v-hcl/
- [13] MAJER, L. Nové materiály pro technologie povlaků z práškových plastů. Praha, 2021.
 Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze.

- [14] Ekologičtější a efektivnější technologie zinkování. MM Průmyslové Spektrum [online]. 2002
 (5), 64 [cit. 2023-03-24]. Dostupné z: https://www.mmspektrum.com/clanek/ekologictejsi-aefektivnejsi-technologie-zinkovani
- [15] GOLIÁŠ, P. Schloetter galvanotechnik [online]. Praha: Schloetter, 2021 [cit. 2023-04-22].
 Dostupné z: https://www.schloetter.cz/category/chemie-produkty/zinek-a-slitiny-zinku/
- [16] KREISLOVÁ, K. Korozní chování elektrolytických slitinových povlaků Zn/Ni.
 Povrcháři [online]. 2008, 2008(9), 4-7 [cit. 2023-05-07]. Dostupné z :http://www.povrchari.
 cz/kestazeni/200809_povrchari.pdf
- [17] EL HAJJAMI, A., M.P. GIGANDET, M. DE PETRIS-WERY, et al. Characterization of thin Zn–Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel. Applied Surface Science [online].
 2007, 254(2), 480-489 [cit. 2023-05-07]. ISSN 01694332. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433207008021
- [18] WILCOX, G.D. a D.R. GABE. Electrodeposited zinc alloy coatings. Corrosion Science [online]. 1993, 35(5-8), 1251-1258 [cit. 2023-05-08]. ISSN 0010938X. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X9390345H
- [19] BAJAT, J. B., S. STANKOVIĆ a B. M. JOKIĆ. Electrochemical deposition and corrosion stability of Zn–Co alloys. Journal of Solid State Electrochemistry [online]. 2009, 13(5), 755-762 [cit. 2023-05-07]. ISSN 1432-8488. Dostupné z: https://link.springer.com/article/10.1007/ s10008-008-0604-5#citeas
- [20] FRATESI, R., G. ROVENTI, C. BRANCA a S. SIMONCINI. Corrosion resistance of Zn-Co alloy coatings. Surface and Coatings Technology [online]. 1994, 63(1-2), 97-103 [cit. 2023-05-08]. ISSN 02578972. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0257897205800131
- [21] KUDLÁČEK, J. a D. BENEŠOVÁ. Udržitelný rozvoj technologií povrchových úprav [online]. 2012. 2012 [cit. 2023-05-08]. Dostupné z: https://www.mmspektrum.com/ clanek/udrzitelny-rozvoj-technologii-povrchovych-uprav
- [22] SRIVASTAVA, M., V. EZHIL SELVI, V.K. WILLIAM GRIPS a K.S. RAJAM. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel–cobalt alloy coatings. Surface and Coatings Technology [online]. 2006, 201(6), 3051-3060 [cit. 2023-05-08]. ISSN 02578972. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789720600483X
- [23] TANG, R., G. R. JOSHI, H. ZHAO, S. P. VENKATESWARAN, P. J. WITHERS a P. XIAO. The influence of electrodeposited Ni-Co alloy coating microstructure on CO2 corrosion resistance on X65 steel. Corrosion Science [online]. 2020, 167 [cit. 2023-05-08]. ISSN 0010938X. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X19317 147

