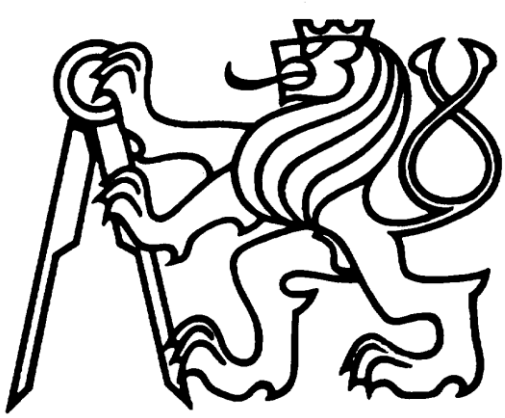
České vysoké učení technické v Praze

Fakulta strojní

Ústav strojírenské technologie



disertační práce

Plasmová elektrolytická oxidace hliníkových slitin

Ing. Martin Chvojka

Doktorský studijní program: Strojní inženýrství

Studijní obor: Strojírenská technologie

Školitel: doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.

Praha 2024

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem práci vypracoval samostatně a použil podklady uvedené v přiloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti užití toho školního díla ve smyslu § 60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a ve znění pozdějších změn těchto zákonů.

V Praze dne 8. 4. 2024

Ing. Martin Chvojka

Anotace

Práce se zabývá teoretickým rozborem nové perspektivní technologie povrchové úpravy neželezných kovů a jejich slitin pomocí plasmové elektrolytické oxidace, ve zkratce PEO. Tato technologie vede k tvorbě velice tvrdých oxidických vrstev a je evoluční generací konvenční anodické oxidace. Základem práce je rozbor současné problematiky technologie, pochopení jejího procesu a zisk poznatků pro tvorbu vlastního experimentálního pracoviště, kde je realizována vlastní experimentální část, ve které jsou vyloučeny samotné vrstvy. Tyto vrstvy jsou pak analyzovány souborem různých měření pro stanovení jejich vlastností a porovnání s obdobnými technologiemi.

Annotation

This thesis deals with a theoretical analysis of new promising technology of surface treatment of non-ferrous metals and their alloys using plasma electrolytic oxidation, PEO in shortcut. This technology leads to the formation of very hard oxide layers and is an evolutionary generation of conventional anodic oxidation. The basis of work is an analysis of current issues of technology, understanding of its process and gaining knowledge for the creation of its own experimental workplace, where its own experimental part is implemented, in which the layers themselves are excluded. These layers are then analyzed by a set of different measurements to determine their properties and compare with similar technologies.

OBSAH

1. ÚVOD A GLOBÁLNÍ CÍLE PRÁCE ... **7**

2. SOUČASNÝ STAV SLEDOVANÉ PROBLEMATIKY ... **9**

1.1 PLAZMOVÁ ELEKTROLYTICKÁ OXIDACE (PEO): ... 11
1.2 TVORBA KONVERZNÍCH VRSTEV PEO ... 13
1.3 PARAMETRY PROCESU PEO ... 16
1.4 CHEMIE PROCESU PEO NA HLINÍKOVÝCH SUBSTRÁTECH ... 18
1.5 ZAŘÍZENÍ PRO TVORBU VRSTEV PEO ... 20
1.6 VLASTNOSTÍ PEO VRSTEV NA HLINÍKOVÝCH SUBSTRÁTECH ... 22
1.7 APLIKACE PEO VRSTEV ... 24

3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE ... **25**

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST ... **27**

4.1 NÁVRH A VYTVOŘENÍ VLASTNÍHO EXPERIMENTÁLNÍHO PRACOVIŠTĚ ... 28
4.2 ZHOTOVENÍ SOUBORU ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ PRO POROVNÁNÍ VLASTNOSTÍ ... 34
4.3 VYTVOŘENÍ SOUBORU VLASTNOSTÍ VYTVOŘENÝCH KONVERZNÍCH VRSTEV ... 36
4.3.1 Morfologie, tloušťka, drsnost a chemické složení PEO vrstev v porovnání s anodickou oxidací ... *37*
4.3.2 Tribologie vrstev ... *47*
4.3.3 Adheze vrstev dalších systém kotvených na vytvořené a srovnávané vrstvy ... *61*
4.4 STUDIE UTĚSNĚNÍ VRSTEV- ZVÝŠENÍ UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ ... 67

5 APLIKAČNÍ ČÁST ... **72**

5.1 VÝSLEDKY PROVOZNÍ ANALÝZY VZORKŮ ... 76

6. DISKUZE VÝSLEDKŮ ... **81**

7. PŘÍNOSY PRO VĚDU A PRAXI ... **84**

8. SPLNĚNÍ CÍLŮ ... **86**

9. ZÁVĚR ... **88**

10. VLASTNÍ PUBLIKACE ... **89**

11. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY ... **92**

12. SEZNAM OBRÁZKŮ ... **96**

13. SEZNAM TABULEK ... **98**

14. PŘÍLOHY ... **100**

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

Označení	Název
g	gram
kg	kilogram
ml	mililitr
l	litr
kg	kilogram
l	litr
m	metr
Pa	pascal
kPa	kilopascal
MPa	megapascal
GPa	gigapascal
F	síla [N]
N	newton
I	elektrický proud [A]
A	ampér
µm	mikrometr
mm	milimetr
cm	centimetr
dm	decimetr
m	metr
U	elektrické napětí [V]
V	volt
m	hmotnost
t	čas
pH	vodíkový exponent
min	minuta
s	sekunda
min	minuta
hm.%	hmotnostní procento
T	teplota
° C	stupně Celsia
HV	tvrdost podle Vickerse
Ic	momentu setrvačnosti

r	poloměr
Ra	průměrná aritmetická odchylka profilu
Rz	střední hloubka drsnosti
Rz	průměrná hloubka drsnosti
Rmax	maximální hloubka drsnosti
Rp	maximální výška špiček profilu
Rpm	průměrná výška špiček profilu
Rpk	redukovaná výška špiček
Rk	střední hloubka drsnosti
Rx	maximální hloubka Rx nerovností profilu
AO	Anodická Oxidace
PEO	Plasmová elektrolytická oxidace (externí výroba)
PEO (CTU)	Plasmová elektrolytická oxidace (výroba na pracovišti ČVUT)
NH	Nátěrová Hmota
MAO	Micro Arc Oxidation „Mikro-oblouková oxidace“
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie

1. ÚVOD A GLOBÁLNÍ CÍLE PRÁCE

Moderní strojní inženýrství se neobejde bez inovací v celém jeho odvětví, a to včetně technologií povrchových úprav.

V současném světě, kdy je kladen zejména důraz na snižující se spotřebu energií a snížení ekologické zátěže při zachování nebo zvýšení užitných vlastností, jsou v celkovém životním cyklu strojní součásti (od její výroby přes užitný provoz až po její likvidaci) udržitelné povrchové úpravy s vysokými užitnými vlastnostmi velice žádány.

Sledovaná problematika technologie plasmové elektrolytické oxidace vede k tvorbě konverzních vrstev s vysokými užitnými vlastnostmi, přesahující současné možnosti běžné anodické oxidace, a proto byla jako téma práce zvolena právě tato technologie, která bezesporu najde uplatnění v širokém spektru aplikací strojního inženýrství.

Předpokladem a motivací práce je již ověřená vlastní teorie, že lze takové vrstvy připravit i na lokálním pracovišti s využitím vlastního programovatelného zdroje elektrického proudu a za použití vlastního, ekologického elektrolytu, čímž se práce (vyvinutá technologie) odlišuje od současného stavu poznání, kdy se používají zejména velice složité elektrické zdroje a velmi chemicky komplikované směsi – elektrolyty.

Hlavním globálním cílem práce je tedy vytvoření a ověření vlastní varianty technologie plasmové elektrolytické oxidace, které na rozdíl známých variant této technologie a od běžných konvenčních variant anodické oxidace studovaných v rámci rozsáhlé rešeršní činnosti, nevyžaduje chemicky složité komplexní a ekologicky náročné elektrolyty a rovněž redukuje technologickou náročnost pracoviště na možné minimum. Celkově tedy navrhovaná technologie výrazně snižuje ekonomickou a ekologickou zátěž při nejvyšším možném zachování specifických a vysokých užitných vlastností vrstev vytvořených technologií plasmové elektrolytické oxidace.

Díky získaným poznatkům a experimentům dojde v průběhu řešení práce ke splnění řady dílčích cílů, a to zejména k vytvoření vlastního pracoviště pro tvorbu experimentálních vzorků, na kterých bude nová varianta technologie ověřena, sestávajícího se z vlastního inovativního programovatelného zdroje elektrického proudu, vlastního funkčního ekologicky a ekonomicky udržitelného elektrolytu.

Na pracovišti bude následně získán soubor vytvořených a popsaných vzorků, kde bude vyhodnocena řada parametrů hodnot a vlastností vytvořených vrstev a jejich porovnání

s vrstvami vytvořenými pomocí konvenčních technologií běžné anodické oxidace. Pro stanovení mechanických a funkčních vlastností bude využito dostupných měřících a analytických přístrojů, rovněž budou také vyvinuty vlastní měřící, porovnávací postupy a metodiky pro vyhodnocení takových parametrů

2. SOUČASNÝ STAV SLEDOVANÉ PROBLEMATIKY

V oblastech letecké, kosmické a automobilové výroby dochází k neustálému vývoji materiálů a jejich úprav povrchu oblastech zlepšování jejich vlastností, při zachování, nebo lépe, při snížení hmotnosti součástek, tak i celých výrobků. Z těchto důvodů existuje trvalá snaha nahradit konvenční ocelové materiály a slitiny na bázi železa lehkými kovy a jejich slitinami. Tyto kovy, zejména hliník a hořčík, mají nízké měrné hmotnosti (Al 2,7 g.cm-3, Mg 1,74 g.cm-3, Ti 4,5 g.cm-3), ve srovnání s železem (7,86 g.cm-3). Rozvoj metalurgických technologií neželezných kovů dosáhl úrovně, kdy jejich cena a dostupnost jsou stále výhodnější i pro aplikace, kde se do nedávna použití těchto materiálů bralo jako nevýhodné. Tyto materiály obecně vykazují vyšší korozní a mechanickou odolnost. Jejich používání v dalších aplikacích vyžaduje vhodné funkční povrchové úpravy, které jsou schopny poskytovat nové vlastnosti povrchů. Pro výrobky z hliníkových slitin je zatím dostupná velmi omezená škála povrchových modifikací (tvorba vrstev a povlaků), především používané konverzní vrstvy anodické oxidace (eloxovaní ozdobně-ochranné nebo tvrdé) a úzká skupina chemicky vytvořených povrchových úprav – povlaků, a to především na bázi niklu.

Důležitými konverzními úpravami povrchu hliníkových slitin se zabývá řada technologií. Historicky nejčastější je to elektrochemická anodická oxidace, tedy proces takzvaného eloxování. Tyto povrchové úpravy představují důležité technologie dekorativních nebo funkčních povrchů hliníkových slitin, kde mohou být realizovány vrstvy obvykle tlouštěk 20 až 100 mikrometrů. Vrstvy však mnohdy neposkytují účinnou ochranu nejen proti koroznímu prostředí, ale především proti mechanickému, tepelnému nebo dalším specifickým způsobům namáhání.

S rozvojem poznání, především ve fyzice a chemii, ale i s novými technickými a technologickými možnostmi dochází k jejich rychlým aplikacím v oboru povrchových úprav. Po období aplikací laserových technologií je nyní věnována zvýšená pozornost možnostem využití technologií za využití plazmatu. Plazma je ionizovaný plyn složený z iontů, elektronů (případně neutrálních atomů a molekul), který vzniká odtržením elektronů z elektronového obalu atomů plynu, či roztržením molekul (ionizací). (Aby byl ionizovaný plyn považován za plazma, musí vykazovat kolektivní chování a kvazineutralitu.) Plazma je čtvrté skupenství hmoty a také se jedná o jeho nejrozšířenější formu – tvoří až 99 % pozorované atomární hmoty

vesmíru. Plazma existuje ve vesmíru v různých, často velmi odlišných formách. S plazmatem je možno se setkat například ve formě blesku, polární záře, ale i uvnitř zářivek a tzv. neonových trubic, či v elektrickém oblouku. Plazma tvoří také konvenční hvězdy, mlhoviny, ionosféru, či sluneční vítr, i když se parametry plazmatu v těchto formách liší o mnoho řádů.

1.1 Plazmová elektrolytická oxidace (PEO):

Povrchové úpravy lze obecně dělit na protikorozní a funkční (např. tribologické). Mezi primárně funkční patří také technologie PEO, anglicky označována jako Plasma electrolytic oxidation. Je relativně nová progresivní metoda modifikace povrchů pro vytvoření tvrdých keramických vrstev na povrchu substrátů, jako jsou hliník, hořčík, titan, zirkon a také jejich slitiny. Literatura také používá pro technologii další označení, která jsou však naprosto totožná pro stejný proces, například Mikro-oblouková oxidace MAO – (Micro-Arc oxidation) a její modifikovaná varianta MMAO či Mikro-oblouková anodizace MAA – (Micro-Arc Anodisation), anodická oxidace s přeskočením jiskry a jiskřivá anodizace *[1, s.74]*. Rešerše se zabývá právě touto technologií, jelikož si díky svým výhodným vlastnostem nachází cestu k rozšíření možností povrchových úprav neželezných kovů o technologie, které prozatím nejsou v našich zemích aplikovány.

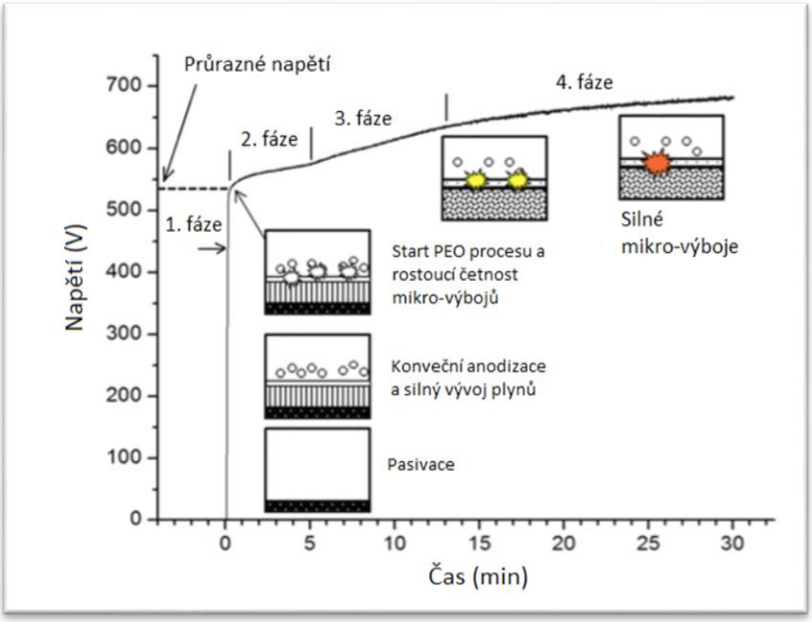
Technologie PEO vychází z konvenční anodické oxidace, ale na rozdíl od eloxování, které se provádí při elektrickém napětí v rozsahu 10 až 50 V, jsou elektrická napětí při PEO aplikována nad průrazné napětí původních oxidických vrstev, typicky tedy při 400 až 800 V. Aplikací elektrických napětí s vysokým potenciálem dochází k tvorbě plazmy při mikro-vybíjení vzniklého potenciálu, které se opticky projevuje jako četné jiskření na povrchu základního materiálu součásti. Vzhledem k místnímu tepelnému působení jisker, vznikají specifické keramické vrstvy složené z oxidů substrátu a komplexní oxidy obsahující prvky z elektrolytu. Vrstvy vytvořené technologií PEO mají vynikající přilnavost k podkladu, vysokou tvrdost, značnou odolnost proti opotřebení, krátkodobou vysokou odolnost proti žáru, specifické elektrické vlastnosti a dobrou korozní odolnost [*1, s.76], [2, s.104], [3, s.1724]*. Je pravděpodobné, že i přes vytvoření oblasti s četnými elektrickými výboji a s ní související vývin tepla, neměl by být základní materiál výrazně hloubkově tepelně ovlivněn, a tedy by nemělo docházek ke změně jeho mechanických vlastností *[4, s.375]*. Technologie PEO si získává čím dál více zvýšenou pozornost jako nákladově efektivní, a k životnímu prostředí šetrná povrchová úprava při tvorbě silné a ultra-tvrdé keramické vrstvy na lehkých neželezných kovech a jejich slitinách. V současné době je proces PEO ve fázi výzkumu, s primárním zaměřením na zvýšenou odolnost proti korozi a ochranu proti opotřebení, ale také nedávné objevení jejího využití na součástech pro biomedicínské aplikace *[5, s.310], [6, s.8746]*.

I přes rozsáhlý výzkum nebyly mechanismy tvorby vrstev a jejich růst zatím dosud plně vysvětleny.

Dílčí poznatky jsou chráněny nejen patentově, ale i ochranou technologických parametrů vzhledem ke komerčním významům a strategickým důvodům pro využití ve vojenském průmyslu.

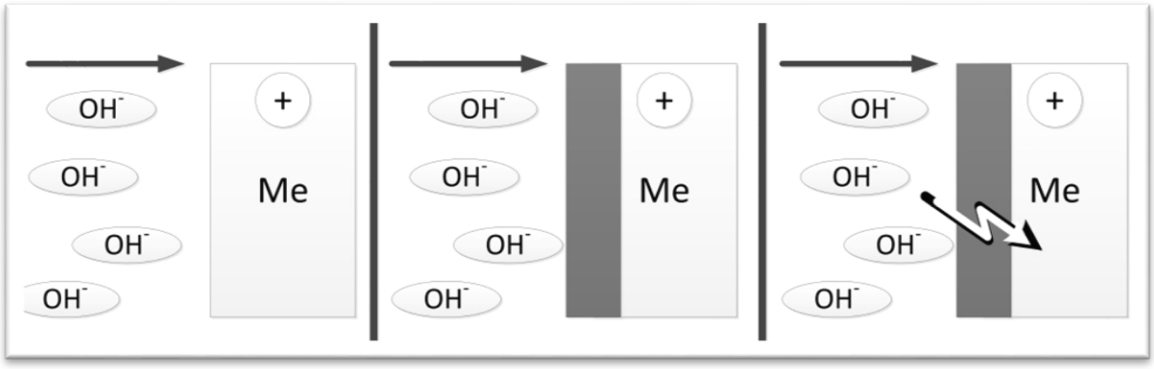
1.2 Tvorba konverzních vrstev PEO

Během procesu PEO probíhá velké množství různých dějů. Jsou to zejména děje fyzikální (tvorba plazmy, tvorba vysokonapěťových výbojů) a chemické, respektive elektrochemické reakce (elektrolytu a substrátu) za přítomnosti elektrického proudu *[5, s.314]*, *[7, s.9533]*.



Obrázek 1: Proces výroby PEO vrstev – závislost proudu na čase a zobrazení fází [8, s.6116].

Samotný proces tvorby se dá rozdělit do několika fází, jak je ukázáno na obrázku č.1. Na začátku procesu v první fázi dochází k lineárnímu nárůstu napětí a velice rychle dojde k vytvoření velice tenké izolující vrstvy. V této fázi dochází k vytvoření vrstev shodných s konvenční technologií eloxováním a zároveň dochází zde ke značnému vývoji plynu z elektrolytu v okolí povrchu součásti *[9, s.105]*. Až v této fázi dosáhne napětí kritické hodnoty tedy hodnoty průrazného napětí, dochází k výboji v nejslabším místě vrstvy (místo nejnižšího průrazného odporu) *[5, s.314]*, *[7, s.9533]*.



Obrázek 2: Detail procesu 1. Fáze PEO konverze vrstev [10, s.3002].

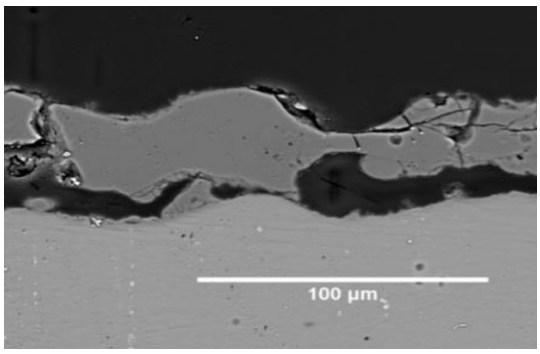
Tento stav se postupně rozšiřuje na celý povrch součásti. Lze pozorovat rozzářený povrch s vysokou hustotou výbojů, což je charakteristické pro PEO proces. V druhé fázi dochází již k pomalému nárůstu napětí v čase a růst oxidické vrstvy se zpomaluje (dochází sice k velikému růstu vrstvy, ale zároveň k jejímu lokálnímu rozpouštění) *[11, s.79]*. V třetí fázi je opět pozvolný nárůst napětí v čase. Mikro-výboje jsou silnější a oblouky hoří delší dobu, ale jejich četnost se úměrně síle vytvořené vrstvy snižuje. Jejich barva se postupně mění od bíle přes žlutou (2. a 3. fáze) až po oranžovou barvu (4. fáze) *[11, s.79]*. V poslední čtvrté fázi dochází k mírnému poklesu napětí, výboje jsou velice silné opět s nižší četností a mají zářivou oranžovou barvu. *[7, s.9533], [12, s.1679]*.

Výboje tvoří velice důležitou roli při tvorbě vrstvy. Je velice složité, jak takový výboj pozorovat a vysvětlit některé chemické a fyzikální procesy, které v tom okamžiku probíhají v kanálu s výbojem, proto se o vzniku vrstvy vedou stále dohady a odpověď na otázku jejich tvorby je zatím jen teoretická. *[11, s.9533]*.

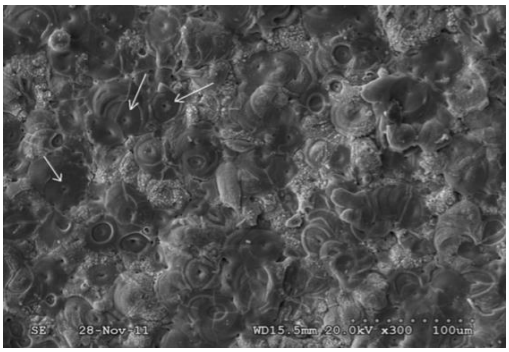
V okamžiku dosažení kritického napětí dochází k vytvoření kanálů v oxidické vrstvě s výbojem. V jednom okamžiku na malé ploše dojde k velkému množství takových výbojů a výsledkem je mikro-regionální nestabilita. Teoretická teplota v oblasti zkratu je v oblasti 4000 až 10 000 K. Teplota výboje roste s fází tvorby vrstvy. Teplota plasmy v okolí výboje ve zkratovém kanálu je dostatečně vysoká, aby excitovala vše v blízkém okolí výboje, a kolaps výboje nutí různé materiály z okolního prostoru ke vniku do vrstvy. *[13, s.132]*. Anionty z elektrolytu jsou do vrstvy vtahovány vlivem velkého elektromagnetického pole vytvořeném výbojem. Vysoká teplota a tlak v oblasti zkratového výboje natavuje substrát a vznikající vrstvu, kde dochází k difúzním procesům. Natavený materiál je díky kinetické energii výbojů transferován na rozhraní vrstva/elektrolyt, kde tuhne a dochází k dalšímu růstu vrstvy v okolí výbojových kanálků *[14, s.112]*. Plyn unikající z kanálků na jejich vyústění formuje jejich tvar

do kruhu a vytváří celkovou strukturu připomínající krátery (viz. obr. 3, kde jsou označeny šipkami). Ve zkrácené podstatě dochází k neustálému natavovaní a obohacovaní oxidické vrstvy s její rostoucí tloušťkou. Růst vrstvy využívající zkratové výboje roste z jejich podstaty na obou stranách substrát/elektrolyt. Na povrchu roste vlivem tavby a vyvrhování materiálu, který dále tuhne v okolí kanálu *[15, s.4605,4606]*.

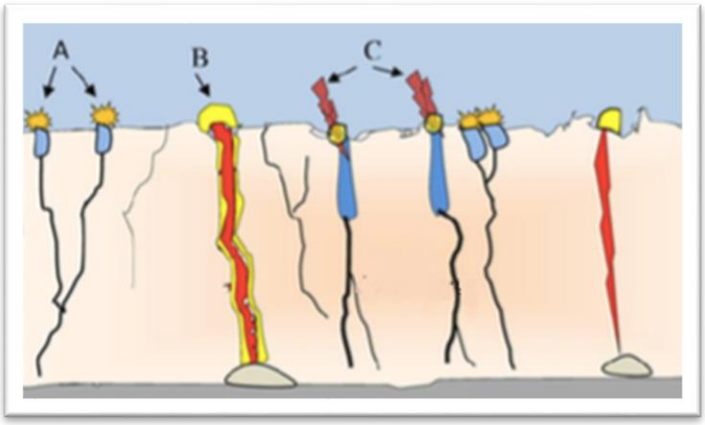
U substrátu dochází k jeho natavení a díky přítomnosti kyslíku po výboji dochází za veliké teploty a tlaku k jeho oxidaci. Díky velice rychlému ochlazování natavených části dochází ke vzniku krystalické struktury s manometrickými zrny *[12, s.1680] [16, s.53]*.



Obrázek 3: SEM – povrch vrstvy PEO [18, s.480]



Obrázek 4: SEM – řez vrstvou PEO [18, s.481]

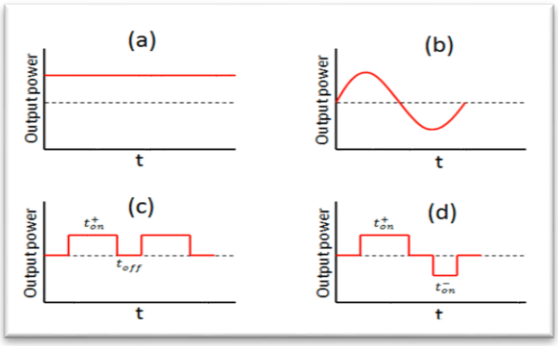


Obrázek 5: Výboje v POE vrstvě při procesu vzniku a jejich základní rozdělení [17, s.411]

Během procesu jsou rovněž pozorovány různé druhy výbojů, jak je uvedeno na obrázku č. 5. Typy výboje A a C jsou si velice podobné. Jedná se o výboje v plynu v jednotlivých mikro-pórech. Výboj A proniká do materiálu oxidické vrstvy v malých slepých kanálech. Výboj typu C proniká do větších hloubek v materiálu vrstvy. Výboj typu B je takový, který dosáhne až na základní materiál – substrát a podporuje růst z obou stran vrstvy. Tyto výboje také generují nejvíce tepla. Všechny tři druhy výboji natavují a přesunují materiál vrstvy a formují výsledné vlastnosti *[15, s.4605,4606]*.

1.3 Parametry procesu PEO

Tepelné parametry procesu jsou odvislé od použitého elektrolytu a z podstaty technologie je ho zapotřebí ochlazovat pro udržení elektrických vlastností a kvality výsledné vrstvy. Elektrické parametry jsou také velice variabilní, zapotřebí je vysoce výkonný zdroj pulzního napětí, tedy až 800 V *[12, s.4605,4606]*, *[19, s.93]*. Napájecí proud se používá stejnosměrný pro jednoduché součásti s nízkou tvarovou složitostí při tvorbě tenkých vrstev *[19, s.94]*. Při použití střídavého proudu již lze eliminovat polarizaci elektrod a její použití umožňuje vyšší kontrolu nad parametry procesu. Aplikace pulsního stejnosměrného proudu vede také větší kontrole nad tvorbou vrstvy při snížení spotřeby elektrické energie. Bylo rovněž prokázáno, že použití pulsního bipolárního proudu vede k hustým vrstvám s minimem defektů a k vyšší homogenitě vrstvy, a tak lze očekávat vyšší korozní odolnost u vrstev vytvořených pomocí této proudové charakteristiky. Nejsložitější vstupní proudy jsou hybridní, ty střídají pulsní bipolární proud s monopolárními, což vede k nejkvalitnějším vrstvám na všech neželezných kovech a slitinách *[12, s.4605,4606]*. S tím je však spojena složitost a s ní související cena programovatelného zdroje. Různé charakteristiky napětí jsou zobrazeny na obrázku č. 6.



