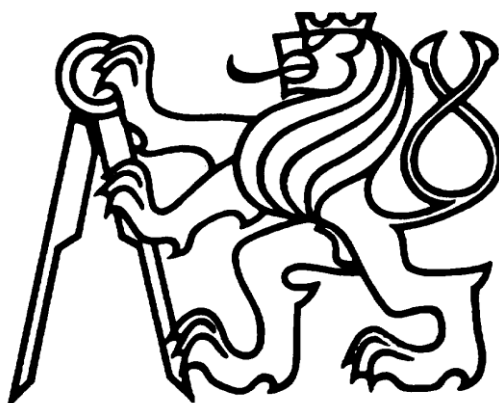


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ

Ústav strojírenské technologie



DIPLOMOVÁ PRÁCE

VLIV TLOUŠŤKY SLITINOVÉHO POVLAKU ZnNi NA JEHO
VÝSLEDNÉ VLASTNOSTI

Autor: Bc. Kateřina Báčová
Studijní obor: Výrobní a materiálové inženýrství
Vedoucí práce: Ing. Jan Kudláček, Ph.D.,
Konzultant: doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc

ZADANÍ PRÁCE (vložený list)

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a použila jsem podklady uvedené v příloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti užití toho školního díla ve smyslu § 60 Zákona č121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů.

V Praze dne 15.6.2015

.....

Kateřina Báčová

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala za vedení mé diplomové práce Ing. Janu Kudláčkovi, Ph.D. doc., Ing. Viktoru Kreibichovi, CSc., celému kolektivu Ústavu strojírenské technologie a Ing. Petru Dvořákovi z LATECOERE Czech Republic.

Děkuji všem členům ústavu, rodině a přátelům za podporu a pomoc během studia i tvorby diplomové práce.

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

Ústav strojírenské technologie

Obor:	Výrobní a materiálové inženýrství
Zaměření:	Povrchové úpravy
Název diplomové práce:	Vliv tloušťky slitinového povlaku ZnNi na jeho výsledné vlastnosti
Autor diplomové práce:	Bc. Kateřina Báčová
Vedoucí diplomové práce	Ing. Jan Kudláček, Ph.D.
Konzultant:	doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.
Rozsah diplomové práce:	Počet stran: 81
	Počet obrázků: 39
	Počet grafů: 17
	Počet tabulek: 27

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá rozбором slitinových ZnNi povlaků, které díky svým vlastnostem mohou nahrazovat kadmium, od jehož používání se ustupuje díky jeho vysoké toxicitě. V práci je proveden rozbor problematiky galvanického pokovení ZnNi povlaků.

Experiment se věnuje zkoušení a rozboru vlastností povlaků v závislosti na jejich tloušťce. Základními zkouškami, které byly na povlacích provedeny, jsou korozní zkoušky a zkoušky otěrem. Výsledky ze všech provedených zkoušek jsou v této práci zaznamenány a popsány.

Sledované tloušťky povlaků jsou vytvářeny a zkoumány za stejných podmínek, což umožňuje vzájemné porovnání jejich vlastností.

Klíčová slova: Slitinový ZnNi povlak, zkoušky povlaků, tloušťka povlaků.

Anotation

This thesis aims to analysis of ZnNi alloy covers that are suitable to replace cadmium ones as their use recedes due to their high toxicity. In the thesis an issue of galvanisation is analysed.

The experiment deals with testing and analysing of properties of alloy covers depending on their thickness. Basic examinations that has been conducted are corrosion and abrasion test. All the results from all the examinations are noted and described in this thesis.

Examined thicknesses of alloy covers are produced and tested under the same conditions, thus the comparison is provided

Key words: ZnNi alloy cover, tests of alloy covers, thickness of alloy covers

Obsah

I.	Úvod	10
II.	TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1.	Elektrolytické pokovování	11
1.1.	Teorie elektrolytického pokovování.....	11
1.2.	Faradayovy zákony.....	12
1.3.	Proces elektrolytického pokovování	13
1.4.	Svorkové napětí.....	14
2.	Předúprava povrchu před galvanickým pokovením.....	16
2.1.	Mechanické předúpravy.....	16
2.2.	Moření.....	16
2.2.1.	Chemické moření.....	17
2.2.2.	Elektrolytické moření	17
2.3.	Odmaštění	18
2.3.1.	Chemické odmaštění.....	18
2.3.2.	Elektrolytické odmaštění.....	19
2.4.	Dekapování.....	19
3.	Elektrolytické povlaky (Nikl, Zinek, Kadmium)	20
3.1.	Nikl - Charakteristika, Vlastnosti	20
3.2.	Zinek - Charakteristika, Vlastnosti.....	20
3.3.	Kadmium - Charakteristika, Vlastnosti	21
3.4.	Problematika používání kadmia	22
3.5.	Alternativy pro náhradu kadmia	22
4.	Slitinové povlaky ZnNi	24
4.1.	Historie a vývoj ZnNi slitinových povlaků.....	24
4.2.	Charakteristika a vlastnosti slitinového povlaku	24
4.3.	Použití slitinových povlaků ZnNi.....	26
4.4.	Základní materiál.....	27
4.5.	Parametry důležité pro galvanické pokovování ZnNi	27
4.5.1.	Druhy lázní, proudová hustota a jejich vliv na morfologii povlaku	27
4.5.2.	Teplota a proudová účinnost (CE)	30
4.6.	Vodíková křehkost.....	31
5.	Následné úpravy slitinových povlaků ZnNi.....	32
5.1.1.	Pasivační vrstvy	32

5.1.2. Utěšňovací vrstvy	33
5.2. Metody zjišťování složení povlaku	34
5.2.1. Atomová absorpční spektrofotometrie.....	34
5.2.2. Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	34
5.2.3. Rentgenová fluorescenční spektrometrie.....	34
6. Koroze.....	35
6.1. Druhy koroze	35
6.2. Metody ochrany povrchů proti korozi.....	35
6.2.1. Volba materiálu a konstrukce a úprava prostředí.....	36
6.2.2. Ochranné povlaky.....	36
6.3. Koroze slitinového povlaku ZnNi	36
6.4. Korozní zkoušky	38
6.4.1. Zkouška dle ČSN EN ISO 9227 – Korozní zkoušky v umělých atmosférách	38
7. Tribologie.....	40
7.1. Tření.....	41
7.1.1. Smykové tření.....	41
7.2. Opotřebení	42
III. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	46
1. Galvanické pokovování.....	46
1.1. Pracovní zařízení pro galvanické pokovování.....	46
1.2. Průběh galvanického pokovování.....	47
1.3. Vyhodnocení pokovení.....	48
2. Tribologické testování povlaků.....	51
2.1. Pracovní zařízení.....	51
2.2. Průběh tribologického testování	53
2.3. Vyhodnocení tribologických zkoušek	54
2.3.1. Povlak s tloušťkou 5 μm	54
2.3.2. Povlak s tloušťkou 8 μm	57
2.3.3. Povlak s tloušťkou 13 μm	59
2.3.4. Porovnání povlaků z tribologického hlediska	61
3. Korozní zkouška	64
3.1. Pracovní zařízení.....	64
3.2. Průběh	64
3.3. Vyhodnocení.....	65

3.3.1. Povlak o tloušťce 5 μm	65
3.3.2. Povlak o tloušťce 8 μm	67
3.3.3. Povlak o tloušťce 13 μm	68
3.3.4. Porovnání výsledků koroze po 451 h.....	70
4. Ekonomicko – technologické zhodnocení	71
III. Závěr	72
Použité zdroje.....	73
<i>Seznam obrázků</i>	78
<i>Seznam tabulek</i>	79
<i>Seznam grafů</i>	80

I. Úvod

V této práci je řešen rozbor pokovování ZnNi povlaky a hlavně vliv tloušťky těchto povlaků na jejich vlastnosti. Používání ZnNi povlaků je aktuální téma právě v této době, kdy se zákonnými nařízeními snižuje možnost používání vysoce toxického kadmia. V současné době lze kadmiové povlaky nalézt na součástech letadel, kde je na prvním místě potřeba zajistit maximální funkčnost a bezpečnost jednotlivých součástí. Je ale třeba stále zlepšovat povlaky, které by mohly v budoucnu kadmium v letectví zcela nahradit. Touto náhradou mají být právě slitinové ZnNi povlaky, které mají vysoký potenciál se náhradou kadmia stát.

Rozbor problematiky pokovování ZnNi povlaků nám umožní utvořit si náhled, jak v současné době tato technologie, od počátku jejího vzniku v 80. letech minulého století, pokročila a co je potřeba zajistit pro správné fungování nanesených povlaků.

Experimentální část práce se zabývá zkoumáním vlastností ZnNi povlaků v závislosti na jejich tloušťkách. Z toho důvodu byly pokoveny tři vzorky různými vrstvami povlaků, tyto vrstvy byly nanášeny za stejných pracovních podmínek, aby bylo možné provádět jejich porovnání.

Porovnání se provádí na základě získaných výsledků z tribologických a korozních zkoušek. Díky tribologickým zkouškám můžeme posoudit, která tloušťka povlaku lépe odolává tření, a díky korozní zkoušce zjistíme chování povlaků o různých tloušťkách během jejich vystavení koroznímu prostředí.

II. TEORETICKÁ ČÁST

1. Elektrolytické pokovování

1.1. Teorie elektrolytického pokovování

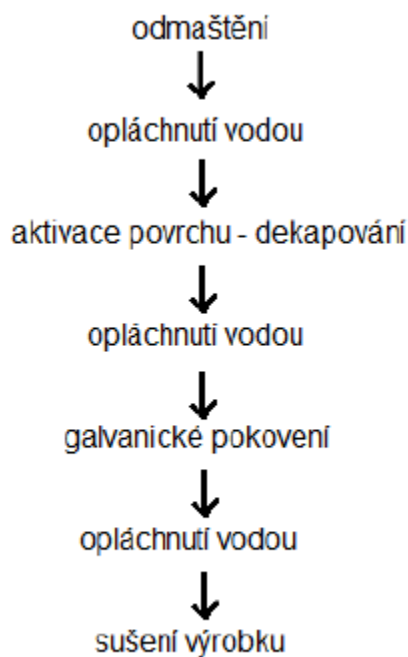
Elektrolytický děj funguje jako uzavřená soustava, a proto v něm musí platit zákon zachování energie. Elektrolýza probíhá jen za přísunu elektrického proudu a jde o rozklad elektrolytů nebo taveniny elektrickým proudem. Elektrolytický roztok musí obsahovat volně pohyblivé ionty, bez kterých děj nemůže probíhat. V lázni se rozpouští kovové soli (např. NaCl) a dochází k elektrolytické disociaci. Po zavedení proudu do lázně se začnou vylučovat na kladné elektrodě záporně nabití ionty (Cl) a kladně nabití ionty na záporně nabitě elektrodě (Na). Na jedné elektrodě dochází k oxidaci – tato elektroda se nazývá anoda a na druhé elektrodě dochází k redukci, tato elektroda se nazývá katoda.

Elektrody mohou být rozpustné i nerozpustné. Použijí-li se elektrody rozpustné například niklové či zinkové, bude elektroda sama doplňovat koncentraci elektrolytu. Aby byla hodnota koncentrace stále stejná, je nutné koncentraci v průběhu procesu kontrolovat a případně upravovat (průběh tohoto děje je popsán Faradayovými zákony elektrolýzy). Pokud budou používány nerozpustné elektrody, bude stále docházet k redukci a oxidaci a to do doby než lázeň své složky vyčerpá. Po vyčerpání lázně se lázeň stává díky velkému odporu nevodivou a proto je nutné po určité době lázeň doplnit a překontrolovat.

Před samotným pokovováním je nutné provést předúpravu povrchu. Bude-li povrch před samotným pokovením špatně mechanicky nebo chemicky opracován, zvyšuje se riziko špatně naneseného povlaku, který bude mít zhoršené mechanické vlastnosti nebo vůbec nepřilne.

[1]

Předúprava a následné galvanické pokovení můžou vypadat následovně:



Obrázek 1. Základní schéma technologického postupu před a po galvanickém pokovení. [1]

1.2. Faradayovy zákony

Faradayovy zákony byly definovány v průběhu první poloviny 19. století Michaelem Faradayem. Během svých pokusů při rozkladu vodních roztoků zjistil, že množství látky, které bude vyloučené, závisí na množství prošlého náboje roztokem. Z jeho poznatků vycházejí dva Faradayovy zákony elektrolýzy:

1. První Faradayův zákon

Hmotnost látky vyloučené při elektrolýze na elektrodě je přímo úměrná celkovému náboji, který prošel elektrolýzou. Tento zákon může být vyjádřen vzorcem:

$$m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t \quad (1)$$

kde A je tak zvaný elektrochemický ekvivalent dané látky [$\text{kg} \cdot \text{C}^{-1}$],

Q je celkový elektrický náboj [C],

I udává elektrický proud [A],

t je čas [s]

a m je hmotnost vyloučené látky [g] [2].

2. Druhý Faradayův zákon

Látková množství různých látek vyloučených při elektrolýze týmž nábojem jsou chemicky ekvivalentní. Mohou se tedy navzájem sloučit a to beze zbytku anebo se v chemické sloučenině mohou nahradit.

Shrnutím Faradayových zákonů lze vyjádřit tento vztah:

$$\frac{I \cdot t}{F \cdot z} = \frac{M_m}{m} \quad (2)$$

kde M_m je molární hmotnost vyloučené látky (prvku),

m je hmotnost vyloučené látky [g],

z vyjadřuje počet elektronů vyměněných mezi elektrodou a příslušným iontem během oxidačního či redukčního děje ,

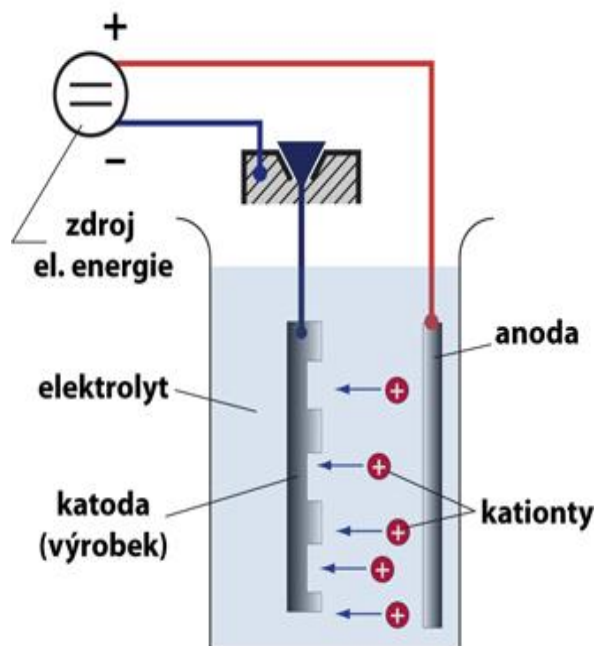
F je Faradayova konstanta ($96\,487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$),

t je čas [s],

a I vyjadřuje elektrický proud [A]. [2], [3],

1.3. Proces elektrolytického pokovování

Elektrolytické neboli galvanické pokovování či povlakování je jednou z nejdůležitějších technologií v rámci povrchových úprav. Při elektrolytickém pokovování dochází právě pomocí elektrické energie k přenosu kationů pokovovacího kovu na povrch pokovované součásti. Celý proces probíhá elektrochemickou reakcí v kapalném prostředí elektrolytu v tzv. elektrolyzáru, který je popsán na obrázku č 2. [4], [5], [1].



Obrázek 2 Schéma elektrolytického pokovování v elektrolyzáru [6]

Anoda:	kov, kterým pokovujeme, například zinek, nikl
Katoda:	výrobek, na kterém probíhá vylučování povlaku z anody
Elektrolyt:	lázeň s daným pH, díky níž dochází k přenosu kovu, který vytváří povlak
Zdroj el. en.:	stejnoseměrného napětí
Kationy:	ionty kovu, kterým je výrobek pokovován [5]

„Na anodě dochází k rozpouštění kovu, na katodě se vylučuje kovový povlak redukcí kovu z kovových solí. Při elektrolýze jsou důležité hodnoty anodické proudové hustoty J_a a katodické proudové hustoty J_k , jejich rozměr se uvádí v $A \cdot dm^{-2}$ “ [1], [6].

Během povlakování vznikají mimo hlavních pokovovacích procesů i procesy vedlejší. Jedním z nich je například vývin vodíku. Reálné množství energie bez zatížení o vedlejší procesy se nazývá proudový výtěžek. Jde o poměr skutečné a teoretické hmotnosti vyloučené látky. Vznik vodíku snižuje elektrickou účinnost lázně, ale také může negativně ovlivnit povlak i podkladový kov vznikem vodíkové křehkosti. [1]

1.4. Svorkové napětí

Velmi důležitou hodnotou udávající minimální napětí, které je potřebné pro překonání polarizace elektrod, je tzv. rozkladné napětí. Rozkladné znamená, že již při minimálním napětí

bude nepřetržitě probíhat rozklad elektrolytu. Nepřetržitý rozklad elektrolytu ale není jediný faktor, který zaručí, že se bude kov správně vylučovat na základní materiál. Velmi důležitá je také proudová hustota. Proudové hustoty, kdy již bude možno pokovovat, bude dosaženo tehdy, když dojde k dalším nárůstu napětí z původního napětí rozkladného. Toto napětí po nárůstu se nazývá *svorkové napětí* a lze jej vypočíst za pomoci následujícího vztahu:

$$E_s = E_r + I \cdot R \quad (4)$$

Kde E_s je svorkové napětí [V]

E_r je rozkladné napětí [V]

I udává pokovovací proud [A]

R je ohmický odpor lázně [Ω] [7]

2. Předúprava povrchu před galvanickým pokovením

Má – li být povlak vyloučen bez vad, tak je potřeba před samotným pokovením provést dokonalé předupravení povrchu. Povrch musí být bez produktů zbylých po předchozím zpracování, jako jsou okuje, rzi, třísky, tuky, maziva, prach, leštící a brusné pasty. Operace upravující povrch před pokovením se souhrnně nazývají *předúpravy povrchu* a dělí se na dvě podskupiny:

- Chemické předúpravy,
- Mechanické předúpravy.

Jak mechanické, tak chemické předúpravy, jsou velmi důležitou součástí galvanických procesů. Nedokonalá předúprava může mít za následek nanesení nekvalitního povlaku. Nejčastěji vzniklé vady na galvanicky vyloučeném povlaku jsou puchýře.

2.1. Mechanické předúpravy

Mechanické úpravy povrchu jsou na seznamu povrchových úprav před galvanickým pokovením jako první. Tyto úpravy dávají povrchu součásti požadovanou kvalitu a vzhled, a částečně ho zbavují největších nečistot.

Mechanické úpravy jsou rozděleny do následujících podkategorií:

- Broušení, kartáčování, leštění,
- Otryskávání,
- Čištění kapalinou při vysokém tlaku,
- Opalování nečistot plamenem,
- Omílání.

Omílání se dále dělí dle pohybu brusiva a obroku na:

- Rotační
- Vibrační
- Odstředivé

2.2. Moření

Moření je používáno pro při povrchové předúpravě ocelí, potřebuje – li být povrch zbaven nečistot. Okolní prostředí působí na oceli a kovy nepříznivě, což má za následek tvorbu anorganických, oxidických sloučenin na povrchu součástí. Jsou jimi zejména okuje (vznikající při vyšších teplotách) a korozní produkty (vznikající za působení vlhkosti).

Základem moření je chemické či elektrochemické působení kapalin za účelem narušení a následném odstranění oxidických vrstev z povrchu. [8], [9], [10].

2.2.1. Chemické moření

K chemickému moření je využíváno:

- Kyselina chlorovodíková,
- Kyselina sírová,
- Kyselina fluorovodíková,
- Kyselina dusičná.

Teplota kyselin pro moření se pohybuje nejčastěji v rozmezí 30 – 50°C. Velmi důležitá je doba, během které je povrch součásti vystaven mořící kyselině. Je – li doba moření příliš dlouhá, mohou na povrchu součásti vznikat vady. Ideální doba ponoru je zhruba 5 – 20 s.

Do mořících kapalin mohou být přidávány přísady, které urychlí rozpouštění oxidických vrstev a detergenty, díky kterým mají lázně odmašťovací efekt.

Moření může probíhat 3 způsoby:

- Ponorem do lázně,
- Nástřikem mořícího spreje,
- Nanášení mořícího gelu. [8], [9], [11].

2.2.2. Elektrolytické moření

Elektrolytické moření probíhá v kyselině fosforečné, sírové nebo v lázni obsahující obě tyto kyseliny. V lázních dochází k rovnoměrnému naleptávání povrchu a tím se zvyšuje přilnavost následně nanášeného galvanického povlaku.

Pracovní podmínky pro elektrolytické moření mohou pro představu vypadat následovně:

- Proudová hustota: 5 – 15 A/dm²,
- Teplota lázně: 20 – 40 °C,
- Doba ponoru: 5 – 20 minut. [9], [12].

2.3. Odmaštění

Má-li být pokovená vrstva kvalitní, je třeba, předpřipravit povrch, který je dobře smáčivý. Toho lze docílit snížením stykového a adhezního napětí odmaštěním součásti v odmašťovací lázni obsahující alkalické soli a hydroxidy. Tyto soli a hydroxidy jsou tzv. základní složky, které zvyšují čistící účinek lázně a zesilují účinnost tenzidů obsažených v lázni. Právě díky tenzidům dochází k snižování povrchového napětí a zvýšení smáčivosti povrchu. Tenzidy musí splňovat následující požadavky:

- Správná odmašťovací schopnost, emulgace, dispergace a pění,
- Dobrá slučitelnost s elektrolytem a stabilita,
- Biologická odbouratelnost.

Rozdělení tenzidů: neionogenní, anionaktivní, kationaktivní a amfoterní.

Odmaštění funguje tak, že dochází k zeslabování a následnému narušení vrstvy nečistot na povrchu součásti, až nakonec dojde k jejich požadovanému vytěsnění.

Mechanismus čištění funguje podle následného schématu:

1. Smáčení povrchu tenzidem,
2. Počátek oddělování nečistot,
3. Oddělování nečistot,
4. Dispergace / emulgace. [13]

2.3.1. Chemické odmaštění

Chemické odmašťování v alkalických roztocích je nejčastěji používaným způsobem prvotního čištění kovových součástí v průmyslu. Jde o velmi účinnou a ekologickou metodu předúpravy povrchu před galvanickým samotným povlakováním.

Chemické odmašťování v alkalických roztocích funguje na principu:

- Čistě chemické změny,
- Fyzikálně-chemického procesu.