- [24] SRIVASTAVA, M., V.K. WILLIAM GRIPS a K.S. RAJAM. Electrodeposition of Ni–Co composites containing nano-CeO2 and their structure, properties. Applied Surface Science [online]. 2010, 257(3), 717-722 [cit. 2023-05-08]. ISSN 01694332. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433210009888
- [25] HOU, K., H., M.CH. JENG a M., D., GER. A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni–P alloy coatings as plated. Wear [online]. 2007, 262(7-8), 833-844 [cit. 2023-07-05]. ISSN 00431648. Dostupné z:https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0043164806003310?via%3Dihub#fig7
- [26] OSTRÁ, V. Elektrolyticky vyloučené slitinové povlaky nikl-fosfor. Povrcháři [online].
 2010, 2008(4), 6-7 [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: http://www.povrchari.cz/kestazeni/
 201004_povrchari.pdf
- [27] OSTRÁ, V. Elektrolyticky vyloučené slitinové povlaky nikl-fosfor. Konstrukce [online]. 2010, 14. 8. 2010, 2010(8), - [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: http://old.konstrukce.cz/clanek/ elektrolyticky-vyloucene-povlaky-nikl-fosfor/
- [28] JEONG, D.H., U. ERB, K.T. AUST a G. PALUMBO. The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–P coatings. Scripta Materialia [online]. 2003, 48(8), 1067-1072 [cit. 2023-07-05]. ISSN 13596462. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646202006334#FIG3
- [29] BENEŠEOVÁ, D. Kompozitní galvanické povlaky vlastnosti povlaků. Povrcháři [online].
 2015, 2015(7), 8-10 [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: http://www.povrchari.cz/kestazeni/
 201507_povrchari.pdf
- [30] ADAMIŠ, P; MOHYLA, M; Vlastnosti kompozitních povlaků s katodicky vylučovanou matricí. Ostrava-Poruba, Č. R. TiC, 2015, 8-10 [cit. 2023-05-07] Dostupné z: http://konference.tanger.cz/data/metal2000/sbornik/papers/653.pdf
- [31] TSELUIKIN, V. N. Composite electrochemical coatings: Preparation, structure, properties. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces [online]. 2009, 45(3), 312-326 [cit. 2023-07-05]. ISSN 2070-2051. Dostupné z: https://www.researchgate.net/ publication/225680404_Composite_electrochemical_coatings_Preparation_structure_propert ies#fullTextFileContent
- [32] BENEŠOVÁ, D., V. KREIBICH a J. KUDLÁČEK. Kompozitní povlaky jako možná náhrada za povlaky na bázi CrIV. MM Průmyslové Spektrum [online]. 2017 [cit. 2023-03-27]. Dostupné z: https://www.mmspektrum.com/clanek/kompozitni-povlaky-jako-mozna-nahrada -za-povlaky-na-bazi-criv

- [33] TSELUIKIN, V. N. On the Structure and Properties of Composite Electrochemical Coatings. A Review. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces [online]. 2016, 52(2), 254-266 [cit. 2023-07-05]. ISSN 2070-2051. Dostupné z:https://www.researchgate.net /publication/299602057_On_the_Structure_and_Properties_of_Composite_Electrochemical_ Coatings_A_Review#fullTextFileContent
- [34] MAZURA, M. Kompozitní povlak nikl diamant. MM Průmyslové Spektrum [online]. 2004, 2004(10), - [cit. 2023-03-27]. Dostupné z: https://www.mmspektrum.com/clanek/ kompozitni-povlak-nikl-diamant
- [35] HONG, Q., D. WANG a S. YIN. The microstructure, wear and electrochemical properties of electrodeposited Ni-diamond composite coatings: Effect of diamond concentration. Materials Today Communications [online]. 2023, 34(-), - [cit. 2023-07-06]. ISSN 23524928. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492823001666#fig0010
- [36] WANG, L., Y. GAO, Q. XUE, H. LIU a T. XU. Effects of nano-diamond particles on the structure and tribological property of Ni-matrix nanocomposite coatings. Materials Science and Engineering: A [online]. 2005, 390(1-2), 313-318 [cit. 2023-07-06]. ISSN 09215093. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509304010688?via%3 Dihub
- [37] MALFATTI, C.F., J. ZOPPAS FERREIRA, C.B. SANTOS, B.V. SOUZA, E.P. FALLAVENA, S. VAILLANT a J.-P. BONINO. NiP/SiC composite coatings: the effects of particles on the electrochemical behaviour. Corrosion Science [online]. 2005, 47(3), 567-580 [cit. 2023-07-06]. ISSN 0010938X. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X04001659#tbl2
- [38] WU, Y., H. LIU, B. SHEN, L. LIU a W. HU. The friction and wear of electroless Ni–P matrix with PTFE and/or SiC particles composite. Tribology International [online]. 2006, 39(6), 553-559 [cit. 2023-07-06]. ISSN 0301679X. Dostupné z:https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0301679X05001581?via%3Dihub
- [39] ALIREZAEI, S., S.M. MONIRVAGHEFI, M. SALEHI a A. SAATCHI. Wear behavior of Ni– P and Ni–P–Al2O3 electrodeposited coatings. Wear [online]. 2007, 262(7-8), 978-985 [cit. 2023-07-06]. ISSN 00431648. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0043164806003607?via%3Dihub
- [40] BENEŠOVÁ, D. Kompozitní galvanické povlaky. Povrcháři [online]. 2011, 2011(4), 6-7 [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: http://povrchari.cz/kestazeni/201104_povrchari.pdf
- [41] Povrchové úpravy závitových dvojic. MM Průmyslové Spektrum [online]. 2010, 2010(12), [cit. 2023-03-27]. Dostupné z: https://www.mmspektrum.com/clanek/povrchove-upravy-zavitovych-dvojic
- [42] GABE, D.R. Process agitation : from air bubbling to eductor jetting. Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2006, s. 67-78.