Obrázek 6: Pracovní cykly průběhu elektrického výkonu – a) stejnosměrný, b) střídavý, c) pulsní – monopolární, d) pulsní bipolární [20, s.45]

Doba pulsu elektrického proudu bývá experimentálně určena a s ní souvisí rychlost tvorby vrstvy. Množství výbojů přímo souvisí s energií každého pulsu. Dále bylo experimentálně zjištěno, že prodlužování pulsu má za následek vyšší poddíl γ fáze Al_2O_3 ve vrstvě u hliníkového substrátu. Proudová hustota je 1 až 30 $A.dm^{-2}$ a její velikost výrazně ovlivňuje složení vrstvy, její strukturu a rychlost růstu vrstvy. U hliníkových slitin vede použití vyšších hodnot elektrického proudu k většímu podílu tvorby α-fáze Al_2O_3 a rychlejší tvorbě

vrstvy *[21, s.1365]*. U hořčíkových slitin vede vyšší proudová hustota k větší korozní odolnosti *[7, s.9538]*. Doba procesu bývá odvislá od požadavků, zejména na tloušťku vrstvy. Delší časy sice vedou k větším tloušťkám, ale tedy i k větším výbojům. To však má za následek tvorbu větších pórů ve vrstvě, což může být nežádoucí *[22, s.265]*.

Obecně se dá říci, že doba procesu se pohybuje od 1 do 60 minut *[22, s.166]*. Ovšem s delšími časy vznikají nároky na výkonnější zdroje eklektických napětí s požadovanou charakteristikou vzhledem k rostoucím průrazným odporům rostoucí vrstvy. Orientační složení elektrolytu pro tvorbu vrstev na hliníkových slitinách je uvedeno na následujícím obrázku. V případě použití aditiv v elektrolytu lze porézní vrstvu PEO dále plnit *[23, s.4833]*.

Substrát	Složení elektrolytu	Složení vrstvy
Al	30 g/l Na_2SiO_3; 10-40 g/l NaOH	α-Al_2O_3, γ- Al_2O_3, mullite, Al_2SiO_5
Al 2024	2-5 g/l Na_2SiO_3; 3-5 g/l NaOH; 1 g/l organic agent	α-Al_2O_3, γ- Al_2O_3
Al 2017A	0-8 g/l Na_2SiO_3; 2 g/l KOH	α-Al_2O_3, γ- Al_2O_3, mullite
Al 2024	20 g/ l Na_2SiO_3	γ- Al_2O_3 dominant, α-Al_2O_3, mullite, δ- Al_2O_3
Al 6082	1 g/l KOH	α-Al_2O_3, γ- Al_2O_3

Obrázek 7: Složení PEO vrstev na Al substrátech a jejich elektrolyty při současně používaných elektrolytech [24, s.96]

1.4 Chemie procesu PEO na hliníkových substrátech

Během PEO probíhají různé chemické a elektrochemické procesy tvorby nebo rozpouštění oxidů ze základního substrátu. Nedílnou součástí vytváření povrchových vrstev v roztocích je i vývin plynů. *[16, s.53]* Proces může probíhat za použití zdrojů elektrického napětí a proudů o různých charakteristikách, jak je uvedeno výše. Podle nich lze definovat tři základní elektrochemické oblasti, ve kterých jsou probíhající rozdílné chemické reakce. Oblasti (fáze) jsou vyznačeny v obrázku č. 1. *[10, s.3000-3004]*

Oblasti, kde je elektrický proud roven nule (t_{off}) *[25, s.269-277], [17, s.411-417]*

V této oblasti bez elektrického proudu dochází k chemickým reakcím hliníkového substrátu a elektrolytu (leptání) a dochází k uvolnění iontů AlO_2^- a $Al(OH)_4^-$ do elektrolytu za existence následujících reakcí.

$$2Al + 2H_2O + 2OH^- = 2AlO_2^- + 3H_2 \quad (1)$$

$$Al + 4OH^- = Al(OH)_4^- \quad (2)$$

Materiál vrstvy může být rozpouštěna dle následující reakce.

$$Al_2O_š + 2OH^- + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_4^- \rightarrow 2Al(OH)_3 + 2OH^- \quad (3)$$

Dále může probíhat tvorba bohmitu (γ-AlO(OH)).

$$Al(OH)_4^- + H_2O \rightarrow AlO_2H + 2H_2O + OH^- \quad (4)$$

Hydroxid hliníku lze dále rozpouštět.

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^- \quad (5)$$

Následná opětná oxidace hliníku.

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O3 + 3H_2 \quad (6)$$

Reakce mají společné to, že objekt je neustále rozpouštěn díky přítomnosti OH^- skupiny a proces rozpouštění bude tím rychlejší, čím vyšší bude teplota elektrolytu (lázně), což opět potvrzuje důležitou roli chlazení v technologiích anodických oxidací.

Oblast kladného pulsu **(t_{on}+)** *[25, s.269-277], [17, s.411-417]*

V této oblasti je součást anodou a dochází ke značným výbojům ve vysokém elektromagnetickém poli nad průrazným napětím. Probíhá vývin kyslíku v důsledku elektrolýzy.

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ 4e^- \quad (7)$$

Pod vlivem vysokého elektrického napětí je plyn ionizován a jeho ionty difundují do základního materiálu a reagují se substrátem a vytvářejí oxidy. [35] [36]

$$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 \quad (8)$$

Díky vysokým energiím výbojů mohou být některé oxidické produkty vyloučeny do elektrolytu a s ním reagují.

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \quad (9)$$

$$2Al^{3+} + 3SiO_2^{2-} \rightarrow Al_2(SiO_3)_3 \quad (10)$$

Anodické rozpouštění kovů uvolní elektrony do elektrolytu.

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \quad (11)$$

Oblast záporného pulsu **(t_{on}-)** *[25, s.269-277], [17, s.411-417]*

V této fázi jsou částice přitahovány k záporně nabitému povrchu základního materiálu.

A tedy z elektrolytu dochází k vylučování hliníku.

$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al \quad (12)$$

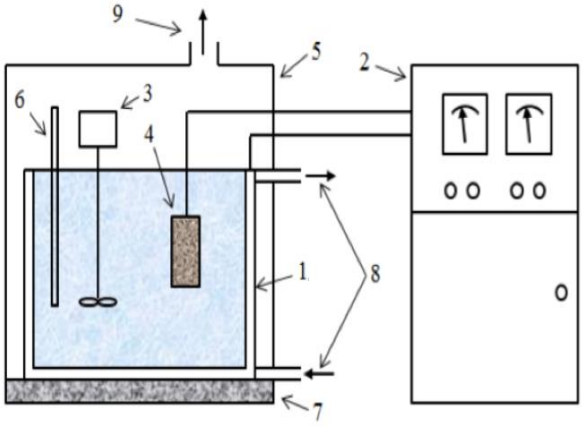
V neutrálních nebo alkalických elektrolytech může docházet i k vývoji vodíku. Což vede k nutnému odvětrávání pracoviště.

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (13)$$

1.5 Zařízení pro tvorbu vrstev PEO

Technologické zařízení vytváření vrstev technologií PEO je odvislé od mnoha parametrů. Rovněž složení elektrolytu je také odvislé od použitého substrátu, jak je uvedeno na obrázku č.7 pro některé hliníkové slitiny *[22, s.165], [8, s.6117]*. PEO využívá velice podobnou konfiguraci zařízení, která se používá při konvenční anodizaci, ale pracuje za mnohem vyšších napětí, obvykle v rozmezí 400 až 800 V, což vede k jeho úpravám zejména z hlediska bezpečnosti proti úrazu elektrickým proudem. *[8, s.6168], [20, s.42]*

Typické uspořádání zařízení pro vytváření vrstev v PEO procesu je ukázáno na obrázku č. 8. Primárně se zařízení skládá z vysoce výkonného elektrického zdroje a elektrolyzéru. Elektrolyzér je obvykle vyroben z nerezové oceli nebo plastu, kdy v případě korozivzdorné oceli také slouží jako elektroda (katoda). Soustava je spojena s chladicím systémem pro udržování teploty elektrolytu na požadovanou hodnotu. Chlazení probíhá pomocí výměny elektrolytu nebo přenosem tepla přes stěny vany. Pokud je nádoba z korozivzdorné oceli, tak musí být umístěna na izolační podklad a ostatní prvky pro bezpečnost elektricky vodivě uzemněné. Používají se různé typy napájecích zdrojů stejnosměrných (DC), včetně pulsních stejnosměrných nebo střídavých (AC) jak je uvedeno výše v parametrech procesu *[26, s.1053], [27, s.2015]*



Obrázek 8: Schéma zařízení [27, s.2015]

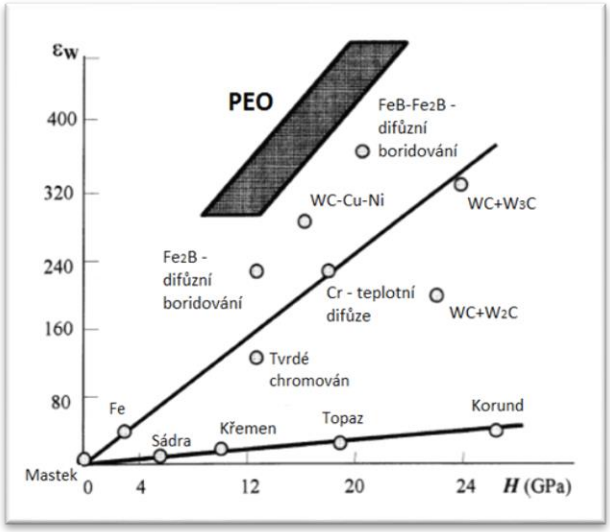
Soustava zařízení po PEO: *[27, s.2015]*

1. Vana,
2. Zdroj el. proudu,
3. Míchací zařízení,
4. Součást,
5. Krytování,
6. Termočlánek,
7. Izolace,
8. Cirkulace elektrolytu,
9. Odtah

1.6 Vlastností PEO vrstev na hliníkových substrátech

Mechanické vlastnosti vrstev jsou velice zajímavé. Jelikož jsou vrstvy PEO tvořeny primárné tvrdými fázemi α a γ-Al_2O_3, je i celková vrstva velice tvrdá, ale její tvrdost je oproti čisté keramice nižší právě díky určité hustotě porozity vlivem mikro výbojů *[5, s.312]*. Stabilní fáze α-Al_2O_3 je klencové struktury s teplotou tání 2050 °C, γ-Al_2O_3 je to krychlová metastabilní fáze, která se může přeměnit na α-Al_2O_3 při ohřevu v rozsahu 800–1200 °C *[22, s.162]*. Obsahu tvrdší α-Al_2O_3 fáze lze dosáhnout až do koncentrace 60 % v případě substrátů, které obsahují měď. V případě hliníkových substrátů obsahujících hořčík je γ fáze dominantní *[11, s.82]*. Modul pružnosti je výrazně vyšší než u materiálu vrstev klasického tvrdého eloxování. Krystalické fáze vrstev vedou k vyšším tvrdostem než u amorfních struktur. Výsledná tvrdost je odvislá od materiálu substrátu a pohybuje se v rozmezí 900–2000 HV *[18, s.485]*.

Odolnost proti opotřebení většinou úzce souvisí s tvrdostí. Vrstvy PEO na hliníkových substrátech jsou zejména tvořeny tvrdými fázemi zejména α-Al_2O_3 s tvrdostí až 26 GPa a γ-Al_2O_3 s tvrdostí až 17 GPa, při použití křemičitých elektrolytů i mullitem ($2Al_2O_3.SiO_2$.). Tyto vrstvy vykazují zvýšenou odolnost proti opotřebení v porovnání s konvenčním tvrdým eloxováním (odolnost proti opotřebení je více než dvojnásobná) *[22, s.163]*.



Obrázek 9: Srovnání závislosti elastického modulu E a tvrdostí H [GPa] některých materiálů a zpracování s porovnáním s PEO [18 s.163]

Vysoký elektrický odpor a pevnost keramických materiálů, jako je Al_2O_3, SiO_2 a ZrO_2 poskytují silné dielektrické vlastnosti, ze kterých jsou tyto vrstvy primárně tvořeny. *[22, s.162]*.

PEO vrstvy jsou velice vhodné pro použití a aplikacích s vysokými teplotami, jelikož splňují mnoho podmínek pro tyto aplikace. Zejména vysoká teplotní odolnost keramických oxidů (až 2000 °C) a nízká teplotní vodivost jsou charakteristické pro technologii povrchových úprav PEO. Teplotní vodivost vrstev na hliníku je 1,6 $W.m^{-1}.K^{-1}$ (čistý Al – okolo 26 $W.m^{-1}.K^{-1}$) a hořčíku 0,8 $W.m^{-1}.K^{-1}$ (čistý Mg – okolo 20 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Při použití silných vrstev (okolo 200 μm) je jejich využití jako teplotní bariéra, zejména v automobilovém, leteckém a kosmickém průmyslu *[28, s.96.*

Chemická odolnost vzniklých keramických vrstev je velice vysoká. I přes značnou porezitu je substrát vždy oddělen základní oxidickou vrstvou (u zakončení kanálku) *[22, s.162]*. Pro její dodatečné zvýšení jo možné porézní povrch dále utěsnit dalšími chemicky inertními a odolnými povrchovými úpravami jako je plnění a utěsnění vysoce odolnými polymery např. na bázi Polytetraflouorethylenu (PTFE) či Polyetheretherketonu (PEEK) *[23, s.162], [VP5]*.

1.7 Aplikace PEO vrstev

Stávající i potenciální aplikace PEO vrstev zahrnují širokou škálu potenciálních průmyslových odvětví, včetně automobilového, leteckého a kosmického průmyslu, stavebnictví, elektro, biomedicíny, elektrotechniky a dalších oblastí. *[2, s.122], [3, s.115], [4, s.358], [2, s.122], [30, s.339], [31, s.434], [32, s.65]*

Široká škála aplikací souvisí především s následujícími charakteristickými vlastnostmi:

a) vysoká tvrdost;

b) dobré tribologické vlastnosti (odolnost proti opotřebení);

c) zaručená přilnavost dalších vrstev, jako jsou nátěrové hmoty a laminační polymery;

d) vysoká tepelná odolnost a nízká tepelná vodivost;

e) biokompatibilita pro růst buněk a integraci implantátu;

f) dielektrické vlastnosti jako elektrická izolace, kondenzátory a mnoho dalších.

g) vysoká korozní odolnost

h) možnost vytváření duplexních kompozitních systémů při použití plnění / utěsnění

[2, s.122], [3, s.115], [4, s.358], [2, s.122], [30, s.339], [31, s.434], [32, s.65]

3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Globálním cílem práce je

- vytvoření a ověření vlastní varianty technologie plasmové elektrolytické oxidace

vyznačující se na rozdíl známých variant této technologie a od běžných konvenčních variant anodické oxidace, studovaných v rámci rozsáhlé rešeršní činnosti, tím, že nevyžaduje chemicky složité komplexní a ekologicky náročné elektrolyty a rovněž redukuje technologickou náročnost pracoviště na realizovatelné minimum.

Pro úspěšné splnění globálního cíle práce byly stanoveny následující dílčí cíle:

- Návrh a vytvoření vlastního jedinečného laboratorního pracoviště

Vyznačující se vlastní konstrukcí, vývojem vlastního modulárního elektrického zdroje pulsního monopolárního proudu využívající moderní programovatelné logické modulární obvody k pulsnímu řízení elektrického proudu v řádech milisekund dle nastaveného programu. Toto řešení se od současného stavu poznání odlišuje svou kompaktností při zachování potřebného výkonu pro laboratorní účely a potřebných elektro-technologických vlastnostech a umožňuje jejich pružné změny.

Vlastní pracoviště bude pracovat s vlastním vyvinutým elektrolytem vyznačujícím se svou chemickou jednoduchostí, ekologičností a udržitelností.

- Vytvoření souboru mechanických vlastností konverzních vrstev vytvořených vlastní variantou plasmové elektrolytické oxidace a jejich porovnání s běžnou anodickou oxidací

Díky realizovanému pracovišti pro vytváření vrstev vlastní varianty plasmové elektrolytické oxidace bude na aplikované skupině vzorků na základě vlastních provedených analýz a měření sledován soubor vlastností a parametrů užívaných pro hodnocení funkčních povrchových úprav. Na základě získaných parametrů těchto vrstev bude vytvořen návrh vhodných aplikací PEO vrstev s ohledem na funkční součásti.

- Vytvoření souboru tribologických vlastností konverzních vrstev vytvořených vlastní variantou plasmové elektrolytické oxidace a jejich porovnání s běžnou anodickou oxidací

Na další sadě vytvořených vzorků vrstev vlastní varianty plasmové elektrolytické oxidace bude pozorován a popsán vliv na stanovené tribologické vlastnosti a parametry tribologicky funkčních povrchových úprav. Rovněž bude sledováno možné utěsnění vrstev a jejich vliv na zvýšení tribologických a dalších užitných vlastností. Na základě získaných parametrů těchto vrstev bude doplněn návrh vhodných aplikací PEO vrstev s ohledem na funkční součásti.

Pro testování a porovnání tribologických vlastností bude také sestaveno vlastní zařízení pro tribologické zkoušky, na kterém bude sledováno a porovnáno chování reálné tribologické dvojice – tribologickém funkčním uzlu.

- Ověření technologie plasmové elektrolytické oxidace a výroba prvotních vzorků

Na základě spolupráce s vhodným průmyslovým partnerem dojde k vytipování strojních součástí vhodných pro povrchovou úpravu plasmovou elektrolytickou oxidací a k ověření vlastností z provedených měření.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci řešení jednotlivých cílů byla nejdříve provedena rozsáhlá rešeršní činnost, která vedla k popisu současného poznání. Tento stav je uveden v předchozí kapitole. Díky získaným poznatkům, zejména v oblasti náročnosti a komplexnosti procesu, bylo možno přistoupit k realizaci cílů práce, zejména k návrhu experimentálního pracoviště, kde dojde k získání potřebných procesních parametrů a ověření vlastní varianty plasmové elektrolytické oxidace pro možné průmyslové aplikace. Zároveň bylo díky rozsáhlé rešerši možné stanovit prvotní požadavky na nově vyvíjené varianty konverzní vrstvy PEO.

Nedílnou součástí bylo nalezení průmyslového partnera, kde se budou nové technologie uplatňovat z hlediska plánovaných vlastností perspektivná povrchové úpravy. Nalezený průmyslový partner projevil velký zájem a konstatoval nemalý přínos této technologie.

4.1 NÁVRH A VYTVOŘENÍ VLASTNÍHO EXPERIMENTÁLNÍHO PRACOVIŠTĚ

Na základě rešeršní činnosti a vlastních výzkumných prací bylo navrženo experimentální pracoviště pro tvorbu vrstev PEO v zásaditých elektrolytech za maximálního pracovního napětí 800 V. Pracoviště bylo realizováno z komerčně dostupného laboratorního vybavení, chemikálií a zdroje elektrického proudu vlastní realizované konstrukce, který je pro tvorbu těchto povlaků nejdůležitější *[VP10]*.

Soustava s elektrolytem *[VP10]*

Pro vytváření vrstev PEO v zásaditých roztocích byla vytvořeno laboratorní pracoviště z duplexní skleněné vany, přičemž v jedné je elektrolyt, a tato je umístěna do druhé, obsahující míchané chladící médium (voda), která udržuje elektrolyt v rozsahu provozních teplot (zamezení varu a zbytečného odparu). Ve vnitřní nádobě s elektrolytem byla umístěna elektroda po stěnách tak, aby se minimalizoval vliv elektrického stínění. Pro potřeby optické kontroly procesu byla použita konstrukce z děrovaného korozivzdorného plechu.

- Elektrický zdroj pulsního proudu stejnosměrného napětí *[VP10]*

Pro potřeby projektu byl navržen a zkonstruován programovatelný, počítačem ovládaný zdroj elektrického pulsního proudu. Zdroj je ve své konstrukci koncipován tak, že je možno jej přes jednoduché rozhraní ARDUINO IDE [1] programovat pro zisk potřebných pulsních charakteristik. Zdroj je koncipován na maximální pracovní napětí 800 V, pracovní proud maximální 3 A s frekvencí kmitů až 6 MHz. [2]

Programovat lze tyto veličiny [ms]:

```
int timePULSE = XXX;          // doba pulsu
int timeDELAY = XXX;          // prodleva mezi pulsy
int timePROCESS = XXX;        // doba celého procesu tvorby vrstvy
int timeSTART = XXX;          // prodleva startu procesu
```

Strojový kód základního programu s vzorovými hodnotami pulsu:

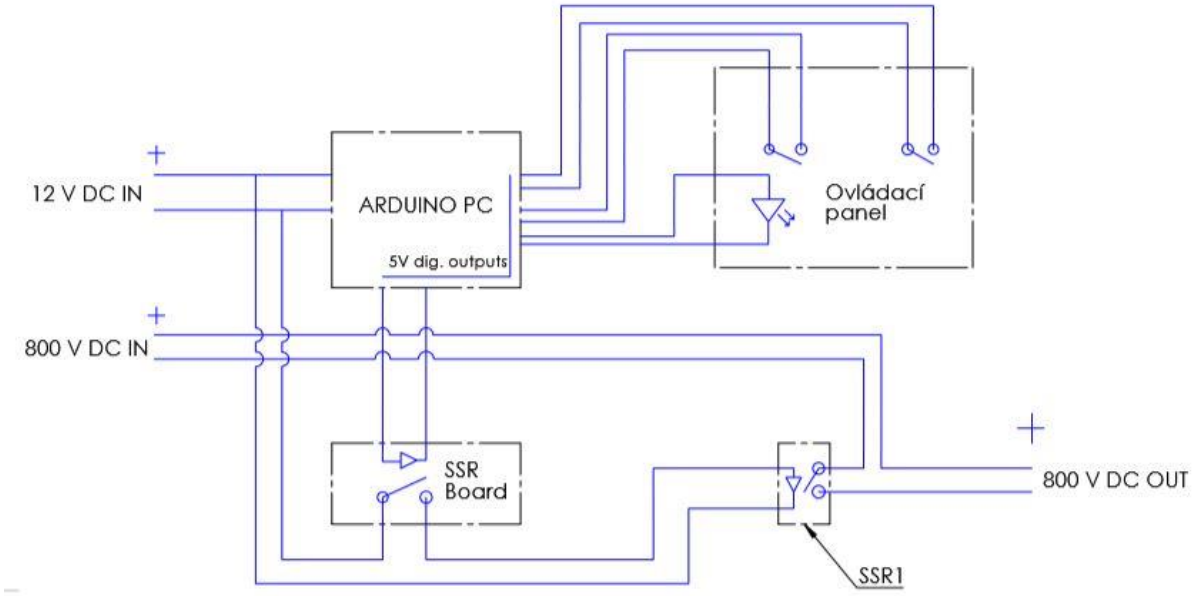
[1] https://docs.arduino.cc/software/ide-v1/tutorials/arduino-ide-v1-basics/

[2] https://docs.arduino.cc/hardware/uno-rev3/

```
void setup() {  }
void loop() {
  int timePULSE = 500;                    // doba pulsu
  int timeDELAY = 500;                    // prodleva mezi pulsy
  int timePROCESS = 60000;                // doba celého procesu tvorby vrstvy
  int timeSTART = 20000;                  // prodleva startu procesu po stisku tlačítka

  int LEDpin = 15;                        // pin připojění LED indikace provozu
  int BUTTONpinOUTPUT = 14;               // pin pro startovací tlačítko OUT
  int BUTTONpinINPUT = 17;                // pin pro startovací tlačítko IN

  int BUTTONstate = 0;                    // stav tačítka nastaven 0

  int COUNTER = timePROCESS / (timePULSE + timeDELAY);     // výpočet počtu cyklů na základě celkového času a časů pulsu a prodlev

  int SSR1pin = 12;                       // pin připojení řízení SSR1
  int SSR2pin = 13;                       // pin připojení řízení SSR2

  pinMode(SSR1pin, OUTPUT);
  pinMode(SSR2pin, OUTPUT);
  pinMode(LEDpin, OUTPUT);
  pinMode(BUTTONpinOUTPUT, HIGH);
  pinMode(BUTTONpinINPUT, INPUT);
  BUTTONstate = digitalRead(BUTTONpinINPUT);
  if (BUTTONstate > 3) {                  // po stisku tlačítka
```

```
  for (int j=0; j <= 3; j++){                    // Tlačítko na potvrzení j-krát zabliká
  digitalWrite(LEDpin, HIGH);
  delay(1000);
  digitalWrite(LEDpin, LOW);
  delay(1000);

  delay(timeSTART);                 // zpoždění procesu dle nastavené timeSTART oroti stusku lačítka - bezpečnost

  for (int i=0; i < COUNTER; i++){      // opakovaní doby pulsu timePULSE a doby prodlevy timeDELAY do počtu cyklů +1 až COUTER
  digitalWrite(SSR1pin, HIGH);
  digitalWrite(SSR2pin, HIGH);
  delay(timePULSE);
  digitalWrite(SSR1pin, LOW);
  digitalWrite(SSR2pin, LOW);
  delay(timeDELAY);             }
                }}
}
```

Zdroj je konstruován jako napěťově externí, to znamená, že zdroj elektrického napětí až 800 V je mimo generátor pulsů. Ten je koncipován jako programovatelný mikropočítač ARDUINO UNO, které přes strojový kód digitálně řízenými piny ovládá sadu SSR Board – polovodičová relé řídícího napětí 12 V. Toto řídící napětí dále ovládá SSR1 – relé pracovního napětí 800 V – tedy vytváří pulsní charakteristiku 800 V *[VP10]*.