Odmašťování se provádí při teplotách pohybujících se v rozmezí 50 – 80°C po dobu 2 až 20 minut v závislosti na stupni znečištění. Nejúčinnější očištění povrchu lze dosáhnout, pohybuje-li se zboží v lázni nebo pohybuje-li se lázeň samotná. Pohyb lázně se dá docílit například ejektorovými tryskami nebo použitím ultrazvuku. Odmašťování doplněné

o ultrazvuk se používá převážně u tvarově složitých a porézních dílů. Lázeň se také musí pro správné fungování kontrolovat, zda není znehodnocena od olejů a jiných nečistot, protože v případě znečištění klesá její odmašťovací účinnost. [9], [13].

2.3.2. Elektrolytické odmaštění

Elektrolytické odmaštění je aplikováno nejčastěji po odmaštění chemickém a těsně před samotným elektrolytickým pokovením. Přílnavost elektrolytický nanoseného povlaku je dána molárními a atomárními silami. Tyto síly působí na velmi malé vzdálenosti, a proto je nutné použít právě elektrolytické odmaštění, které odstraní velice tenké molární vrstvy nečistot na povrchu součásti. Vrstva nečistot na povrchu je rozrušována vylučovanými plyny na elektrodách a následně odváděna do roztoku, ve kterém se odmašťovaná součást nachází. Kvalita odmaštění je dána vodivostí lázně, jejím složením a teplotou.

Lázně pro elektrolytické odmaštění jsou děleny na dva typy:

- Katodické,
- Anodické.

Tyto lázně jsou zahřívány nejčastěji na teploty pohybující se v rozmezí 20 až 50 °C. Doba odmašťování bývá 1 až 5 minut a proudová hustota 0,5 až 10 A.dm⁻². Negativní vlastností tohoto typu předúpravy je, že během katodického odmašťování ocelí dochází k navodkování materiálu a tedy vzniku vodíkové křehkosti. [9], [13].

2.4. Dekapování

Dekapování, jinak také aktivace povrchu, funguje na stejném principu jako moření, jen s tím rozdílem, že se provádí ve zředěnější kyselině chlorovodíkové. Většinou se koncentrace kyseliny pro dekapování pohybuje v rozmezí 8 až 10 %, což je zhruba o polovinu slabší kyselina než u chemického moření. Doba ponoru do kyseliny trvá zhruba minutu a dojde během něho k odstranění velmi tenkých zbylých oxidických vrstev.

Aktivace povrchu se provádí těsně před galvanickým pokovením, aby lépe přilnula nanášená vrstva. [14]

3. Elektrolytické povlaky (Nikl, Zinek, Kadmium)

3.1. Nikl - Charakteristika, Vlastnosti

Nikl lze získat dvěma různými způsoby. Prvním způsobem může být získání niklu z lateritní formy (nikl v této formě zabírá až 60 % světových zásob niklu) zvětráváním magmatu a druhým způsobem můžeme nikl získávat z nikl – sulfidových ložisek. Z celkové produkce niklu ve světě, je zhruba 9 % použito na povrchové úpravy.

Nikl, anglicky *Nickel*, má chemickou značku Ni a protonové číslo 28. Je to feromagnetický přechodný kov stříbrobílé barvy. Jde o kovový materiál s relativně vysokou teplotou tání – nejčastěji se uvádí hodnota 1 453 °C. Nikl je všestranný kov, který disponuje dobrými korozními vlastnostmi a dobrou otěruvzdorností. Často je využíván jako součást slitin díky jeho schopnosti slitiny snadno tvořit. Může být použit s prvky jako např.: měď (Cu), mangan (Mn), chrom (Cr) a zinek (Zn).

Je hojně využíván pro povlakování. Lázní pro elektrolytické niklování existuje několik druhů. Například síranové, chloridové, sulfamátové. Elektrolyty by měly být slabě kyselé s hodnotami pH pohybujícími se přibližně od 2 do 5. Niklovací elektrolyty obsahují roztoky solí s dvojmocným iontem niklu.

Veškeré niklovací lázně obsahují převážně tyto složky:

- Nositele kovu,
- Vodící sůl,
- Tlumivou sůl,
- Přísady pro vyrovnávání lázně,
- Leskotvorné přísady,
- Přísady zabraňující tvorbě pórů. [14], [15]

3.2. Zinek - Charakteristika, Vlastnosti

Zinek je modrobílý lesklý, křehký kov, který je při vysokých teplotách velmi dobře tažný a kujný a spadá do kategorie těžkých kovů. Chemickou značku má Zn a anglický název *Zinc*, bod tání je na hodnotě 419,5 °C a protonové číslo 30. Na vzduchu se na jeho povrchu velmi rychle vytváří oxidická vrstva.

Získává se oxidací ze sfaleritové rudy (ZnS). Zinek se používá pro pokovování a výrobu plechů a jako součást slitin – nejčastěji s niklem, cobaltem nebo hliníkem. Dále je využíván v podobě prášku k likvidaci rozlité rtuti. [16]

Pro elektrolytické pokovování zinkem existují následující 4 druhy lázní:

- Alkalické kyanidové lázně,
- Alkalické bezkyanidové lázně,
- Kyselé lázně,
- Slabě kyselé lázně. [7]

3.3. Kadmium - Charakteristika, Vlastnosti

Prvek kadmium byl objeven na začátku 19. století F. Stromeyerem a zprvu se hojně využíval v barvířství. Jde o těžký kov, bílé a lesklé barvy s nízkou teplotou tavení (302,9 °C) a teplotou varu 767°C. Je to kov měkký a velmi dobře tažný. Při jeho kontaktu se vzduchem lze velmi rychle pozorovat vznik oxidické vrstvy. Tuto vlastnost má stejnou jako zinek a zinkové povlaky. Je snadno rozpustitelný v kyselinách.

V přírodě se kadmium vyskytuje jako příměs olovených nebo zinkových rud, v samostatných rudách se nevyskytuje. Přibližný obsah kadmia v zemské kůře činí 0,13 ppm. Pro výrobu kadmia se mohou používat i odpadní produkty po zpracování zinku. Z těchto odpadních produktů se může kadmium získávat loužením nebo frakční destilací díky rozdílným teplotám varu zinku a kadmia. Kadmium se vyskytuje v různých sloučeninách:

- CdO – oxid kademnatý, v podobě hnědého prášku, ve vodě nerozpustný,
- $Cd(OH)_2$ – hydroxid kademnatý, bílá sraženina,
- CdS – sulfid kademnatý, rozpustný žlutý prášek. [17]

Díky jeho vlastnostem je kadmium používáno k pokovování součástí aplikovaných v leteckém průmyslu na části, které jsou tepelně namáhané a mohou se dostávat do kontaktu s produkty na bázi ropy. Předností spojovacích součástek, které jsou pokovené kadmíem, není jen dobrá teplotní odolnost, ale i jejich korozivzdornost a snadná demontovatelnost. Dále se pak kadmium používá pro výrobu alkalických akumulátorů a fotovoltaických panelů a v jaderné technice jako přísada do regulačních tyčí používaných v jaderných reaktorech. I přes toto jeho všestranné použití je celosvětový trend snižování produkce a používání kadmia, jelikož je vysoce toxické.

V blízké minulosti byly v Evropské Unii vydány řady směrnic zakazující či omezující používání kadmia. Existují, ale přílohy těchto směrnic upravující zákaz používání kadmia za účelem technického pokroku. Jde například o povolení používat kadmium systémech osvětlení a vizualizace: ve světelných diodách – LED – konvertujících barvu polovodičových nanokrystalových kvantových obrazových bodech. Výjimky ze směrnic o zákazu používání kadmia mají platnost převážně do roku 2018, některé pak už pouze do roku 2016. Po dobu výjimek lze kadmium používat, ale souběžně musí probíhat výzkum materiálů, které by mohli kadmium plně nahradit. [18], [44]

Kadmium je během pokovování spotřebováváno ve formě:

- Kadmiovacích solích – obsah čistého Cd činí 16–18 %,
- Kadmiové anody – obsah čistého Cd činí 100 %. [19]

3.4. Problematika používání kadmia

Kadmium je silně toxické a jeho používání i likvidace jsou přísně kontrolovány příslušnými rozhodnutími, nařízeními a vyhláškami. Kadmium se vyskytuje nejvíce v půdě, dále pak ve vodě a ovzduší. Do ovzduší se nejčastěji dostává ve formě oxidu kadmia – CdO. Oblasti, které jsou považovány za neznečištěné kadmиеm, vykazují jeho koncentraci menší než 1 ng/m³, dalším stupněm jsou znečištěné oblasti s koncentrací v rozmezí 1 – 5 ng.m³. Koncentrace kadmia může být snížena zvýšením pH.

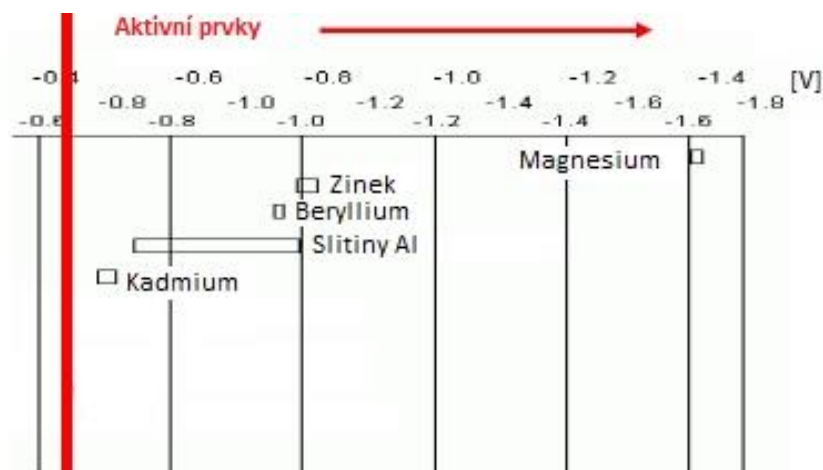
Kadmium neblaze působí na lidský organismus, to především na ledviny, plíce a kosti, ve kterých nahrazuje vápník a tím dochází k zeslabení kostní hmoty, což činí kosti křehčí. Dle EPA (*U. S. Environmental Protection Agency*) je kadmium uvedeno jako pravděpodobný karcinogen, který může způsobovat různé druhy rakoviny a může poškodit lidský plod. Kadmium se do lidského organismu může dostávat vzduchem či z potravy.

Největším zdrojem kadmia v ČR jsou odpadní vody s průmyslových podniků – podniky zaměřené na povrchové úpravy, sklářské podniky a hutnické podniky zaměřené na výrobu neželezných kovů apod. Současný světový trend je snižování produkce kadmia a nahrazování kadmia jinými látkami. [19], [20]

3.5. Alternativy pro náhradu kadmia

Materiálů, které mohou v galvanice nahradit kadmium není mnoho. Na základě porovnání potenciálů jimi mohou být:

- Slitiny hliníku
- Beryllium
- Zinek
- Magnesium



Obrázek 3 Alternativy vhodné jako náhrada kadmia[47]

Tyto prvky mohou nahradit kadmium, jelikož mají zápornější potenciál, ale z funkčního hlediska jsou z mnoha důvodů pro elektrolytické pokovení nevhodné. Magnesium a čistý zinek jsou nevhodné kvůli své vysoké aktivitě, beryllium díky své toxicitě. Bylo ale zjištěno, že vytvořením ZnNi slitiny se sníží aktivita zinku a tím se zinek spolu s niklem stávají vhodnou alternativou kadmia.[47]

4. Slitinové povlaky ZnNi

4.1. Historie a vývoj ZnNi slitinových povlaků

Nejprve byl jako náhrada toxického kadmia používán čistý zinek, ten se ale ukázal z korozních vlastností jako nedostačující a právě proto byl v 80. let minulého století započat vývoj slitinových ZnNi povlaků. Jedni z prvních, kdo začali vyvíjet ZnNi povlaky, které by mohly nahradit kadmium, byly světové automobilky, zejména pak Volkswagen. První ZnNi lázně byly slabě kyselé a primárně se používaly pro kontinuální pokovování plechů používaných v automobilovém průmyslu. V 90. letech minulého století probíhaly pokusy s lázněmi o obsahu niklu 6 – 8 %, které byly, po dalších pokusech, nahrazeny lázněmi o obsahu niklu 12 – 15 %, kdy je vylučována čistá fáze γ . První lázně obsahovaly amonné ionty a kyselinu boritou. Ty jsou v moderních lázních nahrazovány jinými látkami. [21]

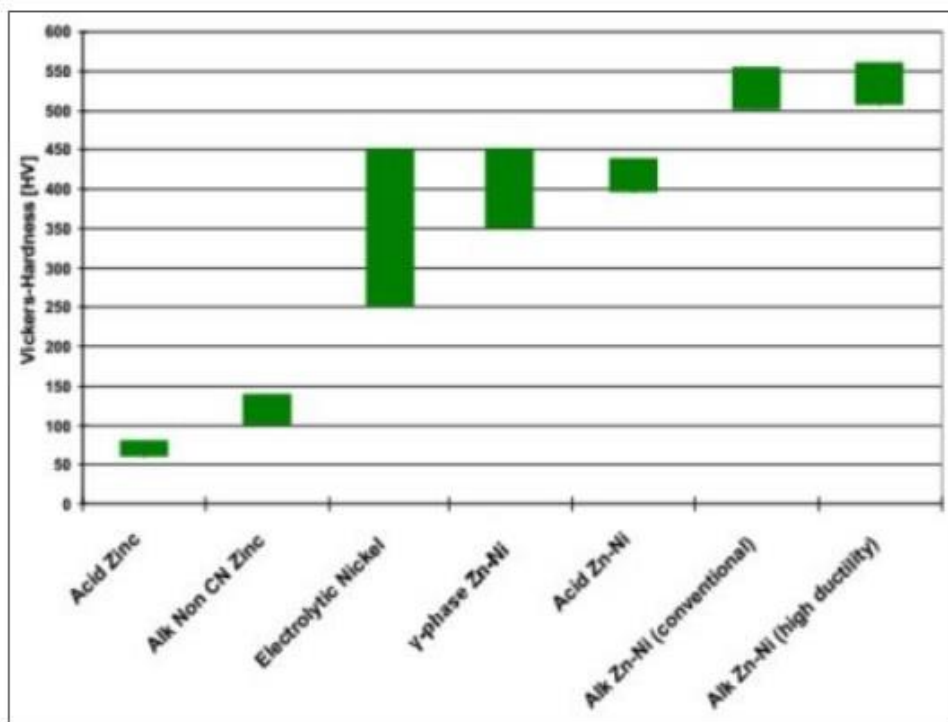
4.2. Charakteristika a vlastnosti slitinového povlaku

Slitinový povlak ZnNi je vůči oceli, na kterou je nejčastěji nanášen, anodický. Pro zinkoniklové povlaky je charakteristická zejména velmi vysoká korozní odolnost a vysoká mikrotvrdość, která se pohybuje v rozmezí 250-350 HV v závislosti na množství niklu v lázni a na jejím typu – čím více niklu v lázni, tím větší mikrotvrdość povlak dosahuje.

Povlak zinek – nikl může být vylučován ze dvou typů lázní. Jsou jimi lázně:

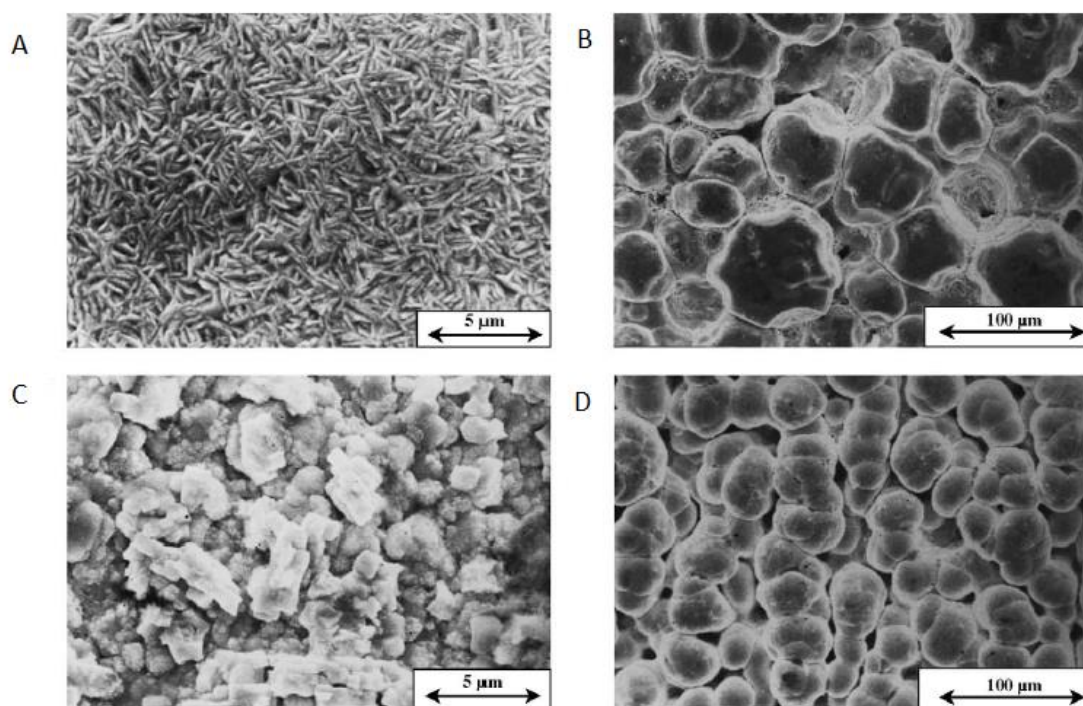
- Alkalické,
- Kyselé.

Povlak ZnNi velmi dobře odolává cyklickým teplotním změnám. Nejlépe jim odolává povlak ze slabě kyselé lázně (pH se nachází v rozmezí 5,3 – 5,6) obsahující 13 až 15 % niklu, přičemž nejčastěji se v praxi používají povlaky s 12% obsahem niklu – dochází u nich k vytvoření vyššího podílu krystalické a stabilní fáze *gama*. Tato tzv. gama fáze je charakteristická vysokou tvrdostí a je tedy vhodná pro součásti, které vyžadují otěruvzdorný povrch. V následujícím diagramu, na obrázku č. 4, je vidět srovnání přibližných tvrdostí povlaků dle Vickerse z alkalických a kyselých slitinových ZnNi lázní s některými dalšími povlaky. [22]



Obrázek 4 – Porovnání tvrdostí dle Vickerse různých povlaků na bázi Zn a Ni [22].

ZnNi povlak se hodí pro pokovování geometricky nenáročných dílů. Díly lze slitinovými povlaky ZnNi pokovovat jak na závěsech, tak v bubnech. [21]



Obrázek 5 – Mikroskopické snímky slitinových galvanických povlaků ZnNi s různým obsahem Niklu. A: 3,3 % Ni, B: 10,2 % Ni, C: 13,2 % Ni a D: 19,0 % Ni. [23]

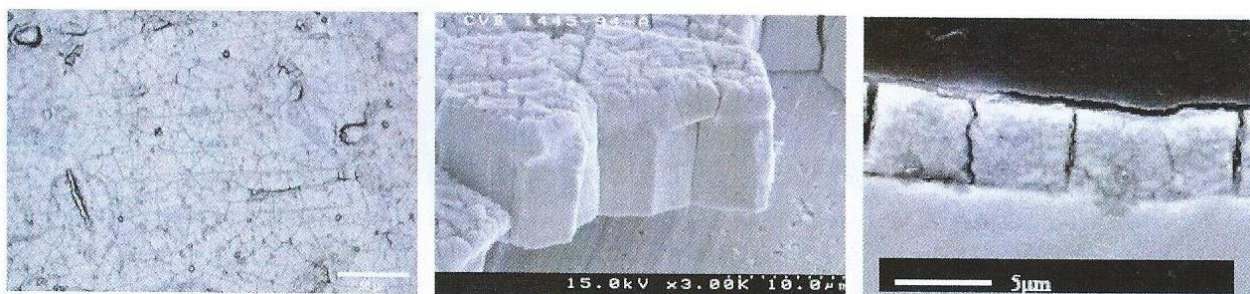
Poměr zinku a niklu v lázni bývá v rozmezí od 1,0 do 1,2 : 1. Do lázně mohou být přidávány organické látky, které zlepšují vlastnosti elektrolytu a výsledného povlaku. Ty to látky zajišťují zejména rovnoměrné rozložení slitiny při různých proudových hustotách, stabilizují lázeň, zlepšují zabíhavost a zlepšují také následnou pasivovatelnost konverzními povlaky na bázi chromu.

Pracovní teploty lázní ZnNi se většinou pohybují v rozmezí 20 – 40 °C. Vyšší teploty vedou ke zvýšenému obsahu niklu ve výsledném zinkoniklovém povlaku. Teplotu je nutné udržovat přibližně na stejné hodnotě po celou dobu procesu pokovení.

Kromě nastavené teploty je také důležitá hodnota pH galvanické lázně, kterou je možné upravovat zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, zředěným hydroxidem sodným nebo destilovanou vodou.

Dalším důležitým faktorem pro nanášení ZnNi povlaků je užitá proudová hustota, která se většinou pohybuje v rozmezí 0,5 – 4 A.dm⁻². Je-li povlak nanášen při nižších či vyšších proudových hustotách vznikají nežádoucí jevy jako:

- Při nižších proudových hustotách se vylučují kovové nečistoty,
- Při vyšších hodnotách dochází k napalování vylučovaného povlaku. [23]



Obrázek 6 - Struktura slitinového povlaku ZnNi. [24]

4.3. Použití slitinových povlaků ZnNi

Slitinové povlaky ZnNi se nejvíce využívají v automobilovém průmyslu jako náhrada kadmia. Využívají se na součástech, které mají mít vysokou korozní odolnost a na důležitých či kritických součástích motoru. Součásti s elektrolyticky naneseným zinkoniklovým slitinovým povlakem se mohou nacházet v prostoru motoru v podobě držáků a spojovacích prvků a dále také v brzdovém systému či na částech podvozku. ZnNi povlaky se uplatní také u výrobců vlakových souprav a letadel na nekritických dílech.

Tyto povlaky jsou vhodné do prostředí, kde je vyšší provozní teplota (např. již zmíněné motory automobilů) a do chloridových prostředí. Na druhou stranu je nevhodný do prostředí s vysokou vlhkostí či do prostředí obsahující vysoké koncentrace oxidu siřičitého. Budou – li se pokovené součásti v takových místech nacházet je lepší použití na pokovení čistý zinek. [25],[24].

4.4. Základní materiál

Základními materiály pro pokovování slitinovými elektrolytickými zinkoniklovým povlaky mohou být:

- Ocel,
- Slitiny hliníku,
- Litina.

Před nanášením kovové vrstvy musí být povrch pokovované součásti dokonale odmaštěn od zbytků předchozího zpracování, jako jsou okraje, rzi, maziva, prach, leštící a brusné pasty.