- [43] HUW, W. Plating rate enchancement trhough the exploitation of ariless, Eductor agitation.
 [online]. 2005 [cit. 2023-07-07]. Dostupné z:http://serfilcocom.blob.core.windows.net/pdfs
 /liturature/TF159.pdf
- [44] BHUSHAN, B. Introduction to Tribology, John Wiley & Sons, Incorporated, 2013. ProQuest Ebook Central, Dostupné z: https://ebookcentral.proquest.com/lib/techlib-ebooks/detail. action?docID=1120903.
- [45] DAVIM, J. P. Tribology in Manufacturing Technology: Materials Forming, Machining and Tribology Ser. [online]. 1. Berlin: Springer Berlin / Heidelberg, 2012 [cit. 2023-07-07]. ISBN 9783642316838. Dostupné z: https://ebookcentral.proquest.com/lib/techlibebooks/detail. action?docID=1030540#
- [46] RENDL, M. Tribologie pro letecké aplikace [online]. Praha, 5. 8. 2019. 1. [cit. 2023-07-07].
 Dostupné z: https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/84726/F2-DP-2019-RendlMikolas
 -DP.pdf?sequence=-1&isAllowed=y. Diplomová práce. České vysoké učení technické v
 Praze.
- [47] WEN, S., P. HUANG. Principles of Tribology, John Wiley & Sons, Incorporated, 2012. ProQuest Ebook Central, Dostupné z: https://ebookcentral.proquest.com/lib/ techlibebooks/detail.action?docID=822394.
- [48] MATE, C., MATHEW C., ROBERT W. Tribology on the Small Scale A Modern Textbook on Friction, Lubrication, and Wear (2nd Edition) - 4.3.1.1 Velocity-Controlled Stick-Slip. Oxford University Press. Retrieved from https://app.knovel.com/hotlink/pdf/ id:kt012FKLL4/tribology-small-scale/velocitycontrolled-stick
- [49] GUTIÉRREZ, J. Tribometer Set-up and Friction Coefficient in Elastomers of Sealing Systems.
 [online]. Master of Science Thesis, Politecnico di Torino. 12/2014. [cit. 2023-10-07].
 Dostupné z:https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/16508/CortesGutie
 rrezJairoAlejandro2014.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- [50] HONG, W., W. CAI, S. WANG a M. M. TOMOVIC. Mechanical wear debris feature, detection, and diagnosis: A review. Chinese Journal of Aeronautics [online]. 2018, 31(5), 867-882 [cit. 2023-07-10]. ISSN 10009361. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S1000936117302637
- [51] TANZI, M. C., S. FARÈ a G. CANDIANI. Sterilization and Degradation. In: Foundations of Biomaterials Engineering [online]. Elsevier, 2019, 2019, s. 289-328 [cit. 2023-07-13]. ISBN 9780081010341. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-101034-1.00005-0
- [52] Mitutoyo SJ-301. In: Bullseye calibration [online]. Bloomfield: Bullseye Calibration, 2010 [cit. 2023-07-25]. Dostupné z: https://bullseyecalibration.com/shop/mitutoyo-sj-301-surftestsurface-finish-roughness-profilometer-of31/

- [53] EXPLORERTM PRO ANALYTICAL. In: OHAUS [online]. Parsippany: OHAUS CORPORATION [cit. 2023-07-25]. Dostupné z: https://us.ohaus.com/en-US/Products/ Balances-Scales/Analytical-Balances/Explorer-Pro-Analytical/EP114C
- [54] Solid galvanotechnik [online]. Ledeč nad Sázavou: Solid Galvanotechnik, 2004 [cit. 2023-07-27]. Dostupné z: http://www.solidgalva.cz/umicore/base-metal-electrolytes/niphosa/
- [55] ČIŽMÁROVÁ, E. a J. SOBOTOVÁ. Nauka o materiálu I. a II.: cvičení. V Praze: České vysoké učení technické, 2014. ISBN 978-80-01-05550-2.
- [56] Multi Function Tribometer MFT-5000. In: Cntech [online]. London: CnTech, 2020 [cit. 2023-08-03]. Dostupné z: https://www.cntech.co.uk/p/multi-function-tribometer-mft-5000