Obrázek 10: Schéma zapojení pulzního zdroje

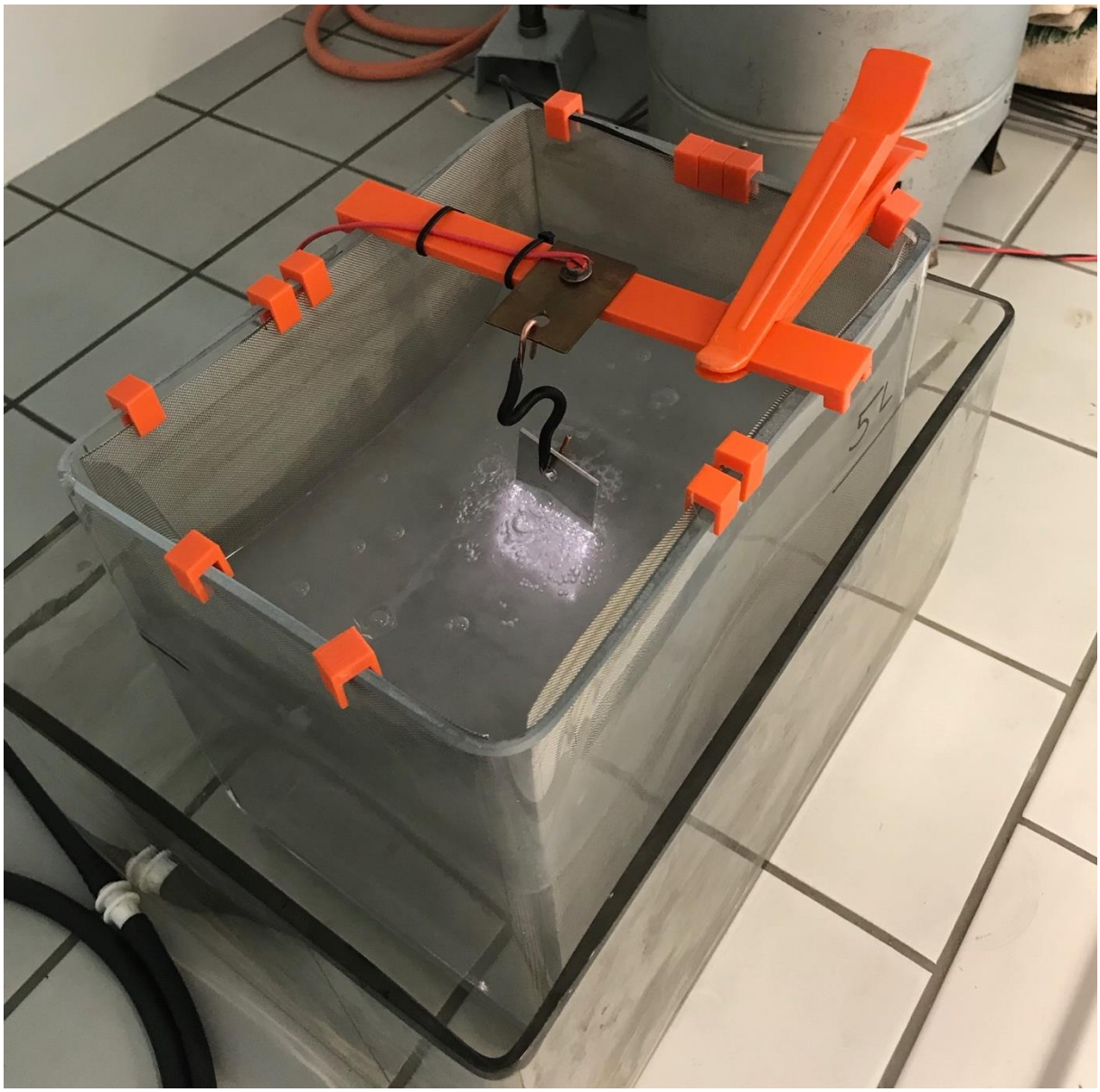
Další vlastností zdroje je možnost jeho modulárního zlepšování, například navržený SSD Board zvládne obsluhovat až 4 vysokovýkonná polovodičová relé, jako je například SSR1. Po ověření provozuschopnosti se předpokládá napojení nové generace ovládacího panelu s LCD a eliminace připojeného PC přesunutím kontrolovaných parametrů na toto ovládání *[VP10]*.

- Další vybavení

Počítač k ovládání základních charakteristik pulsu přes rozhraní ARDUINO IDE.

Obrázek 11 Sestava laboratorního pracoviště pro tvorbu vrstev PEO

Obrázek 12 Sestava pracovní vany s elektrolytem pro technologii PEO



Obrázek 13 Vzorek Al. slitiny při procesu tvorby vrstvy technologií PEO

4.2 ZHOTOVENÍ SOUBORU ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ PRO POROVNÁNÍ VLASTNOSTÍ

Na vyvinutém a sestaveném pracovišti byl vytvořen soubor vzorků pro porovnání sledovaných vlastností s dalšími základními druhy anodické oxidace.

Základním materiálem vzorků je hliníkový plech ze slitiny EN AW 1050.

Tabulka 1: Chemické složení plechu z EN AW 1050

Prvek	Al	Cu	Fe	Mn	Mg	Si	Zn	Ti	Ostatní
Obsah [%]	min 99,5	0,05	max 0,4	0,01	0,05	0,25	max 0,7	max 0,05	max 0,3

Před samotnou výrobou vzorků a vlastním měřením byl proces pozorován při různém rozsahu vstupních parametrů a byl vyhledáván optimální proces pro tvorbu vrstvy. Z tohoto pozorování byly stanoveny podmínky pro tvorbu vrstev na zkušebních vzorcích.

Z obecného pozorování a napěťově proudové charakteristiky bylo stanoveno pracovní napětí 400 V, při kterém nedocházelo k překročení výkonu zdroje vysokého napětí.

Elektrolytem byl nízko-koncentrační hydroxid sodný (p.a.) rozředěný v demineralizované vodě o teplotě 30–40 °C splňující stanovené cíle disertační práce *[VP9], VP10]*.

Z programovatelných veličin elektrických pulsů byly nastaveny tyto veličiny [ms]:

int timePULSE = 150; (doba pulsu)

int timeDELAY = 250; (prodleva mezi pulsy)

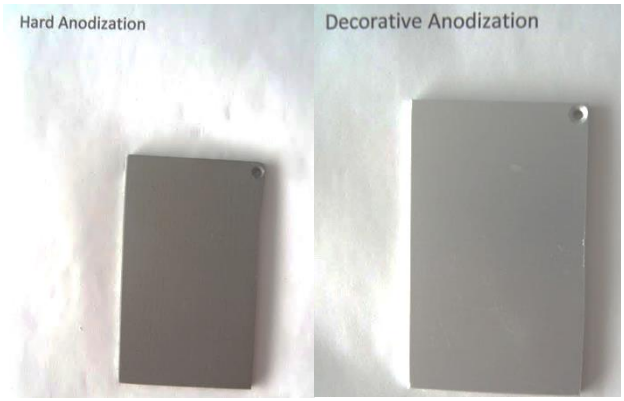
int timePROCESS = 300 000; (doba celého procesu tvorby vrstvy)

Na hliníkových vzorcích byla mimo plasmové elektrolytické oxidace (PEO) vytvořena i sada vzorků vrstvy Al_2O_3 pomocí klasických metod anodické oxidace (AO) *[VP9]*, *VP10]*.

Vzorky byly anodicky oxidovány:

- Dekorativní (měkká) AO,
- Tvrdá (funkční) AO,
- PEO (CTU) – vlastní varianta plasmové elektrolytické oxidace vytvořená na vlastním experimentálním pracovišti
- PEO – Plasmová elektrolytická oxidace vytvořená konvenční variantou – externě

Obrázek 15: PEO (CTU)



Obrázek 14 : Tvrdá AO a dekorativní AO

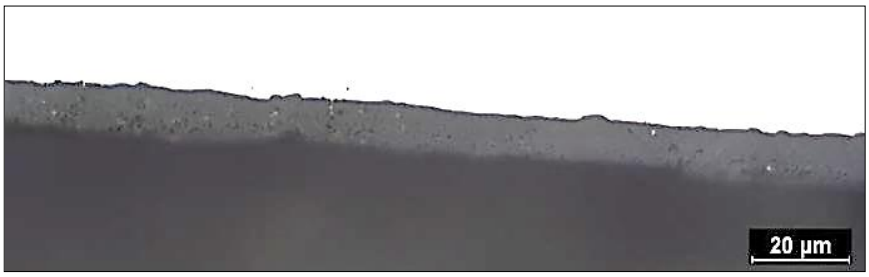
4.3 VYTVOŘENÍ SOUBORU VLASTNOSTÍ VYTVOŘENÝCH KONVERZNÍCH VRSTEV

Pro zjištění souboru vlastností dle měnitelných parametrů procesu bylo využito zkušebního zařízení Ústavu strojírenské technologie Fakulty strojní – zkoušky tribologické, Ústavu materiálového inženýrství – Nanotvrdost a SVÚM a.s. – Mikrotvrdost, Metalurgie, Drsnost povrchu, Tribologie a další. Pro popis vlastností byly použity vzorky PEO vytvořené na vlastním experimentálním pracovišti. Pro porovnání s anodickou běžnou oxidací byly vytvořeny vzorky ve spolupráci s externími pracovišti komerčních eloxoven.

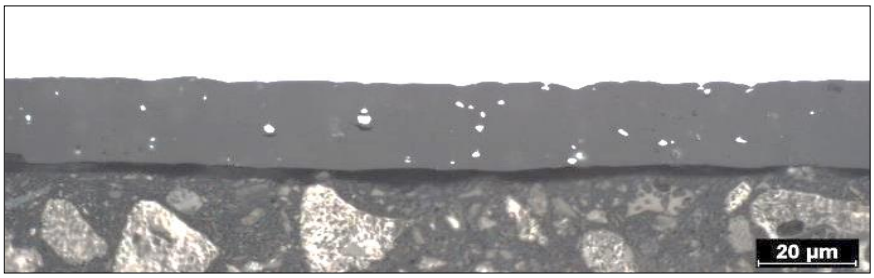
4.3.1 Morfologie, tloušťka, drsnost a chemické složení PEO vrstev v porovnání s anodickou oxidací

- Morfologie *[VP8], [VP9], [VP12], [VP11], [35]*

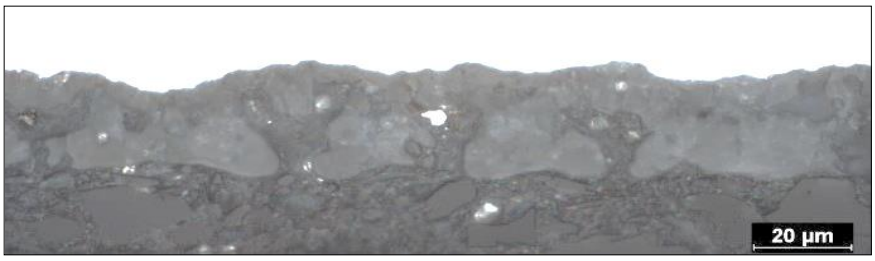
V rámci popisu stavu jednotlivých typů vrstev byly provedeny metalografické výbrusy, na kterých byla pozorována morfologie vrstev.



Obrázek 17: Optická mikroskopie měkké (dekorativní) anodické oxidace

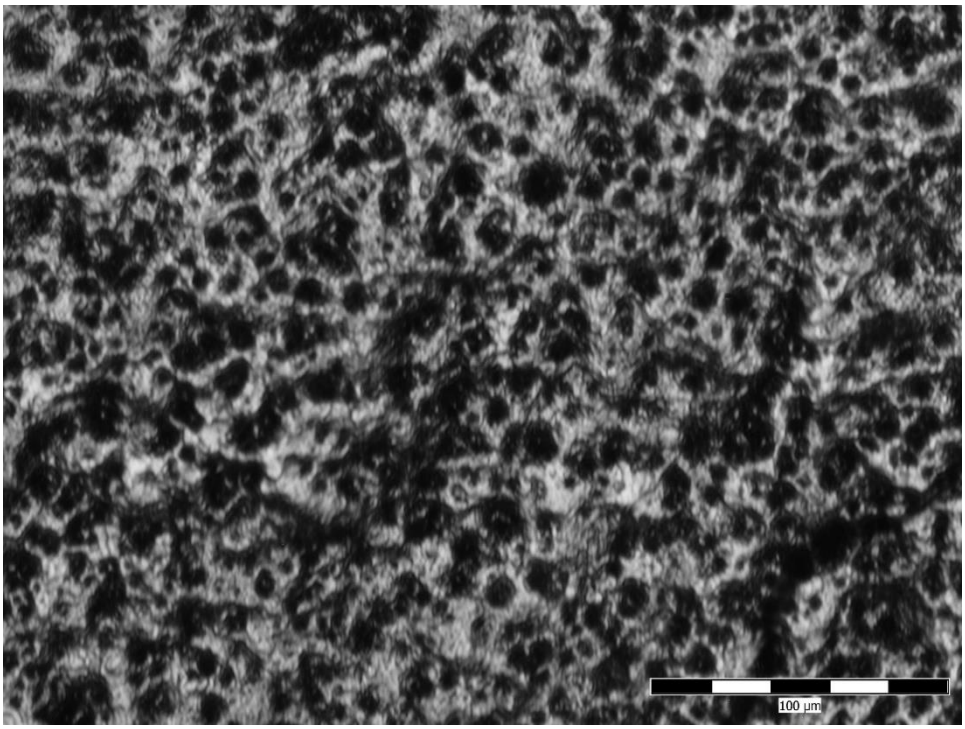


Obrázek 18: Optická mikroskopie tvrdé (funkční) anodické oxidace

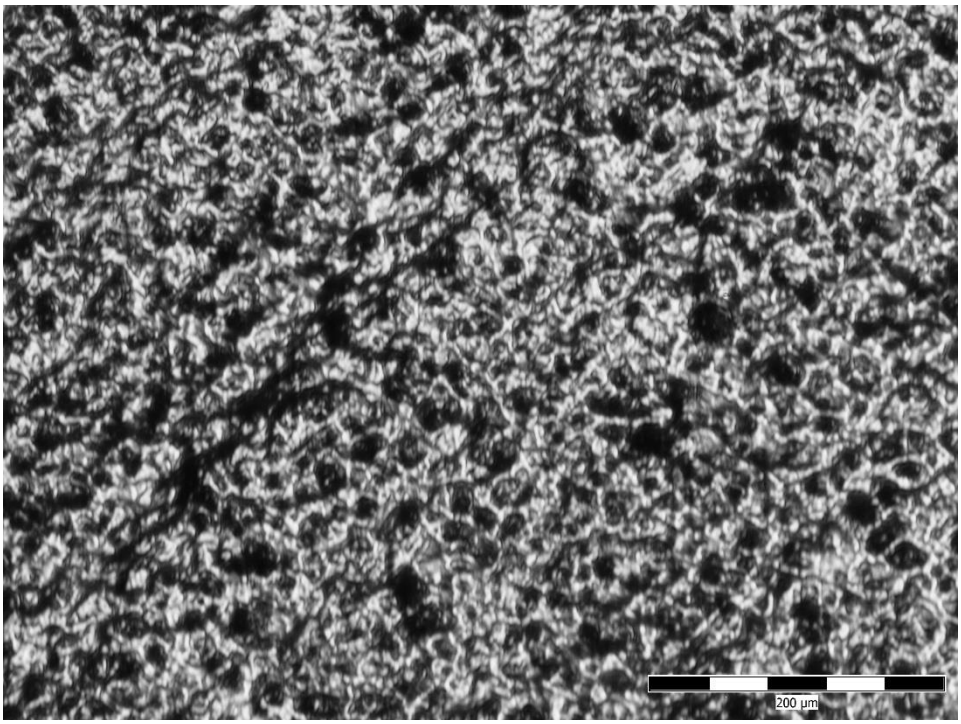


Obrázek 16: Optická mikroskopie plasmové anodické oxidace (CTU)

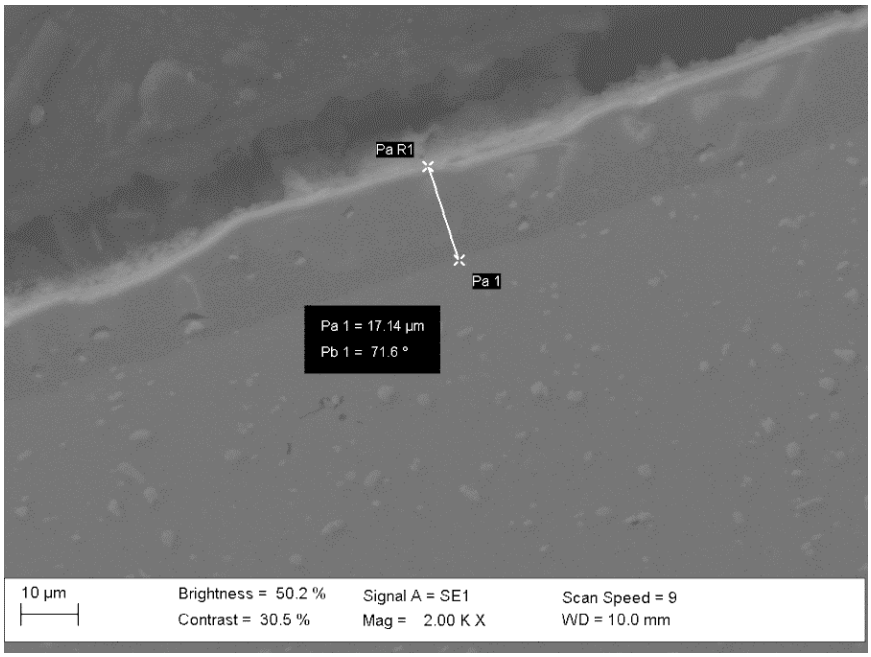
Byly provedeny snímky jak pomocí optického elektronového (SEM) mikroskopu.



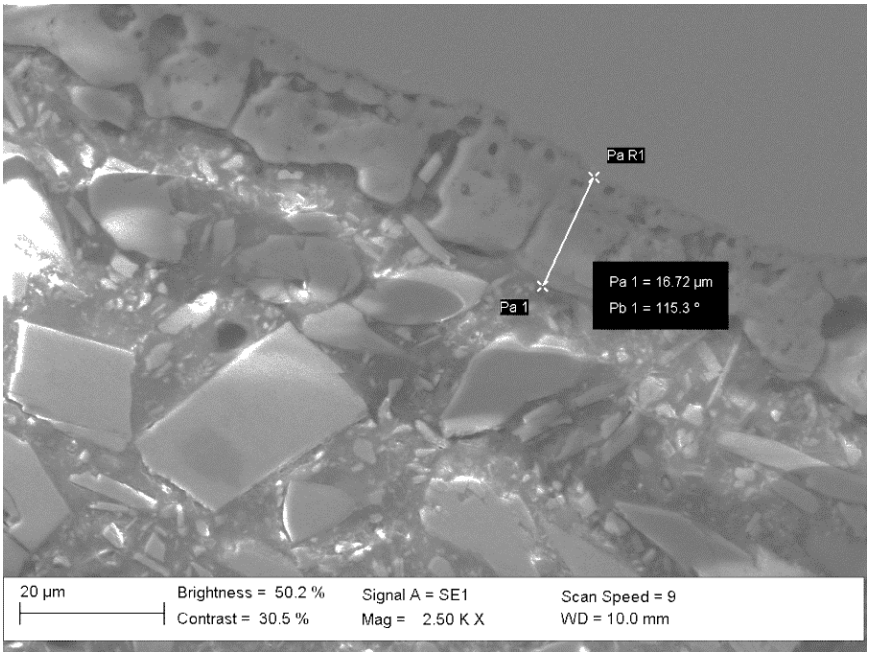
Obrázek 19: PEO (CTU) morfologie povrchu (250x zvětšeno)



Obrázek 20: PEO (CTU) morfologie povrchu (500x zvětšeno)



Obrázek 22: SEM mikroskopie plasmové anodické oxidace



Obrázek 21: SEM mikroskopie plasmové anodické oxidace

Vrstvy vytvořené běžnou anodickou oxidací vykazují nižší míru porezity oproti vrstvám vytvořeným plazmovou elektrolytickou oxidací. Vrstva vytvořená tvrdou anodickou oxidací obsahuje, oproti vrstvě vytvořené dekorativní anodickou oxidací částice, které se pod optickým

mikroskopem jeví bíle, tedy jsou formou čistého odrazu světla a jedná se s vysokou pravděpodobností a ulpěné částice brusného materiálu z tvorby výbrusu.

Fotografie z elektronového i z optického mikroskopu byly použity jak pro změření tloušťky vrstev, tak pro jejich optickou analýzu. Naměřené hodnoty včetně odchylek jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 2: Měření tlouštěk vrstev

Vzorek	Tloušťka oxidické vrstvy [µm]										Průměr [µm]
Dekorativní AO	10,64	10,14	8,34	11,03	11,16	8,50	10,37	8,59	11,28	9,02	9,91 ± 1,18
Tvrdá AO	17,14	19,75	20,65	20,27	18,34	19,74	20,64	20,00	20,13	20,51	19,72 ± 1,13
PEO (CTU)	15,05	16,72	16,42	18,22	20,52	23,72	16,54	23,46	26,67	26,92	20,42 ± 4,47
PEO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44 ± 2,5

Ze směrodatné odchylky ale lze částečně posoudit vliv charakteru povrchu, který je charakteristický pro jednotlivé typy technologií tvorby vrstev.

Hodnota tloušťky vrstvy vytvořené technologií PEO je převzatá z měření ověřovací série vzorků na dílčích součástkách.

- Drsnost *[VP2], [VP7], [VP12], [VP11] [35]*

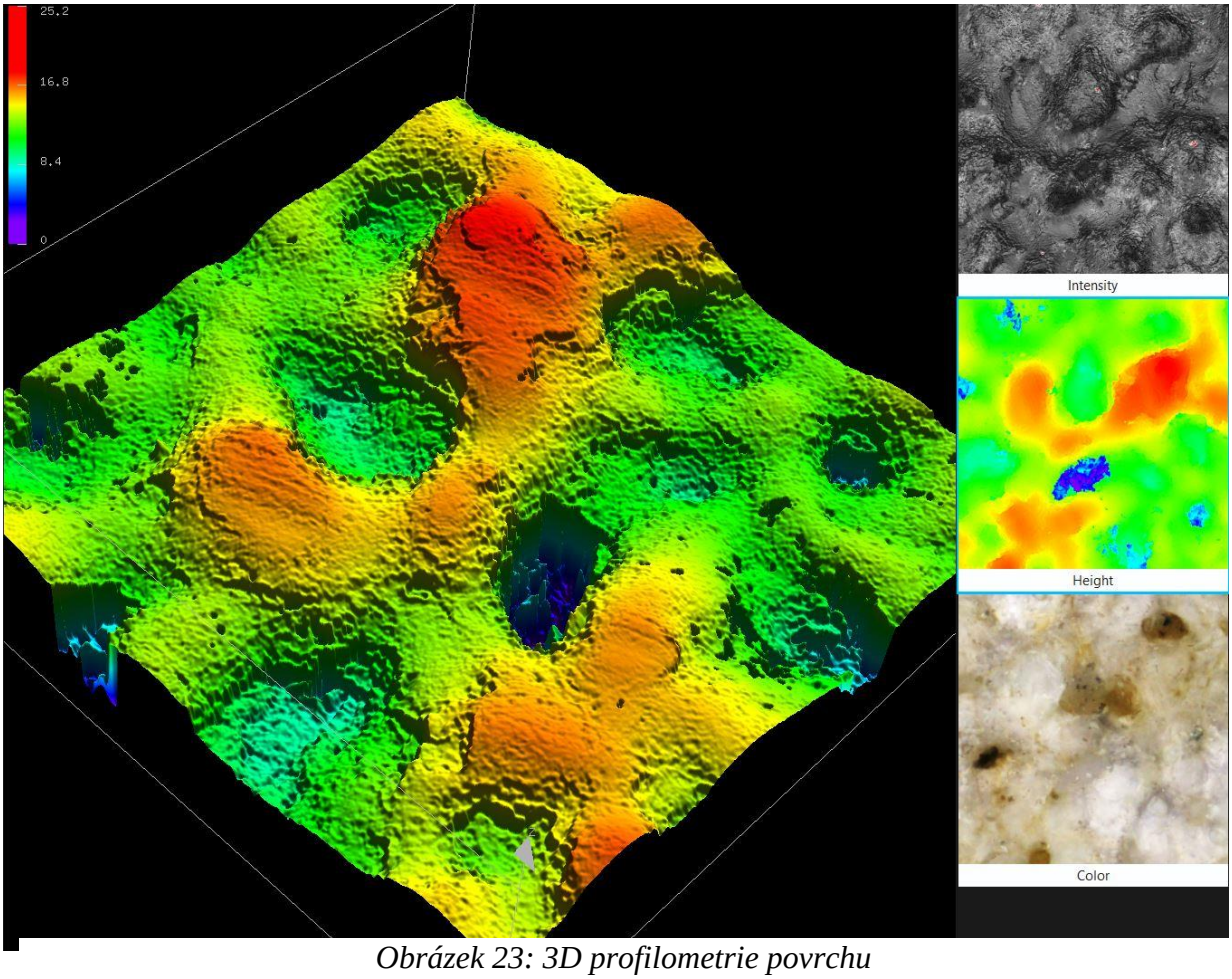
Drsnost povrchu byla hodnocena pomocí drsnoměru MarSurf PS1 od firmy Mahr ve směru i kolmo ke směru válcování plechů. Pro srovnání byla změřena i drsnost vzorku bez povrchové úpravy. Všechny sledované parametry povrchu jsou uvedeny v následující tabulce. Přístroj rovněž zaznamenává v elektronické podobě i protokoly jejichž součástí jsou diagramy zobrazující profil měřeného povrchu, a které jsou přiloženy v příloze práce. Nízké hodnoty drsnosti povrchu jsou předpokladem pro dobré tribologické vlastnosti. Vysoké naopak povrch předurčují pro jiné vhodné aplikace, jako je například kotevní mechanismus, schopnost plnění povrchu, zvýšení celkové plochy povrchu apod. Tab. 8 uvádí naměřené hodnoty Ra pro jednotlivé vzorky vyrobené jednotlivými technologiemi anodické oxidace.

Tabulka 3: Měřené parametry drsnosti povrchu

Parametr	Význam	Normy
Ra	střední aritmetická hodnota drsnosti Ra	DIN EN ISO 4287
Rq	střední kvadratická hodnota drsnosti Rq	DIN EN ISO 4287
Rz	průměrná hloubka drsnosti Rz	DIN EN ISO 4287
Rmax	maximální hloubka drsnosti Rmax	DIN 4768
Rp	maximální výška špiček profilu Rp	ASME B46
Rpm	průměrná výška špiček profilu Rp	ASME B46
Rpk	redukovaná výška špiček Rpk	DIN EN ISO 13565-2
Rk	střední hloubka drsnosti Rk	DIN EN ISO 13565-2
Rx	maximální hloubka Rx nerovností profilu	ISO 12085

Tabulka 4: Porovnání hodnot parametru drsnosti Ra jednotlivých typů anodické oxidace

Vzorek	Ra [µm]	
	ve směru válcování	kolmo ke směru válcování
Bez povrchové úpravy	0,428 ± 0,028	1,217 ± 0,102
Dekorativní AO	0,363 ± 0,014	0,436 ± 0,044
Tvrdá AO	0,505 ± 0,055	0,632 ± 0,073
PEO (CTU)	1,358 ± 0,099	1,421 ± 0,037
PEO	1,422 ± 0,101	1.625 ± 0,118



Obrázek 23: 3D profilometrie povrchu

- Chemické složení *[VP2], [VP7], [VP12], [35]*

Pomocí elektronového disperzního spektrometru (EDS) bylo analyzováno chemické složení jednotlivých vrstev anodických oxidací na metalografických výbrusech. Výstupem analýzy je procentuální rozložení chemických prvků ve zkoumané oblasti, které je uvedeno v tabulce č. 5 níže.

Uvedené hodnoty jsou přepočteny tak, že dohromady dávají 100 %. Kompletní protokoly z měření jsou přiloženy v příloze.

Tabulka 5 : Stanovení chemického složení jednotlivých vrstev pomocí EDS spektroskopii

Vzorek	Prvek [%]										
	Al	O	Mn	S	Si	Fe	F	P	Ca	Na	C
Dekorativní AO	41,43	53,63	0,22	4,71	-	-	-	-	-	-	-
Tvrdá AO	41,42	51,57	0,23	6,78	-	-	-	-	-	-	-
Tvrdá AO - bílé částice	41,12	14,50	9,99	0,70	3,18	9,93	-	-	-	-	20,58
PEO (CTU)	35,18	41,50	-	-	0,50	-	10,70	3,42	0,13	1,43	7,03

Vzhledem k výskytu neznámých částic ve vrstvě tvrdé anodické oxidace bylo rovněž použito technologie EDS ke stanovení chemického složení těchto částic.