Obecně lze říct, že předúprava, která je vhodná pro galvanické povlaky zinkové nebo niklové se hodí i pro galvanické slitinové povlaky ZnNi. [26]

4.5. Parametry důležité pro galvanické pokovování ZnNi

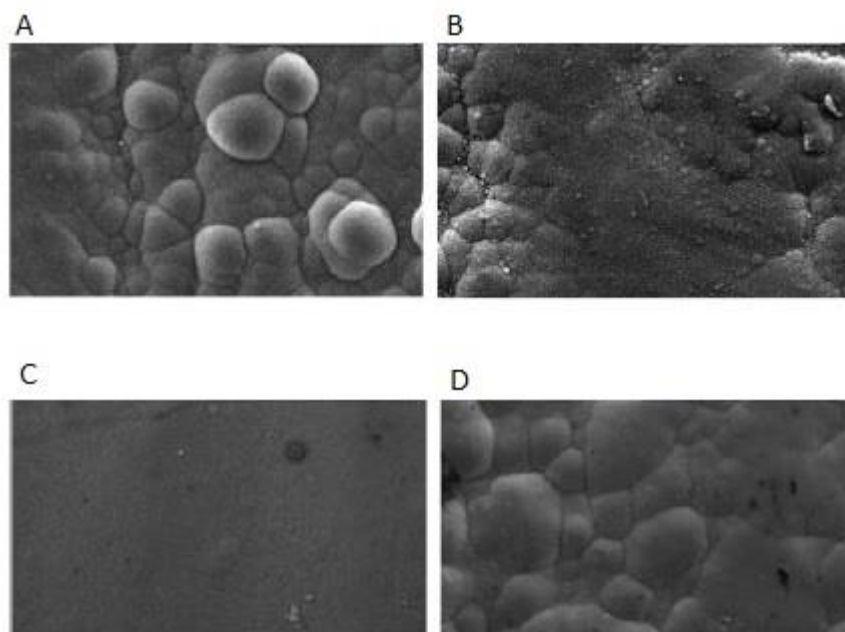
Při elektrolytickém pokovování hrají parametry pokovení důležitou roli jak pro vzhled povrchu a následně celé součásti, tak hlavně pro kvalitu povlaku z pohledu jeho mechanických vlastností.

4.5.1. Druhy lázní, proudová hustota a jejich vliv na morfologii povlaku

Prvními vyvíjenými lázněmi pro slitinové ZnNi povlaky byly *kyselé* lázně na bázi chloridu amonného. V pozdějších letech začali firmy vyvíjet také lázně *alkalické*. Každá z lázní má jak výhody, tak nevýhody a proto jsou v praxi využívány obě.

Obě lázně mají odlišné podmínky provozu a výsledné vlastnosti. Hlavním rozdílem je rychlost pokovení. V laboratořích bylo ověřeno, že rychlejší pokovení probíhá v lázních kyselých a to až dvojnásobně. Povlaky z alkalických lázní jsou tedy vylučovány pomaleji, ale zato mají rovnoměrnější rozložení tloušťky povlaku. Povlaky na součástech pokovených v alkalických a kyselých lázních se liší mimo jiné i vzhledem. Z alkalických lázní jsou povlaky technicky matné, což způsobuje tvorba dendritů kovové slitiny ZnNi.

Rozdílná je i morfologie vzniklých povlaků. Jak je vidět na obrázku č. 7 morfologie povlaků se zásadně liší v závislosti na kombinaci druhu lázně a velikosti proudové hustoty. [42], [22], [10]



A - alkalická lázeň a vysoká proudová hustota,
B - alkalická lázeň a nízká proudová hustota,
C - kyselá lázeň a vysoká proudová hustota,
D - kyselá lázeň a nízká proudová hustota.

Obrázek 7 – Porovnání morfologie zásaditých a kyselých lázní s vysokou a nízkou proudovou hustotou. [22]

Jednou z hlavních výhod kyselých ZnNi lázní je mimo jiné i jejich schopnost přilnout k podkladům, které jsou známy zhoršenou přilnavostí k různým druhům povlaků. Takovým základním materiálem je např. litina. Navíc litina s povlakem ZnNi může být dále upravována. [22]

Alkalické lázně

První alkalické lázně obsahovali přibližně 5 – 7 % Niklu. V průběhu dalšího vývoje se obsah niklu ve slitinovém povlaku zvyšoval a v současné době se nejčastěji používají alkalické lázně s obsahem 12 – 15% niklu, který má jemnou a rovnoměrnou strukturu. Zásadní nevýhodou alkalického procesu je nižší proudová účinnost, která je způsobená alkalickými ZnNi elektrodami. [26]

Tabulka 1 – Možné parametry a složení alkalických slitinových lázní ZnNi [27]

Parametr	Hodnota
Teplota	22-27 °C
Proudová hustota	2 A. dm ⁻²
Vylučovací rychlost	0,4 μm. min ⁻¹

Složky	Množství
Zinek	7 - 9 g.l ⁻¹
Nikl	3,5 - 4,5 g.l ⁻¹
NaOH	100 - 150 g.l ⁻¹
Na ₂ CO ₃	0 - 40 g.l ⁻¹

Vlastnosti povlaků z alkalických ZnNi lázní jsou následující:

- Rovnoměrné rozložení tloušťky povlaku,
- Lepší odolnost proti korozi – ze zkoušek solnou mlhou,
- Mírně vyšší pevnost,
- Lepší odolnost proti namáhání tahem. [22]

Kyselé lázně

Kyselé zinkoniklové lázně měly ze začátku jejich používání problém s nízkou korozní odolností danou nehomogenitou slitiny. I přes tuto jejich negativní vlastnost se na vývoji dále pokračovalo a to díky jejich vysoké proudové účinnosti a tedy i rychlosti pokovování a díky dekorativnímu vzhledu vzniklého povlaku. V současné době se daří negativní vlastnosti potlačovat a vylepšovat tak tyto ZnNi lázně. [28]

Tabulka 2 - Parametry a složení kyselých slitinových lázní ZnNi. [27]

Parametr	Hodnota
Teplota	32 - 40 °C
pH	5,3 - 5,6
Vylučovací rychlost	0,4 μm. min ⁻¹
Proudová hustota anodická	0,5 - 1,0 A. dm ⁻²
Proudová hustota katodická	2 A. dm ⁻²

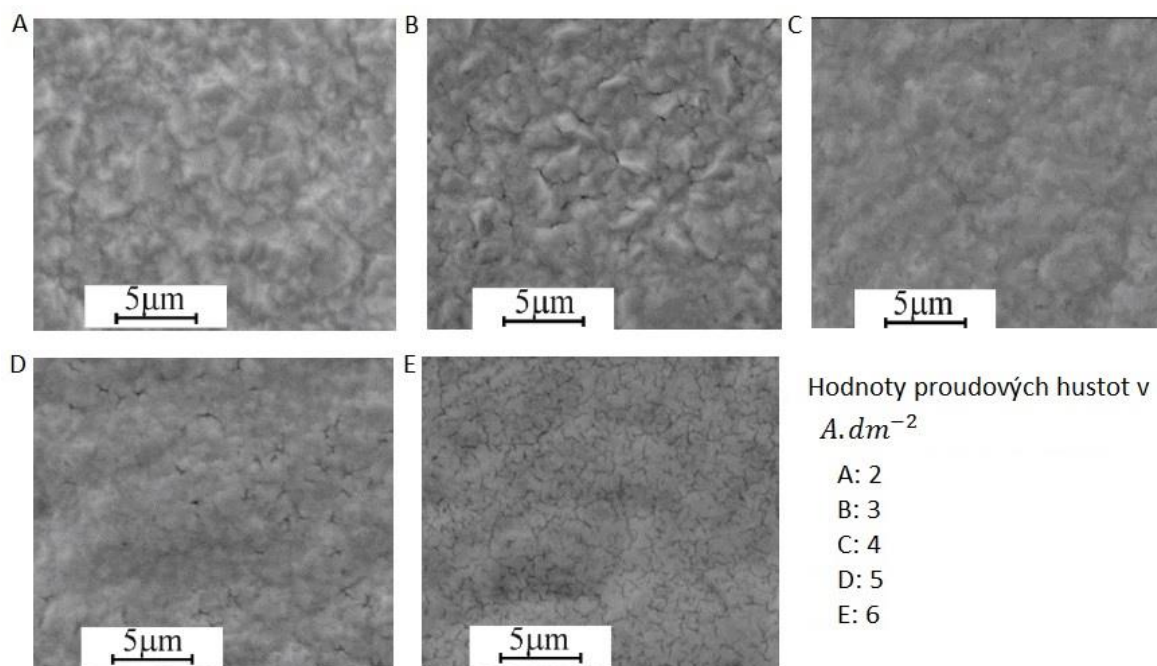
Složky	Množství
Zinek	27 - 37 g.l ⁻¹
Nikl	23 - 31 g.l ⁻¹
Chloridy	150 - 220 g.l ⁻¹
Kyselina boritá	17 - 23 g.l ⁻¹

Vlastnosti povlaků z kyselých ZnNi lázní jsou následující:

- Vyšší efektivita procesu a rychlejší pokovování,
- Lesklejší, jasnější povrch,
- Schopnost být nanášeny na litiny,
- Lepší odolnost proti namáhání tlakem,
- Nízká tlaková a tahová namáháním během pokovování. [22]

Vliv různých proudových hustot na morfologii povlaku

Vzorky, které jsou uvedeny na obrázku č. 8, byly vytvořeny v kyselých lázních. Jsou na nich jasně patrné změny morfologie při různých proudových hustotách. [29]



Obrázek 8 Snímky morfologie povlaku při různých proudových hustotách [29]

Proudovou hustou je možné volit citem ze zkušeností pracovníka či firmy nebo dle následujícího vzorce:

$$i = \frac{w}{A \cdot t} \cdot \frac{c_i \cdot n_i \cdot F}{M_i} \quad [A \cdot dm^{-2}] \quad (4)$$

kde w je měřená hmotnost povlaku [g]

A je povlakovaná plocha [cm^2],

t je doba depozice [s],

c_i je hmotnostní podíl prvku,

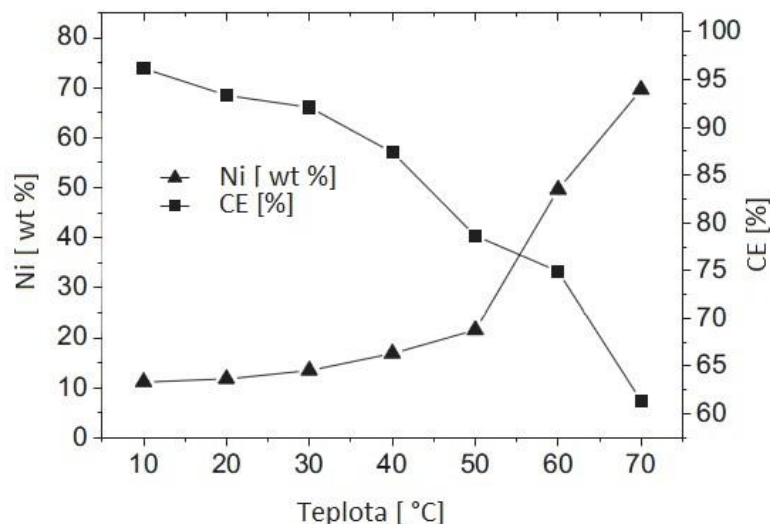
n_i je počet elektronů,

F vyjadřuje Faradayovu konstantu - $96,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$,

M_i je atomární hmotnost prvku [$g \cdot \text{mol}^{-1}$]. [30]

4.5.2. Teplota a proudová účinnost (CE)

Z diagramu na grafu č. 1 je patrné, že se zvyšující se teplotou lázně vzrůstá také hmotností objem niklu ve výsledném povlaku, ale zároveň klesá proudová účinnost lázně. [30]



Graf 1 Závislost obsahu niklu a proudové účinnosti na teplotě lázně [30]

Proudová účinnost (účinnosti elektrického proudu) elektrolytického pochodu je při galvanickém pokovení důležitým ekonomickým hlediskem a její výpočet je následující:

$$\frac{w}{EW \cdot I \cdot t} = \frac{wF}{It} \sum \frac{c_i}{n_i} \cdot 100 \quad (5)$$

kde I vyjadřuje proud [A],

a EW je ekvivalentní hmotnost slitiny.

4.6. Vodíková křehkost

Vodíková křehkost je všeobecně nežádoucí jev. Funguje dle zákonů difúze tak, že atomární vodík proniká do vnitřku materiálu tím rychleji, čím je větší rozdíl H_{ad} (stupeň pokrytí) ku H_{mat} (koncentrace ve vnitřku). Z toho plyne, že vysoký stupeň pokrytí atomárním vodíkem má za následek rychlejší pronikání vodíku do materiálu a naopak. Důležitým faktorem je také doba expozice. Při krátkých dobách působení elektrolytu má malé množství vodíku příležitost vstoupit do materiálu. To znamená, že doba expozice by měla být co nejkratší. Největší riziko vzniku vodíkové křehkosti mají hlavně oceli s vysokou pevností (pevnost v tahu vyšší než 1510 MPa). A právě tyto oceli se nejčastěji pokovují v *kyselých* ZnNi lázních, které snižují pravděpodobnost vzniku vodíkového křehnutí. V průběhu testování bylo zjištěno, že během pokovování slitinovým povlakem ZnNi je nižší výskyt vodíkové křehkosti podkladu než u čistého Zn povlaku.

Během elektrolytického pokovování mohou nastat tyto případy vylučování z roztoku:

1. Pouze vodík – velmi negativní jev pro pokovování,
2. Jen kov – potenciálně nejideálnější stav,
3. Kov i vodík – v praxi nejčastější jev. [31], [45], [46]

5. Následné úpravy slitinových povlaků ZnNi

Slitinové ZnNi povlaky mají trhlinovou strukturu. Tyto trhliny vedou až k podkladovému materiálu a vznikají tak otevřená místa v povlaku. Otevřená místa v povlaku se nazývají anodové oblasti a dochází v nich k anodickému rozpouštění zinku, v těchto místech může nastat, při působení intenzivního korozního prostředí, zhoršení korozních vlastností povlaku a následnému vzniku důlkové koroze - dojde ke změně elektrochemického potenciálu slitinového povlaku, což je nežádoucí. V místech povlaku, kde dochází ke korozi zinku, je vyšší koncentrace niklu. U slitinového povlaku s 12 % niklu může být nárůst niklu v korodujícím místě více jak dvojnásobný. Koroze slitinových povlaků se zpomaluje právě díky následnému nanášení ochranných vrstev.

Nejčastěji se na nanesené slitinové povlaky, jako ochranná vrstva, nanáší anorganické povlaky trojmocného chromu. Chromátové konverzní povlaky s trojmocným chromem mohou nabývat dle přání zákazníka různých barevných odstínů.

Dodatečné úpravy povrchu slitinových povlaků obsahující zinek a nikl mohou být následující:

- Pasivační vrstvy trojmocným chromem,
- Utěšňovací vrstvy,
- Kataforetické vrstvy,
- Vrstvy nanášené práškovou metodou,
- Kombinace předchozích. [24]

5.1.1. Pasivační vrstvy

Pasivace je u slitinových povlaků velmi důležitá, vzniká díky ní ochrana, která zpomaluje degradaci povlaku a tedy i základního materiálu a může také zlepšit vzhled pokoveného povrchu. Pasivační vrstvy dosahují tloušťky mezi 80 a 300 nm. Bariéra může být v podobě galvanicky nanesené vrstvy trojmocného chromu nebo kobaltu.

Pasivační vrstvy chromu mohou být žluté, transparentní, ale také černé. U černé pasivace musí být počítáno s nižšími korozními vlastnostmi – může dojít k prokorodování celým slitinovým povlakem až na základní materiál.

Pasivační vrstva se nanáší převážně na předem vyjasněný pokovený povrch. Aktivace vyjasněním se provádí ve zředěných kyselinách za teploty okolí, po dobu 10 – 15 minut. Po aktivaci a oplachu následuje samotné pokovení v pasivační lázni při teplotách v rozmezí 20 – 50 °C po dobu 30 – 120 sekund a při pH v přibližném rozmezí 2,0 – 3,5. Povlaky

transparentní či modré jsou vylučovány v okolí pH 3,5 a v tloušťkách 80 – 100 nm. Černé povlaky, které mají velké tloušťky pohybující se v rozmezí 200 – 300 nm, pracují při hodnotě pH ~2,0. Pasivační lázně musí být udržovány při stálé teplotě a je třeba zajistit jejich rovnoměrný pohyb. Nejčastěji se rovnoměrného pohybu docílí pomocí čeření vhněným vzduchem. [25]

5.1.2. Utěšňovací vrstvy

Utěšňovací vrstvy, které vytvoří ochranný film, se vyznačují třemi funkcemi:

- Zlepšují mechanické vlastnosti povlaku – odolnost povlaku proti otěru a zlepšení koeficientu tření,
- Zvyšují korozní odolnost zinku v naneseném povlaku,
- Zlepšují vzhled povlaku - transparentní utěšňovací vrstva vytvoří sjednocený barevný povrch a poskytuje stříbrný vzhled součásti.

Používají se lázně organické, anorganické nebo smíšené. Před začátkem pokovování v jakékoli z těchto lázní je velmi důležité provést oplach od pasivační lázně. Organické lázně bývají na bázi akrylátů a anorganické za bázi polysilikátů a aplikují se na pasivovaný povrch ponorem. Nanáší – li se na povlak utěšňovací povlaky, musíme být počítáno s tím, že tyto povlaky zapříčiňují ztrátu elektrické vodivosti součásti a zhoršují možnost nanášení další vrstvy, např. laku apod. Utěšňovací vrstvy mívají tloušťku do 2 μm . [25]

		Utěšňovací lak < 2 μm	Vrchní lak > 2 μm
	Cr ³ pasivace	Cr ³ pasivace	Cr ³ pasivace
Elektrolytický povlak ZnNi	Elektrolytický povlak ZnNi	Elektrolytický povlak ZnNi	Elektrolytický povlak ZnNi
Základní materiál	Základní materiál	Základní materiál	Základní materiál

Obrázek 9 - Kombinace dodatečných úprav slitinových povlaků ZnNi. [24]

5.2. Metody zjišťování složení povlaku

Pro dobré vlastnosti slitinového ZnNi povlaku je důležitý požadovaný obsah Ni a Zn ve struktuře tohoto povlaku. Zda byl povlak správně vyloučen s požadovaným složením, může být zjištěno za pomoci následujících metod:

- Atomová absorpční spektrofotometrie (AAS),
- Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP),
- Rentgenofluorescenční spektroskopie (ECX).

5.2.1. Atomová absorpční spektrofotometrie

U této základní analytické metody zjišťování složení povlaku jde o metodu srovnávací, kdy je měřenou veličinou absorpce – metoda využívá absorpci záření volnými atomy měřeného povrchu. Pro zjištění složení je nutné převést zkoumané látky z vodného nebo nevodného roztoku na volné atomy obsažené v plynné fázi. Metoda využívá faktu, že každý prvek má své charakteristické rozdíly energií mezi elektronovými stavy atomu. Vyhodnocování výsledků se provádí metodou kalibrační křivky nebo standardních přídavek. Atomová absorpční spektrofotometrie je nejvíce využívána při stanovování alkálií těžkých kovů a v analytické chemii. [32]

5.2.2. Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Indukčně vázané plazma je používáno v chemické prvkové analýze přibližně 40 let. Tuto metodu je možné využít pro více než 70 prvků. Jde o velmi citlivou metodu použitelnou jak pro kapalné a plynné vzorky tak pro vzorky pevného skupenství. [33]

5.2.3. Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Vývoj této metody je datován do počátku 20. let minulého století. Funguje na principu interakce rentgenového záření se zkoumaným vzorkem. Dochází při ní k vyrážení elektronů z vnitřních slupek zkoumaného vzorku a následně dochází k přesunu elektronů z vyšších energetických hladin a vyzáření sekundárního rentgenového záření. Sekundární rentgenové záření má specifickou charakteristiku pro všechny prvky. Detektor posléze detekuje záření a dochází k vyhodnocení. Tato metoda je používána ve všech oblastech průmyslu a výzkumu.

6. Koroze

Pod pojmem koroze si lze představit znehodnocení materiálu díky působení chemického, biologického nebo fyzikálně-chemického prostředí. Jde o degradaci materiálu kovového i nekovového. Největší vliv na korozi má atmosféra, dále pak půda, voda a plynná prostředí působící za vysokých tlaků a teplot. Nejčastěji u korodujících materiálů dochází k úbytku materiálu, ale většinou dochází i k zhoršení jejich mechanických vlastností. [34]

6.1. Druhy koroze

Základní dělení koroze je uváděno ve třech skupinách a to podle mechanismu dějů, podle vzhledu a podle korozního prostředí.

Dělení koroze podle mechanismu děje:

- Chemická koroze – v nevodivém plynném a kapalném prostředí,
- Elektrochemická koroze – ve vodivém prostředí. [35]

Dělení koroze podle vzhledu:

- Rovnoměrná – k napadení dochází po celém povrchu se stejnou korozní rychlostí,
- Nerovnoměrná – nachází se jen na některých částech povrchu a ne vždy stejnou korozní rychlostí.

Když už dojde ke korozi součásti je více žádaná koroze rovnoměrná, jelikož ji lze lépe kontrolovat a předvídat její budou stav a průběh. [35]

Dělení koroze podle korozního prostředí:

- Atmosférická koroze,
- Ve vodním prostředí,
- Přírodní vody,
- Průmyslové vody,
- Půdní koroze,
- Koroze způsobená mikroorganismy. [35]

6.2. Metody ochrany povrchů proti korozi

- Volba materiálu a konstrukce a upravení prostředí,
- Ochranné povlaky a elektrochemická ochrana. [35]

6.2.1. Volba materiálu a konstrukce a úprava prostředí

Během volby materiálu musí být brán zřetel na místo použití pokovované součásti a na případný použitý spojovací materiál. Jiné materiály se budou aplikovat do prostředí s nízkou korozní agresivitou a jiné do prostředí s vysokou korozní agresivitou jako např. motor automobilu.

Vhodná konstrukční úprava může výrazně snížit rychlost koroze součásti. Toho lze docílit omezením ostrých přechodů, dutin a důlků, kde se můžou hromadit nežádoucí kapaliny a plyny. Ne vždy lze upravit prostředí, kde bude součást pracovat. Nejčastěji se upravuje alespoň prostředí, kde se daná součást skladuje.