Seznam tabulek

Tabulka 1: Standardní elektrochemické potencionály vybraných kovů [1]	14
Tabulka 2: Soubor provozně významných parametrů při galvanickém pokovování [3]	17
Tabulka 3: Vlastnosti používaných disperzních částic [30]	34
Tabulka 4: Chemické složení syntetického materiálu XLS laponitu [30]	41
Tabulka 5: Podmínky elektrolytického pokovení kompozitního povlaku Ni-P-XLS [32]	41
Tabulka 6: Typické hodnoty EF (faktory navýšení) pro jednotlivé typy míchání [42]	42
Tabulka 7: Činitelé tření pro různé typy maziv [47]	47
Tabulka 8: Drsnost vzorků Ra a Rz	54
Tabulka 9: Technologický postup galvanického pokovení	55
Tabulka 10: Průměrné tloušťky povlaků vzhledem k času depozice u povlaku Ni-P-D	61
Tabulka 11: Charakteristika pracovní lázně Niphos 966 [27] [54]	62
Tabulka 12: Charakteristika povlaku dle výrobce [27] [54]	62
Tabulka 13: Postup přípravy pracovní lázně Niphos 966 [27] [54]	63
Tabulka 14: Parametry lázně při galvanickém pokovování slitinovým povlakem Ni-P	63
Tabulka 15: Parametry lázně při galvanickém pokovování kompozitním povlakem Ni-P-D	64
Tabulka 16: Parametry lázně při galvanickém pokovování kompozitním povlakem Ni-P-XLS	66
Tabulka 17: Parametry broušení a leštění	68
Tabulka 18: Hodnocení ohybové zkoušky povlaků Ni-P, Ni-P-D a Ni-P-XLS	74
Tabulka 19: Parametry tribologického testování	80
Tabulka 20: Drsnosti vzorků s povlakem Ni-P	81
Tabulka 21: Hmotnosti vzorku č. 1 bez povlaku, s povlakem a po tribologickém testu (Ni-P)	81
Tabulka 22: Hmotnosti vzorku č. 2 bez povlaku, s povlakem a po tribologickém testu (Ni-P)	81
Tabulka 23: Naměřená data CoF a směrodatné odchylky pro povlak Ni-P	82
Tabulka 24: Drsnosti vzorků s povlakem Ni-P-D	84
Tabulka 25: Hmotnosti vzorku č. 1 bez povlaku, s povlakem a po tribologickém testu (Ni-P-D)	84
Tabulka 26: Hmotnosti vzorku č. 2 bez povlaku, s povlakem a po tribologickém testu (Ni-P-D)	84
Tabulka 27: Naměřená data CoF a směrodatné odchylky pro povlak Ni-P-D	85
Tabulka 28: Drsnosti vzorků s povlakem Ni-P-XLS	87
Tabulka 29: Hmotnost vzorku č.1 bez povlaku, s povlakem a po tribologickém testu (Ni-P-XLS	5) 87
Tabulka 30: Hmotnost vzorku č.2 bez povlaku, s povlakem a po tribologickém testu (Ni-P-XLS	\$) 87
Tabulka 31: Naměřená data CoF a směrodatné odchylky pro povlak Ni-P-XLS	88
Tabulka 32: Hodnocení ohybové zkoušky povlaků Ni-P, Ni-P-D a Ni-P-XLS	90
Tabulka 33: Hodnoty drsností vzorků bez povlaku a vzorků s jednotlivými povlaky	91
Tabulka 34: Hmotnosti povlaků a hmotnostních úbytků jednotlivých povlaků	92
Tabulka 35: Hodnoty průměrného činitele tření a směrodatné odchylky povlaků v čase	94