Tabulka 6: Stanovení chemického složení částic v tvrdé anodické oxidaci

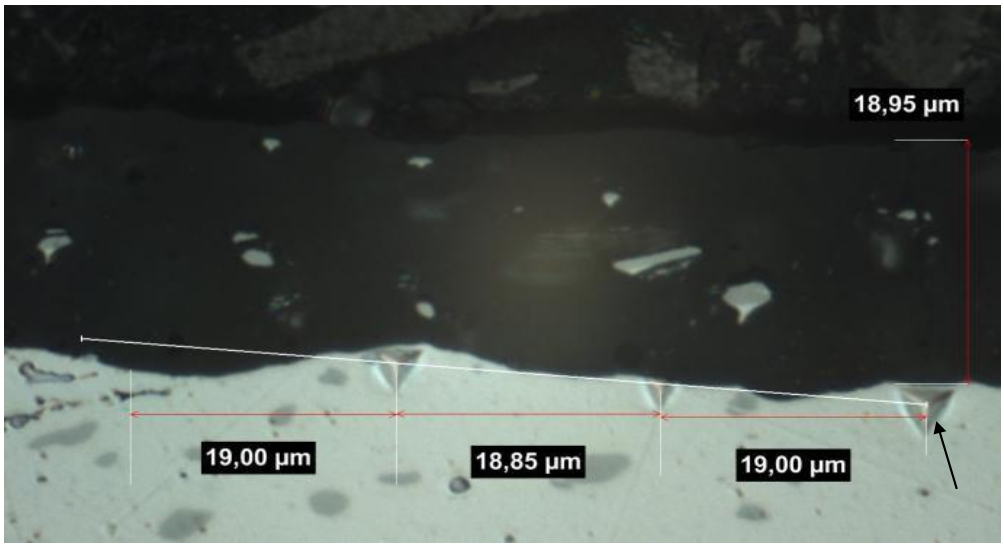
Vzorek	Prvek [%]						
	Al	O	Mn	S	Si	Fe	C
Tvrdá AO - bílé částice	41,12	14,50	9,99	0,70	3,18	9,93	20,58
Intermetalické fáze v základovém materiálu	67,47	-	10,47	-	3,02	9,33	9,71

Z měření lze pozorovat velikou podobnost v obsahu prvků Fe, Mn a Si s intermetalickými fázemi v základním materiálu. Částice v oxidické vrstvě navíc obsahují kyslík a síru. Z toho lze usuzovat, že částice ve vrstvě jsou pouze částečně zoxidovaná zrna intermetalické fáze obsažené v základním materiálu.

Vrstva vytvořená pomocí PEO vykazuje obsah F, P, Ca a Na. Jelikož se tyto prvky v hliníkových slitinách nevyskytují, je zřejmé, že do vrstvy musely být přeneseny z elektrolytu nebo celkové sestavy pro vylučování vrstev.

- Nanotvrdost *[VP2], [VP7], [VP11], [VP12]*

Měření nanotvrdosti bylo provedeno na Ústavu materiálového inženýrství Fakulty strojní ČVUT na stroji NanoTest Vantage od firmy Micro Materials. Zařízení obsahuje Berkovichův trojboký indentor, nanotvrdost byla opět měřena na původních metalografických výbrusech. Měření probíhá tak, že přístoj provedl dvacet vtisků v přímce šikmo skrze oxidickou vrstvu. Toto nastavení je vzhledem k tloušťce vrstev výhodné, jelikož vznikne více vtisků a tím i rozsáhlejší výsledky v průběhu vrstvy. Na následujícím obrázku je rovněž patrné, že v místě oxidické vrstvy nezůstala po vtisku žádná viditelná stopa. Pro měření nanotvrdosti je porezita vrstev problematická, jelikož vtisky v místech póru značně zkreslují výsledky a zvyšují nejistotu měření. To se projeví zejména v případě měření PEO vrstev, kde póry dosahují mnohonásobně větších rozměrů, než v případě dekorativní nebo tvrdé anodické oxidace. Mikrotvrdost nebylo možné vzhledem k příliš malé tloušťce vrstev měřit.



Obrázek 24: Měření nanotvrdosti na PEO vrstvách

Při výpočtu hodnot nanotvrdosti je síla vztažena na plochu určenou promítnutým průřezem stopy po vtisku a výsledné hodnoty se udávají v GPa, lze je však snadným přepočtem převést na tvrdost dle Vickerse, a to podle vztahu HV = GPa/0,009807. Naměřené a převedené hodnoty včetně směrodatných odchylek jsou pro všechny vzorky uvedeny následné tabulce.

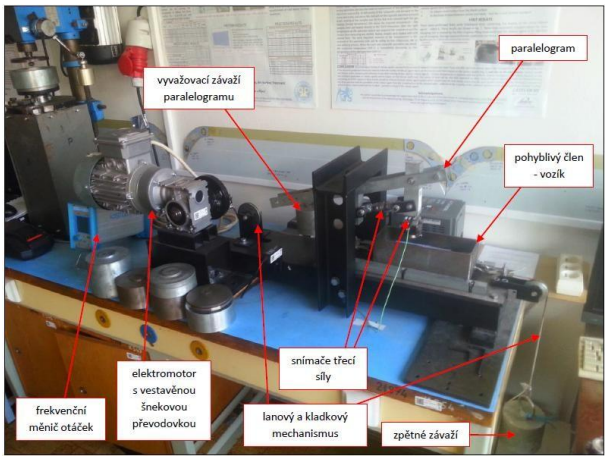
Tabulka 7: Výsledky a porovnání nanotvrdosti jednotlivých vrstev

Vzorek	Nanotvrdost [GPa]	Nanotvrdost [HV]
Dekorativní AO	6,11 ± 0,28	623 ± 28
Tvrdá AO	7,83 ± 0,89	799 ± 91
PEO (CTU)	13,14 ± 4,00	1353 ± 430
PEO	17,14 ± 6,06	1747 ± 18

4.3.2 Tribologie vrstev

- Stanovení tribologie pomocí přístroje Tribometr TOP3
  [VP8], [VP9], [VP11], [VP12], [36]

Měření součinitelů tření bylo provedeno na Fakultě strojní měřením na tribometru TOP3 s následným vyhodnocením v programu Matlab. Kluzná dvojice na tomto přístroji vykonává oscilačně translační pohyb. Kluzná dvojice byla tvořena ocelovou tabletou s drsností Ra 0,2 µm a hliníkovou deskou s danou povrchovou úpravou. Parametry tření byly vyhodnoceny v čase mezi 30 a 120 sekundami. Vzorky upravené plazmovou elektrolytickou oxidací vykazovaly lepší kluzné vlastnosti.



Obrázek 25: Tribometr TOP 3 - Schéma zařízení

Tabulka 8: Výsledky měření tribologie (součinitele tření) jednotlivých vrstev anodické oxidace a vrstev z procesu PEO pomocí tribometru TOP 3

Vzorek	Statický součinitel tření [-]	Dynamický součinitel tření [-]
Dekorativní AO	0,50 ± 0,09	0,38 ± 0,09
Tvrdá AO	0,50 ± 0,04	0,44 ± 0,09
PEO (CTU)	0,45 ± 0,07	0,30 ± 0,06
PEO	0,39 ± 0,03	0,26 ± 0,02

- Stanovení tribologických parametrů pomocí tribometru MFT
  [VP9], [VP11], [VP12], [36]

Multifunkční tribometr MFT-5000 společnosti Rtec kombinuje několik druhů tribologických testů. Pomocí tohoto přístroje se dají měřit tribologické vlastnosti metodami „pin on disk“ nebo metodou „lineárního testu“. Měření může probíhat za „sucha“ i za „mokra“ podle prostředí, respektive podle přítomnosti maziva. Stroj je opatřen speciálním kontejnerem, umožňujícím měření za mokra. Pro použití metod „pin on disk“ a lineárního testu jsou k dispozici vysokoteplotní moduly pro použití do 500 °C a 1000 °C. Jednotlivé moduly pro konkrétní testy jsou vyměnitelné.

Možnosti měření multifunkčního tribometru MFT-5000:

Maximální zátěžná síla - 200 N

Maximální teplota měření - 1000 °C

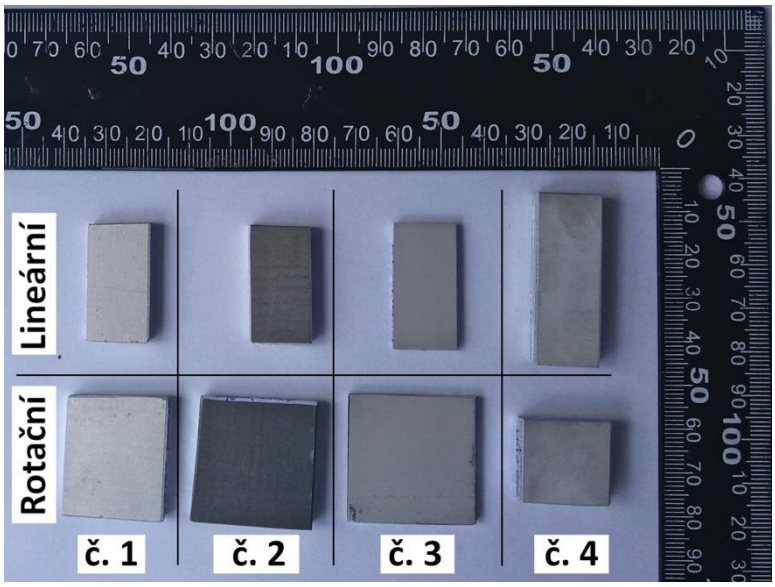
MFT umožňuje měření pomocí několika typů testů. To je předpokladem pro ověřování tribologických vlastností, v porovnání s tribometrem TOP 3.

Pro porovnání tribologických vlastností na tribometru MFT bylo stanoveno sledování součinitele tření pomocí lineárního a rotačního Pin-on-Disk testu.

Obrázek 26: Sestava multifunkčního tribometru MFT-5000

Tabulka 9: Označení vzorků pro měření tribometru MFT.

Číslo vzorku	Povrchová úprava	Značení vzorků
1.	dekorativní AO	Elox dekorativní
2.	tvrdá AO	Elox funkční (tvrdý)
3.	PEO (CTU)	MAO slabá
4.	PEO	MAO Silná



Obrázek 27: Vzorky pro MFT Tribometrii

Pro porovnatelnost výsledků měření jednotlivých vzorků byly použity stejné parametry zkoušek. Základním parametrem je normálová zatěžující síla, která byla stanovena hodnotu 5 N, která byla určena na základě studia odborných článku a externích zdrojů, tak i zkušeností zaměstnanců ústavu, kteří tribometr obsluhují a zabývají se tribologickými testy. Celková ujetá dráha při rotačním testu je 125 m na poloměru 8 mm protikusu tribologické dvojice. Při rychlosti 5 $cm \cdot s^{-1}$, neboli otáčkám 60 min^{-1}, je celkový počet cyklů 2500 pro dosažení udané celkové vzdálenosti, respektive také celkovému času 41,5 min běhu zkoušky.

Lineární test měl zvolen podobné parametry jako test rotační. Normálové zatížení odpovídalo hodnotě síly rotačního testu, tedy 5 N. Délka stopy je zvolena 10 mm a celková vzdálenost snížena na hodnotu 3 m. Rychlost pohybu je stanovena na 0,5 $cm \cdot s^{-1}$. Celková doba zkoušky je pak 10 min.

Pro všechny testy bylo voleno zkušební těleso „PIN“ ve formě korundové kuličky Al_2O_3 o průměru 6,3 mm.

Pro další porovnání byly u rotačních vzorků č. 3 a č. 4 (vzorky PEO) naměřeny další stopy za stejných podmínek s výjimkou normálového zatížení. Tato hodnota byla upravena na 2 N.

Lineární test pro vzorky č. 3 a č. 4 byl také doplněn, a to přidáním dalších dvou stop, kdy byla změněna celkové doba měření.

Tabulka 10: Aktualizované doby měření pro vzorky PEO

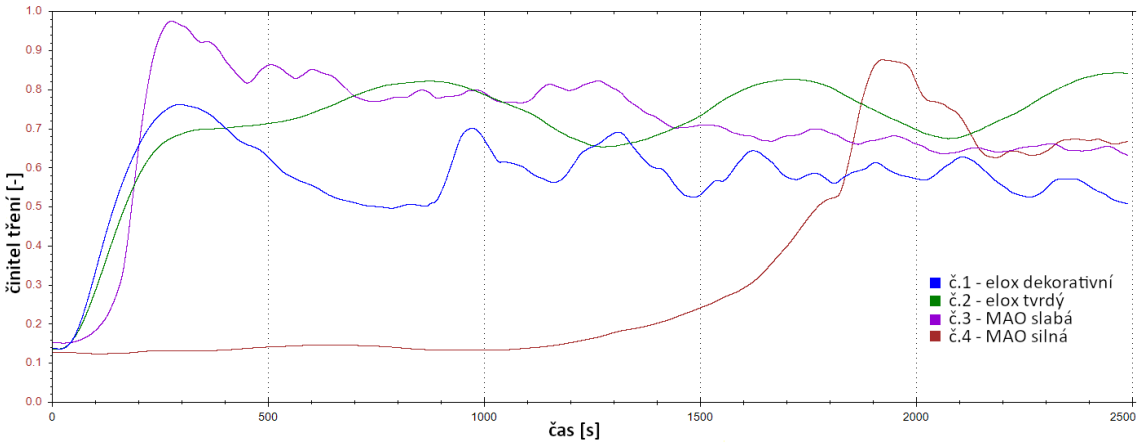
Vzorek	Časové úseky [min]			
PEO (CTU)	3	6	10	-
PEO	-	6	10	20

- Výsledky tribologických zkoušek tribologie na tribometru MFT-5000

Měření byla provedena na multifunkčním tribometru Rtec MFT-5000 za pokojové teploty. Software přístroje naměří požadovaná data v průběhu testu a zanese je do zvolených grafických závislostí. Sledovaným parametrem byl součinitel tření všech vzorků, a to v průběhu lineárních i rotačních tribologických testů. Profil stopy byl hodnocen pomocí 3D profilometru.

- Výsledky testu Pin-on-Disk

Graf znázorňuje průběh součinitele tření při tribologickém testu Pin-on-Disk. Všechny měření byly prováděny při normálovém zatížení 5 N.



Obrázek 28: Závislost součinitele tření v čase Al2O3 oxidických vrstev – rotační test

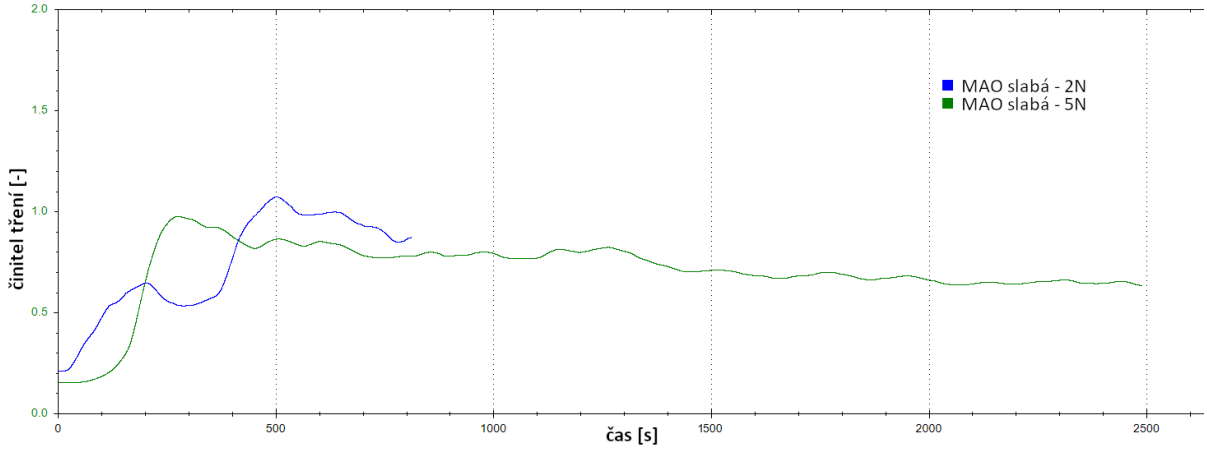
Následující tabulka udává hodnoty součinitele tření před porušením uměle vytvořené vrstvy oxidů Al_2O_3. Hodnoty byly odečteny z grafických závislostí.

Hodnota doby do porušení vrstvy je taktéž patrná z grafické závislosti, kde může být zastoupena výrazným zvýšením součinitele tření.

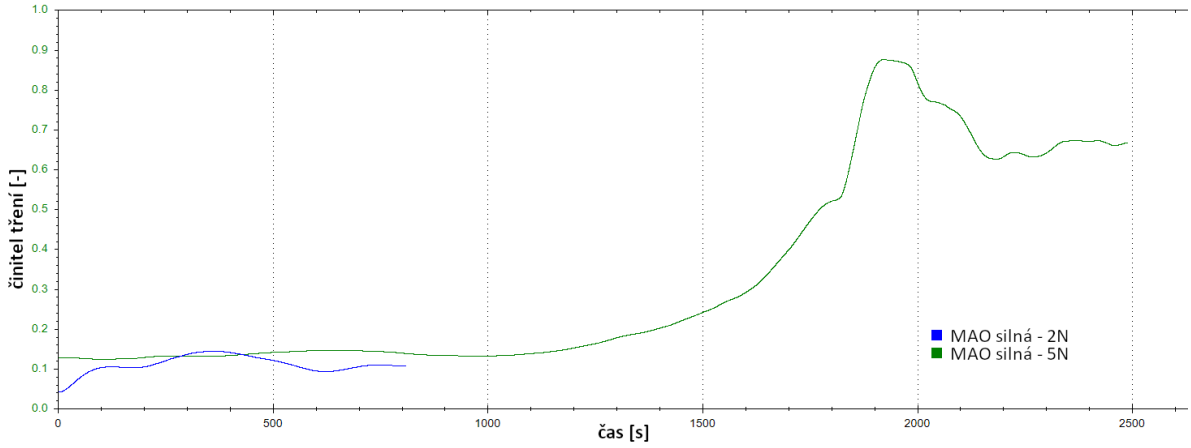
Tabulka 11: Součinitele tření jednotlivých měřených vzorků – rotační test

Vzorek	Dynamický součinitel tření [-]	Funkční čas vrstvy [s]
dekorativní AO	0,5 ± 0,12	850
tvrdá AO	0,75 ± 0,21	nedošlo*)
PEO (CTU)	0,15 ± 0,09	400
PEO	0,13 ± 0,09	1200
*) - v průběhu testu (~42 min) nedošlo k porušení vrstvy		

Pro demonstraci vlivu zvolených parametrů na průběh testu, jsou uvedeny další měření pro vzorky s úpravou PEO. Parametry testů jsou shodné s výjimkou zatěžující síly 2 N a zkrácení doby měření kvůli časové náročnosti.



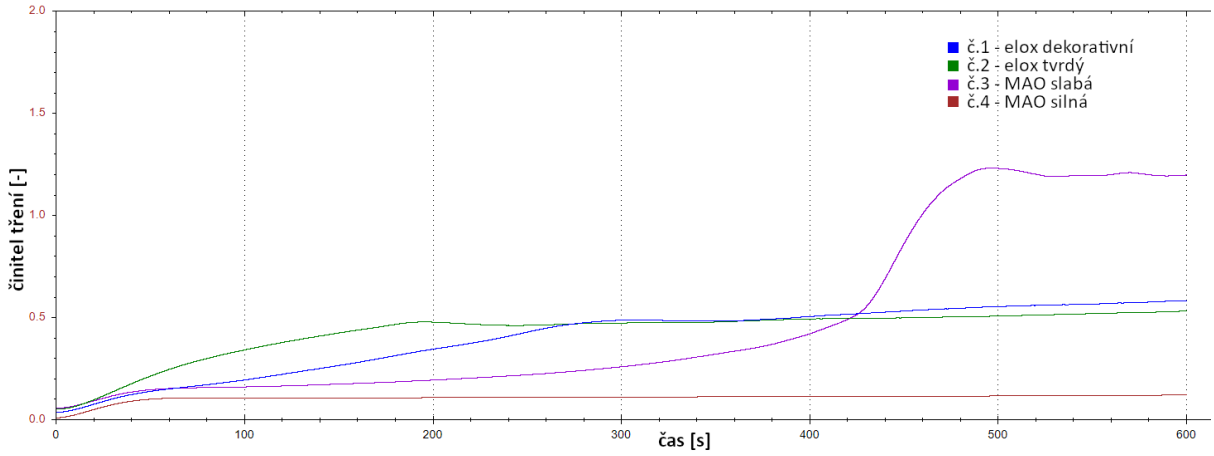
Obrázek 29: Součinitel tření slabé vrstvy PEO (CTU) při dvou zatíženích rotačního testu



Obrázek 30: Součinitel tření slabé vrstvy PEO při dvou zatíženích rotačního testu

- Výsledky lineárního testu

Níže zobrazený graf znázorňuje průběh součinitele tření při tribologické zkoušce s lineární dráhou. Všechny měření byly prováděny při normálovém zatížení 5 N a ve zkráceném časovém úseku 10 min.



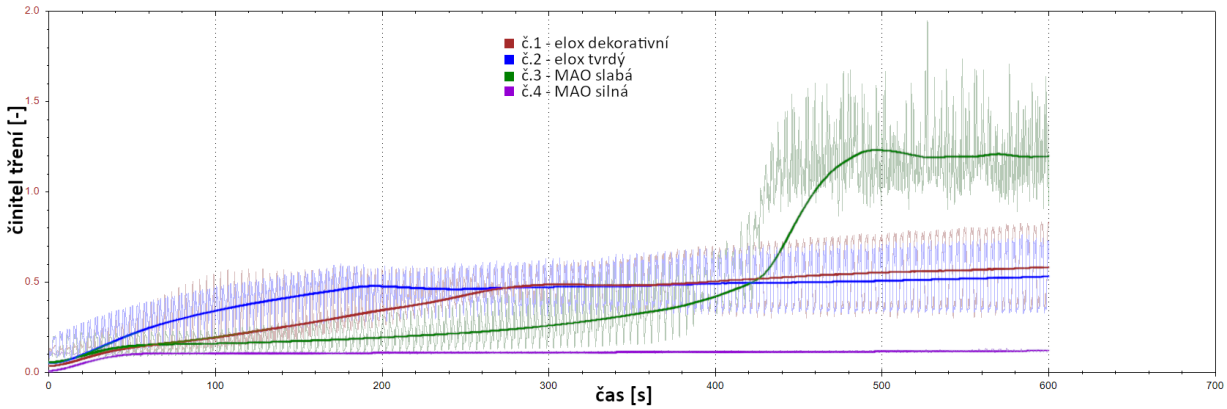
Obrázek 31: Závislost součinitele tření v čase Al2O3 oxidických vrstev – lineární test

Tabulka 12: Hodnoty dynamického součinitele tření lineárního testu

Vzorek	Dynamický součinitel tření [-]
dekorativní AO	0,5 ± 0,22
tvrdá AO	0,5 ± 0,13
PEO (CTU)	0,2 ± 0,08
PEO	0,1 ± 0,11

- Zhodnocení výsledků získaných měřením na tribometru MFT

Nastavením vysoké frekvence pro záznam dat se získají přesné hodnoty z průběhu testu. Tyto hodnoty ale mají vysoký rozkmit a je nutno je patřičně vyfiltrovat. Po vyfiltrování jsou křivky hladké a znázorňují průměrné hodnoty součinitele tření v průběhu testu.



Obrázek 32: Porovnání součinitele tření v průběhu zkoušky u jednotlivých vrstev AO

Při porovnávání výsledků obou tribologických testů, je patrné výrazné snížení koeficientu tření použitím PEO. Při porovnání tvrdé anodické oxidace s PEO, jedná se o pětinásobné snížení koeficientu tření.

Tabulka 13 : Porovnání naměřených hodnot dynamického součinitele tření

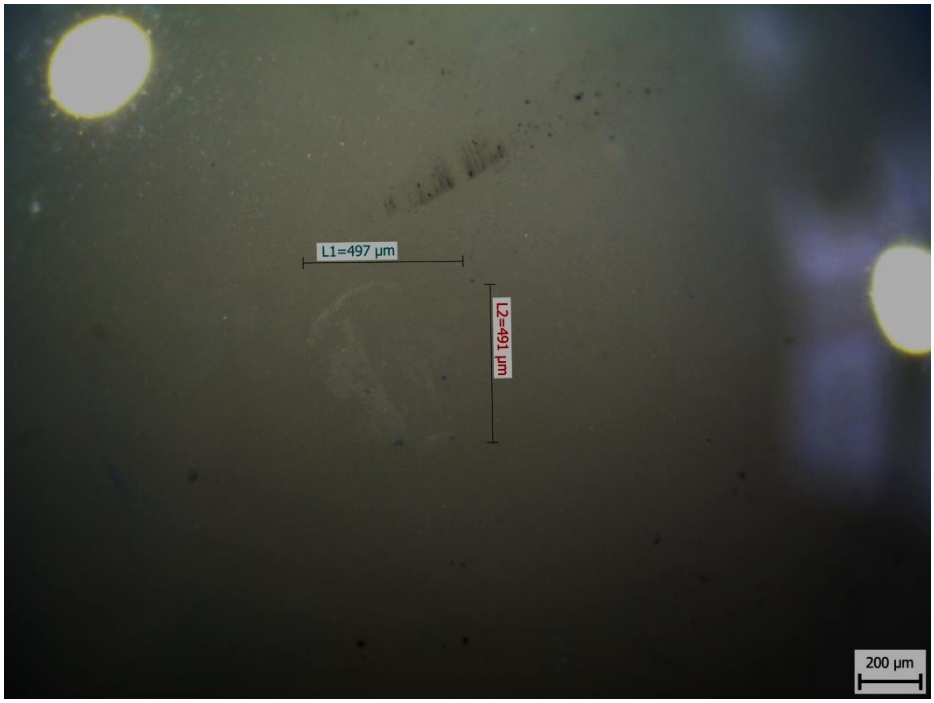
Vzorek	Dynamický součinitel tření [-]	
	rotační test	Lineární test
dekorativní AO	0,5 ± 0,12	0,5 ± 0,22
tvrdá AO	0,75 ± 0,21	0,5 ± 0,13
PEO (CTU)	0,15 ± 0,09	0,2 ± 0,08
PEO	0,13 ± 0,09	0,1 ± 0,11

Z tabulky je patrné výrazné a předpokládané snížení koeficientu tření u vrstvy plasmové oxidace.

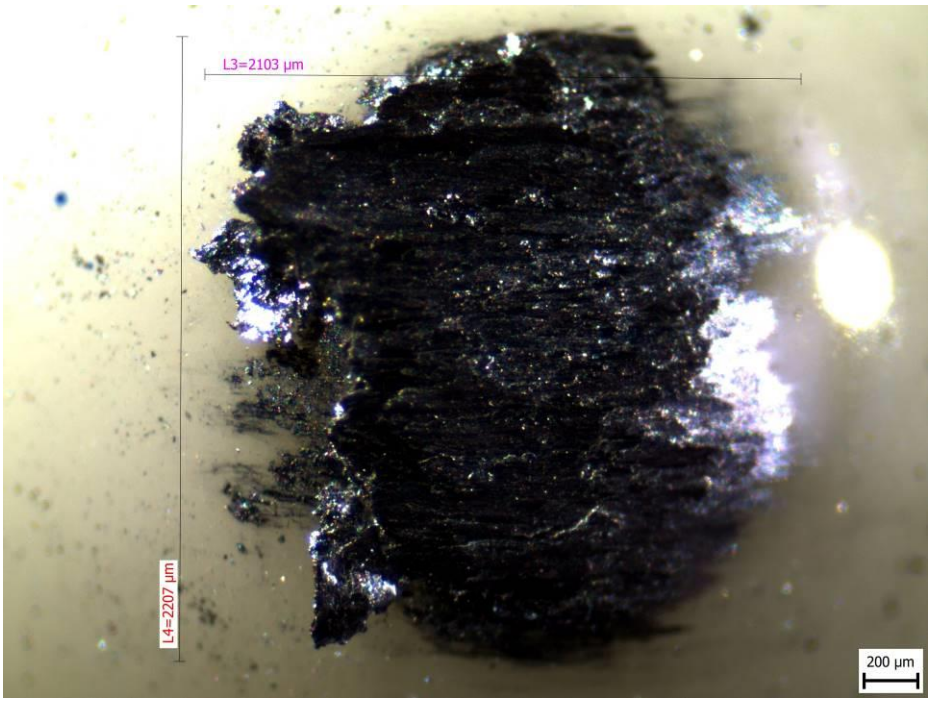
V průběhu tribologických zkoušek, se z vrstvy oddělují tvrdé drobné částice oxidů, které se chovají jako abrazivo. Tyto částice napomáhají opotřebení, což se projevuje zvyšováním součinitele tření. Tento jev je zřetelný hlavně v případě vrstvy PEO (CTU) při lineárním testu. U rotačního testu je tento jev nejvýraznější u vrstvy PEO.