Nejlepší metodou úpravy prostředí je celková eliminace složek, které způsobují korozi. Dále mohou být změněny fyzikální parametry prostředí jako např. úprava teploty a pohyb vzduchu. Další z možností je přidání inhibitorů nebo-li látek zpomalujících korozní proces. Inhibitory se rozdělují na:

- Oxidační látky – zvyšují rychlost katodického děje,
- Látky brzdící anodický proces,
- Látky pro snadnější redukci složek v prostředí. [35]

6.2.2. Ochranné povlaky

Ochranné povlaky jsou nejčastěji používány i v případě, že je vhodně zvolen materiál, a vyhovující konstrukce. Povlaky na ochranu povrchů se dělí na:

- Organické,
- Anorganické,
- Kovové,
- Nekovové.

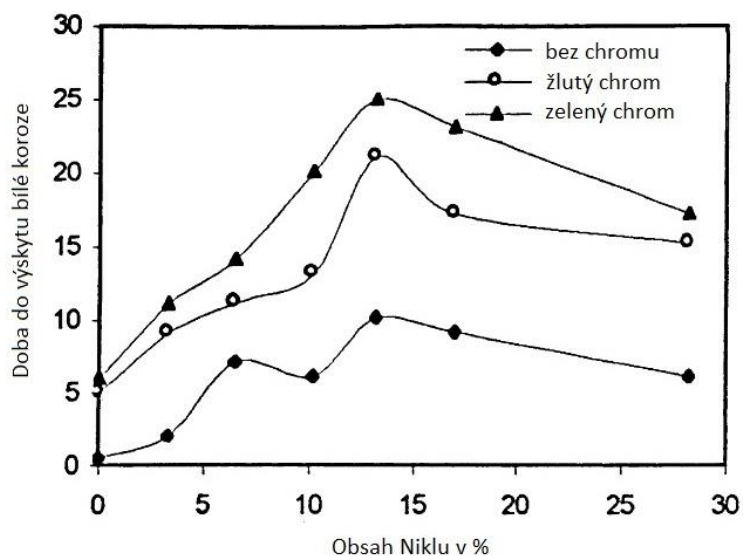
Kovové povlaky mohou pokovenou součást chránit jako anoda nebo jako katoda. Pokud je základní materiál katodou a povlak anodou, dochází k prvotní korozi povlaku – povlak se stává obětovanou anodou. V druhém případě bude povlak jen bariérou. [35]

6.3. Koroze slitinového povlaku ZnNi

Jsou – li ZnNi povlaky vystaveny koroznímu prostředí, dochází k selektivnímu snižování obsahu zinku ve slitinovém povlaku a tím dochází ke zvyšování obsahu niklu na povrchu nanesené vrstvy. Tím se stává korodující povlak ušlechtilějším. Obsah niklu v ušlechtilém korodujícím povlaku se pohybuje v rozmezí 20 až 30 %. Z toho vyplývá, že koroze ZnNi

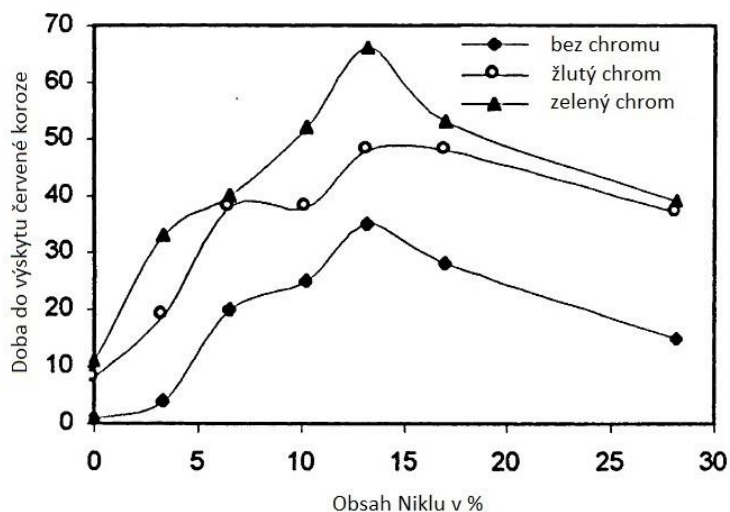
slitinového povlaku není pouze negativní pochod. Vedle tohoto kladu se u ZnNi povlaku vyskytují i negativní vlastnosti jako například vznik bílého závoje či lokálního důlkového napadení korozí.

Velmi dobrá korozní odolnost slitinového povlaku ZnNi se může dále zlepšovat využitím následných povrchových úprav jako je pasivace vrstvou chromu (žlutého/zeleného, černého nebo transparentního), utěsněním apod. [23], [36], [43].



Graf 2 Vyděření doby do výskytu bílé korozí v porovnání s obsahem niklu v povlaku ZnNi v závislosti na druhu pasivace. [36]

V době, kdy se objevuje bílá korozí, dochází ke korozí zinku ze slitinového povlaku a hromadění korozních produktů zinku na povrchu korodujícího povlaku. [36]



Graf 3 Vyděření doby do výskytu červené korozí v porovnání s obsahem niklu v povlaku ZnNi v závislosti na druhu pasivace. [36]

Ve chvíli, kdy se začne objevovat červená koroze, víme, že již dochází ke korozi základního ocelového materiálu. [36]

Tabulka 3 - Výsledky korozních zkoušek v prostředí neutrální solné mlhy. [24]

Následná povrcová úprava	Korozní odolnost do vzniku korozních produktů [h]			
	Korozní produkty Zinku		Korozní produkty podkladu	
	Bez teplotního zatížení	S teplotním zatížením	Bez teplotního zatížení	S teplotním zatížením
Bez utěsnění	50 -380	40 -230	1 000+	1 000+
S utěsněním	7 - 1 000	120 - 1 000	1 000+	380 - 1 000

Koroze základního materiálu vzniká o mnoho hodin později než bílá koroze a to díky objemové korozi, která vzniká na ZnNi povlaku, která dokáže červenou korozi výrazně zpomalit.

6.4. Korozní zkoušky

Korozní zkoušky jsou dány normou nebo samotnými odběrateli. Zkouškou pro korozní odolnost může být zkouška dle ČSN EN ISO 7384 - Korozní zkoušky v umělé atmosféře. Velmi často se používá zkouška dle ČSN EN ISO 9227 - Korozní zkoušky v umělých atmosférách. Zkoušky solnou mlhou.

6.4.1. Zkouška dle ČSN EN ISO 9227 – Korozní zkoušky v umělých atmosférách

Zkoušky obsažené v normě umožňují srovnávat a udržovat úroveň kvality kovových povrchů, jak s protikorozní ochranou, tak bez ní.

Tato norma se zabývá třemi druhy zkoušek:

- NSS – zkouška v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného,
- AASS – zkouška v mlze okyseleného roztoku chloridu sodného,
- CASS – zkouška v mlze okyseleného roztoku chloridu měďnatého.

Zkouška NSS je používána pro:

- Kovy, jejich slitiny a kovové povlaky,
- Konverzní povlaky,
- Povlaky vytvořené anodickou oxidací,
- Povlaky organické nanášené na kovové povlaky. [37]

Zkouška solnou mlhou stanovuje parametry, kterými se má proces zkoušení řídit, ty jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4 - Zkušební podmínky zkoušek v solné mlze. [37]

Parametry zkoušky	NSS	AASS	CASS
Teplota	35 °C ± 2°C	35 °C ± 2°C	50 °C ± 2°C
Průměrná rychlost hromadění rozprašované mlhy z vodorovné sběrné plochy 80 cm ²	1,5 ml/h ± 0,5 ml/h		
Koncentrace roztoku chloridu sodného - v nahromaděném roztoku	50 g.l ⁻¹ ± 5 g.l ⁻¹		
pH - v nahromaděném	6,5 - 7,2	3,1 - 3,3	3,1 - 3,3

Pozn.: Roztok, který byl v solné komoře rozprašován, se nesmí být v další zkoušce použit.

Zkušební doba může být různá, ale nejvhodnější je volba doby dle normy a to v následujících rozmezech v hodinách: 2, 6, 24, 48, 96, 240, 480, 720, 1 000.

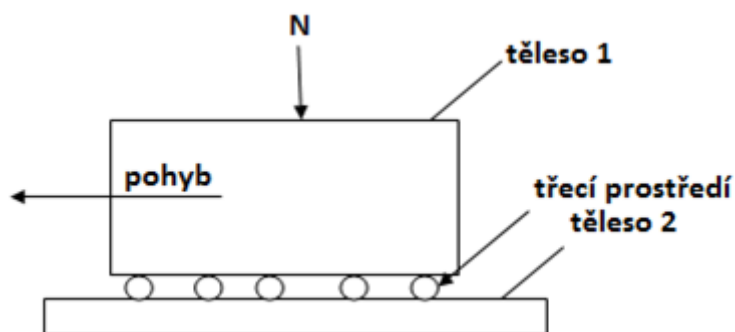
Vyhodnocování výsledků zkoušky dochází po půlhodinovém až hodinovém osychání vzorků mimo zkušební komoru, aby nedošlo k odstranění korozních zplodin. Následně se mohou výsledky zkoušky vyhodnocovat dle těchto kritérií:

- Vzhled bezprostředně po zkoušce,
- Vzhled po odstranění korozních zplodin z povrchu,
- Počet a rozmístění korozních poškození (bodů, trhlin, puchýřů, podkorodování apod.),
- Změna hmotnosti sledovaného vzorku,
- Změny mikrostruktury,
- Změny mechanických vlastností. [37], [38].

7. Tribologie

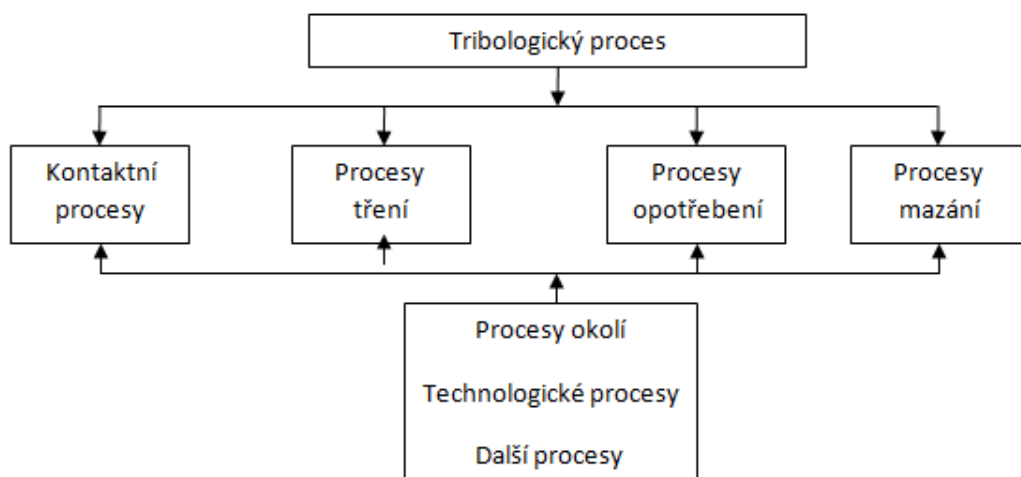
Tribologie je vědní obor studující chování navzájem se dotýkajících těles během jejich vzájemného pohybu. Vzájemné pohyby těles mohou být valivé, kluzné, nárazové nebo kmitavé. Pohyby v reálním životě nemusí probíhat jen čistě těmito způsoby, ale často se uplatňují kombinace dvou a více pohybů současně.

Tribologie je uplatňována v mnoha oblastech vědy. Součástí tribologie v oblasti strojírenství je tzv. tribotechnika, která zkoumá její procesy a aplikuje výsledky do praxe. Cílem tribologie, a tedy i tribotechniky, je vyvíjet povrchy, které během vzájemného působení podléhají účinkům tření a také opotřebení co nejméně. K tomu je využíváno tzv. tribologického systému (obr. č. 10), ve kterém dochází za působení normálové síly ke styku a vzájemnému pohybu dvou těles za přítomnosti třecího prostředí. [39]



Obrázek 10 - Základní schéma tribologického systému

Tribologický systém funguje v daném čase a v prostoru a je popsán vazbami na obrázku č. 11



Obrázek 9 - Obecné vazby v tribologickém procesu

7.1. Tření

Tření vzniká během kontaktu mezi tělesy mezimolekulárně – mechanickými interakcemi.

Tření je převážně jev nežádoucí, ale na některých místech, jako během brzdného procesu, je vyžadován. V místech, kde je nežádoucí snižuje účinnost technických jednotek a je snaha ho eliminovat nebo alespoň zmenšit. Tření je děleno nejčastěji na tření valivé, tření s prokluzem při pohybu dvou těles a tření při kombinaci těchto dvou druhů (valivé tření s případným prokluzem).

Dále ho lze dělit na:

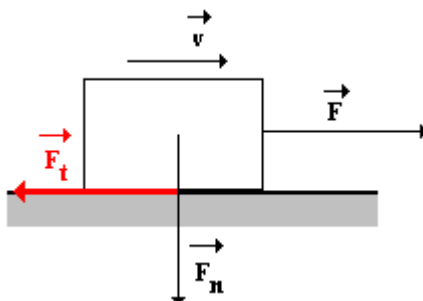
- Vnitřní,
- Vnější,
- Smykové,
- Valivé,

A vnější tření se dělí dále na tření ve stavech:

- Tuhých,
 - čisté tření,
 - v adhezních vrstvách,
- Kapalných,
- Plynných,
- Plazmatických.

Reálná tělesa v reálných podmínkách bývají odírány i v kombinaci těchto prostředí a musí být počítáno s tím, že povrch reálných tuhých těles není nikdy bez nerovností. [1], [40].

7.1.1. Smykové tření



Obrázek 12 - Schéma smykového tření [41]

Smykové nebo-li kluzné či vlečné tření se dělí na smykové tření statické (klidové) a smykové tření dynamické (za pohybu). Tření je popisováno dvěma koeficienty, jsou jimi koeficienty statický (μ_0) a dynamický (μ). Statický součinitel (koeficient) smykového tření je definován ve chvíli, kdy se těleso začne pohybovat z klidového stavu. Oproti tomu dynamický součinitel smykového tření je zaznamenáván během pohybu.

Statický součinitel smykového tření je vždy větší než dynamický, jelikož klidová třecí síla působící na těleso je větší než třecí síla tělesa v pohybu.

$$\mu_0 = \frac{F_t}{F_n} [-] \quad (4)$$

Kde μ_0 je statický součinitel smykového tření,

F_t udává třecí sílu,

a F_n sílu normálovou.

7.2. Opotřebení

Jsou-li dvě tělesa v tribologickém systému v kontaktu, tak mezi nimi probíhá tření a vzniká tedy opotřebení. Definice říká, že opotřebení úbytek je materiálu z povrchu jednoho nebo dvou stýkajících se povrchů tuhých těles. Styk těchto těles je nazýván tzv. styk reálných těles. Během opotřebení jde o degradační proces, kdy se snižuje funkce, životnost a celková kvalita povrchu. Norma ČSN 01 5050 říká, že opotřebení je trvale nežádoucí změna povrchu (jeho rozměrů), která je způsobena vzájemným na sebe působících funkčních povrchů nebo povrchu

a opotřebovávajícího se média. Projevuje se jako přemísťování nebo odstraňování částí z povrchu mechanickými nebo chemickými účinky (nebo v doprovodu s vlivy např. elektrochemickými či elektrickými). Hlavní znaky opotřebení jsou mikroplastická deformace, změna struktury, únava a aktivace povrchových vrstev a vznik oxidů na povrchu.

Styk reálných těles začíná prvním dotykem dvou těles na několika bodech povrchu, tyto body jsou nejvyšší výčnělky styčného povrchu. Pokračuje-li styk těles, zvětšuje se měrný tlak a tak vznikají plastické a elastické deformace výčnělků na povrchu, díky tomu se do kontaktu dostávají i ostatní místa na povrchu součástí. Celý tento proces probíhá do doby než je plocha styku dostatečně velká, aby odolala působícímu zatížení na plochy. Deformace často zapříčiní porušení ochranných vrstev (absorpční a oxidační vrstvy) a tak dochází ke styku základních materiálů a tím vzniká jejich opotřebení.

Opotřebení může vznikat způsoby mechanickými či chemickými. Během procesu opotřebení probíhají i vedlejší účinky jako korozní, elektrochemické apod.

Nejčastější dělení opotřebení vypadá následovně:

- Adhezní
- Abrazivní
- Erozivní
- Kavitační
- Únavové
- Vibrační

ADHEZIVNÍ OPOTŘEBENÍ

Jde o porušování povrchových vrstev, čímž následně dochází ke styku základních materiálů. Objevují se tzv. mikrospoje, které vznikají interakcí nerovností obou povrchů. Tím dochází k vytrhávání a přenosu materiálu z jednoho funkčního povrchu na druhý. Právě tímto mechanismem je adhezivní opotřebení při relativním pohybu charakterizované. Velikost adhezivního opotřebení se dá ovlivnit médiem mezi styčnými plochami. Na jeho vznik a velikost mají vliv:

- Hloubka vniku nerovností,
- Schopnost materiálu vytvářet adhezivní spoje,
- Rychlost relativního pohybu,
- Zatížení při opotřebovávání.

Adhezivní opotřebení může být rozdělováno dle intenzity na stupnici od mírného opotřebení až po intenzivní opotřebení. Následkem intenzivního opotřebení může dojít až k zablokování součástí (přerušeni relativního pohybu díky vzrůstu odporu proti tomuto pohybu) tak zvanému zadírání. [40]

ABRAZIVNÍ OPOTŘEBENÍ

Zde jde o oddělování částic z opotřebovávaného funkčního povrchu za účinků druhého tělesa s tvrdším a zároveň drsnějším povrchem nebo tělesa s řízeným obsahem abrazivních částic.

Abrazivní opotřebení může být dvojího typu:

1. abrazivní částice opotřebovávají jedno těleso, jeden funkční povrch
 - jde o interakci dvou těles a to částice – povrch,
2. abrazivní částice se nacházejí mezi dvěma povrchy, zde mohou částicemi zapříčiňujícími opotřebení být např. nechtěné nečistoty z okolí.
 - jde o interakci tří těles a to povrch – částice – povrch.

Při intenzivním abrazivním opotřebení nepoškozují povrch součásti jen abrazivní částice, ale také rázy a tlak. Ty přispívají k výrazné plastické deformaci povrchu. Důležitými faktory, které určují míru opotřebení, jsou také délka kluzné dráhy a tvrdost povrchu obou těles. Čím delší je kluzná dráha, tím je větší opotřebení a čím tvrdší povrchy, tím se opotřebení snižuje. [40]

EROZIVNÍ OPOTŘEBENÍ

Jde o poškozování povrchu oddělováním jeho částíček a jejich následným odstraněním z blízkosti povrchů. Částice mohou být unášeny médii, jako jsou:

- kapaliny – turbíny, armatury, trysky aj,
- plyny – ventilátory, tryskače apod.

I erozivní opotřebení má různou intenzitu, ta je ovlivněna mnoha faktory ovlivňující jak médium a částice, tak i odíraný povrch. Těmito faktory jsou hlavně teplota a chemické složení nosného média, relativní rychlost média, tvar a tvrdost částic a také jejich úhel dopadu na povrch. Důležitým faktorem jsou také druh a vlastnosti materiálu, který erozivně opotřebováván.

U erozivního opotřebení (na rozdíl od abrazivního a adhezivního opotřebení, kde jsou opotřebovávány vrcholky nerovností povrchu) může vznikat opotřebení i v nejnižších částech mikropovrchu a tím může vznikat nerovnoměrné porušení povrchu a jeho následné zvlnění. [40]

KAVITAČNÍ OPOTŘEBENÍ

Kavitační opotřebení je zapříčiněno tzv. kavitací, což je vznik a následný zánik jakýchsi dutin či bublin v kapalině, ve které součástka pracuje. Dutiny vznikají při lokálním poklesu tlaku a následně v místě, kde je tlak vysoký, implodují. Tento proces způsobuje hydrodynamické rázy, které opotřebovávají povrch. Současně s kavitačním opotřebením probíhá opotřebení povrchu korozí a erozí. Kavitaci rozdělujeme na:

- hydrodynamickou – nastává, když nastane lokální zvýšení rychlosti proudění kapaliny,
- akustickou – ta nastává, když kapalinou projde intenzivní akustická vlna.

Po implozi dutiny vznikne rázová vlna a ta, má velmi destruktivní účinek na materiál v okolí. Okolní materiál je ovlivněn jak mechanicky, tak tepelně. Po čase začínají vznikat mikrotrhliny a následní oděr materiálu. Kavitace kromě kavitačních opotřeбенí způsobuje značné ztráty účinnosti, ráz a tím i hluk. Účinky tohoto opotřeбенí se dají snížit vhodnou konstrukcí a vhodným materiálem. K tomuto opotřeбенí dochází nejčastěji u čerpadel, vodních turbín a u hydraulických systémů. Může se vyskytovat i na částech strojů, které jsou chlazené kapalinou. [40]

ÚNAVOVÉ OPOTŘEBENÍ

Jde o postupné hromadění poruch v povrchové vrstvě daného materiálu při opakujících se stykových napětích v určitých oblastech povrchu. Únavové opotřeбенí se projevuje vydrolováním materiálu jinak také zvaném pitting.

Dělení druhů únavy materiálu:

1. vysokocyklové – zde je stykové napětí pod mezí kluzu,
2. nízkocyklové – stykové napětí se pohybují nad mezí kluzu.

Únavové opotřeбенí se nejčastěji objevuje u ozubených kol, valivých ložisek a u dalších strojů a součástek, které pracují ve vibrujícím prostředí či se silnými rázy. Dochází ke zhoršení funkce strojů, zvýšení vibrací a hlučnosti. Při vysokých smykových namáháních v povrchové vrstvě křehkých nebo málo plastických materiálů dochází ke křehkým lomům. Únavové opotřebování se postupně zhoršuje a v kritické chvíli přichází tzv. únavový lom, díky kterému dochází k náhlé poruše součásti. Tomuto nebezpečnému typu opotřeбенí se dá předjít vhodným konstrukčním řešením, volbou vhodného materiálu a pravidelnými preventivními kontrolami. [40]

VIBRAČNÍ OPOTŘEBENÍ

Stejně jako u ostatních typů opotřeбенí, jde i u vibračního opotřeбенí o oddělování částic z povrchu opotřebovávaného materiálu. Částice jsou z povrchu odnímány po poškození povrchu materiálu kmitavými tangenciálními posuny povrchů těles. Vibrace opotřeбенí mají velmi malé amplitudy – pohybují se do 100 μm . Na povrchu opotřeбенé součástky se většinou tvoří oxidy opotřebovaného materiálu, čímž dostává součástka specifické zabarvení. Pro litiny a oceli je to barva hnědočervená signalizující přítomnost oxidů železa. Oxidy ovlivňují průběh a intenzitu opotřeбенí. [40]

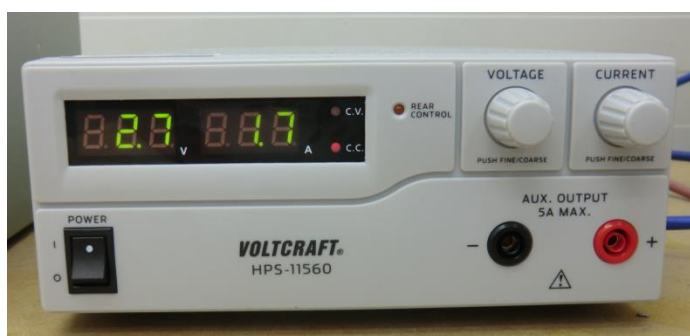
III. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

1. Galvanické pokovování

Prvním úkolem pro úspěšné provedení experimentu bylo nanesení galvanického povlaku na vzorky, které budou dále zkoumány. Pokovení proběhlo ve firmě LATECOERE Czech Republic s.r.o. se sídlem v Letňanech v Praze 9 s využitím jejich pracoviště s lázní a pomůcek.