Seznam obrázků

Obrázek 1: Mechanismy ochrany elektrolytickými povlaky (na základě ušlechtilosti kovů) [4]	15
Obrázek 2: Schéma elektrolýzy CuCl ₂ [7]	16
Obrázek 3: Základní schéma technologického postupu galvanického pokovování [1]	18
Obrázek 4: Způsoby předúprav povrchu [8]	19
Obrázek 5: Závislost doby moření na koncentraci HCl (g·l ⁻¹) při rozdílných teplotách [12]	21
Obrázek 6: Schématické znázornění druhů rozpouštění a odlupování okují: [13]	21
Obrázek 7: Závislost korozního úbytku na obsahu niklu ve slitině na bázi zinku [18]	25
Obrázek 8: Šíření bílé rzi v čase (5% NaCl, 38 °C) u Zn a Zn-Co s nebo bez pasivace [20]	27
Obrázek 9: Graf závislosti mikrotvrdosti na hm.% obsahu kobaltu ve slitině Zn-Co [22]	28
Obrázek 10: Obsah fosforu v povlaku z lázní NIPHOS® v závislosti na proudové hustotě [27]	29
Obrázek 11: Závislost tvrdosti na obsahu fosforu a závislost opotřebení na obsahu fosforu [28] .	30
Obrázek 12: Závislost koncentrace diamantu v lázni na (a) mikrotvrdosti, (b) činiteli tření [35].	36
Obrázek 13: Srovnání tvrdosti povlaku s mikro a nano diamantovými částicemi [36]	36
Obrázek 14: Závislost mikrotvrdosti na teplotě tepelného zpracování vybraných kompozitů [38]] .38
Obrázek 15: Vliv teploty tepelného zpracování na tvrdost povlaků Ni-P a Ni-P-Al ₂ O ₃ [39]	38
Obrázek 16: Porovnání součinitelů tření povlaku Zn a povlaku Zn-PTFE [41]	40
Obrázek 17: Změny koeficientu tření povlaků s rozdílnými disperzními částicemi [38]	40
Obrázek 18: Vývoj hmotnostních úbytků jednotlivých sledovaných povlaků v čase [32]	41
Obrázek 19: Schéma tribologické soustavy [46]	43
Obrázek 20: Schéma jevu Break - away force [49]	45
Obrázek 21: Adhezivní opotřebení [50]	48
Obrázek 22: Abrazivní opotřebení [50]	48
Obrázek 23: Erozivní opotřebení v závislosti na úhlu dopadu částic: a - při šikmém dopadu, b	- při
téměř rovnoběžném dopadu, c - při dopadu kolmo [1]	49
Obrázek 24: Kavitační opotřebení [48]	50
Obrázek 25: Vibrační opotřebení [51]	50
Obrázek 26: Únavové opotřebení [50]	52
Obrázek 27: Testovací vzorky, levý - 15x30x4 mm, pravý - 76x152x0,81 mm	53
Obrázek 28: Drsnoměr Mitutoyo SJ-301 [52]	54
Obrázek 29: Digitální váha OHAUS Explorer EX223 [53]	55
Obrázek 30: Laboratorní ultrazvuková vana K-2LE značky Kraintek	56
Obrázek 31: Mořený vzorek v nádobě s roztokem 15% HCl	57
Obrázek 32: Pokovovací soustava	58
Obrázek 33: Digitální pH metr Hanna HI - 98191	58
Obrázek 34: Nepovedené spálené povlaky Ni-P-D	60
Obrázek 35: Graf závislosti tloušťky povlaku Ni-P-D na době pokovení	61
400	