Na snímku (obrázek 33) je viditelné opotřebení zkušební kuličky tribologické dvojice „pin on disc“ po měření.

Vybroušená ploška má rozměry L1 = 497 µm a L2 = 491 µm. Zatížení bylo 5 N při rychlosti 5 $cm \cdot s^{-1}$ a čase 41,5 min. Snímek je 4,5x zvětšení kuličky, což je maximální zvětšení mikroskopu Olympus SZ61.



Obrázek 33: Opotřebení korundové kuličky pro „Pin-on-Disk“ - vzorek tvrdá AO



Obrázek 34: Opotřebení korundové kuličky pro Pin-on-Disk – vzorek PEO

Oproti kuličce použité pro měření vzorku s tvrdou AO má kulička pro slabou vrstvu PEO již zmiňovaný nárůstek. Nárůstek má rozměry L3 = 2103 µm a L4 = 2207 µm. To odpovídá průměrné hodnotě 2,155 mm. Ploška, která se vytvořila na tělísku, je v tomto případě zakryta nárůstkem a nedá se tedy určit její velikost. Podobně jako u slabé vrstvy PEO (CTU) vypadají kuličky pro dekorativní AO a silnou PEO. Díky tomuto nárůstku se nedá přesně

stanovit opotřebení kuliček, což vypovídá o nevhodností zvolené metody pro budoucí posuzovaní trilogických parametrů PEO.

- Výsledky při snížené hodnotě zatěžující síly

Změna zatěžující síly by podle rovnice neměla mít vliv na hodnotu součinitele tření. V rešeršní části je ale uvedeno, že zatěžující síla patří mezi parametry, ovlivňující hodnotu součinitele tření. Pro jednoduché ověření byly tedy provedeny krátké rotační testy na vzorcích s PEO povrchvou úpravou vrstvy. Testy byly upraveny tak, aby zatěžující síla byla nižší než první zvolená. Konkrétně tedy z hodnoty 5 N na hodnotu 2 N. Měření ukázala rozdílné hodnoty součinitele tření.

Tabulka 14 : Snížené hodnoty zatěžovací síly a následné zjištěné hodnoty součinitele tření.

Vzorek	Součinitel tření [-]	
	síla 2 N	síla 5 N
PEO (CTU)	0,5 ± 0,14	0,15 ± 0,06
PEO	0,1 ± 0,12	0,13 ± 0,08

U obou testů při zatížení 2 N je viditelná záběhová část testu, která není patrná při hodnotě 5 N. Také, došlo k opotřebení vrstvy oxidů po delším čase, což se předpokládalo vzhledek k nižšímu zatížení.

Vzhledem k struktuře povrchu nebyla hodnota zatěžující síly 2 N vhodná. Při měření docházelo k vysokému rozkmitu, který mohl značně ovlivnit výsledky. Nedá se tedy s jistotou tvrdit, zda jsou hodnoty součinitele tření při nižším zatížení správné.

- Profilometrie tribologických drah

Profil tribologické stopy byl měřen na 3D optickém profilometru, kterým také disponuje multifunkční tribometr Rtec MFT-5000. Použit byl objektiv s desetinásobným zvětšením, který je dodáván ke stroji. Profilometru se musí nastavit parametry skenování, jako jsou fokusovací vzdálenost, hraniční vzdálenosti snímání, barva použitého světla a jeho intenzita. 3D profilometr používá různé druhy světla, tedy vlnové délky světla pro širší škálu skenovatelných materiálů. V softwarovém prostředí zařízení se pak dá proces skenování plně automatizovat, podobně jako měřící kroky programu.

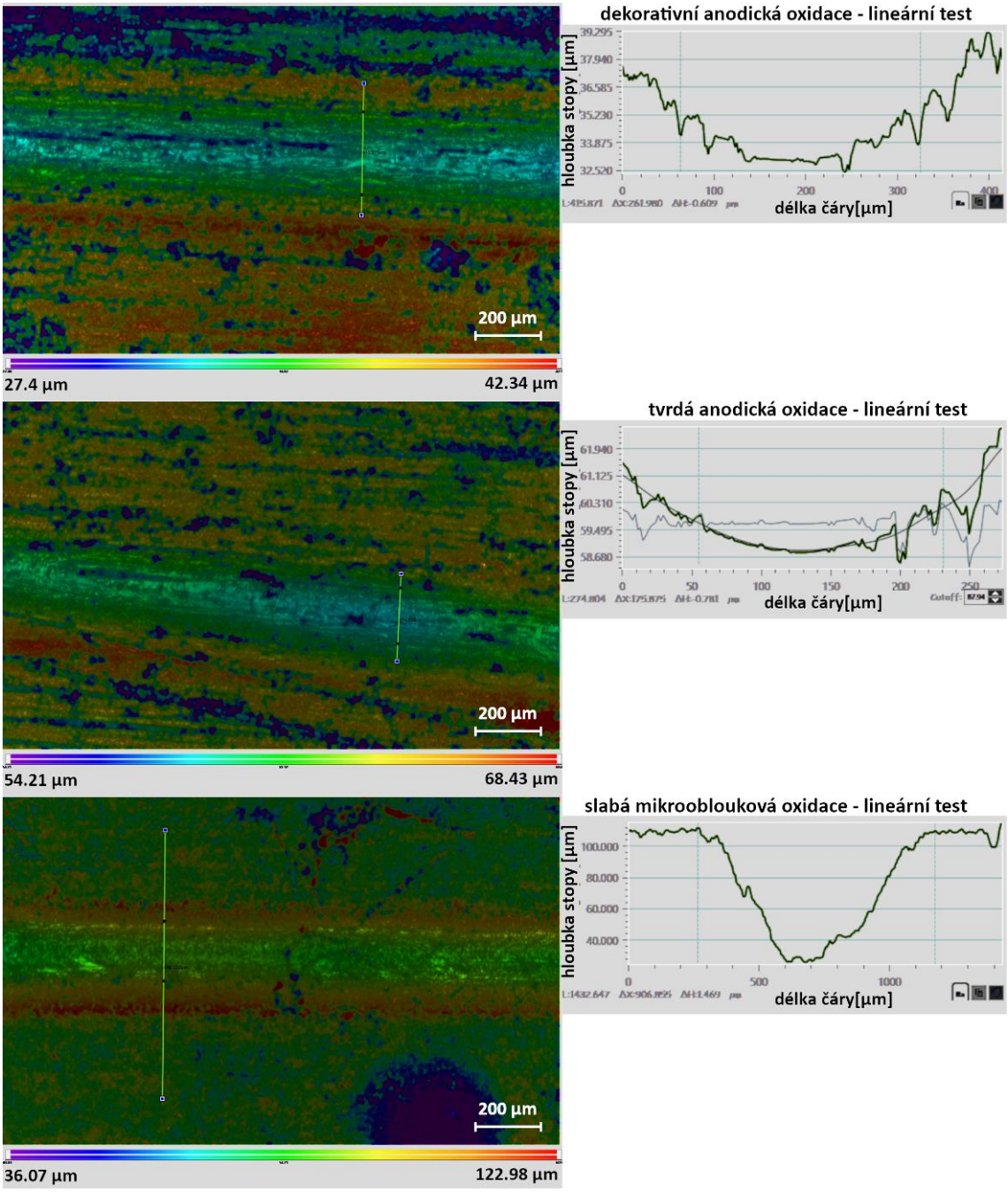
Po naskenování povrchu přístroj vyhodnotí profil. Použita je standartní barevná škála od fialové po červenou, kde fialová barva značí nejnižší místo a červená barva nejvyšší místo. Krajní hodnoty jsou potom opatřeny číselnými hodnotami pro snadnější orientaci v barevné škále. Další možností softwaru profilometru, je vytvoření řezu danou tribologickou stopou. Po vytvoření přímky řezu se zobrazí graf značící konkrétní řez. Na vodorovné ose grafu je vynesena vzdálenost, konkrétně délka zvolené čáry a na svislé je naměřená výška profilu.

Pravděpodobně vlivem struktury povrchu a zabarvení vzorků č. 3 a č. 4, tedy PEO, nebylo možné nasnímat stopu pomocí 3D profilometru. V případě vzorku č. 3 dokázal profilometr určit profil stopy, nicméně nedokázal nasnímat základní povrch. Na snímcích vzorku č. 4 nebylo možné rozlišit tribologickou stopu od základního povrchu.

Tabulka 15: Rozměry tribologických stop lineárního testu

Povrchová úprava	šířka stopy [µm]	hloubka stopy [µm]
dekorativní AO	265	4,1
tvrdá AO	175	2,3
PEO (CTU)	700	37
PEO	-	-

Z výsledků je patrné již zmiňované porušení oxidické vrstvy a kontakt tělíska „PIN“ se základním hliníkovým materiálem. K tomuto porušení vrstvy v celé tloušťce došlo v případě slabé vrstvy PEO (CTU). U tohoto vzorku je patrné vytvoření výstupků po okrajích tribologické stopy. To muže být důsledkem kompletního odstranění oxidické vrstvy a kontaktu kuličky s měkčím základním materiálem. Dekorativní a tvrdá AO a PEO nebyly v průběhu testu porušeny. Na dekorativní AO se ale také objevili již zmiňované výstupky po okrajích stopy.



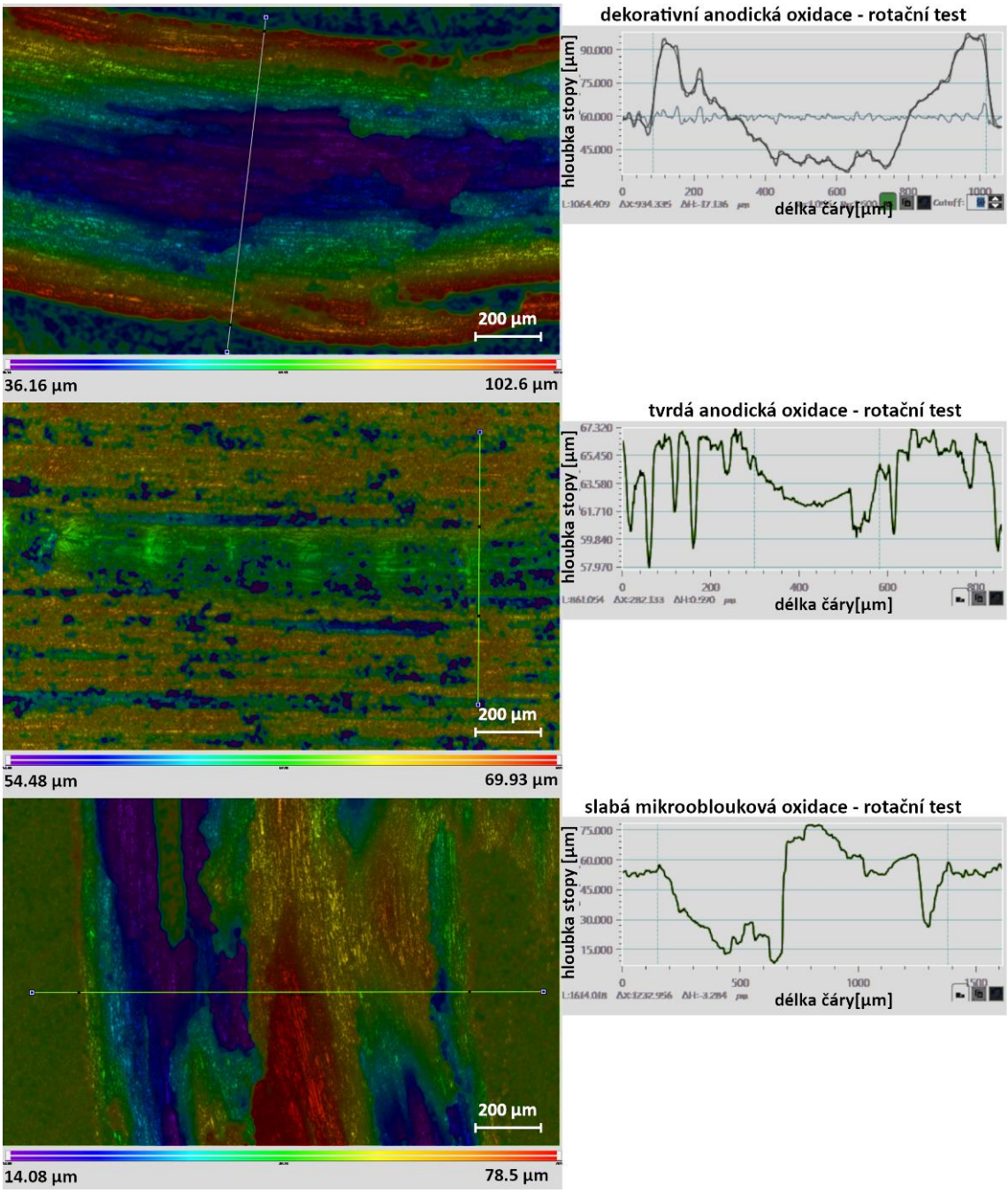
Obrázek 35: Profilometre lineárního testu oxidických vrstev

Při měření rotačním testem byla oproti lineárnímu použita delší doba testu. Proto lze očekávat větší opotřebení vzorků. Opět nebylo možné nasnímat vzorek č. 4 z již zmíněných důvodů. Vzorky byly opotřebeny podobně jako při lineárním testu úměrně s dobou testu (41,5 min). K porušení vrstvy došlo v obou případech mikroobloukové oxidace. V případě dekorativní AO byla plastická deformace vrstvy tak vysoká, že se po okrajích stopy vytvořily vysoké výstupky. Ty měli za následek zkreslení snímku 3D profilometru, který nedokázal patřičně nasnímat stopu v celé hloubce.

Tabulka 16: Rozměry tribologických stop rotačního testu

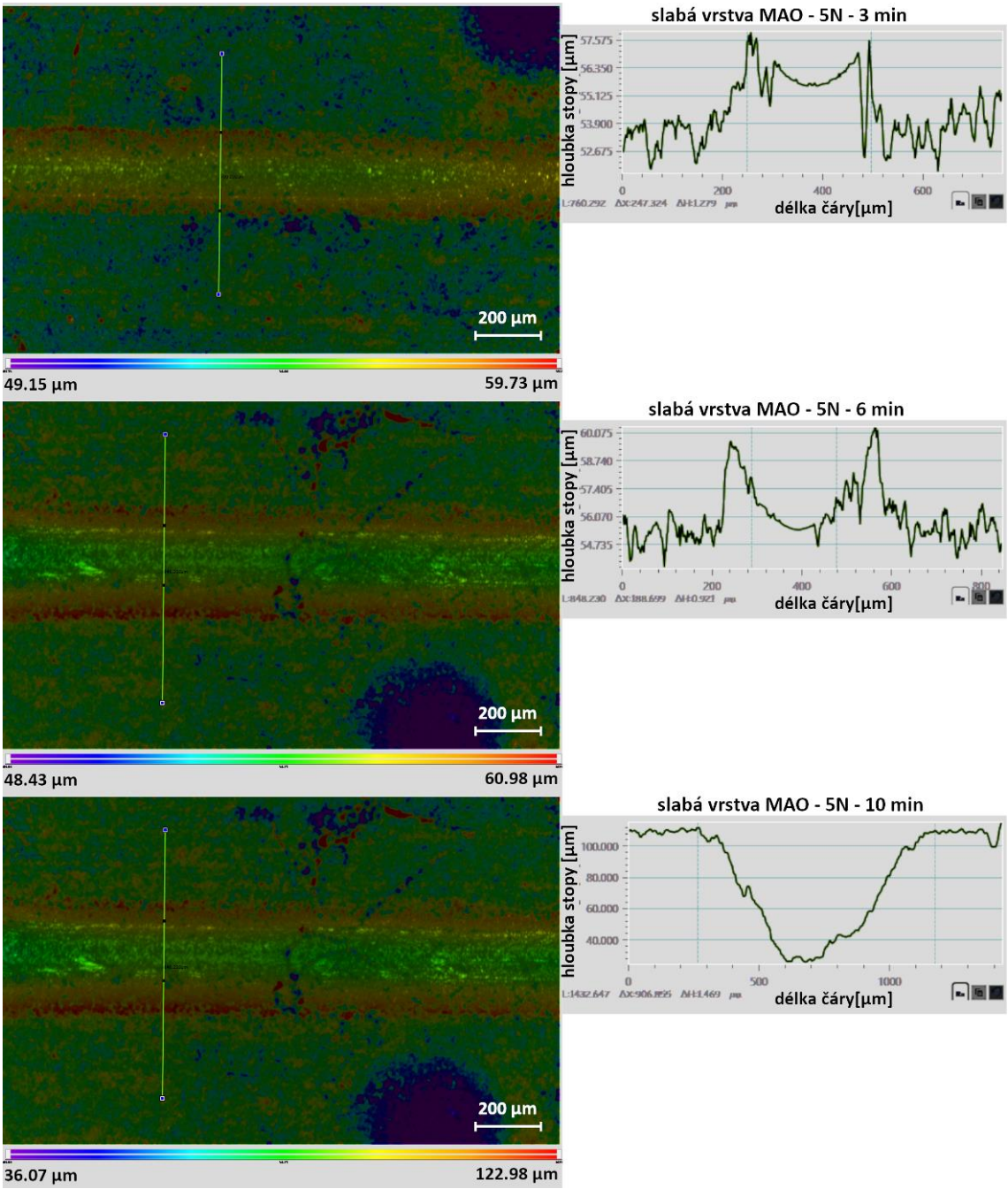
Povrchová úprava	šířka stopy [µm]	hloubka stopy [µm]
dekorativní AO	470	22,5
tvrdá AO	380	5,3
PEO (CTU)	1250	52
PEO	-	-

Největší odolnost proti opotřebení vykazovala vrstva tvrdé anodické oxidace. V průběhu testu trvajícího 41,5 min se vrstva ztenčila o 5,3 mm. U hodnoty hloubky slabé vrstvy PEO (CTU) je patrné, že velkou část testu byla kulička v kontaktu se základním materiálem. Dekorativní AO byla zkreslena velkou plastickou deformací a snímek profilometru neprokazuje porušení vrstvy, nýbrž jen její deformování.



Obrázek 36: Profilometrie rotačního testu oxidických vrstev

Některé vzorky musely být při snímání otočeny o 90°, aby byla viditelná celá šířka stopy vzorku. Konkrétně je to vzorek č.3, na kterém je vidět velký výstupek vprostřed tribologické stopy. To bylo způsobeno dlouhodobým kontaktem kuličky se základním hliníkovým materiálem. Ten je oproti oxidické vrstvě měkký a byl kuličkou s nárůstkem takřka obráběn.



Obrázek 37: Postupné opotřebení slabé vrstvy PEO

Aby bylo možno sledovat průběh opotřebení, byla provedena tři měření se stejnými parametry, která se lišila pouze dobou trvání testu. Testy byly prováděny na vrstvách s úpravou PEO. Uvedeny jsou snímky z 3D profilometru vzorku č. 3 – PEO (CTU). Jak se očekávalo z předchozích testů, nedošlo ani v jednom případě k opotřebení vrstvy v celé její tloušťce.

4.3.3 Adheze vrstev dalších systém kotvených na vytvořené a srovnávané vrstvy

- Odtrhové testy [*VP7]*, *[VP12]*, *[37]*

Pro analýzu možností utěsnění vrstev a jejího využití bylo vyrobeny vzorky tzv. funkčního duplexního systému. Funkční duplexní systém v tomto případě v práci představuje nanesení nátěrové hmoty na již eloxované vzorky.

Pro možnost srovnání vlastností získaných tímto spojením byla použita pouze jedna nátěrová hmota. Nátěrová hmota Hempadur Multi Strength 45751/45753 od firmy Hempel. Jde o dvousložkový vysoce přilnavý epoxidový nátěr vhodný na povrchy vystavené abrazi a určený pro těžké korozní podmínky. Praktické využití nátěru je například na trupech lodí, ramp různého použití nebo jako nátěr balastních nádrží určených pro přepravu teplých chemických nákladů. Nátěr byl aplikován za pomocí pneumatické stříkací pistole. Tohoto nátěru bylo využito vzhledem k možnosti zlepšení otěruvzdornosti a celkové korozní odolnosti. Materiálový list k NH Hempadur je v příloze práce.

K odtrhovým zkouškám bylo využito elektrického automatického odtrhoměru Elcometer 510, který zajišťuje lineární zatížení v čase. Elektrický odtrhoměr má výhodu v možnosti ukládání hodnot do zvoleného souboru. Dále lze zobrazit trendové údaje a statistické hodnoty zvoleného souboru. Přistroj je schopný pracovat s odtrhovými tělesy o průměrech 10, 14,2, 20 a 50 mm. Pro experimentální část práce byly zvolena tělesa o průměru 20 mm. K první odtrhové zkoušce bylo využito kyanoakrylátové lepidlo na bázi ethylu, lepidlo Scotch Weld PR100. K odmaštění bylo použito Isopropylalkoholu (99,6%) a k zdrsnění povrchu brusný papír. Odtrhová tělesa byla po nalepení dle návodu kyanoakrylátového lepidla po dobu 24 h ponechána k vytvrzení. Poté byla tělesa z povrchu vzorků Elcometrem 510 odtrhána.

Tabulka 17: Výsledky odtrhových zkoušek s využitím lepidla PR100

Vzorek č.	Druh AO	Provedení a výsledky zkoušek [PR100]					
		Odtrhová síla [MPa]	Odtrhová síla [MPa]	B/C	C	C/Y	Y/Z
1	Dekorativní AO	2,66	2,20 ± 0,76	0	70	10	20
2		3,13		0	70	30	0
3		1,14		0	70	30	0
4		1,88		0	80	20	0
5	Tvrdá AO	3,55	3,41 ± 0,34	0	90	10	0
6		3,23		0	80	20	0
7		3,88		0	90	10	0
8		2,97		0	70	30	0
9	PEO	4,20	4,36 ± 0,20	0	70	30	0
10		4,32		0	80	20	0
11		4,70		0	70	30	0
12		4,22		0	80	20	0
13	PEO (CTU)	3,90	3,64 ± 0,36	0	80	20	0
14		3,88		0	80	20	0
15		3,75		0	30	50	20
16		3,03		0	50	50	0

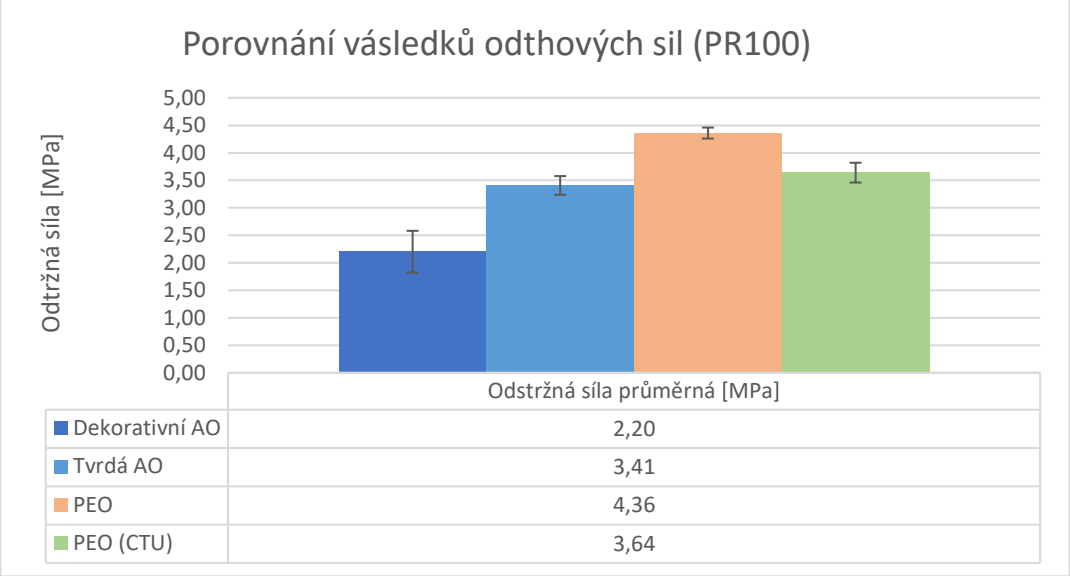
Při dalších odtrhových zkouškách došlo pouze k oplachu vzorků demineralizovanou vodou. I samotné lepidlo bylo zvoleno jiné. Jednalo se o dvousložkové strukturální lepidlo Scotch Weld DP 810. Následovala znovu expoziční doba vytvrzení 24 hod. pro správné zatvrdnutí lepidla. Odtrhy byly provedeny na totožném automatickém odtrhoměru Elcometru 510. Za pomocí lepidla DP810 a využitím pouhého oplachu demineralizovanou vodou bez narušení struktury NH odmašťovačem bylo odsaženo znatelně lepších výsledku než z prvního souboru zkoušek. Z tabulky č. 18 je patrné, že se hodnoty odrthových sil téměř ztrojnásobili. U dekorativní anodické oxidace došlo u poloviny vzorků k odtržení NH od samotného eloxovaného podkladu. U vzorků s tvrdou anodickou oxidací a metodou PEO (jak konvenční, tak vlastní vyvinuté varianty), z větší části pouze ke kohezním lomům, ale již v hlubších vrstvách nátěru.

Tabulka 18: Výsledek odtrhových zkoušek s využitím lepidla DP810

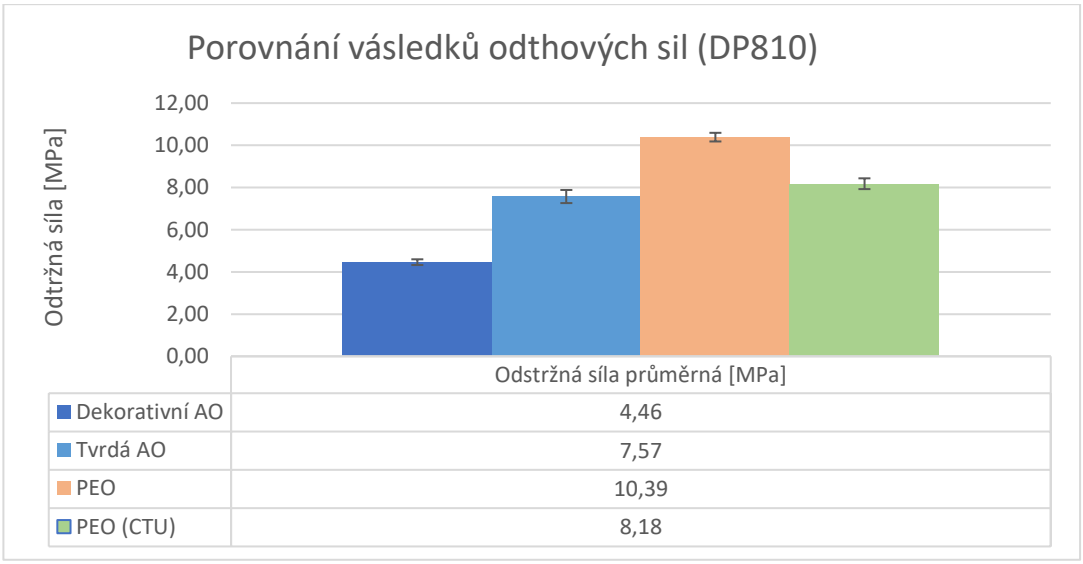
Vzorek č.	Druh AO	Provedení a výsledky zkoušek [DP810]				
		Odtržná síla [MPa]	Průměrná síla [MPa]	B/C	C	C/Y
1	Dekorativní	4,18	4,46 ± 0,27	0	40	60
2		4,05		20	50	30
3		4,58		20	60	20
4		4,24		0	90	10
5	Tvrdý	6,81	7,57 ± 0,62	0	60	40
6		8,13		0	70	30
7		8,24		0	80	20
8		7,11		0	90	10
9	PEO	10,52	10,39 ± 0,41	0	20	80
10		10,12		0	30	70
11		10,99		0	30	70
12		9,92		0	10	90
13	PEO (CTU)	8,87	8,18 ± 0,52	0	90	10
14		7,35		0	70	30
15		8,22		60	20	20
16		8,38		10	80	10

Tabulka 19: Značení lomů dle normy ČSN ISO 4624:2016

Klasifikace	Popis
A	Kohezní lom v hliníku
A/B	Adhezní lom mezi hliníkem a vrstvou anodické oxidace
B	Kohezní lom ve vrstvě anodické oxidace
B/C	Adhezní lom mezi NH a anodickou oxidací
C	Kohezní lom v NH
C/Y	Adhezní lom mezi NH a lepidlem
Y	Kohezní lom v lepidle
Y/Z	Adhezní lom mezi lepidlem a zkušebním tělesem



Obrázek 38: Porovnání odtrhových zkoušek s použitím lepidla PR100



Obrázek 39:Porovnání odtrhových zkoušek s použitím lepidla DP810

- Mřížkový test *[VP7], [36]*

Pro potvrzení výsledků z předchozí zkoušky přilnavosti byl proveden mřížkový test dle normy ČSN ISO 2409, pro tloušťky NH větší než 120 μm bylo potřeba zvolit šablonu o rozteči 3 mm. Pro NH, kde byla tloušťka menší než 120 μm šablonu o rozteči 2 mm.