Jako vzorky byly použity ocelové tablety o rozměrech $d = 20$, $h = 10$, zkosené hrany $0,5 \times 45^\circ$ a drsnosti povrchu $Ra = 0,2 \mu\text{m}$, které byly před použitím řádně odmaštěny.

1.1. Pracovní zařízení pro galvanické pokovování



Obrázek 103 Spínaný laboratorní zdroj Voltcraft HPS-11560, 1 - 15 V, 0 - 60 A, DC



Obrázek 14 Pracoviště pro pokovení zkušebních vzorků s povlakem ZnNi



Obrázek 15 Rentgenový fluorescenční analyzátor X-Strata 980

Rentgenový fluorescenční analyzátor je vhodný pro měření tloušťky slitinových povlaků, ale dokáže také provádět analýzu zkoumaných povlaků. V našem případě byla za pomoci tohoto zařízení zjištěna tloušťka povlaku a jeho procentuální obsah zinku a niklu.

Tento přístroj měří % s přesností $\pm 0,2$ % a μm s přesností $\pm 0,1$ μm .

1.2. Průběh galvanického pokovování

Nejprve byla pokovena zkušební deska z korozivzdorné oceli pro seznámení se s chováním poskytnutého elektrolytu firmou LATECOERE Czech Republic s.r.o. Pro experiment byly na základě této zkoušky nastaveny parametry použité alkalické ZnNi lázně, které jsou uvedeny v tabulce č. 5.

Tabulka 5 Parametry pokovení

Parametry pokovení	
Druh lázně	Alkalická
Teplota lázně	22 ± 1 °C
Proud DC	1,7 A
Napětí	2,7 V
Proudová hustota	$2,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$

Povlaky slitinového ZnNi byly nanášeny na čistý, odmaštěný povrch bez podkladové elektrolytické vrstvy. Galvanicky vyloučené ZnNi povlaky bývají často dále upravovány. Nejčastěji se na jejich povrch dále nanáší pasivační vrstva trojmocného chromu, ale na našich

testovaných vzorcích tato vrstva není. V této práci budou zkoumány vlastnosti čistého dále galvanicky neupraveného ZnNi povlaku, za účelem zjištění jeho vlastností.

Výhodou této alkalické lázně je její teplota použití, která je nízká a není tedy potřeba použít žádné topné těleso. V našem experimentu byla teplota lázně totožná s teplotou okolí, která byla v laboratoři. Laboratoř je oddělená od zbytku haly, aby nedocházelo k výrazným teplotním výkyvům.

Pro experimentální část této práce byly vytvořeny 3 povlaky o různých tloušťkách, které budou dále testovány a porovnávány mezi sebou. Zvolené tloušťky povlaků jsou:

- 5 μm ,
- 8 μm ,
- 13 μm .

1.3. Vyhodnocení pokovení

Po odzkoušení lázně, nastavení parametrů a samotném pokovení byla provedena analýza tlouštěk povlaků a jejich složení na zařízení X-Strata 980. Z této alkalické lázně vzešly povlaky 3 povlaky o různých tloušťkách s procentuálním obsahem niklu od 16,3 % do 17,4 %, kdy nejmenší obsah niklu měly povlaky s největší tloušťkou, porovnání je přehledně zobrazené v tabulce č. 6.

Tabulka 6

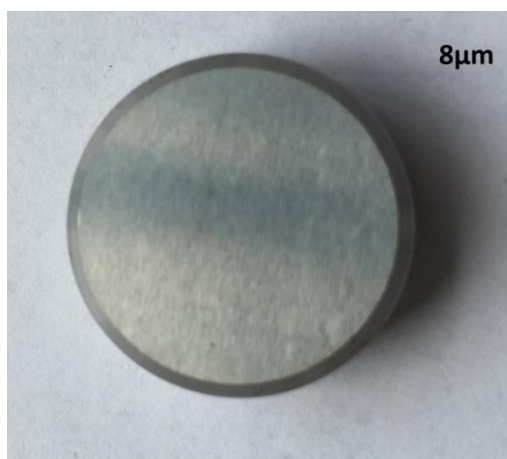
Označení vzorků	Tloušťka povlaku	Obsah Ni [%]	Doba expozice [min]	Materiál zavěšení
5.1	5,4	17,4	30	korozivzdorná ocel
5.2	5,6	17,6	20	měď
5.3	5,2	17,4	20	měď



Obrázek 16 Fotografie ukazující vzhled povlaku o tloušťce 5 μm

Tabulka 7

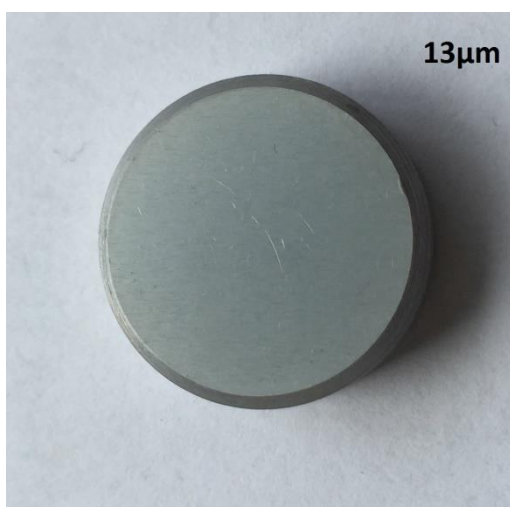
Označení vzorků	Tloušťka povlaku	Obsah Ni [%]	Doba expozice [min]	Materiál zavěšení
8.1	8,4	17,4	40	korozivzdorná ocel
8.2	7,9	16,7	40	korozivzdorná ocel
8.3	8,9	16,9	30	měď



Obrázek 17 Fotografie ukazující vzhled povlaku o tloušťce 8 µm

Tabulka 8

Označení vzorků	Tloušťka povlaku	Obsah Ni [%]	Doba expozice [min]	Materiál zavěšení
13.1	12,7	16,8	45	měď
13.2	13,1	16,7	45	měď
13.3	13,1	16,3	45	měď



Obrázek 18 Fotografie ukazující vzhled povlaku o tloušťce 13 µm

Všechny tři povlaky byly foceny za stejných světelných podmínek a stejným fotoaparátem [CANON IXUS 155]. Povlak o tloušťce 13 μm je zřetelně matnější než povlaky s menší tloušťkou.

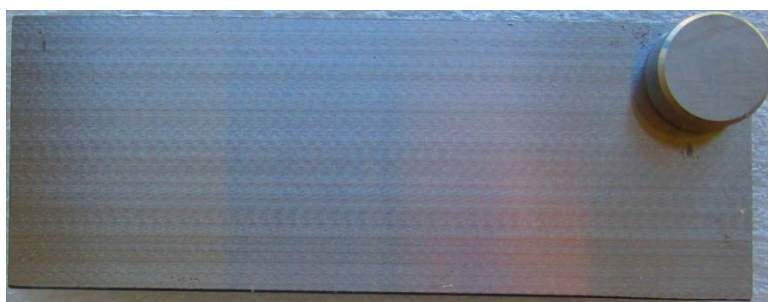
Tabulka 9 Průměrné hodnoty tlouštěk povlaků a procentuálního obsahu Ni ve slitinovém povlaku

Průměrná tloušťka povlaku	Průměrný procentuální obsah Ni
5,4	17,5
8,4	17,0
13,0	16,6

2. Tribologické testování povlaků

Pro tribologické zkoušky vyloučených slitinových povlaků byl použit tribometr TOP 3. Ten slouží k měření opotřebení povlaků a k měření adhezivního tření. Pro tento stroj je určena funkční dvojice deska – tableta daných rozměrů. Tableta i deska jsou vyrobeny z oceli a jejich rozměry jsou následující:

- Tableta: $d = 20$, $h = 10$, zkosené hrany $0,5 \times 45^\circ$, $R_a = 0,2 \mu\text{m}$,
- Deska: $135 \times 50 \times 8$, $R_a = 0,25 \mu\text{m}$.



Obrázek 19 Zobrazení tribologické dvojice deska – tableta

2.1. Pracovní zařízení

Každý vzorek musí být před začátkem tribologického testování zvážen na přesných vahách, aby mohl být během tribologických zkoušek pozorován hmotností úbytek zkoumaného povlaku.

Vzorky byly nejdříve předváženy na digitální váze pro získání orientační hmotnosti a následně byla na analytické váze zjištěna a zapsána skutečná přesná hodnota jejich hmotnosti.

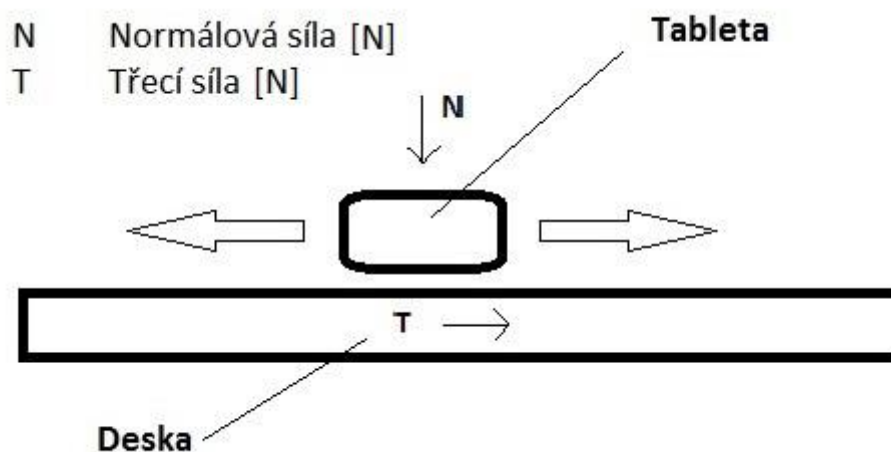


Obrázek 20 Fotografie digitální a analytické váhy pro předvážení a přesné vážení

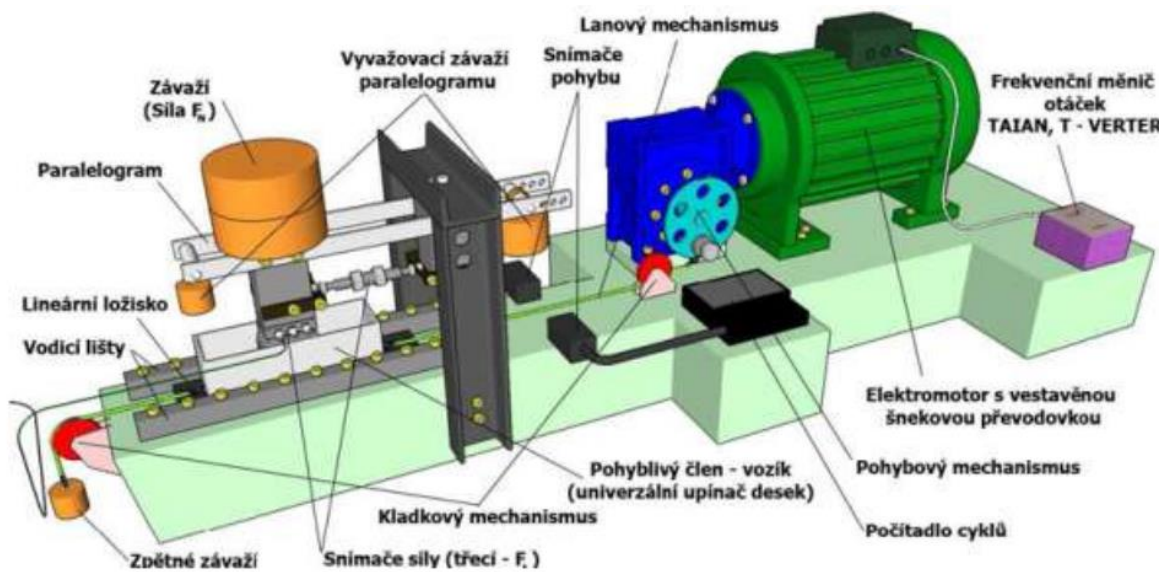
Vzorek, u kterého byla zjištěna hmotnost, mohl být podroben tribologickému testu na tribometru Top 3 určenému k měření adhezivního tření a opotřebení povrchů.

Mezi tribologickou dvojicí dochází k translačně oscilačnímu pohybu – znázorněn na obr. č. 21. Tělesem vykonávajícím tento pohyb je deska, v našem případě deska čistá – nepokovená.

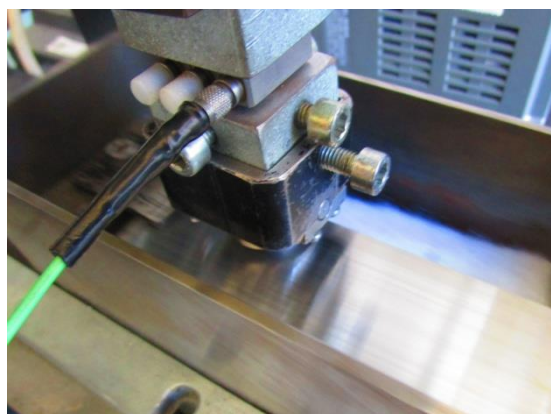
Normálové zatížení je možné volit v rozmezí 0 až 250 N, pro náš test bylo zvoleno zatížení 1 kg, tedy přibližně 10 N, což vytváří tlak, který působí na povrch testované tablety 31,242 kPa. Piezokrytalický snímač, zobrazený na obr. č. 22, předává informace o deformaci do jednotky Kistler 5015 a ta tuto informaci následně vyhodnocuje (přes port RS232) a předává do stolního počítače, ve kterém je nainstalován softwarem *Charge Meter 5015*. Software vytváří soubory s daty a z těchto dat se za pomoci programu *MATLAB* vyhodnocují koeficienty tření.



Obrázek 21 Schéma translačně oscilačního pohybu zařízení TOP 3



Obrázek 22 Zobrazení stroje TOP 3 s popisky jednotlivých součástí [ČVUT v Praze]



Obrázek 23 Piezokrystalický snímač a detail kontaktu tribologické dvojice

2.2. Průběh tribologického testování

Všechny vzorky, které byly testovány v tribometru měly stejné podmínky, což je přehledně zobrazeno v tabulce č. 10. Jednotlivá měření na zařízení TOP 3 trvala 5 minut a po každém tomto pětiminutovém cyklu bylo měření zastaveno a výsledky uloženy. Po každém cyklu byla tableta převážena na analytické váze a byl zapsán její hmotností úbytek. Toto se provádělo, dokud byl vzorek schopen se testu podrobovat. Test byl ukončen ve chvíli, kdy bylo patrné, že dochází k otěru základního materiálu testované tablety.

Tabulka 10 Tribologické dvojice a technické parametry

Funkční pár			Nastavení					Testovací podmínky
Značení	Deska	Tableta	Zatížení [N]	Frekvence [Hz]	Doba měření [min]	Délka dráhy [m]		
5_1	Bez PÚ	ZnNi	10	250	5	33,25	Bez maziva	
5_2	Bez PÚ	ZnNi	10	250	5	33,25	Bez maziva	
5_3	Bez PÚ	ZnNi	10	250	5	33,25	Bez maziva	
5_4	Bez PÚ	ZnNi	10	250	5	33,25	Bez maziva	
8_1	Bez PÚ	ZnNi	10	250	5	33,25	Bez maziva	
8_2	Bez PÚ	ZnNi	10	250	5	33,25	Bez maziva	
8_3	Bez PÚ	ZnNi	10	250	5	33,25	Bez maziva	
8_4	Bez PÚ	ZnNi	10	250	5	33,25	Bez maziva	
13_1	Bez PÚ	ZnNi	10	250	5	33,25	Bez maziva	
13_2	Bez PÚ	ZnNi	10	250	5	33,25	Bez maziva	
13_3	Bez PÚ	ZnNi	10	250	5	33,25	Bez maziva	
13_4	Bez PÚ	ZnNi	10	250	5	33,25	Bez maziva	

2.3. Vyhodnocení tribologických zkoušek

Veškeré vzorky, které byly podrobeny tribologické zkoušce, byly vyhodnoceny a výsledky jsou uvedeny v této kapitole. Ke každému zkoumanému povlaku je uvedeno:

- Tabulka s vyjádřením celkového a dílčího úbytku hmotnosti mezi jednotlivými tribologickými cykly,
- Diagram vývoje hmotnostního úbytku povlaku z tablety,
- Diagram s hodnotami statických a dynamických koeficientů.

2.3.1. Povlak s tloušťkou 5 μm

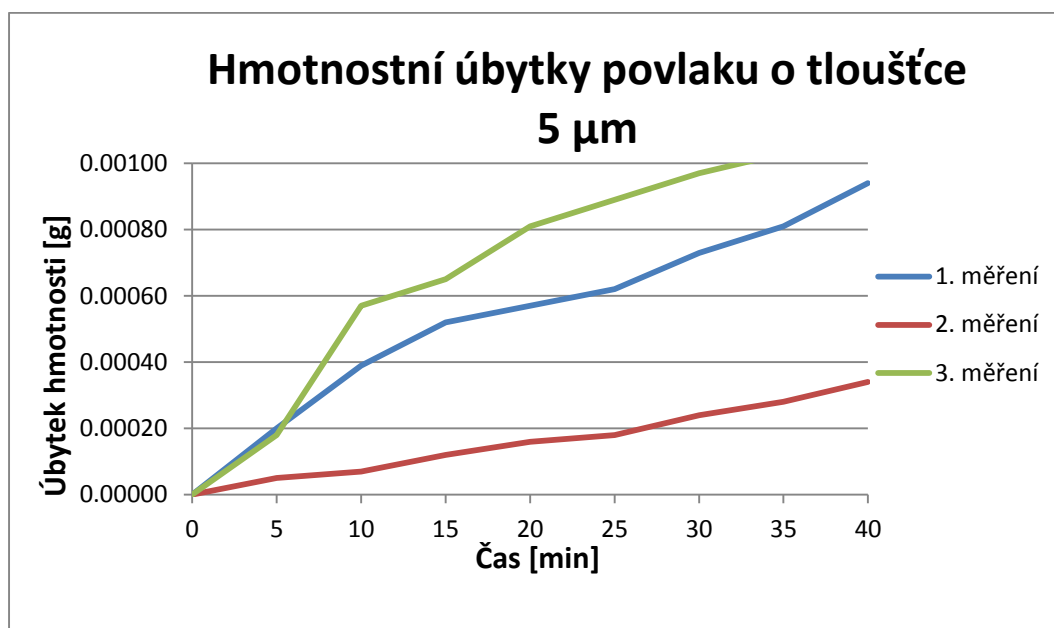
Tribologické hodnoty byly získány na přístroji Tribometr TOP 3 s nastavením uvedeným v tabulce číslo 6.