Obrázek 36: Vzorky pokovené v lázni Ni-P	64
Obrázek 37: Vzorky pokovené v lázni Ni-P-D	65
Obrázek 38: Vzorky pokovené v lázni Ni-P-XLS	66
Obrázek 39: Posloupnost přípravy metalografického výbrusu [56]	67
Obrázek 40: Metalografická pila Labotom - 3 značky Struers	67
Obrázek 41: Automatický elektrohydraulický lis CitoPress - 1 značky Struers	68
Obrázek 42: Automatická bruska Grinder-Polisher značky Buehler	69
Obrázek 43: Aretace metalografických puků v hlavici leštičky Saphir 250 A2 – Eco	69
Obrázek 44: Metalografický výbrus (puk) vzorků s povlakem Ni-P-D	69
Obrázek 45: Světelný mikroskop Axio Observer značky Zeiss	69
Obrázek 46: Makroskopické snímky povlaku Ni-P-D s dobou pokovování (5, 10 a 21 minut))70
Obrázek 47: Makroskopické snímky povlaku Ni-P s dobou pokovování (5, 10 a 21 minut)	71
Obrázek 48: Makroskopické snímky povlaku Ni-P-XLS s dobou pokovování (5, 10 a 21 min	ut)72
Obrázek 49: Kónický trn pro ohybovou zkoušku dle normy ČSN EN ISO 2819	73
Obrázek 50: Postup ohybové zkoušky (vlevo – začátek zkoušky, vpravo – ukončená zkouška	a)74
Obrázek 51: Jednotlivé vzorky po ohybové zkoušce	74
Obrázek 52: Keramická vypalovací pec ELSA-I-30/120	75
Obrázek 53: Povlak Ni-P před a po teplotní zkoušce šokem	76
Obrázek 54: Povlak Ni-P-D před a po teplotní zkoušce šokem	76
Obrázek 55: Povlak Ni-P-XLS před a po teplotní zkoušce šokem	76
Obrázek 56: Snímek Ni-P po zkoušce teplotním šokem - bodová koroze, praskliny povlaku	77
Obrázek 57: Snímek Ni-P-D po zkoušce teplotním šokem – praskliny povlaku	78
Obrázek 58: Snímek Ni-P-XLS po zkoušce teplotním šokem - praskliny povlaku	78
Obrázek 59: Tribometr MFT-5000 značky Rtec instruments [56]	79
Obrázek 60: Soustava tribologického testování	80
Obrázek 61: Aretace zkoušeného vzorku	80
Obrázek 62: Otestované vzorky s povlakem Ni-P	81
Obrázek 63: Sloupcový graf činitele tření v závislosti na čase - povlak Ni-P	82
Obrázek 64: Závislost CoF na čase (Ni-P, 1 minuta)	83
Obrázek 65: Závislost CoF na čase (Ni-P, 3 minuty)	83
Obrázek 66: Závislost CoF na čase (Ni-P, 5 minut)	83
Obrázek 67: Otestované vzorky s povlakem Ni-P-D	
Obrázek 68: Sloupcový graf činitele tření v závislosti na čase - povlak Ni-P-D	
Obrázek 69: Závislost CoF na čase (Ni-P-D, 1 minuta)	86
Obrázek 70: Závislost CoF na čase (Ni-P-D, 3 minuty)	86
Obrázek 71: Závislost CoF na čase (Ni-P-D, 5 minut)	86
Obrázek 72: Otestované vzorky s povlakem Ni-P-XLS	

Obrázek 73: Sloupcový graf činitele tření v závislosti na čase - povlak Ni-P-XLS	88
Obrázek 74: Závislost CoF na čase (Ni-P-XLS, 1 minuta)	89
Obrázek 75: Závislost CoF na čase (Ni-P-XLS, 3 minuty)	89
Obrázek 76: Závislost CoF na čase (Ni-P-XLS, 5 minut)	89
Obrázek 77: Graf srovnávající drsnost Ra pro ocel a jednotlivé povlaky	91
Obrázek 78: Graf srovnávající drsnost Rz pro ocel a jednotlivé povlaky	92
Obrázek 79: Srovnání jednotlivých hmotností vyloučených povlaků	92
Obrázek 80: Srovnání hmotnostních úbytků jednotlivých povlaků	93
Obrázek 81: Srovnání CoF u ocele a jednotlivých povlaků (čas testování - 1 minuta)	94
Obrázek 82: Srovnání CoF u ocele a jednotlivých povlaků (čas testování - 3 minuty)	94
Obrázek 83: Srovnání CoF u ocele a jednotlivých povlaků (čas testování - 5 minut)	95
Obrázek 84: Srovnání průměrných činitelů tření ocele a jednotlivých povlaků v čase	95
Obrázek 85: Grafické vyjádření průměrného činitele tření ocele a jednotlivých povlaků	96

Seznam rovnic

Rovnice 1: Faradayův zákon Rovnice 2: Rovnice pro výpočet tloušťky povlaku	16	
	16	
Rovnice 3: Vztah pro činitel tření	44	
Rovnice 4: Vzorce pro výpočet tloušťky povlaku a jeho dobu pokovování	59	