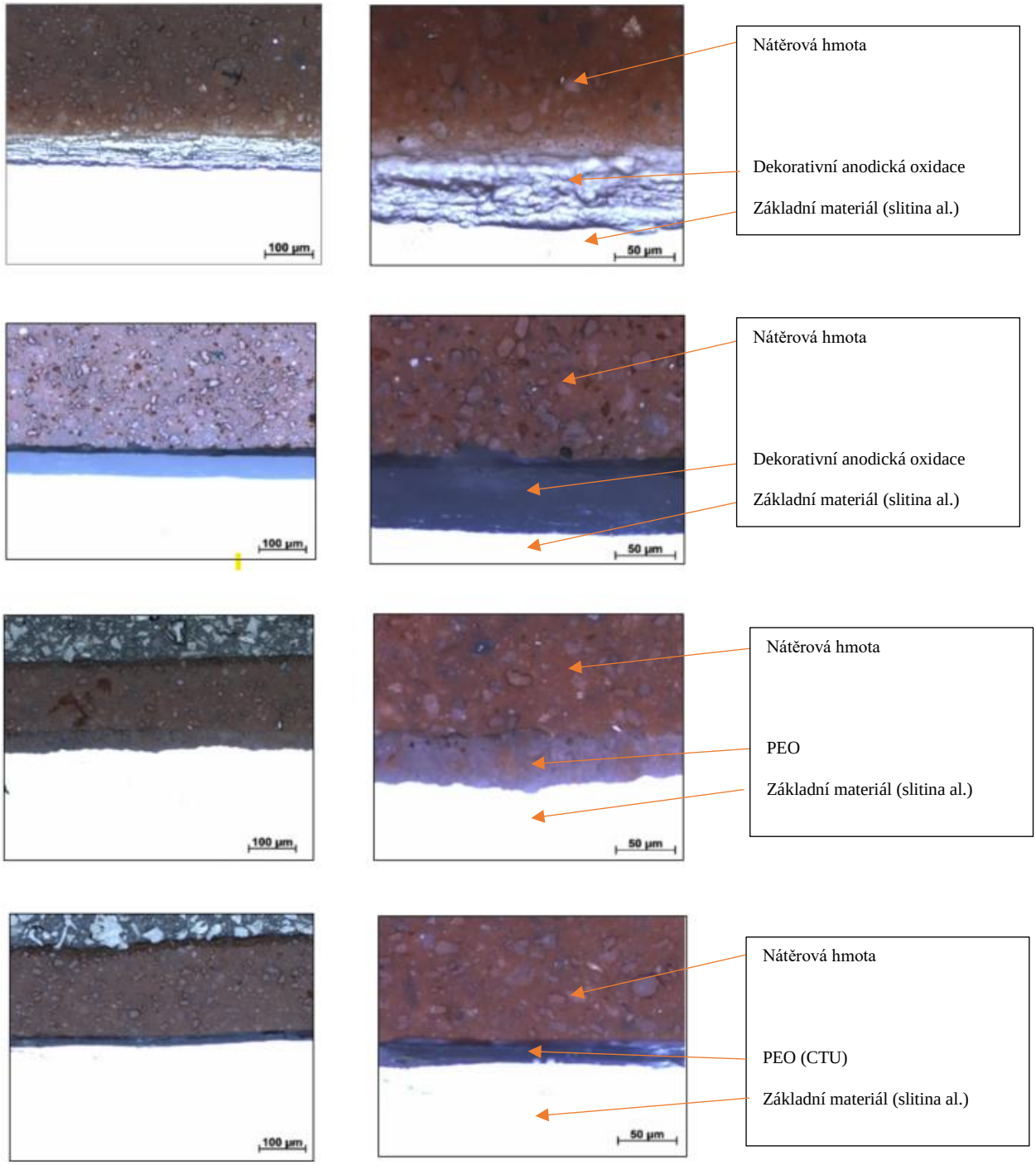
Ze získaných hodnot je patrné, že potvrzují předchozí výsledek odtrhové zkoušky. Nejlépe si ve zkoušce vedly vzorky tvrdého eloxování a vzorky PEO. Na dekorativním AO se z větší části okraje řezů odlupovaly.

Tabulka 20: Vyhodnocení mřížkové zkoušky

Vzorek č.	Metoda AO		
		Metoda	Klasifikace
1	Dekorativní AO	3	2
2		3	2
3		3	0 - 1
4		3	2
5	Tvrdá AO	2	0 - 1
6		2	1
7		3	0
8		3	1
9	PEO	3	0
10		3	0
11	PEO (CTU)	3	3
12		3	3
13		3	3

- Metalografické snímky duplexního systému *[VP3], [VP10], [36]*

Metalografické snímky byly pořízeny ve společnosti SVÚM a.s. na optickém mikroskopu ZEISS Observer Z1m, optickém průsvitném a odrazovém mikroskopu Meopta a elektronovém mikroskopu ZEISS. Jsou zde uvedeny metalografické snímky AO vstev, duplexního rozhraní hliník – vrstva anodické oxidace – nátěrová hmota (na snímcích od spodu vzhůru – odrazová mikroskopie) a utěsněných vrstev.



Obrázek 40.: Snímky odrazové mikroskopie řezů duplexních systémů (50x zvětšeno - vlevo, 250x zvětšeno vpravo)

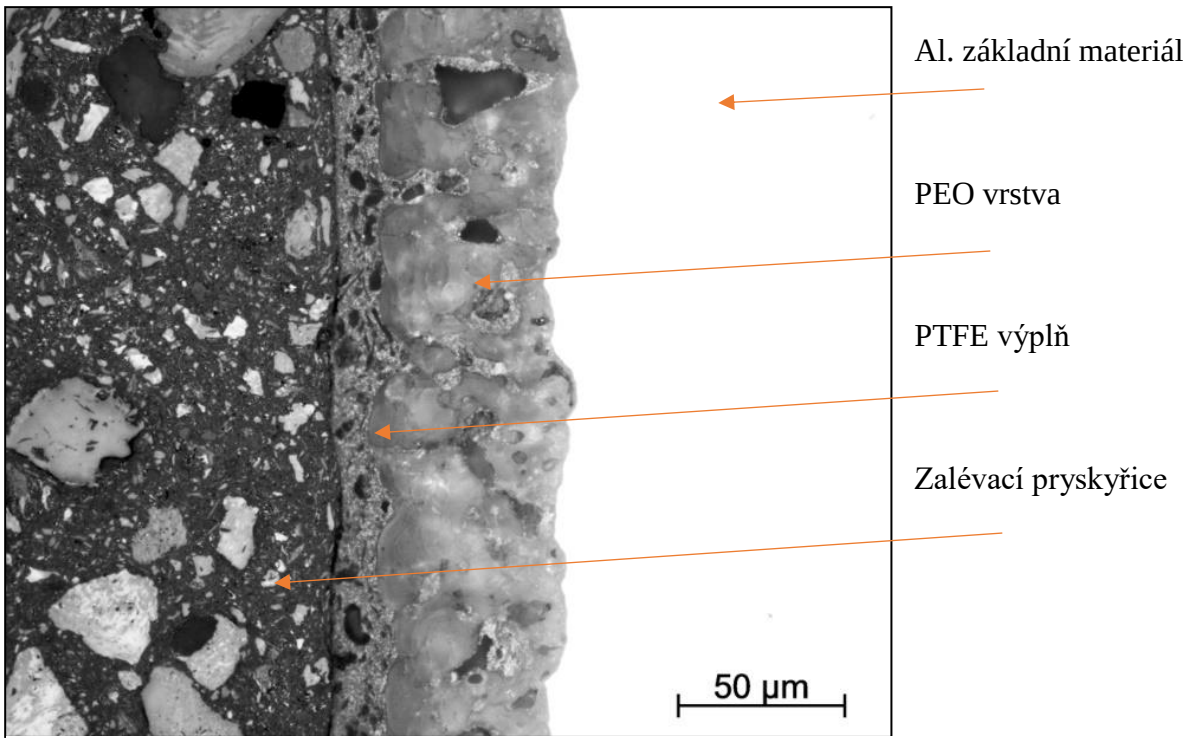
4.4 STUDIE UTĚSNĚNÍ VRSTEV – ZVÝŠENÍ UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ

V návaznosti na předchozí kapitolu bylo sledováno i možné utěsnění vrstev dalším vhodným materiálem pro zvýšení užitných vlastností. Pro vyhodnocení byl vybrán materiál PTFE (Polytetetrafluorethylen), který byl do vrstvy aplikován formou vodní disperze s odpařením a sintrací PTFE částic sušiny disperze *[VP7], [VP8], [VP11], [VP12]*.

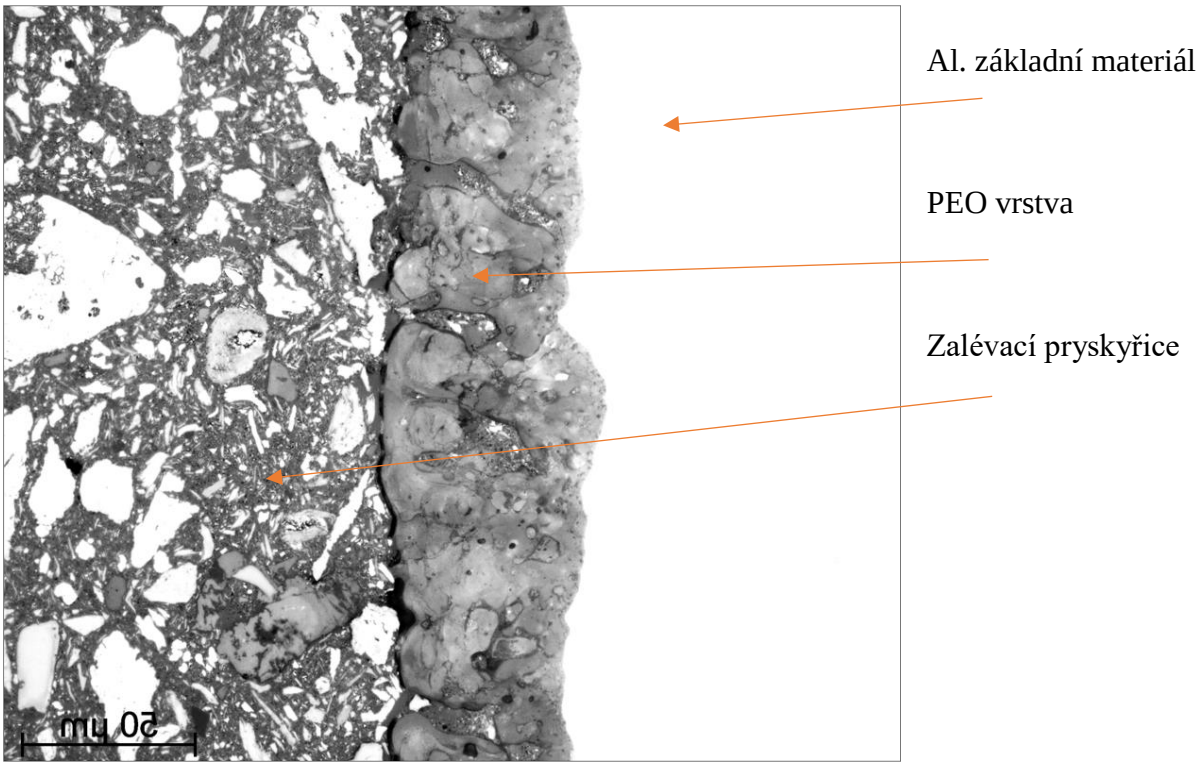
Parametry a popis procesu:

- Oplach vzorku PEO (CTU) v demineralizované vodě
- Sušení vzorku
- Nástřik vodní disperze PTFE
- Ohřev na teplotu 80 °C pro vytvoření sušiny PTFE s výdrží cca 1 hodina
- Ohřev na teplotu 380 °C s výdrží 3 hodin pro optimální sintraci PTFE částic sušiny
- Řízené zchladnutí na okolní teplotu (cca 50 °C.hod^{-1})

Takto vytvrzené vzorky byly podrobeny optické analýze k posouzení integrace PTFE materiálu do Al_2O_3 matrice vrstvy PEO (CTU) vzorku. Vzorky byly zality do vzorkovací metalografické pryskyřice a následně byl proveden metalografický výbrus leštění a pozorování na odrazovém optickém mikroskopu ZEISS.



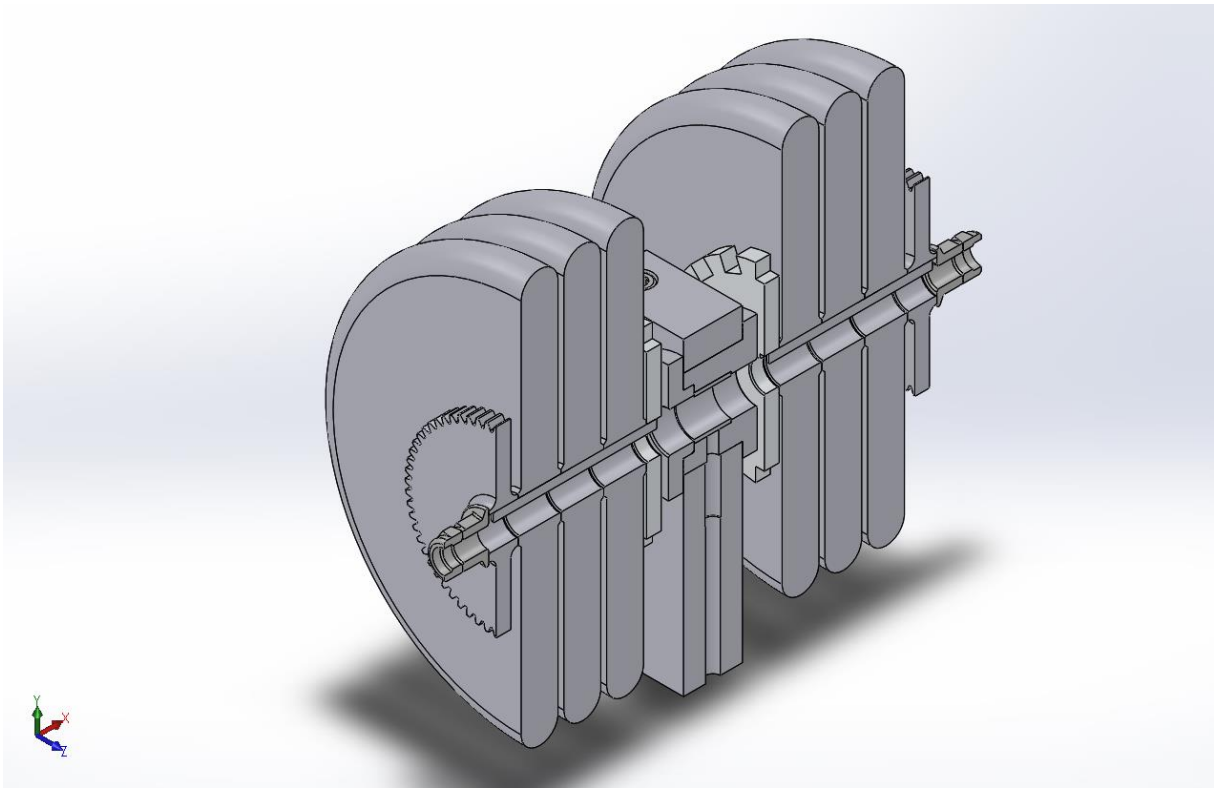
Obrázek 41: Mikroskopie plněné vrstvy s popisky



Obrázek 42: Mikroskopie vrstvy bez plnění – pro porovnání

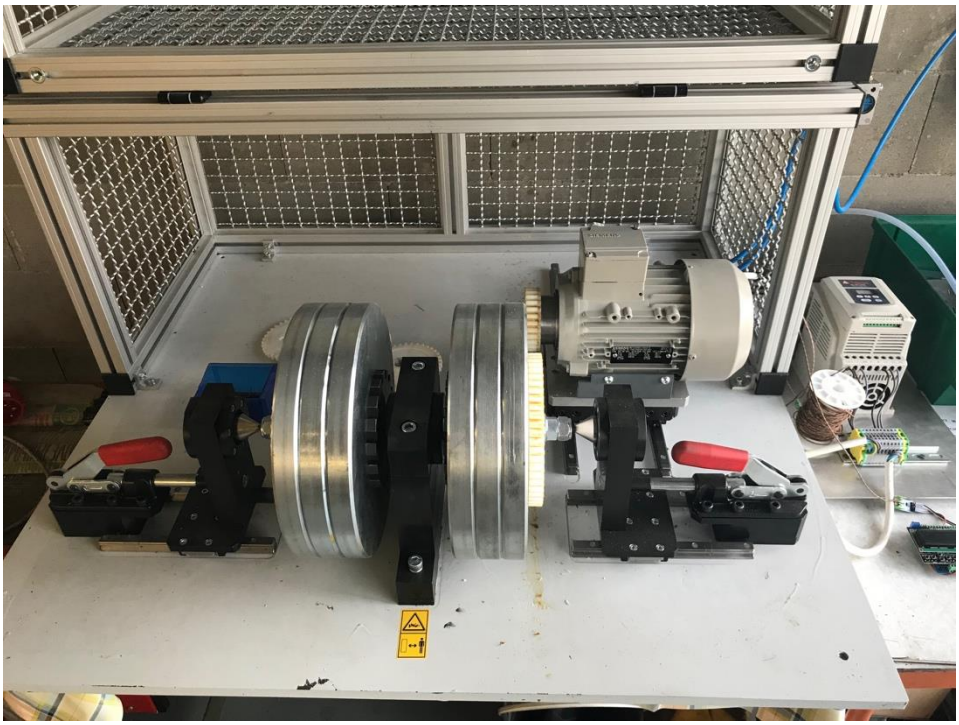
Sledování tribologických vlastností plněné oproti neplněné vrstvě bylo pozorováno na tribometru vlastní konstrukce – tribometickém „Doběhostroji“. V rámci řešení práce bylo

navrženo nové pracoviště s vlastním tribologickým zařízením. Toto zařízení se vymyká klasickému měření tribologie konvenčními metodami a jde o technické přiblížení rotační funkční dvojice s radiálním zatížením.



Obrázek 43: Tribologické měřící zařízení – model „Doběhostroje“

Zařízení a systém měření spočívá v uložení kluzné dvojice pouzdro (měřený materiál) – ocelová hřídel. Principem je roztočení hřídele pevně spojené se setrvačníky do určitých otáček s následnou výdrží na rychlosti a odpojení elektromotru. Následně je měřena doba otáčení hřídele do jeho zastavení. Z této doby je možné aproximovat třecí síly vzniklé z uložení a následně je vyhodnotit.



Obrázek 44: Tribologické zařízení – prototyp „Doběhostroje“

Stanovení součinitele tření z doběhu stroje:

$$\boldsymbol{f_{(n)} = \ -at + c} \tag{14}$$

$$\boldsymbol{\frac{\partial n}{\partial t} = (-a.t + c)' = \ -a} \tag{15}$$

$$\boldsymbol{Y = \ |-a|} \tag{16}$$

$$\boldsymbol{\mu = \frac{Ic\,.\,2.\pi}{F\,.\,r}\ .\ Y} \tag{17}$$

Výpočet součinitele tření je založen na regresní funkci rotací v čase (14). Odvozením této funkce se získá směrnice úhlu (15). Protože funkce je však funkce regresivní, směrnice je také negativní, takže je třeba převést na absolutní hodnotu funkce, aby byla výsledná hodnota kladná (16). Poté lze koeficient tření (17) vypočítat pomocí momentu setrvačnosti (Ic), zatížení (F) a poloměru hřídele (r).

Výsledky tribologických měření jsou shrnuty v následující tabulce:

Tabulka 21: Výsledky doběhových zkoušek plněných a neplněných vzorků

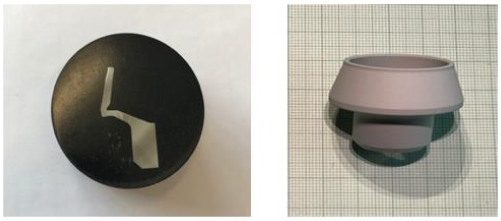
Vzorek	Součinitel tření [-]
PEO – neplněné	0,39 ± 0,03
PEO + PTFE – plněné	0,05 ± 0,1

Z výsledku je patrný přínos plnění vrstvy materiálem PTFE. Jelikož se v průběhu působení tribologické dvojice z materiálu uvolňují částice PTFE, dochází k výraznému snížení součinitele tření.

Tribologické vlastnosti však nejsou jediným přínosem takového plnění / utěsnění vrstev. Při použití PTFE se také jedná zejména o výrazné zvýšení korozní odolnost vůči různým agresivním prostředím, které by mohly díky porezitě vrstvy narušovat základní materiál, jelikož PTFE je ze své podstaty jeden z chemicky nejodolnějších polymerních materiálů.

5 APLIKAČNÍ ČÁST

Ve spolupráci s průmyslovým partnerem, společnosti Rieter CZ s.r.o. se sídlem v Ústí nad Orlicí byly vybrány reprezentativní součásti dopřádacích strojů, které nejvíce podléhají mechanickému opotřebení a zároveň kvalitou povrchu a jeho životnosti určují kvalitativní ukazetele výstupu těchto strojů. Strojní součásti jsou z hliníkové slitiny, která je vhodná pro tvorbu konverzních vrstev technologií PEO. V současné době společnost používá na tyto součásti jako povrchovou úpravu zajištující odolnost proti opotřebení a kvalitu povrchu autokatalyticky vyloučený slitinový kompozitní povlak. Tento má však při pozorování s navrženou konverzní vrstvou plasmové elektrolytické oxidace znatelně nižší tvrdost, a pravděpodobně tedy i odolnost proti opotřebení. Součásti byly vybrány také jako záměrně tvarově složité, tedy vhodné k ověření technologie procesu, analýzy tvorby vrstev na různých geometrických plochách a pro hodnocení povrchu vzniklé vrstvy.



Obrázek 45: Řez strojní součástí a pohled na celkovou součást

Obrázek 46: První sady vzorků s PEO povrchovou úpravou a sledované body vrstvy

Polotovary vzorků byly analyzovány z hlediska vad konvenční výroby a následně proběhl proces vytvoření vrstvy PEO s rozdílnými technologickými parametry tak, že vznikly 3 modifikace vyloučené konverzní vrstvy. Vzorky byly při procesu upnuty za vnitřní plochu rotační součásti. Pro vyhodnocení povrchu byly následně rozřezány diamantovým kotoučem na metalografické pile a následně zalisovány do vodivé pryskyřičné matrice, která umožňuje následnou analýzu na elektronickém skenovacím mikroskopu. Na zalisovaných a rozleštěných výbrusech byly stanoveny 3 body pro sledování tlouštěk, a tedy stanovení technologičnosti tvorby konverzní povrchové úpravy vzhledem k elektrickému proudovému působení. Na nezalisovaných zbytcích součástí byly dále měřeny parametry drsnosti povrchu (Ra a Rz).

Tabulka 22: Tloušťka vrstvy PEO v jednotlivých bodech měření jak jsou uvedeny na obr.54.

Bod analýzy	1	2	3
Tloušťka vrstvy [μm] 1. VZOREK	29	15	18
Tloušťka vrstvy [μm] 2. VZOREK	30	13	15
Tloušťka vrstvy [μm] 3. VZOREK	50	11	18

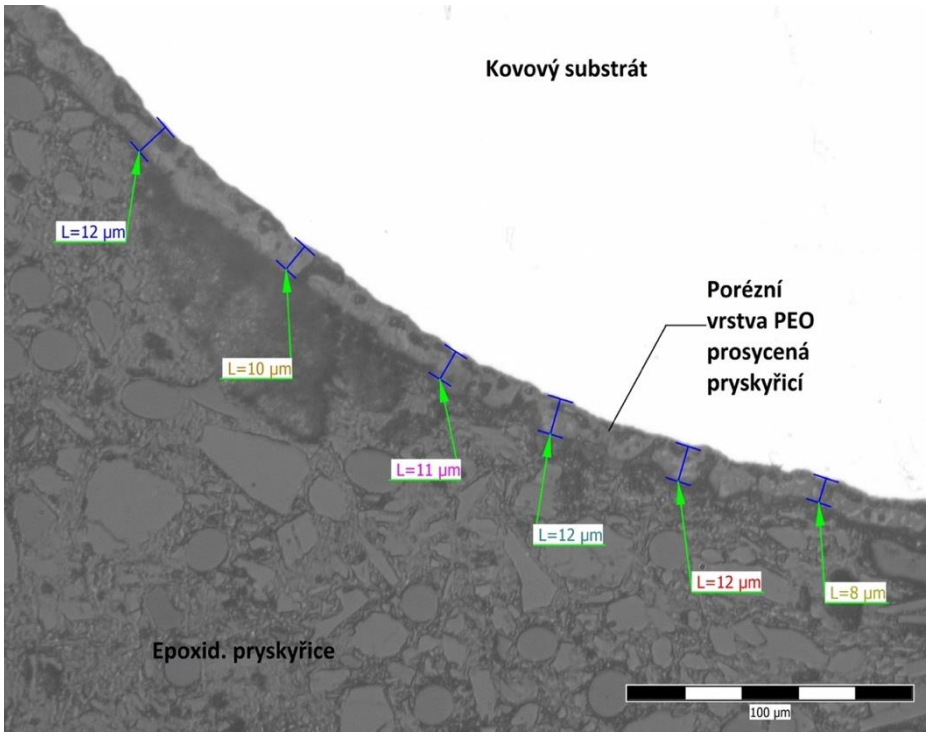
Jak je patrné z tabulky č. 22. tloušťka vrstvy je v jednotlivých bodech rozdílná. Vzhledem k upnutí součástí dochází k vytvoření větších tlouštěk vrstev PEO ve vnitřních plochách součásti. Na hranách a výstupcích je hodnota tloušťky nejmenší. Na vnějších plochách je hodnota cca poloviční oproti vnitřním plochám.