Tabulka 11 Hmotnost vzorku mezi jednotlivými cykly tribologického testu

Doba [min]	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Měření	Hmotnost [g]								
1.	17,60219	17,60199	17,60180	17,60167	17,60162	17,60157	17,60146	17,60138	17,60125
2.	17,60125	17,60120	17,60118	17,60113	17,60109	17,60107	17,60101	17,60097	17,60091
3.	17,64528	17,64510	17,64471	17,64463	17,64447	17,64439	17,64431	17,64425	17,64419

Tabulka 12 Hmotnostní úbytky povlaku ZnNi

Doba [min]	5	10	15	20	25	30	35	40
Měření	Úbytek hmotnosti [g]							
1.	0,00020	0,00039	0,00052	0,00057	0,00062	0,00073	0,00081	0,00094
2.	0,00005	0,00007	0,00012	0,00016	0,00018	0,00024	0,00028	0,00034
3.	0,00018	0,00057	0,00065	0,00081	0,00089	0,00097	0,00103	0,00109



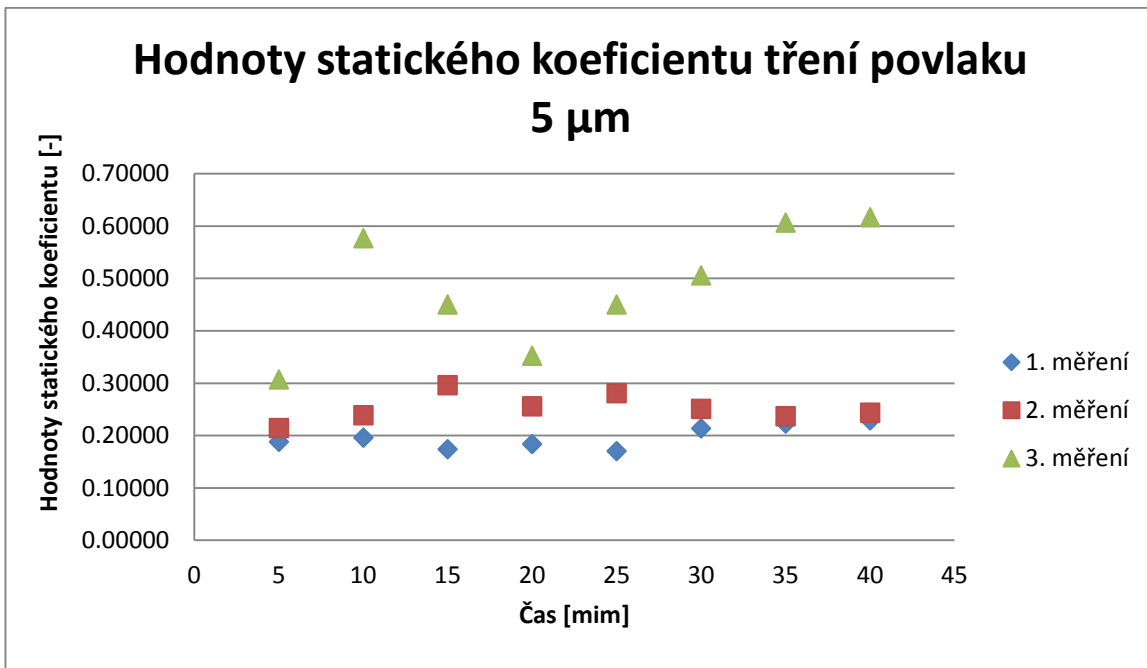
Graf 4 Vyjádření hmotnostního úbytku povlaku o tloušťce 5 μm

Tabulka 13 Vývoj koeficientů tření - 1. část

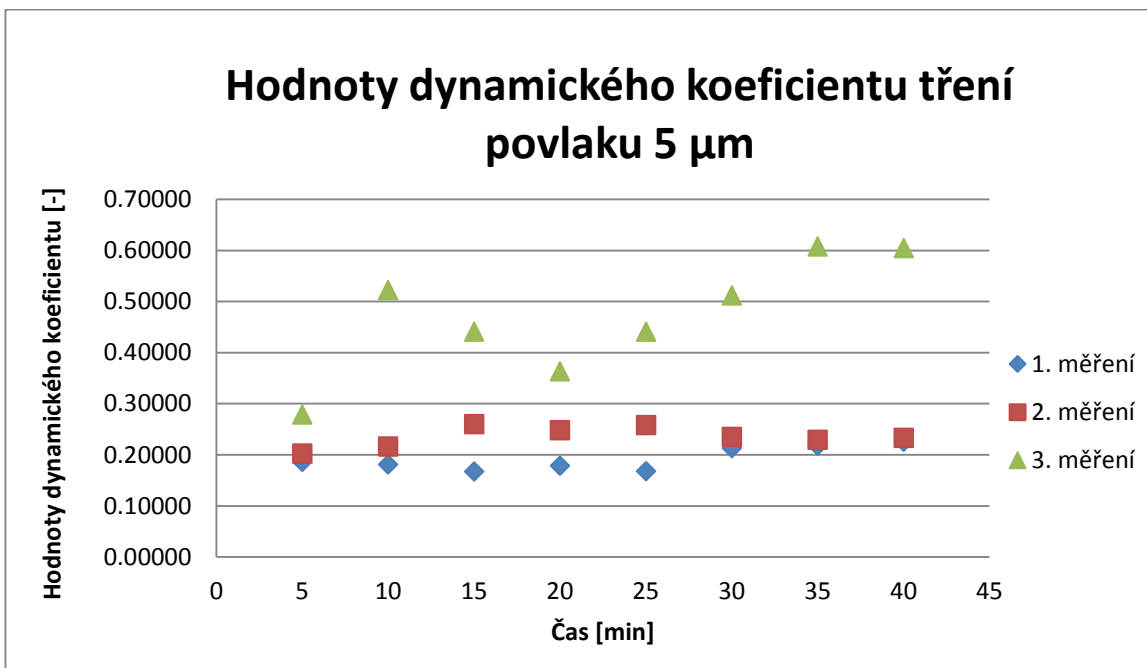
Měření	Koeficient tření [-]							
	5 min		10 min		15 min		20 min	
	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn
1.	0,18790	0,18590	0,19590	0,18090	0,17350	0,16730	0,18350	0,17870
2.	0,21380	0,20250	0,23880	0,21620	0,29580	0,26030	0,25540	0,24850
3.	0,30700	0,27920	0,57650	0,52250	0,44990	0,44120	0,35230	0,36320

Tabulka 14 Vývoj koeficientů tření - 2. část

Měření	Koeficient tření [-]							
	25 min		30 min		35 min		40 min	
	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn
1.	0,16980	0,16810	0,21320	0,21290	0,22250	0,21830	0,22850	0,22570
2.	0,28050	0,25820	0,25100	0,23510	0,23690	0,22920	0,24360	0,23350
3.	0,45000	0,44100	0,50570	0,51180	0,60640	0,60800	0,61740	0,60490



Graf 5 Hodnoty statického koeficientu tření povlaku



Graf 6 Hodnoty dynamického koeficientu tření povlaku

2.3.2. Povlak s tloušťkou 8 μm

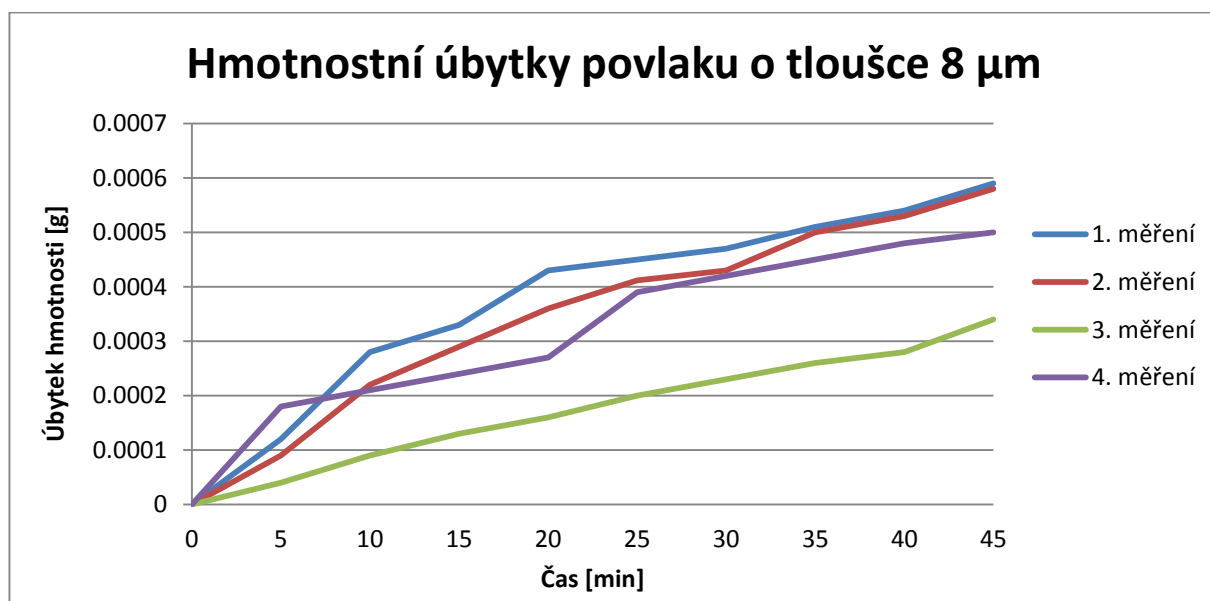
Tribologické hodnoty byly získány také na přístroji Tribometr TOP 3 dle parametrů zadaných v tabulce číslo 6.

Tabulka 15 Hmotnost vzorku mezi jednotlivými cykly tribologického testu - 8 μm

Doba [min]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Měření	Hmotnost [g]									
1.	17,41512	17,41500	17,41484	17,41479	17,41469	17,41467	17,41465	17,41461	17,41458	17,41453
2.	17,41508	17,41499	17,41486	17,41479	17,41472	17,41467	17,41465	17,41458	17,41455	17,41450
3.	17,67762	17,67758	17,67753	17,67749	17,67746	17,67742	17,67739	17,67736	17,67734	17,67728
4.	17,67728	17,67710	17,67707	17,67704	17,67701	17,67689	17,67686	17,67683	17,67680	17,67678

Tabulka 16 Hmotnostní úbytky povlaku ZnNi- 8 μm

Doba [min]	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Měření	Úbytek hmotnosti [g]								
1.	0,00012	0,00028	0,00033	0,00043	0,00045	0,00047	0,00051	0,00054	0,00059
2.	0,00009	0,00022	0,00029	0,00036	0,00041	0,00043	0,00050	0,00053	0,00058
3.	0,00004	0,00009	0,00013	0,00016	0,00020	0,00023	0,00026	0,00028	0,00034
4.	0,00018	0,00021	0,00024	0,00027	0,00039	0,00042	0,00045	0,00048	0,00050



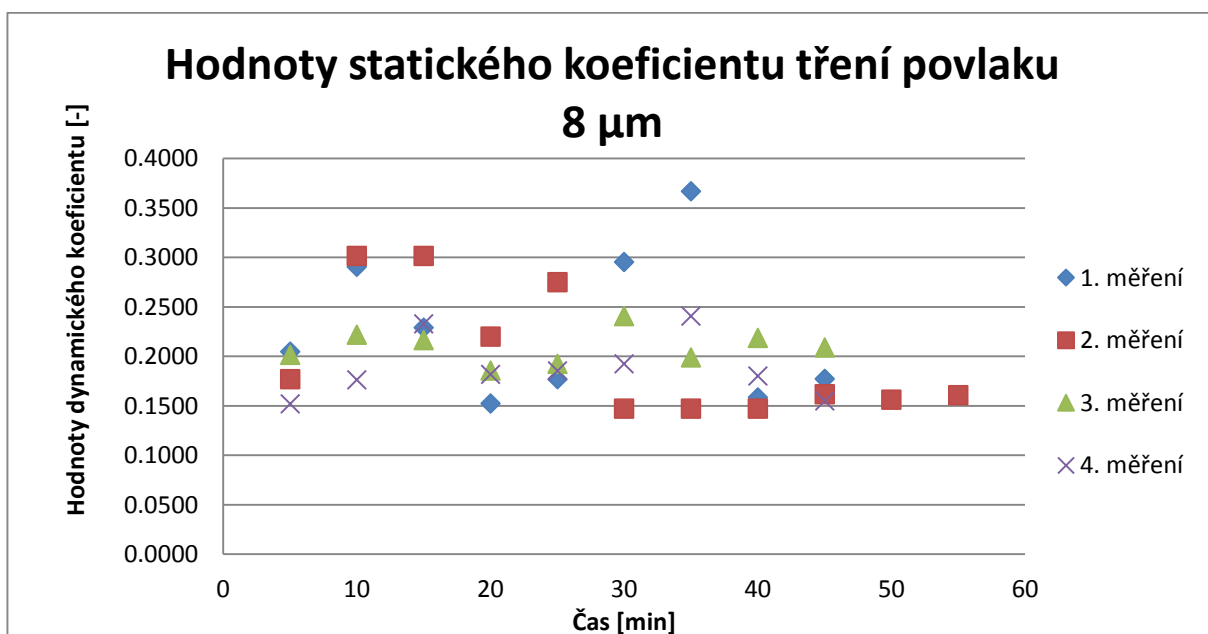
Graf 7 Vyjádření hmotnostního úbytku povlaku o tloušce 8 μm

Tabulka 17 Vývoj koeficientů tření povlaku 8 μm - 1. část

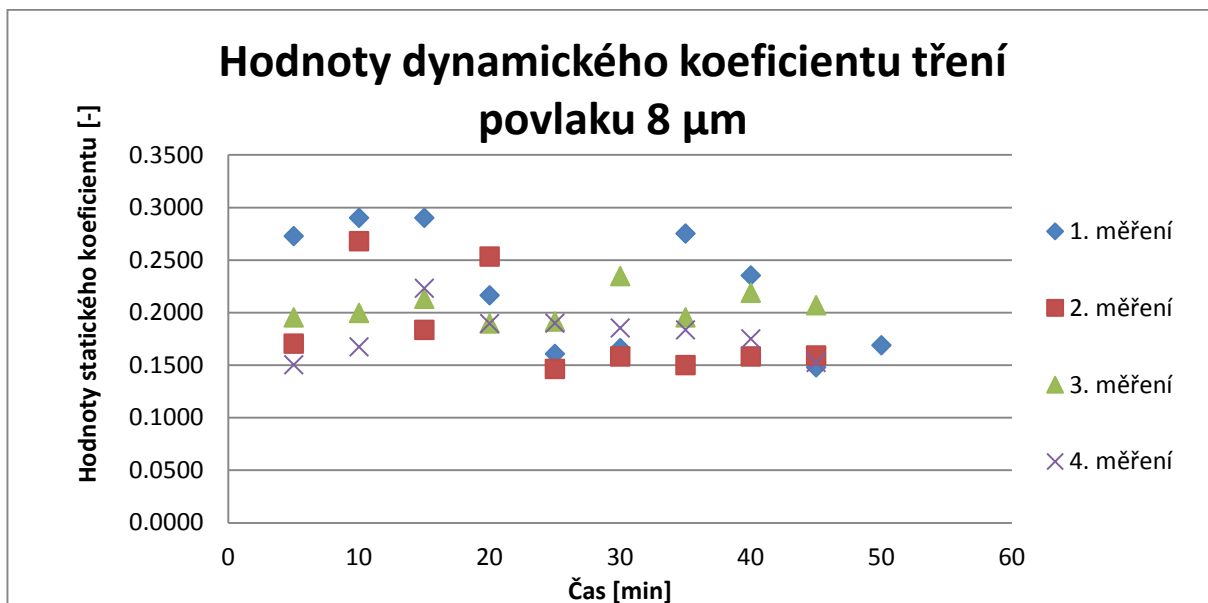
Měření	Koeficient tření [-]							
	5 min		10 min		15 min		20 min	
	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn
1.	0,2050	0,2726	0,2907	0,2902	0,2292	0,2164	0,1526	0,1606
2.	0,1772	0,1704	0,3018	0,2679	0,2200	0,1835	0,2753	0,2532
3.	0,2016	0,1953	0,2221	0,1996	0,2165	0,2132	0,1858	0,1896
4.	0,1523	0,1503	0,1766	0,1673	0,2331	0,2231	0,1819	0,1895

Tabulka 18 Vývoj koeficientů tření povlaku 8 μm - 2. část

Měření	Koeficient tření [-]									
	25 min		30 min		35 min		40 min		45 min	
	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn
1.	0,1771	0,1661	0,2954	0,2752	0,3670	0,2353	0,1587	0,1478	0,1775	0,1690
2.	0,1474	0,1465	0,1620	0,1582	0,1563	0,1499	0,1609	0,1583	0,1657	0,1593
3.	0,1926	0,1914	0,2408	0,2348	0,1992	0,1953	0,2189	0,2187	0,2091	0,2069
4.	0,1856	0,1900	0,1925	0,1855	0,2407	0,1835	0,1804	0,1750	0,1550	0,1526



Graf 8 Hodnoty statického koeficientu tření povlaku



Graf 9 Hodnoty dynamického koeficientu tření povlaku

2.3.3. Povlak s tloušťkou 13 μm

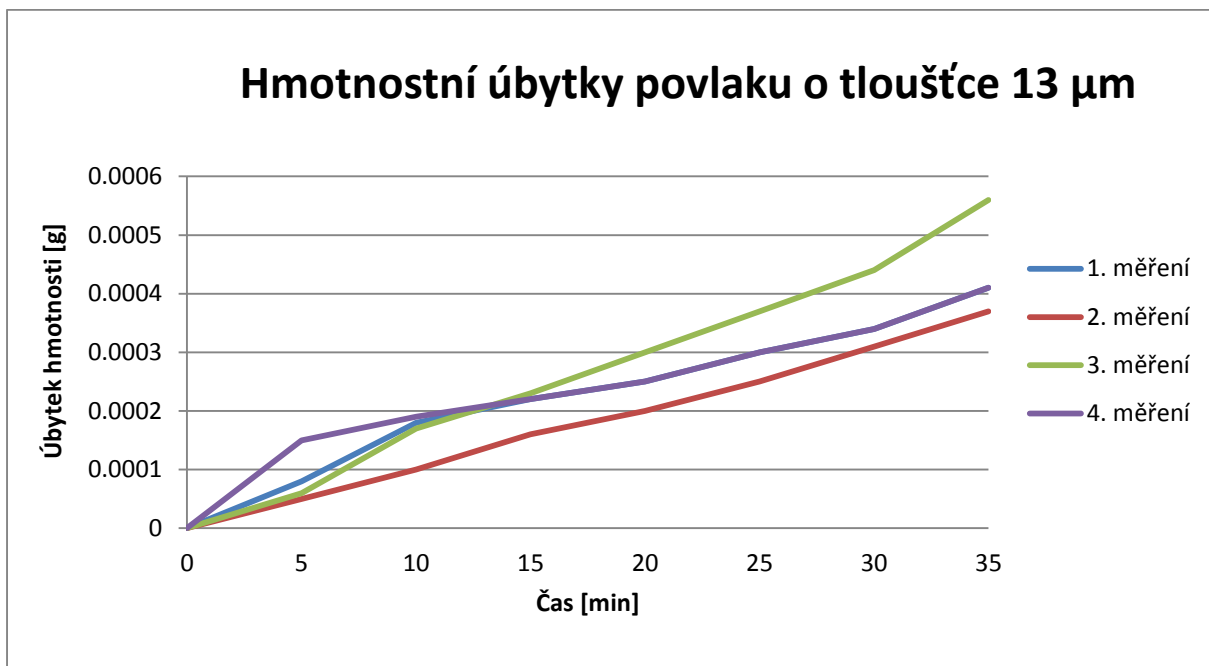
Tribologické hodnoty byly získány opět na přístroji Tribometr TOP 3 dle parametrů zadaných v tabulce číslo 6.

Tabulka 19 Hmotnost vzorku mezi jednotlivými cykly tribologického testu - 13 μm

Doba [min]	0	5	10	15	20	25	30	35
Měření	Hmotnost [g]							
1.	17,46477	17,46469	17,46459	17,46455	17,46452	17,46447	17,46443	17,46436
2.	17,46429	17,46424	17,46419	17,46413	17,46409	17,46404	17,46398	17,46392
3.	17,69711	17,69705	17,69694	17,69688	17,69681	17,69674	17,69667	17,69655
4.	17,69655	17,69640	17,69636	17,69630	17,69625	17,69615	17,69609	17,69600

Tabulka 20 Hmotnostní úbytky povlaku ZnNi - 13 μm

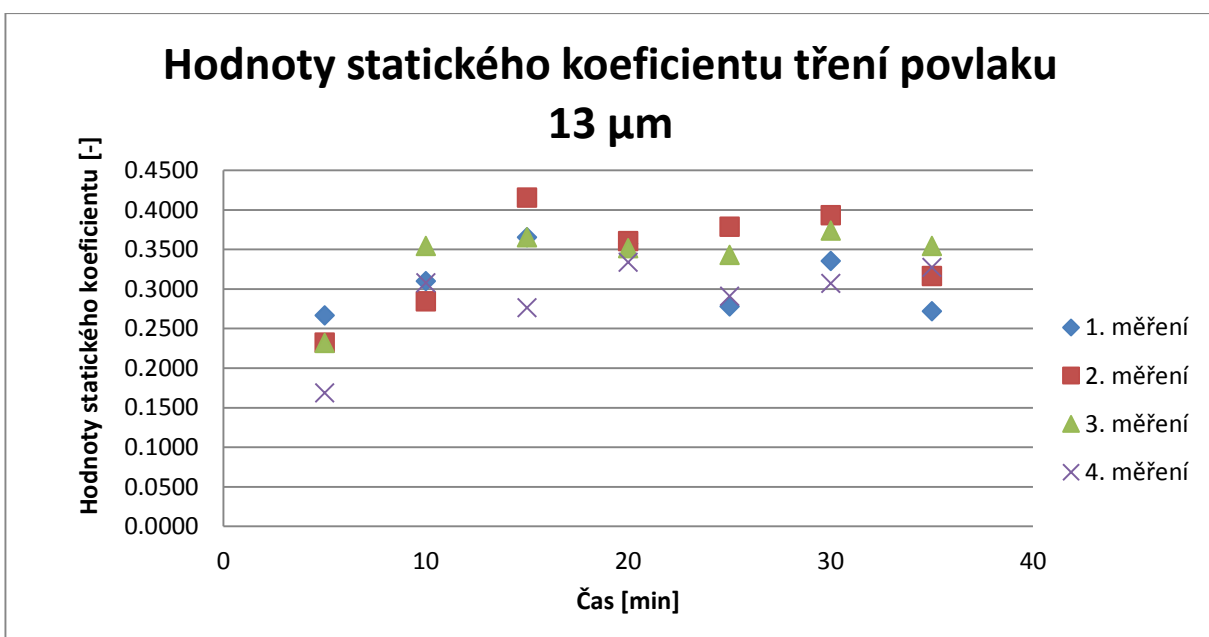
Doba [min]	5	10	15	20	25	30	35
Měření	Úbytek hmotnosti [g]						
1.	0,00008	0,00018	0,00022	0,00025	0,00030	0,00034	0,00041
2.	0,00005	0,00010	0,00016	0,00020	0,00025	0,00031	0,00037
3.	0,00006	0,00017	0,00023	0,00030	0,00037	0,00044	0,00056
4.	0,00015	0,00019	0,00022	0,00025	0,00030	0,00034	0,00041



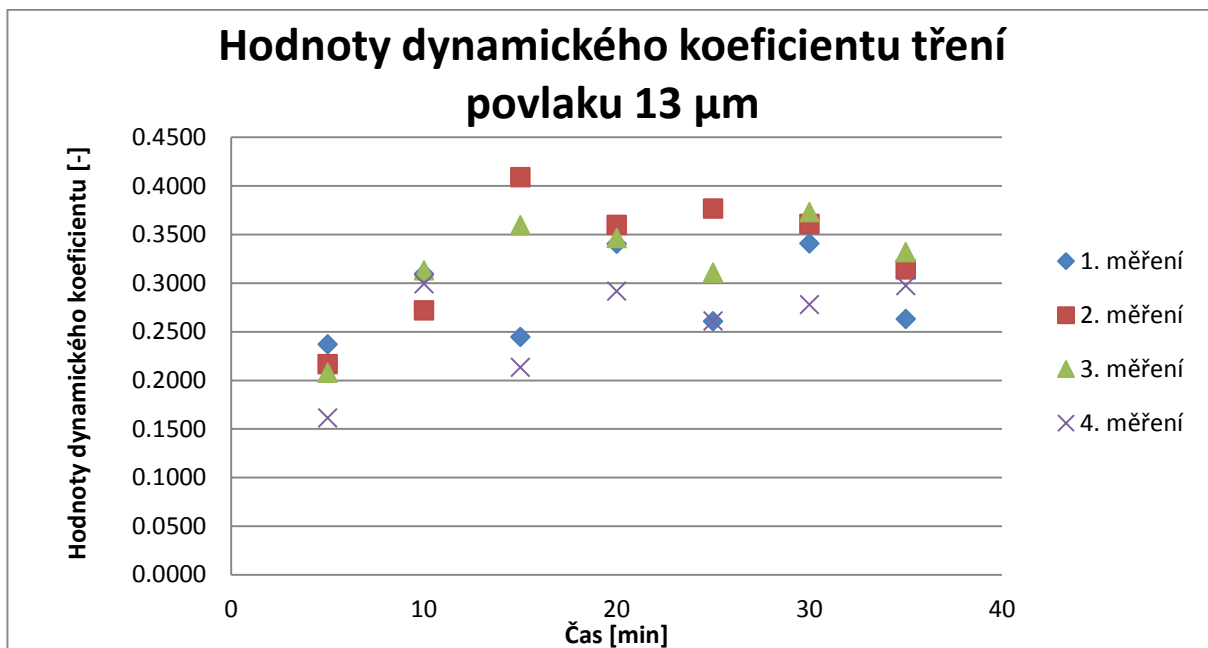
Graf 10 Vyjádření hmotnostního úbytku povlaku o tloušťce 13 μm

Tabulka 21 Vývoj koeficientů tření povlaku 13 μm

Měření	Koeficient tření [-]													
	5 min		10 min		15 min		20 min		25 min		30 min		35 min	
	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn
1.	0,2667	0,2371	0,3099	0,3096	0,3656	0,2445	0,3575	0,3404	0,2782	0,2608	0,3357	0,3407	0,2722	0,2631
2.	0,2323	0,2166	0,2844	0,2719	0,4157	0,4088	0,3607	0,3600	0,3787	0,3765	0,3932	0,3609	0,3165	0,3141
3.	0,2321	0,2077	0,3546	0,3130	0,3654	0,3596	0,3515	0,3464	0,3431	0,3109	0,3738	0,3729	0,3544	0,3320
4.	0,1690	0,1614	0,3079	0,2993	0,2763	0,2134	0,3340	0,2916	0,2911	0,2611	0,3070	0,2780	0,3274	0,2974



Graf 11 Hodnoty statického koeficientu tření povlaku



Graf 12 Hodnoty dynamického koeficientu tření povlaku

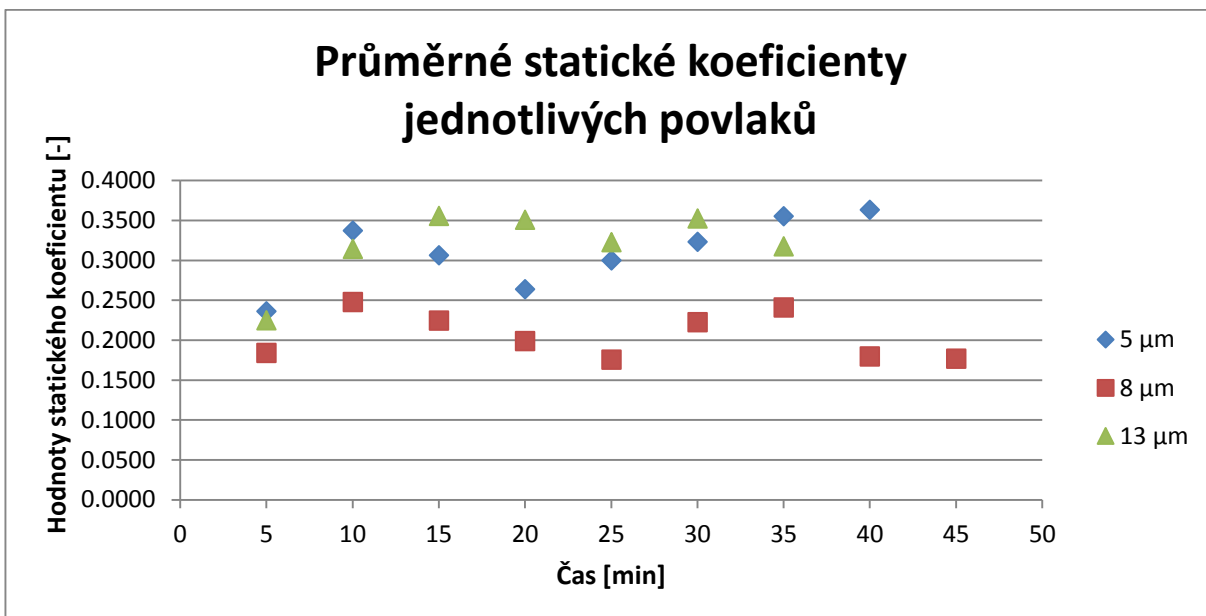
2.3.4. Porovnání povlaků z tribologického hlediska

Tabulka 22 Porovnání průměrných koeficientů tření všech povlaků - 1. část

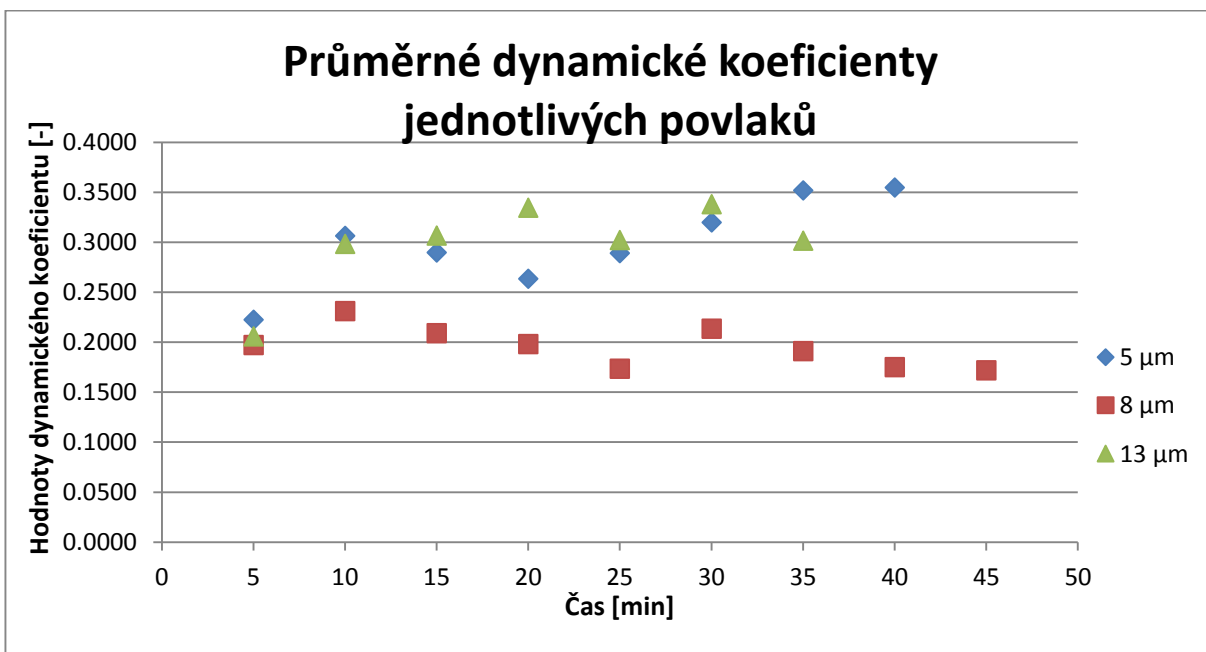
Druh povlaku	Průměrný koeficient tření [-]									
	5 min		10 min		15 min		20 min		25 min	
	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn
5 μm	0,2362	0,2225	0,3371	0,3065	0,3064	0,2690	0,2637	0,2635	0,3001	0,2891
8 μm	0,1840	0,1972	0,2478	0,2313	0,2247	0,2091	0,1989	0,1982	0,2227	0,2134
13 μm	0,2250	0,2057	0,3142	0,2985	0,3558	0,3066	0,3509	0,3346	0,3228	0,3023

Tabulka 23 Porovnání průměrných koeficientů tření všech povlaků - 2. část

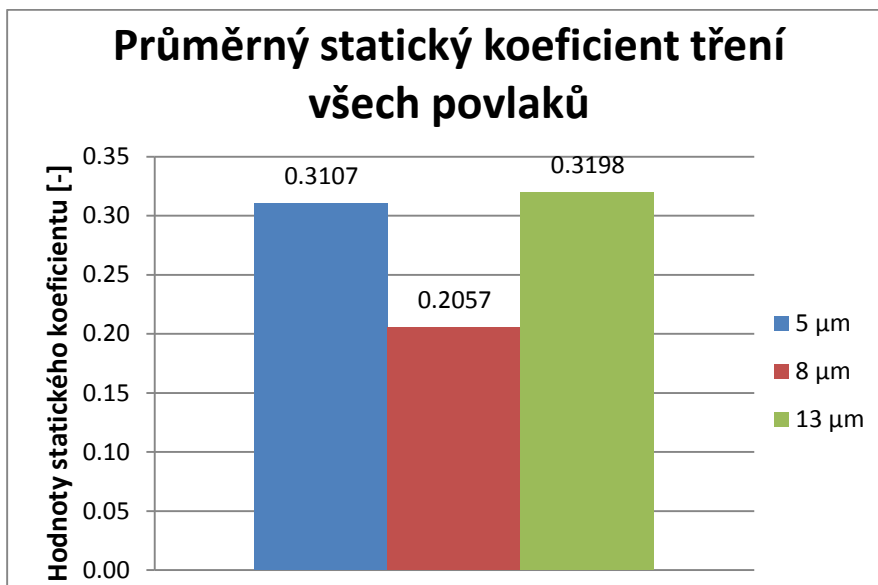
Druh povlaku	Průměrný koeficient tření [-]							
	30 min		35 min		40 min		45 min	
	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn	μ stat	μ dyn
5 μm	0,3233	0,3199	0,3553	0,3518	0,3632	0,3547		
8 μm	0,2227	0,2134	0,2408	0,1910	0,1797	0,1750	0,1768	0,1720
13 μm	0,3524	0,3381	0,3176	0,3017				



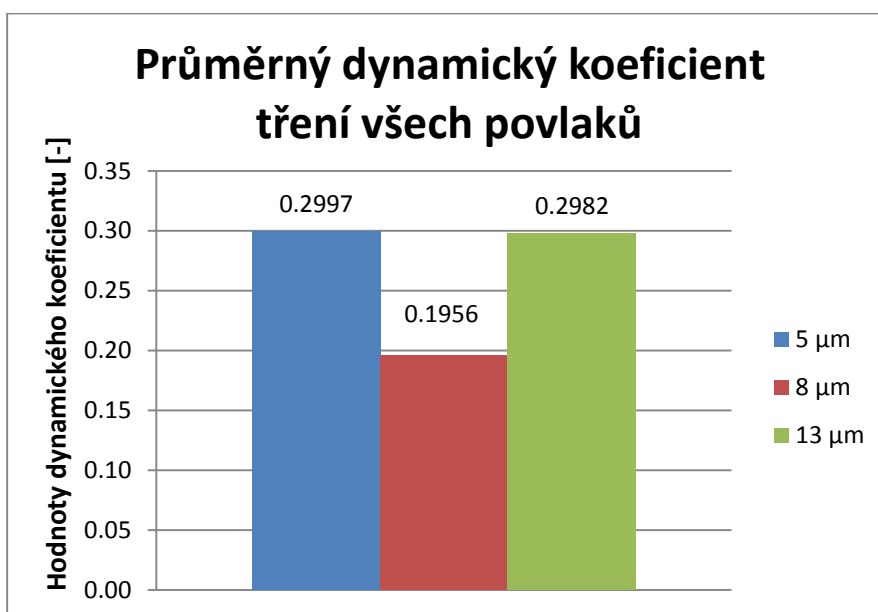
Graf 13 Porovnání průměrných statických koeficientů všech povlaků



Graf 14 Porovnání průměrných dynamických koeficientů všech povlaků



Graf 15 Porovnání průměrných statických koeficientů tření všech povlaků



Graf 16 Porovnání průměrných dynamických koeficientů tření všech povlaků

3. Korozní zkouška

Korozní zkouška probíhala v prostorách ČVUT FS v Praze. Do korozní komory byly vloženy vzorky slitinového ZnNi povlaku, každý o jiné tloušťce povlaku (5, 8 a 13 μm). Tyto vzorky jsou bez následné pasivace, takže bude možné pozorovat korozi čistě ZnNi povlaku.

3.1. Pracovní zařízení

Zařízením pro urychlenou korozní zkoušku je korozní komora (zachycená na fotografii na obr. č. 23), ve které se dle ČSN EN ISO 9227 – Korozní zkoušky v umělých atmosférách, může provádět zkouška v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného (NSS). Pro kontrolu pH je v našem případě využíván ruční měřicí přístroj GRYF 259 (obr. č. 24).



Obrázek 24 A Korozní komora firmy Liebsch



Obrázek 24 B Procesorový ruční měřicí přístroj pro měření pH, mV a teploty GRYF 259

3.2. Průběh

Vzorky určené pro zkoumání korozní odolnosti byly zavěšeny na ocelových pogumovaných háčcích, aby bylo zabráněno vniknutí koroze háčků na zkoušený povrch.

Mlha v korozní komoře vzniká neustálým rozprašováním neutrálního roztoku chloridu sodného. Tento roztok byl v našem případě připravován mimo komoru, kdy byla dokonale

rozpuštěná jedlá sůl v demineralizované vodě. Roztok vznikl rozpuštěním 500 g soli v 10 l demineralizované vody, tím vznikl 5% solný roztok. Komora spotřebuje přibližně 20 – 25 l solného roztoku za den. Nejen díky tomu je nutné každý den pravidelně docházet do laboratoře a roztok do komory doplňovat.

Pozorování vzorků probíhalo pravidelně každý den a byl zaznamenáván vývoj degradace povlaků a doba jejich expozice.

3.3. Vyhodnocení

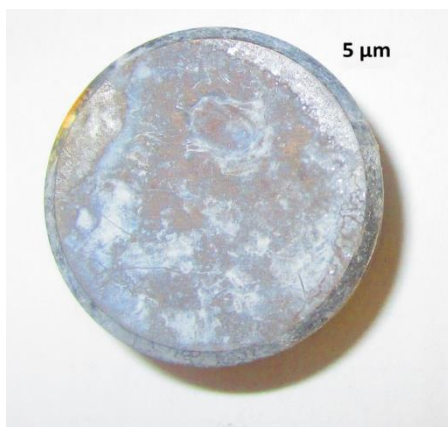
3.3.1. Povlak o tloušťce 5 μm



Obrázek 25 Povlak o tloušťce 5 μm po 72 h v korozní komoře



Obrázek 26 Povlak o tloušťce 5 μm po 238 h v korozní komoře



Obrázek 27 Povlak před odstraněním
korozních zplodin - 451 h v korozní
komoře



Obrázek 28 Povlak po odstranění
korozních zplodin - 451 h v korozní
komoře

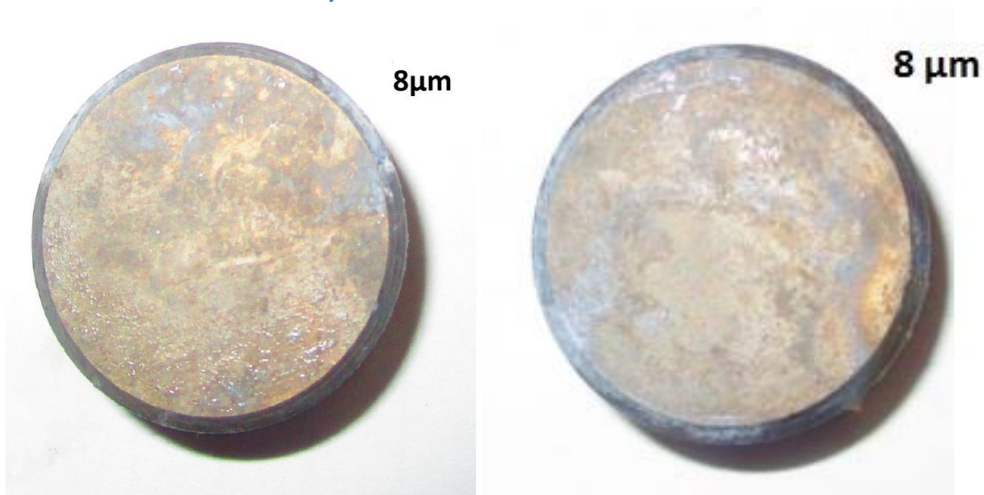


Obrázek 29 Detailní zobrazení povrchu po odstranění korozních zplodin - doba expozice 451 h v
korozní komoře

Tabulka 24 Změna hmotnosti tablety po korozní zkoušce - doba expozice 451 h

Váha tablety před korozním testem [g]	Váha tablety po korozním testu [g]
17,61524	17,62809

3.3.2. Povlak o tloušťce 8 μm



Obrázek 30 Vzorek: Povlak o tloušťce 8 μm po 72 h v korozní komoře



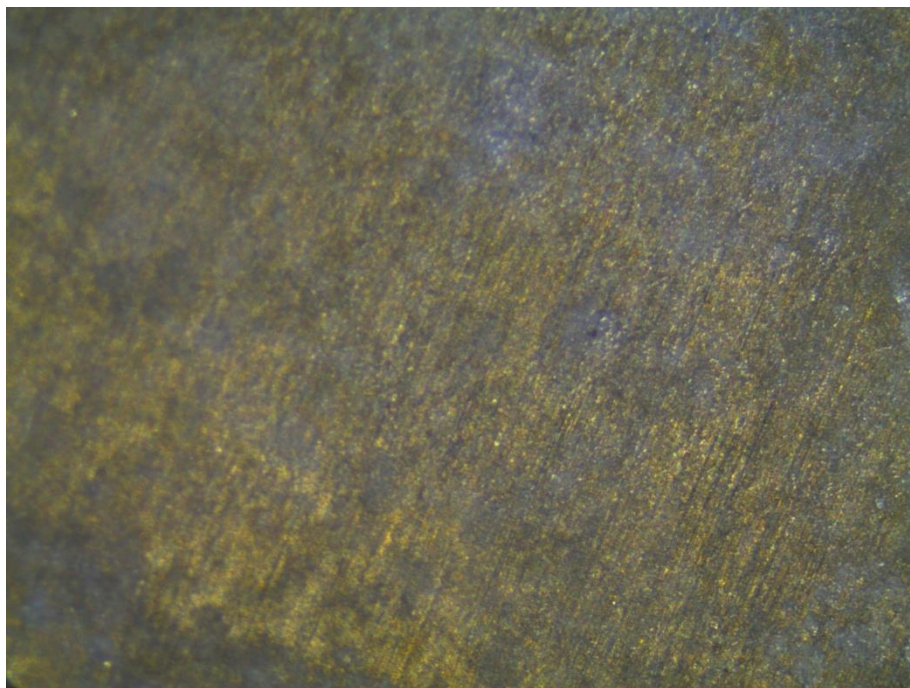
Obrázek 31 Povlak o tloušťce 5 μm po 238 h v korozní komoře



Obrázek 32 Povlak před odstraněním
korozních zplodin - 451 h v korozní
komoře



Obrázek 33 Povlak po odstranění
korozních zplodin - 451 h v korozní
komoře

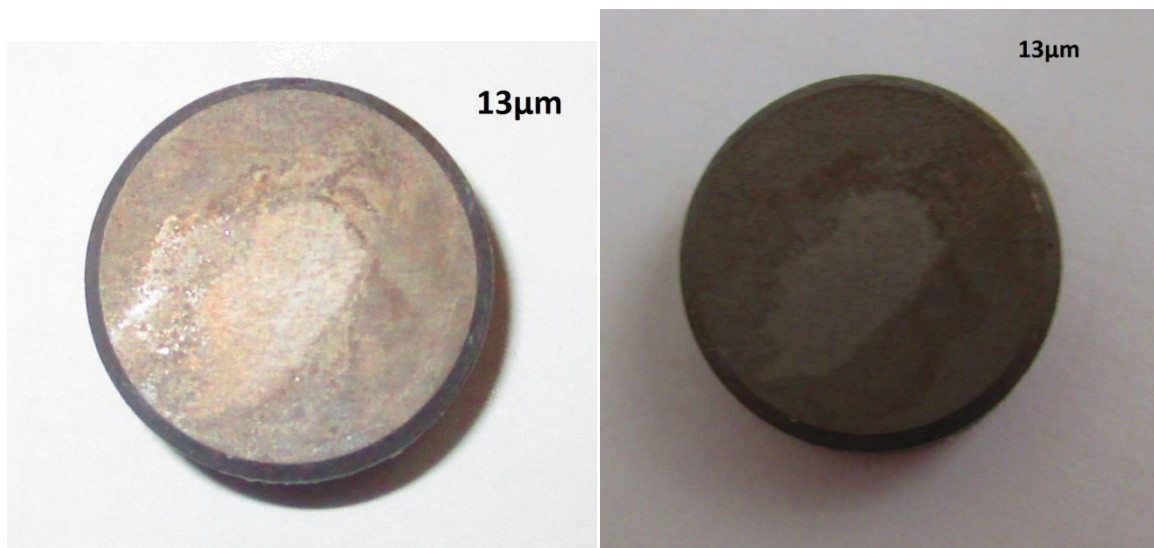


Obrázek 34 Detailní zobrazení povrchu po odstranění korozních zplodin - doba expozice 451 h v korozní komoře

Tabulka 25 Změna hmotnosti tablety po korozní zkoušce - doba expozice 451 h

Váha tablety před korozním testem [g]	Váha tablety po korozním testu [g]
17,67734	17,68860

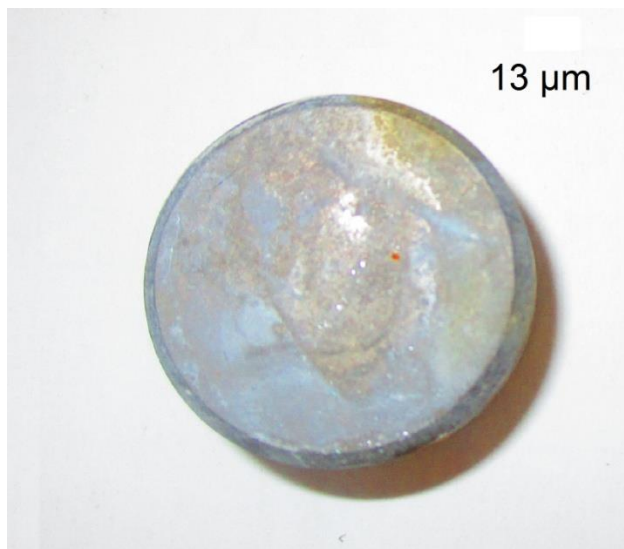
3.3.3. Povlak o tloušťce 13 μm



Obrázek 35 Povlak o tloušťce 13 μm po 72 h v korozní komoře



Obrázek 36 Povlak o tloušťce 13 μm po 238 h v korozní komoře



Obrázek 37 Povlak před odstraněním korozních zplodin - 451 h v korozní komoře



Obrázek 38 Povlak po odstranění korozních zplodin - 451 h v korozní komoře



Obrázek 39 Zobrazení povrchu po odstranění korozních zplodin - doba expozice 451 h v korozní komoře – detail bodové koroze v povlaku

Tabulka 26 Změna hmotnosti tablety po korozní zkoušce - doba expozice 451 h

Váha tablety před korozním testem [g]	Váha tablety po korozním testu [g]
17,58066	17,69675

3.3.4. Porovnání výsledků koroze po 451 h

Tabulka 27 Porovnání a vyhodnocení nárůstu hmotnosti tablet během korozní zkoušky

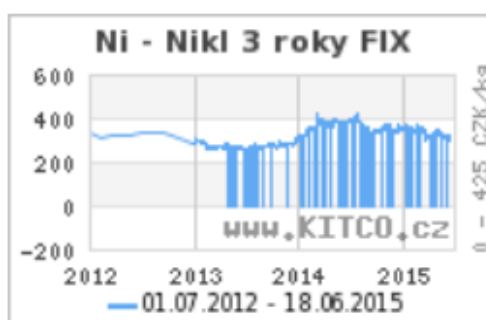
Tloušťka povlaku	Hmotnost tablety [g]		Nárůst hmotnosti [g]
	Před	Po	
5	17,61524	17,62809	0,01285
8	17,67734	17,68860	0,01126
13	17,5807	17,69475	0,11409

4. Ekonomicko – technologické zhodnocení

V současné době je trend zavádění a rozšiřování použití galvanické slitinové ZnNi lázně. Firmám, které chtějí tento způsob galvanického pokovování zavádět, přináší tento fakt nové investice do zařízení a rozvoje. Tyto firmy mají dvě možnosti, mohou upravit své svávající zařízení, které bylo používáno pro jiné druhy lázní, nebo mohou pořídit kompletně celou novou linku pro pokovování ZnNi.