Tabulka 23: Hodnocení drsnosti vnějšího povrchu součástí s PEO vrstvou

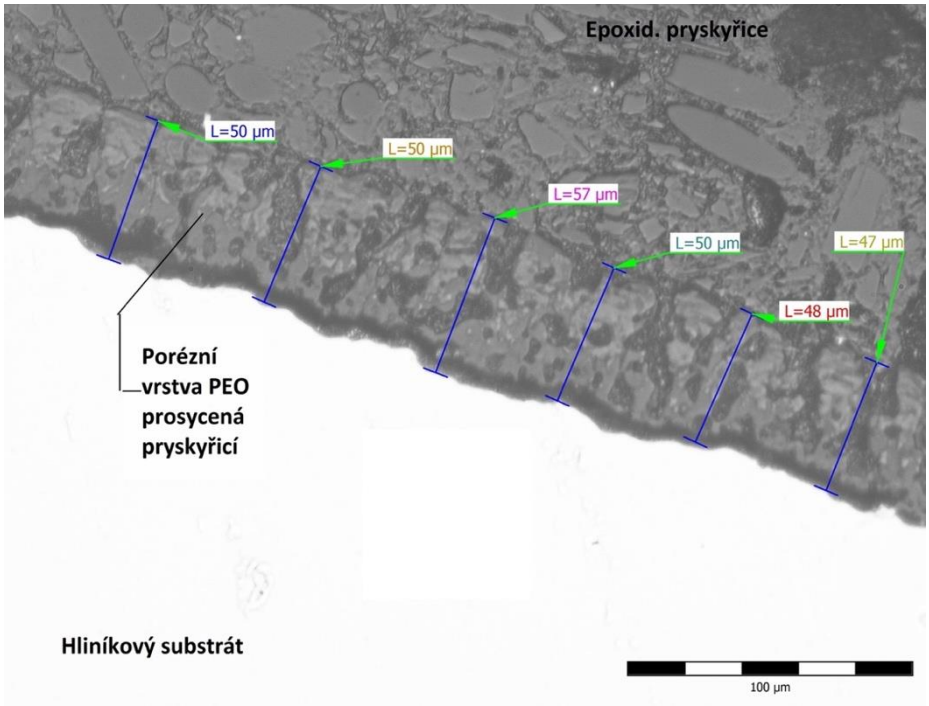
Parametr	Ra	Rz	HV
1. VZOREK	1,09	7,94	1300
2. VZOREK	1,69	12,02	950
3. VZOREK	1,34	9,74	1100

Tabulka 22 popisuje naměřené hodnoty parametrů drsnosti a tvrdosti na jednotlivých vzorcích. Drsnost je výrazně ovlivněna parametry procesu, a tedy vznikem topografie povrchu po PEO procesu.

Výsledky aplikační části byly publikovány *[VP1]*, *[VP2]*, *[VP3]*, *[VP4]*, *[VP5]*, *[VP6]*, vyjma výsledků níže uvedené provozní analýzy společnosti Rieter CZ s.r.o., která si zveřejnění nepřála.

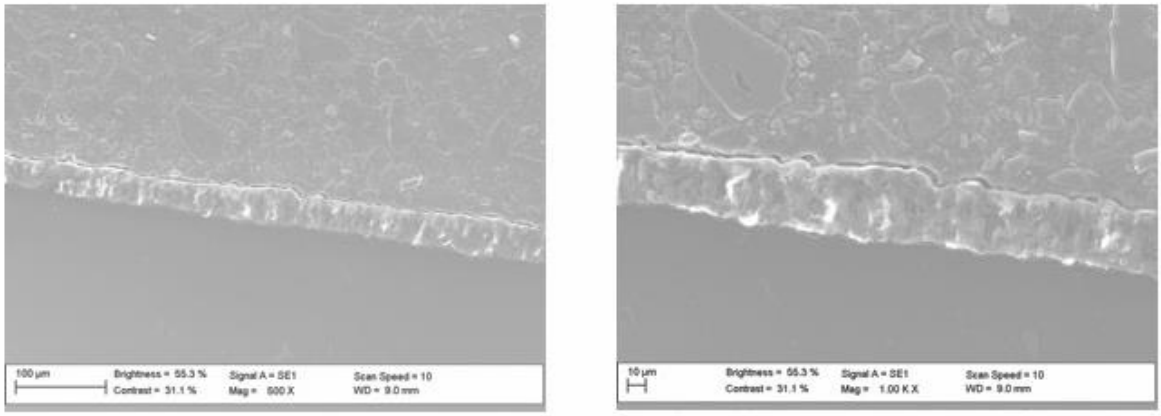


Obrázek 47: Měření tloušťky vrstvy v bodě 1 na součásti 3

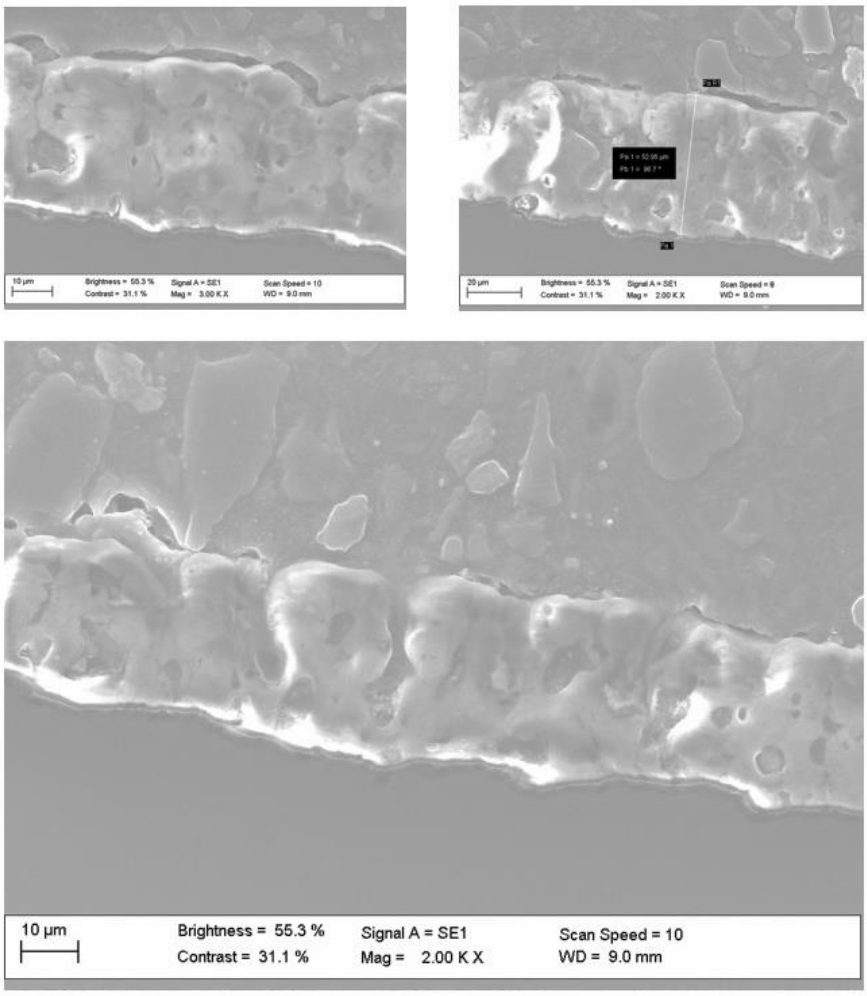


Obrázek 48: Měření tloušťky vrstvy v bodě 2 na součásti 3

Optické měření tlouštěk vrstev na vnitřních plochách součásti, které jsou náchylné k opotřebení otěrem bylo provedeno pomocí SEM optické mikroskopie.



Obrázek 49: SEM snímky vytvořené vrstvý s rostoucím zvětšení



Obrázek 50: SEM snímky vytvořené vrstvý s rostoucím zvětšením a detail porozity vrstvy

5.1 VÝSLEDKY PROVOZNÍ ANALÝZY VZORKŮ

Na externím pracovišti bylo vytvořeno celkem 9 vzorků s povrchovou úpravou PEO, přičemž 3 byly materiálově analyzovány a 6 jich bylo zkoušeno v provozu.

Provozní zkoušky byly provedeny u společností Rieter CZ s.r.o. (dříve Elitex a.s.).

Pro srovnávací testování byly dodány rotory s povrchovou úpravou PEO v počtu 5 ks s následujícím označením:

C533/U-D/ 4

C533/U-D/ 5

C533/U-D/ 6

C533/U-D/ 8

C533/U-D/ 9

Úkol a cíl pro stanovení vhodnosti povrchové úpravy

Na stroji (AUTOMATICKÝ ROTOROVÝ STROJ) provést krátké výpředové zkoušky při shodných parametrech příze a nastavení stroje. Pro porovnání použít i standardně používaný rotor C533/U-D. Zkoušky provést na různých typech surovin.

- Přízi analyzovat v textilní laboratoři.
- Testování bylo realizováno vždy na shodném stroji s identickými dílci pro eliminaci dalších vlivů na průběh předení a větší statistickou přesnost měření.

Průběh zkoušky

Tabulka 24: Surovina testovací příze

Position	RA1 – RA6	RA7 – RA12	RA13 – RA18
Raw material	CO (MIX 635)	PESs	VSs
Blend	100%	100%	100%
Origin	Actual spinning	Kümpers	Filogroup
Sliver Count (tex)	5 600	5 000	5000
Fibre fineness [Mic.]	4,38	1,3 dtex/ 38 mm	1,3 dtex/ 38 mm
Neps [1/g]	93		
Test instrument	Trash-Tester		
Good fibres content [%]	99,82		
Impurities content [%]	0,09		
Dust content [%]	0,03		
Short fibre content [%]	0,06		

Tabulka 25: Plán výpředů, pozic a specifikace strojů

Position	Yarn Count [tex]	Twist [T/m]	Rotor Type	Rotor Speed [rpm]	Openning Roller Type	OR Speed	Nozzle	Twist stop	Material
RA1	29,5	838	C533/U-D stand.	100 000	C40 D-PP-H	9 000	C-R7RS	U	100% co
RA2	29,5	838	C533/U-D/ 4 PEO	100 000	C40 D-PP-H	9 000	C-R7RS	U	100% co
RA3	29,5	838	C533/U-D/ 5 PEO	100 000	C40 D-PP-H	9 000	C-R7RS	U	100% co
RA4	29,5	838	C533/U-D/ 6 PEO	100 000	C40 D-PP-H	9 000	C-R7RS	U	100% co
RA5	29,5	838	C533/U-D/ 8 PEO	100 000	C40 D-PP-H	9 000	C-R7RS	U	100% co
RA6	29,5	838	C533/U-D/ 9 PEO	100 000	C40 D-PP-H	9 000	C-R7RS	U	100% co
RA7	29,5	733	C533/U-D stand.	90 000	C61 D-PP-H	8 000	C-K6KF	U	100% PESs
RA8	29,5	733	C533/U-D/ 4 PEO	90 000	C61 D-PP-H	8 000	C-K6KF	U	100% PESs
RA9	29,5	733	C533/U-D/ 5 PEO	90 000	C61 D-PP-H	8 000	C-K6KF	U	100% PESs
RA10	29,5	733	C533/U-D/ 6 PEO	90 000	C61 D-PP-H	8 000	C-K6KF	U	100% PESs
RA11	29,5	733	C533/U-D/ 8 PEO	90 000	C61 D-PP-H	8 000	C-K6KF	U	100% PESs
RA12	29,5	733	C533/U-D/ 9 PEO	90 000	C61 D-PP-H	8 000	C-K6KF	U	100% PESs
RA13	20	820	C533/U-D stand.	100 000	C61 D-PP-G	9 000	C-R7RS	TWF	100% VSs

RA14	20	820	C533/U-D/ 4 PEO	100 000	C61 D-PP-G	9 000	C-R7RS	TWF	100% VSs
RA15	20	820	C533/U-D/ 5 PEO	100 000	C61 D-PP-G	9 000	C-R7RS	TWF	100% VSs
RA16	20	820	C533/U-D/ 6 PEO	100 000	C61 D-PP-G	9 000	C-R7RS	TWF	100% VSs
RA17	20	820	C533/U-D/ 8 PEO	100 000	C61 D-PP-G	9 000	C-R7RS	TWF	100% VSs
RA18	20	820	C533/U-D/ 9 PEO	100 000	C61 D-PP-G	9 000	C-R7RS	TWF	100% VSs

Sledované Parametry / Testy

- Jemnost příze /tex/.
- Pevnost [cN/tex] a tažnost příze [%] /Uster Tensorapid/.
- Nestejnoměrnost příze CVm [%], IPI vady /Uster Tester 5/.
- Chlupatost na přístroji Zweigle HL400.

Výsledky

Kompletní výsledky z textilní laboratoře ze všech provedených testů formou protokolů o zkouškách příze:

Rotors with PEO coating

RIETER

Material: 100% ba

Datum: 31.08.2017		**RA01**	**RA02**	**RA03**	**RA04**	**RA05**	**RA06**
Setting							
Machine		**R35**					
Material		**AC3**					
Sliver	[tex]	**5 600**					
Yarn	[tex]	**29,5**					
Draft		189,8					
Alpha tex		80					
Twist	[T/m]	838					
Rotor		**C533/U-D standard**	**C533/U-D/ 4 PEO**	**C533/U-D/ 5 PEO**	**C533/U-D/ 6 PEO**	**C533/U-D/ 8 PEO**	**C533/U-D/ 9 PEO**
Rotor RPM	[1/min]	100 000					
Opening roll.		C40D-PP-H					
Opening roll RPM	[1/min]	9 000					
Bobbins length	[m]	5 000	5 000	5 000	5 000	5 000	5 000
Temperature/Humidity	(°C / %)		4	3	5	1	2
Results		**RA01**	**RA02**	**RA03**	**RA04**	**RA05**	**RA06**
Yarn count	(tex)	29,1	29,5	29,4	29,3	29,3	29,4
Strength TR/TJ	[cN/tex]	**11,84 / 14,25**	**10,86 / 13,29**	**11,46 / 13,84**	**11,51 / 13,62**	**11,47 / 14,00**	**11,61 / 13,94**
CV% Strength TR / TJ		5,99 / 7,37	7,34 / 7,30	7,25 / 7,47	5,12 / 7,92	5,74 / 7,04	6,88 / 6,93
Elongation TR / TJ	[%]	**6,82 / 6,21**	**5,41 / 5,05**	**6,63 / 6,06**	**6,57 / 5,93**	**6,57 / 6,04**	**6,63 / 6,05**
USTER CV%		**11,83**	**12,40**	**12,42**	**12,59**	**12,37**	**12,42**
CVb		**1,9**	**1,9**	**1,8**	**1,7**	**2,0**	**1,8**
Thin (-30%)		**1064**	**1375**	**1392**	**1564**	**1354**	**1348**
Thin (-40%)		48	81	90	116	85	80
Thin (-50%)		**1**	**1**	**2**	**2**	**1**	**1**
Thick (+35%)		160	250	259	275	236	253
Thick (+50%)		**6**	**9**	**8**	**14**	**9**	**15**
Neps (+140%)		**591**	**1120**	**1230**	**975**	**1136**	**1251**
Neps (+200%)		36	88	94	59	80	84
Neps (+280%)		**3**	**7**	**5**	**2**	**6**	**6**
Total IPI	(-50%,+50%+280%)	**10**	**17**	**14**	**18**	**16**	**22**
Sensitive IPI	(-30%,+35%+200%)	**1260**	**1712**	**1745**	**1898**	**1670**	**1685**
Uster Haarigkeit		3,61	3,89	3,79	3,83	3,81	3,93
Trash count	[km]	2,0	4,3	2,7	2,3	2,7	3,0
Dust count	[km]	808	881	888	842	842	794
Zweigle HL400 S3/m		1,8	2,6	1,8	1,8	1,5	1,8
Zweigle HL400 N1+N2/m		29,5	42,5	31,0	32,2	39,7	42,4

Rotors with PEO coating

RIETER

Material: 100% PESs

Datum: 5.09.2017		**RA07**	**RA08**	**RA09**	**RA10**	**RA11**	**RA12**
Setting							
Machine		**R35**					
Material		**K1**					
Sliver	[tex]	**5 000**					
Yarn	[tex]	**29,5**					
Draft		169,5					
Alpha tex		70					
Twist	[T/m]	733					
Rotor		**C533/U-D standard**	**C533/U-D/ 4 PEO**	**C533/U-D/ 5 PEO**	**C533/U-D/ 6 PEO**	**C533/U-D/ 8 PEO**	**C533/U-D/ 9 PEO**
Rotor RPM	[1/min]	90 000					
Opening roll.		C61D-PP-H					
Opening roll RPM	[1/min]	8 000					
Bobbins length	[m]	5 000	5 000	5 000	5 000	5 000	5 000
Temperature/Humidity	(°C / %)		4	2	5	3	1
Results		**RA07**	**RA08**	**RA09**	**RA10**	**RA11**	**RA12**
Yarn count	(tex)	29,4	29,6	29,4	29,3	29,6	29,2
Strength TR/TJ	[cN/tex]	**22,76 / 26,08**	**21,76 / 25,29**	**22,31 / 25,85**	**22,10 / 24,90**	**22,36 / 25,45**	**22,51 / 25,94**
CV% Strength TR / TJ		7,06 / 7,85	6,76 / 7,94	6,25 / 7,36	6,87 / 7,51	7,30 / 7,52	6,85 / 7,63
Elongation TR / TJ	[%]	**11,38 / 11,20**	**11,31 / 11,22**	**11,01 / 10,98**	**11,22 / 10,94**	**11,32 / 11,13**	**11,22 / 11,06**
USTER CV%		**11,68**	**12,00**	**11,95**	**12,51**	**11,96**	**11,82**
CVb		**1,5**	**1,6**	**1,7**	**1,8**	**1,8**	**1,7**
Thin (-30%)		**875**	**1039**	**1017**	**1325**	**1006**	**978**
Thin (-40%)		36	55	58	97	55	52
Thin (-50%)		**0**	**1**	**2**	**2**	**1**	**2**
Thick (+35%)		158	187	165	253	179	156
Thick (+50%)		**7**	**9**	**8**	**12**	**6**	**6**
Neps (+140%)		**120**	**155**	**149**	**154**	**119**	**112**
Neps (+200%)		2	7	5	3	1	1
Neps (+280%)		**0**	**1**	**1**	**0**	**0**	**0**
Total IPI	(-50%,+50%+280%)	**7**	**11**	**11**	**14**	**7**	**7**
Sensitive IPI	(-30%,+35%+200%)	**1035**	**1233**	**1187**	**1581**	**1186**	**1135**
Uster Haarigkeit		4,35	4,46	4,38	4,36	4,22	4,33
Trash count	[km]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Dust count	[km]	0	0	0	0	0	0
Zweigle HL400 S3/m		5,6	8,4	6,2	3,7	6,1	5,9
Zweigle HL400 N1+N2/m		63,5	69,6	69,3	73,6	75,6	77,5

Rotors with PEO coating

RIETER

Material: 100% VSs

Datum: 11.09.2017		**RA13**	**RA14**	**RA15**	**RA16**	**RA17**	**RA18**
Setting							
Machine		**R35**					
Material		**Filo**					
Sliver	[tex]	**5 000**					
Yarn	[tex]	**20**					
Draft		250,0					
Alpha tex		60					
Twist	[T/m]	820					
Rotor		**C533/U-D standard**	**C533/U-D/ 4 PEO**	**C533/U-D/ 5 PEO**	**C533/U-D/ 6 PEO**	**C533/U-D/ 8 PEO**	**C533/U-D/ 9 PEO**
Rotor RPM	[1/min]	100 000					
Opening roll.		C61D-PP-G					
Opening roll RPM	[1/min]	9 000					
Bobbins length	[m]	5 000	5 000	5 000	5 000	5 000	5 000
Temperature/Humidity	(°C / %)		2	3	4	5	1
Results		**RA13**	**RA14**	**RA15**	**RA16**	**RA17**	**RA18**
Yarn count	(tex)	20,2	20,1	20,1	19,9	20,6	19,8
Strength TR/TJ	[cN/tex]	**12,21 / 15,35**	**12,32 / 15,39**	**12,12 / 15,19**	**12,43 / 15,28**	**11,90 / 14,85**	**12,48 / 15,52**
CV% Strength TR / TJ		10,61 / 8,89	11,04 / 10,05	7,42 / 9,40	10,04 / 9,80	8,37 / 9,16	9,96 / 10,16
Elongation TR / TJ	[%]	**11,28 / 12,15**	**11,35 / 12,29**	**11,44 / 12,30**	**10,97 / 12,07**	**11,03 / 12,37**	**11,16 / 12,21**
USTER CV%		**13,97**	**14,62**	**14,63**	**14,84**	**14,61**	**14,50**
CVb		**2,4**	**2,3**	**2,7**	**2,4**	**2,8**	**2,8**
Thin (-30%)		**2174**	**2777**	**2775**	**2877**	**2736**	**2669**
Thin (-40%)		211	308	320	366	316	312
Thin (-50%)		**5**	**14**	**10**	**19**	**11**	**16**
Thick (+35%)		454	584	536	6	519	507
Thick (+50%)		**45**	**59**	**51**	**60**	**52**	**45**
Neps (+140%)		**1521**	**1976**	**1944**	**1579**	**1726**	**1775**
Neps (+200%)		93	159	143	102	128	133
Neps (+280%)		**11**	**15**	**15**	**14**	**13**	**13**
Total IPI	(-50%,+50%+280%)	**61**	**88**	**76**	**93**	**77**	**74**
Sensitive IPI	(-30%,+35%+200%)	**2721**	**3520**	**3454**	**2985**	**3383**	**3309**
Uster Haarigkeit		3,68	3,76	3,81	3,68	3,78	3,85
Trash count	[km]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Dust count	[km]	0	0	0	0	0	0
Zweigle HL400 S3/m		3,1	3,5	3,7	3,9	3,1	5,1
Zweigle HL400 N1+N2/m		48,3	56,2	55,6	51,2	50,4	55,9

Závěry zkoušek společnosti RIETER s použitím rotorů opatřených zkušební technologií PEO: Nejlepší výsledky z pohledu kvality přízí bylo docíleno na vzorcích s označením: 9, 6, 5.

Tyto typy povrchů **lze doporučit** pro další testy a s tím, že nejlepší výsledky byly dosaženy na 100PES (Polyesterová příze) a 100VS (Bavlna). Při výpředu 100ba nebyly výsledky tak pozitivní.

6. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Na souboru měření povrchu a sadě zkoušek vlastností vytvořených vrstev jak klasickými technologiemi běžné anodické oxidace, tak pomocí technologie PEO, byly popsány jejich a porovnány význačné vlastnosti.

Bylo zjištěno, že vrstvy vytvořené technologií PEO se vyznačují zejména:

- Výraznější drsností

Danou zejména procesem tvorby těchto vrstev. Vzhledem mechanismu růstu vrstvy za přítomnosti zkratových výboje je tato vrstva tvořena kráterovitou strukturou s vyšší drsností povrchu oproti technologiím anodické oxidace.

Tabulka 26: Shrnutí a porovnání drsnosti na parametru Ra pro jednotlivé technologie

Typ povrchové úpravy	Ra [µm]	
	ve směru válcování	kolmo ke směru válcování
Dekorativní AO	0,428 ± 0,028	1,217 ± 0,102
Tvrdá AO	0,363 ± 0,014	0,436 ± 0,044
PEO (CTU)	0,505 ± 0,055	0,632 ± 0,073
PEO	1,358 ± 0,099	1,421 ± 0,037

- Vysokou mechanickou odolnost

Vzhledem ke složení vzniklých vrstev se povrchy vyznačují zejména vysokou tvrdostí oproti běžným vrstvám dekorativní a tvrdé (funkční) oxidace. Vrstvy vyloučené na vlastní pracovišti dosahují hodnot tvrdosti charakteristické pro procesy PEO (1400–1700 HV) *[22, s.165]*.

Tabulka 27: Shrnutí a porovnání hodnot tvrdosti pro jednotlivé technologie

Vzorek	Nanotvrdost [GPa]	Nanotvrdost [HV]
Dekorativní AO	6,11 ± 0,28	623 ± 28
Tvrdá AO	7,83 ± 0,89	799 ± 91
PEO (CTU)	13,14 ± 4,00	1353 ± 43
PEO	17,14 ± 6,06	1747 ± 18

- Vhodné adhezní vlastnosti

Díky specifickému reliéfnímu charakteru vrstvy byla sledována možnost utěsnění / plnění vrstvy pro možný zisk dalších vlastností. Zejména pro posouzení vhodnosti synergického efektu plněním kluznými polymery pro další snížení součinitele tření a zvýšení užitných tribologických vlastností.

Bylo zjištěno, že vrstvy PEO vykazují vhodný adhezní základ pro kotvení dalších materiálů, jako jsou nátěrové hmoty, kompozity a další polymery.

- Vyššími tribologickými vlastnostmi

Tribologické vlastnosti, zejména pak součinitelé tření, byly sledovány na třech nezávislých zařízeních. Ve dvou případech se jednalo o sledování statického a dynamické součinitele tření za pomocí tribometrů typu „pin-on-plate“ a „pin-on-disk“.

Další měření probíhaly na doběhovém stroji vlastní konstrukce a sloužilo k porovnání součinitele tření plněných a neplněných vrstev. Zejména plnění vrstvy materiálem PTFE bylo na vlastním zkušebním zařízení pozorováno značeného snížení součinitele tření kluzného uzlu.

Tabulka 28: Shrnutí a porovnání hodnot součinitele tření pro jednotlivé technologie přístrojem TOP 3

Vzorek	Statický součinitel tření [-]	Dynamický součinitel tření [-]
Dekorativní AO	0,50 ± 0,09	0,38 ± 0,09
Tvrdá AO	0,50 ± 0,04	0,44 ± 0,09
PEO (CTU)	0,45 ± 0,07	0,30 ± 0,06
PEO	0,39 ± 0,03	0,26 ± 0,02

Tabulka 29: Shrnutí a porovnání hodnot součinitele tření pro jednotlivé technologie přístrojem MFT-500

Vzorek	Dynamický součinitel tření [-]	
	rotační test	Lineární test
dekorativní AO	0,5 ± 0,12	0,5 ± 0,22
tvrdá AO	0,75 ± 0,21	0,5 ± 0,13
PEO (CTU)	0,15 ± 0,09	0,2 ± 0,08
PEO	0,13 ± 0,09	0,1 ± 0,11

Tabulka 30: Shrnutí a porovnání hodnot součinitele tření PTFE plněných vrstev přístrojem "Doběhostroj"

Vzorek	Součinitel tření [-]
PEO – neplněné	0,39 ± 0,03
PEO + PTFE – plněné	0,05 ± 0,1

Při srovnání hodnot součinitele tření s udávanými hodnotami (0,5 při suchém tření a 0,1 při mokrém nebo plněném povrchu *[34, s.747]*) je vidět, že vrstvy vyloučené vlastní technologií PEO dosahují nižších hodnot.

Na základě souboru změřených hodnost a stanovených vlastností lze jednoznačně potvrdit vyšší užitné vlastnosti vrstev vytvořených technologií PEO oproti vrstvám vytvořených technologiemi běžné anodické oxidace, tedy dekorativním a tvrdým eloxováním.

7. PŘÍNOSY PRO VĚDU A PRAXI

Vrstvy vytvořené technologií plasmové elektrolytické oxidace díky svým specifickým vlastnostem (tvrdost, otěruvzdornost, odolnost vůči vysokým teplotám) naleznou uplatnění ve speciálních aplikacích a náročných podmínkách, a tak zahrnují širokou škálu průmyslových odvětví. Tato technologie je vhodná především pro letecký a kosmický průmysl, ale i pro automobilovou výrobu, elektrotechniku, biomedicínu, zbrojním průmyslu a řadu dalších možností.

Nové možnosti aplikace souvisí především s následujícími charakteristickými vlastnostmi těchto vrstev:

a) vysoká tvrdost (až 2 000 HV);
b) dobré tribologické vlastnosti (odolnost proti opotřebení);
c) zaručená přilnavost dalších vrstev;
d) vysoká tepelná odolnost (vrstvy lze využívat jako teplotní bariéru – krátkodobě 2 000 °C);
e) biokompatibilita pro růst buněk a integraci implantátů;
f) dielektrické vlastnosti (vysoká dielektrická izolace),
g) vysoká protikorozní odolnost.

Na vlastnímu pracovišti, které je doposud v České republice ojedinělé, bylo možné vyvinout vlastní variantu technologie plasmové oxidace a její výsledky ověřit v praxi. Toto pracoviště dále umožňuje další výzkum především v oblastech úpravy elektrolytu pro modifikaci výsledných vlastností vrstev.