Rozhodnou – li se pro první variantu – nákup nové linky, musí být počítáno s vysokými prvotními náklady na pořízení zařízení. Vybavení kompletní celé galvanické linky pro ZnNi povlaky se pohybuje přibližně okolo 15 milionů Kč. Tato cena zahrnuje pořízení veškerého zařízení, jako jsou např.: systém řízení závěsové linky, nové galvanické vady, lázně pro ZnNi apod. Tyto prvotní náklady by se ale postupem času, po zavedení linky do aktivního provozu, měly vrátit z příjmů z nových zakázek.

Důležitým faktorem, pro určování ceny zboží pro zákazníka je pořizovací cena zařízení pro pokovení a také ceny použitých lázní. Lázní existují různé druhy od různých dodavatelů a cena lázně se odvíjí hlavně od nákupní ceny niklu, která v průběhu let kolísá, viz. graf č. 17.



Graf 17 Diagram vývoje světové ceny niklu za poslední 3 roky

Ceny slitinových ZnNi lázní se podle druhu lázně a aktuální ceny niklu, pohybují v rozmezí 77 Kč za litr až 300 Kč za litr, záleží na druhu lázně.

III. Závěr

V této práci byla rozebrána problematika pokovování slitinovými ZnNi povlaky. V experimentální části byly vytvořeny vzorky s třemi různými tloušťkami povlaku z alkalické ZnNi lázně používané firmou LATECEOERE Czech Republic. Tloušťky vytvořených povlaků jsou 5, 8 a 13 μm . Tyto povlaky byly dále testovány, aby bylo možné porovnat vliv jejich tloušťky na jejich chování a vlastnosti. Vzorky byly podrobeny zkoušce korozní v neutrální solné mlze a zkouškám tribologickým.

Během tribologické zkoušky byl zjišťován koeficient tření zkoumaných povlaků a jejich hmotnostní úbytek. Po odzkoušení všech tří povlaků byla zkouška vyhodnocena v počítačovém programu Matlab.

Z této zkoušky po porovnání výsledků vyšel nejlépe druhý nejtenčí povlak o tloušťce 8 μm . Při pohledu na výsledky je patrné, že tento povlak vydržel tribologický test nejdéle a ze všech tří povlaků má výrazně nejmenší statický i dynamický koeficient tření.

Paralelně s tribologickou zkouškou byla prováděna zkouška v korozní komoře v mlze 5% solném roztoku. Tato zkouška trvala 451 h a po této době se u povlaku s tloušťkou 12 μm objevila znatelná bodová koroze, díky čemuž lze tento povlak vyhodnotit jako nejméně odolný.

Z hlediska nárůstu hmotnosti po odstranění korozních zplodin po ukončení zkoušky vyšel nejlépe povlak o tloušťce 8 μm , u kterého došlo k nejmenšímu nárůstu hmotnosti a nejmenšímu výskytu bílé koroze na jeho povrchu. Celkově v tomto testu vyšel dobře také povlak 5 μm . Oba tyto povlaky vydrželi odolávat korozi déle než povlak 13 μm .

Použité zdroje

- [1] TULKA, Jaromír. *Povrchové úpravy materiálů. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemické, 2005. 13*
- [2] VOHLÍDAL, J. – ZEMÁBEJ, F. *Chemie 4, Fyzikální chemie pro 3. ročník SPŠ chemických. Nakladatelství technické literatury SNTL Praha 1986*
- [3] REICHL, J., VŠETEČKA, M., *Encyklopedie fyziky, Faradayovy zákony elektrolýzy. Internetové stránky. Aktualizace 2015. Dostupné z:*
<http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/279-faradayovy-zakony-elektrolyzy>
- [4] KREIBICH, V. *Strojírenské materiály a povrchové úpravy. Vydavatelství ČVUT Praha 1987*
- [5] GALVANOVA OMEGA, *Galvanické pokovení. Internetové stránky. Dostupné z:*
<http://www.galvanovnaomega.cz/pokov/pokoveni.html>
- [6] KREIBICH, V. *Teorie a technologie povrchových úprav. Dotisk 1. vydání. Vydavatelství ČVUT Praha 1999.*
- [7] HAMAL, J. *Bakalářská práce. Galvanické zinkování. Brno 2014.*
- [8] VÁŇA, P. *Moření v kyselině solné - 1.část. Internetový časopis TRIBOTECHNIKA, Časopis o tření, opotřebení a mazání. Aktualizace 2015. Dostupné z:*
<http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22015/moreni-v-kyseline-solne-1cast.html>
- [9] VALEŠ, M. *Kruhová zkouška slitinových povlaků Zn/Ni. Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s. Internetový časopis POVRCHÁŘI. Rok vydání 2008, číslo 5 – květen. Dostupné z:*
http://www.povrchari.cz/kestazeni/200805_povrchari.pdf
- [10] RAHMAN, M.J., SEN, S.R., MONIRUZZAMAN, M. *Morphology and properties of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings on mild steel. JOURNAL OF MECHANICAL ENGINEERING. Bangladesh 2009. Transaction of the Mech. Eng. Div., The Institution of Engineer*
- [11] MEC, K. *Moření kovů z pohledu ekologie. Internetový časopis KONSTRUKCE, Odborný časopis pro stavebnictví a strojírenství. Aktualizováno: Člnek: 2008, Stránka: 2015. Dostupné z:*
<http://www.konstrukce.cz/clanek/moreni-kovu-z-pohledu-ekologie/>
- [12] SURTEC. *Elektrolitické a chemické moření nerezí. Aktualizováno 2009. Internetové stránky. Dostupné z: www.surtec.cz/Pibs/ST431.pdf*

- [13] GOLIÁŠ, P. *Odmaštění v galvanotechnice*. Internetový časopis TRIBOTECHNIKA, Časopis o tření, opotřebení a mazání. Aktualizováno 2015. Dostupné z:
<http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-62014/odmasteni-v-galvanotechnice.html>
- [14] ŠUBERT, J. *Korozní ochrana pro automobilový průmysl bez Cr⁶⁺*. Prostějov 2006. Internetové stránky. Dostupné z: <http://soc.nidv.cz/data/2006/03-3.pdf>
- [15] Periodická tabulka. *Nikl*, Aktualizováno 2015. Internetové stránky. Dostupné z:
<http://www.prvky.com/28.html#slitiny>
- [16] Periodická tabulka. *Zinek*, Aktualizováno 2015. Internetové stránky. Dostupné z:
<http://www.prvky.com/30.html>
- [17] HOZÁK, V. *Kadmium*. Aktualizováno 2015. Internetové stránky. Dostupné z:
[mail.zsebenese.opava.cz/tabulka/cd.html](mailto:zsebenese.opava.cz/tabulka/cd.html)
- [18] Periodická tabulka. *Kadmium*, Aktualizováno 2015. Internetové stránky. Dostupné z:
<http://www.prvky.com/48.html>
- [19] KADMIUM A JEHO SLOUČENINY. Internetové stránky. Dostupné z:
<http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislativy/kadmium.pdfv>
- [20] IRZ – Integrovaný registr znečištění. *Kadmium a sloučeniny*. Aktualizováno 2012. Internetové stránky. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/63>
- [21] KREISOVÁ, K. SVÚOM Praha. *Aplikace nové BAT technologie v automobilovém a elektrotechnickém průmyslu, náhrada toxického chrómu Cr^{VI} v povrchových úpravách*. Aktualizováno 2015. Internetová prezentace. Dostupné z:
<http://slideplayer.cz/slide/2739561/>
- [22] ORITI, T. A. *Comparative Study of Gamma-Phase Zinc-Nickel Deposits Electroplated from Various Alkaline and Acid Systems*. Článek aktualizován 2015. Aktualizováno 2015. Internetové stránky. Dostupné z: <http://www.pfonline.com/articles/a-comparative-study-of-gamma-phase-zinc-nickel-deposits-electroplated-from-various-alkaline-and-acid-systems>
- [23] GAVRILA, M., MILLET, J.P., MAZILLE, H., MARCHANDISE, D., CUNTZ, J.M. *Corrosion behavior of zinc – nickel coatings, electrodeposited on steel*. ELSEVIER. France 1999

- [24] ČSN EN ISO 15 276. Kovové a jiné anorganické povlaky - Elektrolyticky vyloučené slitinové povlaky zinku s niklem, kobaltem nebo železem. Prosinec 2009
- [25] GOLIÁŠ, P. *Slitinový povlak ZINEK NIKL - 2. Část*. Internetový časopis TRIBOTECHNIKA, Časopis o tření, opotřebení a mazání. Aktualizováno 2015. Dostupné z:
<http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-42014/slitinovy-povlak-zinek-nikl-2-cast.html>
- [26] ŠUBERT, L. *Možnosti využití kyselé slitinové lázně ZnNi od firmy ENTHONE*. Internetový časopis POVRCHOVÁ ÚPRAVA. Rok vydání 2011 – březen. Dostupné z:
<http://www.povrchovauprava.cz/uploads/assets/casopisy/pu-2011-03.pdf>
- [27] SURTEC. *Alkalická bezkyanidová slitinová lázeň*. Internetové stránky. Dostupné z:
<http://www.surtec.cz/Pibs/ST716.pdf>
- [28] ŽABKA, V. *Technologie pro černé pasivace z portfolio ATOTECH*. Internetový časopis POVRCHOVÁ ÚPRAVA. Rok vydání 2009 – červen. Dostupné z:
<http://www.povrchovauprava.cz/uploads/assets/casopisy/pu-2009-06.pdf>
- [29] WYKPIS, K., POPCZYK, M., NIEDBALA, J., BUDNIOK, A., LAGIEWKA, E. *Influence of the current density of deposition on the properties of Zn-Ni coatings*. Časopis: *Materials Science*, Vol. 47, No. 6, May, 2012.
- [30] XIAOPING QIAO, HELIN LI, WENZHEN ZHAO, DEJUN LI. *Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc–nickel allo*. ELSEVIER. Čína 2012.
coatings
- [31] SZELAG, P., HUSPEKA, P., TAITLOVÁ, J. *Navodíkování oceli a katodová proudová účinnost slabě kyselých zinkovacích lázní*, P., Internetový časopis TRIBOTECHNIKA, Časopis o tření, opotřebení a mazání. Aktualizováno 2015. Dostupné z:
<http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22015/navodikovani-oceli-a-katodova-proudova-ucinnost-slabe-kyselych-zinkovacich-lazni.html>
- [32] KOMÍNKOVÁ, J., MESTEK, O. *Atomová absorpční spektrometrie*. Aktualizace textu Atomová absorpční spektrometrie; Návodů pro laboratorní cvičení z analytické chemie II, J. KROFTA a kol., VŠCHT Praha, 1997. Internetový dokument. Dostupný z:
fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/inan/inan_3.doc
- [33] ÚSTAV CHEMIE PŘÍRODOVĚDECKÉ FAKULTY MÚ. *Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*. Aktualizováno 2015. Internetové stránky. Dostupné z:
http://cheminfo.chemi.muni.cz/chem_sekce/predmety/C7300/AES/ICP-OES.pdf

- [34] VLASÁKOVÁ, J. Diplomová práce. *Hodnocení odolnosti nátěrů v ohybu a při hloubení*. Brno 2010.
- [35] NAGY, O. Bakalářská práce. *Hodnocení jakosti kovových protikorozních povlaků*. Brno 2009.
- [36] KREISOVÁ, K. SVÚOM Praha. *Korozní chování elektrolytických slitinových povlaků Zn/Ni*. Internetový časopis POVRCHÁŘI. Rok vydání 2008, číslo 8 - září. Dostupné z: http://povrchari.cz/kestazeni/200809_povrchari.pdf
- [36] HEYDARZADEH SOHI, M., JALALI, M. *Study of the corrosion properties of zinc–nickel alloy electrodeposits before and after chromating*. ELSEVIER. Iran, Tehran 2003
- [37] ČSN EN ISO 9227. *Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou*. Červenec 2006
- [38] KOPLÍK, J., *Rentgenová fluorescenční spektrometrie*. Sepsáno 2011. Aktualizováno 2015. Internetové stránky. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-fluorescencni-spektrometrie>
- [39] BLAŠKOVIČ, P., BALLA, J., DZIMKO, M. *Tribológiá*. ALFA Bratislava 1990.
- [40] VOREL, M., DUFEK, V., A KOL. *Tření a opotřebení strojních součástí*. Praha 1976
- [41] ENCYKLOPEDIA FYZIKY. *Smykové tření*. Aktualizováno 2015. Internetové stránky. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/36-smykove-treni>
- [42] CHITHARANJAN HEGDE, A., VENKATAKRISHNA, K., ELIAZ, N. *Electrodeposition of Zn-Ni, Zn-Fe and Zn-Ni-Fe alloys*. ELSEVIER. Israel, Tel-Aviv 2003
- [43] CONDE, A., ARENAS, M.A, de DAMBORENEA J.J. *Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection*. ELSEVIER. Spain, Madrid 2010
- [44] RADA EVROPSKÉ UNIE. *Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/65/EU*. Internetová stránka. Aktualizováno 2015 Dostupná z: <http://data.consilium.europa.eu/doc/document/ST-5851-2015-INIT/cs/pdf>
- [45] JANSEN, R., PREIKSCHAT, P. SURTEC. *Vodíkové křehnutí*. Internetové stránky. Aktualizace: 2002. Dostupné z: <http://www.surtec.cz/Publikace/Ti08.pdf>
- [46] STEVANOVIC, J., GOJOKOVIC, S., DESPIC, A., OBRADOVIC, M., NAKIC, V. *Hydrogen evolution at Zn-Ni alloys*. ELSEVIER. Yugoslavia, Belegrade 1996-7

- [47] GAYDOS, S. *Evaluation of Dispol IZ-C17 LHE Zinc-Nickel Plating*. Internetová prezentace. Vytvořeno pro Boeing, 2007. Dostupné z:
<http://www.asetdefense.org/documents/Workshops/ReplacementofHardChromeandCadmiumPlating07/29.%20Gaydos%20Evaluation%20of%20Dipsol%20IZ%20C17.pdf>

Seznam obrázků

Obrázek 1. Základní schéma technologického postupu před a po galvanickém pokovení. [1]

Obrázek 2 Schéma elektrolytického pokovování v elektrolyzéru [6]

Obrázek 3 Alternativy vhodné jako náhrada kadmia[47]

Obrázek 4 Porovnání tvrdostí dle Vickerse různých povlaků na bázi Zn a Ni [22].

Obrázek 5 Mikroskopické snímky slitinových galvanických povlaků ZnNi s různým obsahem Niklu. A: 3,3 % Ni, B: 10,2 % Ni, C: 13,2 % Ni a D: 19,0 % Ni. [23]

Obrázek 6 Struktura slitinového povlaku ZnNi. [24]

Obrázek 7 Porovnání morfologie zásaditých a kyselých lázní s vysokou a nízkou proudovou hustotou. [22]

Obrázek 8 Snímky morfologie povlaku při různých proudových hustotách [29]

Obrázek 9 - Kombinace dodatečných úprav slitinových povlaků ZnNi. [24]

Obrázek 10 - Základní schéma tribologického systému

Obrázek 11 Obecné vazby v tribologickém procesu

Obrázek 12 - Schéma smykového tření [41]

Obrázek 13 Spínaný laboratorní zdroj Voltcraft HPS-11560, 1 - 15 V, 0 - 60 A, DC

Obrázek 14 Pracoviště pro pokovení zkušebních vzorků s povlakem ZnNi

Obrázek 15 Rentgenový fluorescenční analyzátor X-Strata 980

Obrázek 16 Fotografie ukazující vzhled povlaku o tloušťce 5 μm

Obrázek 17 Fotografie ukazující vzhled povlaku o tloušťce 8 μm

Obrázek 18 Fotografie ukazující vzhled povlaku o tloušťce 13 μm

Obrázek 19 Zobrazení tribologické dvojice deska – tableta

Obrázek 20 Fotografie digitální a analytické váhy pro předvážení a přesné vážení

Obrázek 21 Schéma translačně oscilačního pohybu zařízení TOP 3

Obrázek 22 Zobrazení stroje TOP 3 s popisky jednotlivých součástí [ČVUT v Praze]

Obrázek 23Piezokrystalický snímač a detail kontaktu tribologické dvojice

Obrázek 24A Korozní komora firmy Liebisch

Obrázek 24B Procesorový ruční měřicí přístroj pro měření pH, mV a teploty GRYF 259

Obrázek 25 Povlak o tloušťce 5 μm po 72 h v korozní komoře

Obrázek 26 Povlak o tloušťce 5 μm po 238 h v korozní komoře

Obrázek 27 Povlak před odstraněním korozních zplodin - 451 h v korozní komoře

Obrázek 28 Povlak po odstranění korozních zplodin - 451 h v korozní komoře

Obrázek 29 Detailní zobrazení povrchu po odstranění korozních zplodin - doba expozice 451 h v korozní komoře

Obrázek 30 Vzorek: Povlak o tloušťce 8 μm po 72 h v korozní komoře

Obrázek 31 Povlak o tloušťce 5 μm po 238 h v korozní komoře

Obrázek 32 Povlak před odstraněním korozních zplodin - 451 h v korozní komoře

Obrázek 33 Povlak po odstranění korozních zplodin - 451 h v korozní komoře

Obrázek 34 Detailní zobrazení povrchu po odstranění korozních zplodin - doba expozice 451 h v korozní komoře

Obrázek 35 Povlak o tloušťce 13 μm po 72 h v korozní komoře

Obrázek 36 Povlak o tloušťce 13 μm po 238 h v korozní komoře

Obrázek 37 Povlak před odstraněním korozních zplodin - 451 h v korozní komoře

Obrázek 38 Povlak po odstranění korozních zplodin - 451 h v korozní komoře

Obrázek 39 Zobrazení povrchu po odstranění korozních zplodin - doba expozice 451 h v korozní komoře – detail bodové koroze v povlaku

Seznam tabulek

Tabulka 1 Možné parametry a složení alkalických slitinových lázní ZnNi [27]

Tabulka 2 Parametry a složení kyselých slitinových lázní ZnNi. [27]

Tabulka 3 Výsledky korozních zkoušek v prostředí neutrální solné mlhy. [24]

Tabulka 4 Zkušební podmínky zkoušek v solné mlze. [37]

Tabulka 5 Parametry pokovení

Tabulka 6 Přehled vytvořených povlaků

Tabulka 7 Přehled vytvořených vzorků 8 μm

Tabulka 8 Přehled vytvořených vzorků 13 μm

Tabulka 9 Průměrné hodnoty tloušťek povlaků a procentuálního obsahu Ni ve slitinovém povlaku

Tabulka 10 Tribologické dvojice a technické parametry

Tabulka 11 Hmotnost vzorku mezi jednotlivými cykly tribologického testu

Tabulka 12 Hmotnostní úbytky povlaku ZnNi

Tabulka 13 Vývoj koeficientů tření - 1. část

Tabulka 14 Vývoj koeficientů tření - 2. část

Tabulka 15 Hmotnost vzorku mezi jednotlivými cykly tribologického testu - 8 μ m

Tabulka 16 Hmotnostní úbytky povlaku ZnNi- 8 μ m

Tabulka 17 Vývoj koeficientů tření povlaku 8 μ m - 1. část

Tabulka 18 Vývoj koeficientů tření povlaku 8 μ m - 2. část

Tabulka 19 Hmotnost vzorku mezi jednotlivými cykly tribologického testu - 13 μ m

Tabulka 20 Hmotnostní úbytky povlaku ZnNi - 13 μ m

Tabulka 21 Vývoj koeficientů tření povlaku 13 μ m

Tabulka 22 Porovnání průměrných koeficientů tření všech povlaků - 1. část

Tabulka 23 Porovnání průměrných koeficientů tření všech povlaků - 2. část

Tabulka 24 Změna hmotnosti tablety po korozní zkoušce - doba expozice 451 h

Tabulka 25 Změna hmotnosti tablety po korozní zkoušce - doba expozice 451 h

Tabulka 26 Změna hmotnosti tablety po korozní zkoušce - doba expozice 451 h

Tabulka 27 Porovnání a vyhodnocení nárůstu hmotnosti tablet během korozní zkoušky

Seznam grafů

Graf 1 Závislost obsahu niklu a proudové účinnosti na teplotě lázně [30]

Graf 2 Vyjádření doby do výskytu bílé koroze v porovnání s obsahem niklu v povlaku ZnNi v závislosti na druhu pasivace. [36]

Graf 3 Vyjádření doby do výskytu červené koroze v porovnání s obsahem niklu v povlaku ZnNi v závislosti na druhu pasivace. [36]

Graf 4 Vyjádření hmotnostního úbytku povlaku o tloušťce 5 μ m

Graf 5 Hodnoty statického koeficientu tření povlaku

Graf 6 Hodnoty dynamického koeficientu tření povlaku

Graf 7 Vyjádření hmotnostního úbytku povlaku o tloušťce 8 μ m

Graf 8 Hodnoty statického koeficientu tření povlaku

Graf 9 Hodnoty dynamického koeficientu tření povlaku

Graf 10 Vyjádření hmotnostního úbytku povlaku o tloušťce 13 μ m

Graf 11 Hodnoty statického koeficientu tření povlaku

Graf 12 Hodnoty dynamického koeficientu tření povlaku

Graf 13 Porovnání průměrných statických koeficientů všech povlaků

Graf 14 Porovnání průměrných dynamických koeficientů všech povlaků

Graf 15 Porovnání průměrných statických koeficientů tření všech povlaků

Graf 16 Porovnání průměrných dynamických koeficientů tření všech povlaků

Graf 17 Diagram vývoje světové ceny niklu za poslední 3 roky