Samotný elektrický zdroj na tomto pracovišti je rovněž koncipován jako modulární, umožňující jednoduchou úpravou zvýšení výkonu výměnou vstupního zdroje vysokého napětí s vyšším výkonem, což umožní další prostor pro aplikační i vědeckou činnost. Použití mikroprocesoru umožňuje jednoduše nastavit procesní parametry pulsů elektrického proudu, které jsou generovány jedním nebo celou soustavou tranzistorových relé, která vynikají rychlou odezvou, nízkou poruchovostí a dlouhou životností.

Nesporným přínosem je v současné době ekologičnost celého procesu vlastní varianty plasmové elektrolytické oxidace, který je méně energeticky velmi náročný, nevyužívá nebezpečné chemické látky, a tak snižuje potřeby na neutralizace a likvidace nebezpečných a kontaminovaných vod.

Na základě spolupráce s praxí (společností Rieter s.r.o.) byly sledovány a ověřeny přínosy upravených strojních součástí – rotorů – které podléhají vysokému opotřebení, a které byly samotným partnerem vybrány jako vhodné pro ověřovací sérii, kde byla v praxi ověřena funkčnost těchto vrstev a jejich vysoká odolnost proti opotřebení.

8. SPLNĚNÍ CÍLŮ

Pro tuto práci byl stanoven a splněn tento globální cíl:

- Vytvoření a ověření vlastní varianty technologie plasmové elektrolytické oxidace

Na základě poznatků z rešeršní činnosti a vlastních úvah pro dosažení stanovených výsledků byla navržena a procesně ověřena vlastní varianta plasmové elektrolytické oxidace, která se vyznačuje použitím chemicky jednoduchého ekologického elektrolytu a jednoduchého programovatelného pulsního zdroje.

Pro splnění hlavního globálního cíle práce bylo zapotřebí realizovat a byly úspěšně realizovány tyto dílčí cíle:

- Návrh a vytvoření vlastního laboratorního pracoviště

Vzhledem k ověřené vlastní teorii, že lze takové vrstvy připravit i na lokálním pracovišti s využitím vlastního programovatelného zdroje elektrického proudu a za použití vlastního, ekologického elektrolytu, bylo navrženo a sestaveno pracoviště pro vytváření konverzních vrstev PEO na hliníkových substrátech. Součástí pracoviště byl i návrh vlastního unikátního modulárního elektrického zdroje, který je stěžejní pro proces PEO. Tento zdroj se vymyká současnému stavu poznání tím, že oproti ostatním zdrojům vyniká svou kompaktností a jednoduchostí, přes kterou splňuje všechny podmínky, a je schopný vytvářet vrstvy technologií PEO novým vlastním vyvinutým způsobem.

- Vytvoření souboru mechanických vlastností konverzních vrstev vytvořených vlastní variantou plasmové elektrolytické oxidace a jejich porovnání s běžnou anodickou oxidací

Na vlastním pracovišti, kde byla ověřena a úspěšně aplikována vlastní varianta plasmové elektrolytické oxidace, bylo možno vytvořit soubor vzorků pro stanovení mechanických vlastností této technologie modifikace povrchu součástí vyrobených ze slitin hliníku. Byly sledovávány a s ostatními technologiemi anodické oxidace porovnány zejména tyto parametry konverzních vrstev – chemické složení, morfologie a tvrdost vrstev. Na základě získaných parametrů byl vytvořen soubor vhodných aplikací PEO vrstev s ohledem na funkčnost budoucích strojních součástí.

- Vytvoření souboru tribologických vlastností konverzních vrstev vytvořených vlastní variantou plasmové elektrolytické oxidace a jejich porovnání s běžnou anodickou oxidací

Na vlastním pracovišti byl rovněž vytvořen soubor vzorků pro stanovení a opětovné porovnání tribologických vlastností vrstev vytvořených pomocí této vlastní technologie. Pro testování tribologických vlastností bylo využito stávajících měřících zařízení a rovněž bylo sestaveno zařízení pro tribologické zkoušky. Na základě získaných parametrů tribologie byl doplněn soubor vhodných aplikací PEO vrstev s ohledem na funkčnost budoucích strojních součástí. Analýzou a porovnáním vhodnosti vrstev ke kotvení dalších funkčních nátěrových hmot byla rovněž sledována možnost utěsnění s využitím polymerních materiálů pro další zvýšení užitných vlastností a tvorbě duplexních hybridních povrchových úprav. Byl zjištěn a stanoven vliv utěsnění (plnění) vrstev plasmové elektrolytické oxidace nátěrovou hmotou na bázi PTFE (Polytetrafluoretylenu) dále zvyšující užitné vlastnosti součásti.

- Ověření technologie plasmové elektrolytické oxidace a výroba prvotních vzorků

Na základě spolupráce s průmyslovým partnerem došlo k vytipování strojních součástí vhodných pro povrchovou úpravu PEO a k ověření vlastností. Byly zvoleny součásti – rotory dopřádacích strojů, které byly vybrány partnerem pro jejich vysokou potřebu odolnosti vůči abrazi. Po povrchové úpravě těchto dílů byly nasazeny do provozu a byly sledovány parametry výsledné příze stejně tak jako životnost součásti. Výsledky byly hodnoceny velmi kladně a použití vrstev PEO bylo shledáno jako vhodné.

9. ZÁVĚR

Práce si kladla za cíl vytvořit vlastní variantu technologie tvorby konverzních vrstev pomocí plasmové elektrolytické oxidace (PEO), realizaci vlastního funkčního elektrolytu, výrobu a zprovoznění vlastního modulárního programovatelného zdroje elektrického proudu, sestavení laboratorního pracoviště, výrobu zkušebních vzorků a stanovení souboru technologických vlastností této povrchové úpravy na hliníkových slitinách.

Díky souhrnné rešeršní činnosti, vlastním teoriím a úvahám, které předcházeli této práci, bylo možno přistoupit k návrhu vlastního laboratorního pracoviště pro vlastní variantu technologie plasmové elektrolytické oxidace, které se od známých existujících pracovišť liší zejména použitím ekologicky a chemicky jednoduchého elektrolytu, vlastního navrženého zdroje elektrického proudu, který je klíčový pro tvorbu konverzních PEO vrstev. Zdroj je unikátní oproti současnému stavu poznání ve své jednoduchosti a modulové koncepci, která umožňuje jednoduché zvětšení výkonu volbou zdroje vstupního vysokého napětí a jednoduché softwarové úpravě programovatelného generátoru pulsů. Pomocí mikroprocesorového řízení, lze pružně měnit parametry procesu bez nutnosti hardwarových úprav.

Na navrženém vlastním pracovišti byla při zvoleném vlastním složení zásaditého elektrolytu s nízkou vodivostí vytvořena sada vzorků pro sledování a stanovení vlastností této technologie povrchových úprav na hliníkových slitinách. Tyto vlastnosti byly rovněž porovnány s technologiemi současné, běžně používané anodické oxidace – dekorativní nebo tvrdé (funkční). Zejména pak v tribologických a některých mechanických vlastnostech byl sledován významný posun vlastností vrstev vytvořených technologiích PEO oproti běžně prováděným technologiím povrchových úprav hliníkových slitin.

Aplikovatelnost technologie byla ověřena ve spolupráci s průmyslovým partnerem na reálných strojních součástech. Byly vybrány díly podléhající silnému opotřebení, kde vhodná povrchová úprava vede nejen k prodloužení životnosti takových součástí, ale i k lepším parametrům produkce. Jednalo se o rotorové dopřádací stroje bavlněných a umělých přízí a povrchově upraveny byly samotné rotorové misky těchto strojů. Ze závěrů zkoušek společnosti Rieter s.r.o. byla shledána vhodnost technologie PEO pro zvýšení živostnosti těchto součástí.

Lze předpokládat, že technologie plasmové elektrolytické oxidace, která svým specifickým vlastnostem nalezne široké uplatnění i v dalších průmyslových odvětvích s požadavky na vysoké parametry povrchu.

10. VLASTNÍ PUBLIKACE

[VP1] CHVOJKA, Martin; DRAŠNAR, Petr a KREIBICH, Viktor, 2017. Moderní PEO vrstvy – alternativa konvenčnímu eloxování. Strojárstvo. 2017, roč. 2017, č. 10/, s. 124-125. ISSN 1335-2938.
Dostupné také z: https://www.engineering.sk/strojarstvo-extra/4094-moderni-peo-vrstvy-alternativa-konvencniho-eloxovani.

[VP2] CHVOJKA, Martin; DRAŠNAR, Petr a KREIBICH, Viktor, 2017. Moderní PEO vrstvy jako alternativa konvenčnímu eloxování. In: *Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav 2017*. Jaroměř: Ing. Kudláček, s. 90-94. ISBN 978-80-87583-23-4.

[VP3] CHVOJKA, Martin; KUDLÁČEK, Jan a KREIBICH, Viktor. MODERN PEO LAYERS ON NON-FERROUS METALS. In: *TECHNOLOGICAL FORUM 2017 Book of proceedings*. Jaroměř: Ing. Kudláček, 2017, s. 43-47. ISBN 978-80-87583-22-7.

[VP4] CHVOJKA, Martin; KREIBICH, Viktor a KUDLÁČEK, Jan. Netradiční technologie oxidace neželezných kovů. In: *50. Celostátní Aktiv galvanizérů Jihlava*. Jihlava, 2017. s. 66-70. ISBN 978-80-9056483-1.

[VP5] CHVOJKA, Martin; ŠVORC, Jan; KULDÁČEK, Jan a KREIBICH, Viktor. MODERN PEO LAYERS ON NON-FERROUS METALS. In: *Technological forum 2018 Book of Proceedings*. 2018. Jaroměř: Ing. Kudláček, 2018, s. 86-90. ISBN 978-80-87583-26-5.

[VP6] CHVOJKA, Martin; KREIBICH, Viktor a AGARTANOV, Vladimir. Nová technologie oxidace neželezných kovů – „elox2“. Povrcháři. 2018, roč. 2018, č. 1., s. 7-8. ISSN 1802-9833
Dostupné také z http://www.povrchari.cz/kestazeni/201801_povrchari.pdf.

[VP7] CHVOJKA, Martin. Plasmová elektrolytická hliníkových slitin: *Vědět jak – Mezinárodní strojírenský veletrh 2018*. Přednáška na odborném semináři. 2018. 2018.

[VP8] CHVOJKA, Martin. Aby hliníkové slitiny byly chráněny: *Vědět jak – Mezinárodní strojírenský veletrh 2019*. Přednáška na odborném semináři. 2019. 2019.

[VP9] DRAŠNAR, Petr; CHVOJKA, Martin; KUCHAŘ, Jan; HAZDRA, Zdeněk a MARUSIČ, Lukáš. TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF MODERN COATINGS ON ALUMINIUM. In: *International Conference on Innovative Technologies, IN-TECH 2019,* Belgrad. 2019. Belgrad: Faculty of Engineering University of Rijeka, 2019, s. 138-141. ISSN 0184-9069.

[VP10] CHVOJKA, Martin a KUDLÁČEK, Jan. Vývoj laboratorního zařízení pro Plasmovou Elektrolytickou Oxidaci (PEO). In: *TECHNOLOGICAL FORUM 2019*. 2019. Jaroměř: Ing. Kudláček, 2019, s. 33-41. ISBN 978-80-87583-30-2.

[VP11] CHVOJKA, Martin. Plasmová elektrolytická hliníkových slitin: *Vědět Jak – Mezinárodní strojírenský veletrh 2023*. Poster na odborném semináři. 2023. 2023.

[VP12] CHVOJKA, Martin; KREIBICH, Viktor; KUDLÁČEK, Jan a SVOBODA, Jakub. Moderní konverzní vrstvy jako výkonná alternativa k eloxování hliníku a jeho slitin. In: *Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav - 19. mezinárodní odborný seminář*. 2023. Jaroměř: Ing. Kudláček, 2023, s. 102-107. ISBN 978-80-87583-42-5.

Poděkování:

Na tomto místě děkuji za vedení mé práce školiteli doc. Ing. Viktoru Kreibichovi, CSc. a celému kolektivu Ústavu strojírenské technologie Fakulty strojí Českého vysokého učení technického v Praze.

Děkuji všem učitelům a mé rodině za podporu a pomoc během studia i tvorby této práce.

11. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] A.L. YEROKHIN, X. NIE, A. LEYLAND, A. MATTHEWS, S.J. DOWEY, Plasma electrolysis for surface engineering, Surf. Coatings Technol. 122 (1999) 73–93.

[2] F.C. WALSH, C.T.J. LOW, R.J.K. WOOD, K.T. STEVENS, J. ARCHER, A.R. POETON, et al., Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys, Trans. Inst. Met. Finish. 87 (2009) 122–135.

[3] B.L. JIANG, Y.M. WANG, Plasma Electrolytic Oxidation Treatment of Aluminum and Titanium Alloys, in: H. Dong (Ed.), Surf. Eng. Light Alloy. Aluminum, Magnes. Titan. Alloy., Woodhead Publishing, 2010: pp. 110–153.

[4] Y. CHENG, Z. XUE, Q. WANG, X.-Q. WU, E. MATYKINA, P. SKELDON, et al., New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al–Cu–Li alloy, Electrochim. Acta. 107 (2013) 358–378.

[5] Y. CHENG, F. WU, E. MATYKINA, P. SKELDON, G.E.E. THOMPSON, The influences of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-2, Corros. Sci. 59 (2012) 307– 315.

[6] P. GUPTA, G. TENHUNDFELD, E.O. DAIGLE, D. RYABKOV, Electrolytic plasma technology: Science and engineering—An overview, Surf. Coatings Technol. 201 (2007) 8746–8760.

[7] F. XU, Y. XIA, G. LI, The mechanism of PEO process on Al–Si alloys with the bulk primary silicon, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 9531–9538.

[8] Y. GU, C. CHEN, S. BANDOPADHYAY, C. NING, Y. ZHANG, Y. GUO, Corrosion mechanism and model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 6116–6126.

[9] V. DEHNAVI, B.L. LUAN, D.W. SHOESMITH, X.Y. LIU, S. ROHANI, Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior, Surf. Coatings Technol. 226 (2013) 100–107.

[10] B. KASALICA, M. PETKOVIC, I. BELCA, S. STOJADINOVIC, L. ZEKOVIC, Electronic transitions during plasma electrolytic oxidation of aluminum, Surf. Coatings Technol. 203 (2009) 3000–3004.

[11] W. ZHU, Y.-J. FANG, H. ZHENG, G. TAN, H. CHENG, C. NING, Effect of applied voltage on phase components of composite coatings prepared by micro-arc oxidation, Thin Solid Films. 544 (2013) 79–82.

[12] R.H.U. KHAN, A. YEROKHIN, X. LI, H. DONG, A. MATTHEWS, Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration, Surf. Coatings Technol. 205 (2010) 1679–1688.

[13] Y. GAO, A. YEROKHIN, A. MATTHEWS, DC plasma electrolytic oxidation of biodegradable cp-Mg: In-vitro corrosion studies, Surf. Coatings Technol. 234 (2013) 132–142.

[14] R.O. HUSSEIN, X. NIE, D.O. NORTHWOOD, An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing, Electrochim. Acta. 112 (2013) 111–119.

[15] Y. GUAN, Y. XIA, G. LI, Growth mechanism and corrosion behavior of ceramic coatings on aluminum produced by autocontrol AC pulse PEO, Surf. Coatings Technol. 202 (2008) 4602–4612.

[16] H. GUO, M. AN, S. XU, H. HUO, Formation of oxygen bubbles and its influence on current efficiency in micro-arc oxidation process of AZ91D magnesium alloy, Thin Solid Films. 485 (2005) 53–58.

[17] A.K. VIJH, Sparking voltages and side reactions during anodization of valve metals in terms of electron tunnelling, Corros. Sci. 11 (1971) 411–417

[18] J.M. WHEELER, J. A. CURRAN, S. SHRESTHA, Microstructure and multi-scale mechanical behavior of hard anodized and plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on aluminum alloy 5052, Surf. Coatings Technol. 207 (2012) 480–488.

[19] S. WANG, Y. XIA, L. LIU, N. SI, Preparation and performance of MAO coatings obtained on AZ91D Mg alloy under unipolar and bipolar modes in a novel dual electrolyte, Ceram. Int. 40 (2014) 93–99.

[20] R.O. HUSSEIN, X. NIE, D.O. NORTHWOOD, The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy, J. Alloys Compd. 541 (2012) 41–48.

[21] W. XUE, Z. DENG, Y. LAI, R. CHEN, Analysis of Phase Distribution for Ceramic Coatings Formed by Microarc Oxidation on Aluminum Alloy, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 1365–1368.

[22] V. DEHNAVI, X.Y. LIU, B.L. LUAN, D.W. SHOESMITH, S. ROHANI, Phase Transformation in Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on 6061 Aluminum Alloy, Surf. Coatings Technol. 251 (2014) 160-114.

[23] X. GUO, K. DU, Y. WANG, Y. SHAO, F. WANG, A new nanoparticle penetrant used for plasma electrolytic oxidation film coated on AZ31 Mg alloy in service environment, Surf. Coatings Technol. 206 (2012) 4833–4839.

[24] O.P. TERLEEVA, Y.P. SHARKEEV, A. I. SLONOVA, I.V. MIRONOV, E.V. LEGOSTAEVA, I. A. KHLUSOV, et al., Effect of microplasma modes and electrolyte composition on micro-arc oxidation coatings on titanium for medical applications, Surf. Coatings Technol. 205 (2010) 1723–1729.

[25] G. SUNDARARAJAN, L. RAMA KRISHNA, Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology, Surf. Coatings Technol. 167 (2003) 269–277.

[26] R.O. HUSSEIN, X. NIE, D.O. NORTHWOOD, A. YEROKHIN, A. MATTHEWS, Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process, J. Phys. D. Appl. Phys. 43 (2010) 105203– 105216.

[27] A.L. YEROKHIN, L.O. SNIZHKO, N.L. GUREVINA, A. LEYLAND, A. PILKINGTON, A. MATTHEWS, Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium, J. Phys. D. Appl. Phys. 36 (2003) 2110–2120.

[28] X. SHEN, X. NIE, H. HU, J. TJONG, Effects of coating thickness on thermal conductivities of alumina coatings and alumina/aluminum hybrid materials prepared using plasma electrolytic oxidation, Surf. Coatings Technol. 207 (2012) 96–101.

[29] Y. CHENG, E. MATYKINA, R. ARRABAL, P. SKELDON, G.E. Thompson, Plasma electrolytic oxidation and corrosion protection of Zircaloy-4, Surf. Coatings Technol. 206 (2012) 3230–3239.

[30] Y. CHEN, T. CHENG, X. NIE, Wear failure behaviour of titanium-based oxide coatings on a titanium alloy under impact and sliding forces, J. Alloys Compd. 578 (2013) 336–344.

[31] M. TREVIÑO, R.D. MERCADO-SOLIS, R. COLÁS, A. PÉREZ, J. TALAMANTES, A. VELASCO, Erosive wear of plasma electrolytic oxidation layers on aluminium alloy 6061, Wear. 301 (2012) 434–441.

[32] A. HICKLING, M.D. INGRAM, Glow-discharge electrolysis, J. Electroanal. Chem. 8 (1964) 65–81.

[33] CURRAN, J.A. AND CLYNE, T.W., "Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium", Surface & Coatings Technology, 199, 2-3 (2005): 168-176.

[34] C. MARTINI, L. CESCHINI, F. TARTERINI, J.M. PAILLARD & J.A. CURRAN, "PEO layers obtained from mixed aluminate-phosphate baths on Ti-6Al-4V: Dry sliding behaviour and influence of a PTFE Topcoat", Wear 269 (2010): 747-756

[35] ŠVORC, JAN. Progresivní technologie povrchových úprav slitin Al. 2018. Diplomová práce, České Vysoké učení technické v Praze

[36] MARUSIČ, LUKÁŠ. "Tribologické vlastnosti moderních povlaků. 2019. Diplomová práce, České Vysoké učení technické v Praze

[37] VACH, ONDŘEJ. Anodická oxidace jako předúprava povrchu pro tvorbu duplexních systémů. 2019. Bakářská práce, České Vysoké učení technické v Praze.

12. SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Proces výroby PEO vrstev – závislost proudu na čase a zobrazení fází [8, s.6116]. 13

Obrázek 2: Detail procesu 1. Fáze PEO konverze vrstev [10, s.3002]. 14

Obrázek 4: SEM – povrch vrstvy PEO [18, s.480] 15

Obrázek 3: SEM – řez vrstvou PEO [18, s.481] 15

Obrázek 5: Výboje v POE vrstvě při procesu vzniku a jejich základní rozdělení [17, s.411] 15

Obrázek 6: Pracovní cykly průběhu elektrického výkonu – a) stejnosměrný, b) střídavý, c) pulsní – monopolární, d) pulsní bipolární [20, s.45] 16

Obrázek 7: Složení PEO vrstev na Al substrátech a jejich elektrolyty při současně používaných elektrolytech [24, s.96] 17

Obrázek 8: Schéma zařízení [27, s.2015] 20

Obrázek 9: Srovnání závislosti elastického modulu E a tvrdostí H [GPa] některých materiálů a zpracování s porovnáním s PEO [18 s.163] 22

Obrázek 10: Schéma zapojení pulzního zdroje 31

Obrázek 11 Sestava laboratorního pracoviště pro tvorbu vrstev PEO 32

Obrázek 12 Sestava pracovní vany s elektrolytem pro technologii PEO 32

Obrázek 13 Vzorek Al. slitiny při procesu tvorby vrstvy technologií PEO 33

Obrázek 14 : Tvrdá AO a dekorativní AO 35

Obrázek 15: PEO (CTU) 35

Obrázek 16: Optická mikroskopie plasmové anodické oxidace (CTU) 37

Obrázek 18: Optická mikroskopie měkké (dekorativní) anodické oxidace 37

Obrázek 17: Optická mikroskopie tvrdé (funkční) anodické oxidace 37

Obrázek 19: PEO (CTU) morfologie povrchu (250x zvětšeno) 38

Obrázek 20: PEO (CTU) morfologie povrchu (500x zvětšeno) 38

Obrázek 21: SEM mikroskopie plasmové anodické oxidace 39

Obrázek 22: SEM mikroskopie plasmové anodické oxidace 39

Obrázek 23: 3D profilometrie povrchu 42

Obrázek 24: Měření nanotvrdosti na PEO vrstvách 45

Obrázek 25: Tribometr TOP 3 - Schéma zařízení 47

Obrázek 26: Sestava multifunkčního tribometru MFT-5000 48

Obrázek 27: Vzorky pro MFT Tribometrii 49
Obrázek 28: Závislost součinitele tření v čase Al2O3 oxidických vrstev – rotační test 50
Obrázek 29: Součinitel tření slabé vrstvy PEO (CTU) při dvou zatíženích rotačního testu 51
Obrázek 30: Součinitel tření slabé vrstvy PEO při dvou zatíženích rotačního testu 51
Obrázek 31: Závislost součinitele tření v čase Al2O3 oxidických vrstev – lineární test 52
Obrázek 32: Porovnání součinitele tření v průběhu zkoušky u jednotlivých vrstev AO 53
Obrázek 33: Opotřebení korundové kuličky pro „Pin-on-Disk“ - vzorek tvrdá AO 54
Obrázek 34: Opotřebení korundové kuličky pro Pin-on-Disk – vzorek PEO 54
Obrázek 35: Profilometre lineárního testu oxidických vrstev 57
Obrázek 36: Profilometrie rotačního testu oxidických vrstev 59
Obrázek 37: Postupné opotřebení slabé vrstvy PEO 60
Obrázek 38: Porovnání odtrhových zkoušek s použitím lepidla PR100 64
Obrázek 39:Porovnání odtrhových zkoušek s použitím lepidla DP810 64
Obrázek 40.: Snímky odrazové mikroskopie řezů duplexních systémů (50x zvětšeno - vlevo, 250x zvětšeno vpravo) 66
Obrázek 41: Mikroskopie plněné vrstvy s popisky 68
Obrázek 42: Mikroskopie vrstvy bez plnění – pro porovnání 68
Obrázek 43: Tribologické měřící zařízení – model „Doběhostroje“ 69
Obrázek 44: Tribologické zařízení – prototyp „Doběhostroje“ 70
Obrázek 45: Řez strojní součástí a pohled na celkovou součást 72
Obrázek 46: První sady vzorků s PEO povrchovou úpravou a sledované body vrstvy 72
Obrázek 47: Měření tloušťky vrstvy v bodě 1 na součásti 3 74
Obrázek 48: Měření tloušťky vrstvy v bodě 2 na součásti 3 74
Obrázek 49: SEM snímky vytvořené vrstvý s rostoucím zvětšení 75
Obrázek 50: SEM snímky vytvořené vrstvý s rostoucím zvětšením a detail porozity vrstvy 75

13. SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Chemické složení plechu z EN AW 1050 34
Tabulka 2: Měření tlouštěk vrstev 40
Tabulka 3: Měřené parametry drsnosti povrchu 41
Tabulka 4: Porovnání hodnot parametru drsnosti Ra jednotlivých typů anodické oxidace 42
Tabulka 5 : Stanovení chemického složení jednotlivých vrstev pomocí EDS spektroskopii 43
Tabulka 6: Stanovení chemického složení částic v tvrdé anodické oxidaci 43
Tabulka 7: Výsledky a porovnání nanotvrdosti jednotlivých vrstev 46
Tabulka 8: Výsledky měření tribologie (součinitele tření) jednotlivých vrstev anodické oxidace a vrstev z procesu PEO pomocí tribometru TOP 3 47
Tabulka 9: Označení vzorků pro měření tribometru MFT. 48
Tabulka 10: Aktualizované doby měření pro vzorky PEO 50
Tabulka 11: Součinitele tření jednotlivých měřených vzorků – rotační test 50
Tabulka 12: Hodnoty dynamického součinitele tření lineárního testu 52
Tabulka 13 : Porovnání naměřených hodnot dynamického součinitele tření 53
Tabulka 14 : Snížené hodnoty zatěžovací síly a následné zjištěné hodnoty součinitele tření. 55
Tabulka 15: Rozměry tribologických stop lineárního testu 56
Tabulka 16: Rozměry tribologických stop rotačního testu 58
Tabulka 17: Výsledky odtrhových zkoušek s využitím lepidla PR100 62
Tabulka 18: Výsledek odtrhových zkoušek s využitím lepidla DP810 63
Tabulka 19: Značení lomů dle normy ČSN ISO 4624:2016 63
Tabulka 20: Vyhodnocení mřížkové zkoušky 65
Tabulka 21: Výsledky doběhových zkoušek plněných a neplněných vzorků 71
Tabulka 22: Tloušťka vrstvy PEO v jednotlivých bodech měření jak jsou uvedeny na obr.54. 73
Tabulka 23: Hodnocení drsnosti vnějšího povrchu součástí s PEO vrstvou 73
Tabulka 24: Surovina testovací příze 77
Tabulka 25: Plán výpředů, pozic a specifikace strojů 77
Tabulka 26: Shrnutí a porovnání drsnosti na parametru Ra pro jednotlivé technologie 81
Tabulka 27: Shrnutí a porovnání hodnot tvrdosti pro jednotlivé technologie 81

Tabulka 28: Shrnutí a porovnání hodnot součinitele tření pro jednotlivé technologie přístrojem TOP 3 82

Tabulka 29: Shrnutí a porovnání hodnot součinitele tření pro jednotlivé technologie přístrojem MFT-500 82

Tabulka 30: Shrnutí a porovnání hodnot součinitele tření PTFE plněných vrstev přístrojem 83

14. PŘÍLOHY

1) **Skenovací elektronová mikroskopie a Optická odrazová mikroskopie**
   Vrstev plasmové elektrolytické oxidace
2) **Měření nanotvrdosti**
   Vrstev plasmové elektrolytické oxidace
3) **Profilometrie**

   Vrstev anodické oxidace
4) **SEM XRD Analýza**

   Vrstev plasmové elektrolytické oxidace
5) **Analýza PEO vrstev na součástech rotorových dopřádacích strojů - RIETER**