

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

Ústav strojírenské technologie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

KOROZNÍ ODOLNOST POVLAKŮ PRO POLYGRAFII

Autor: Pavla Tesaříková

Studijní obor: Výroba a ekonomika ve strojírenství

Vedoucí práce: Ing. Jan Kudláček, Ph.D.

Konzultant: Ing. Jiří Kuchař

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

pro Pavlu TESAŘÍKOVOU

Program: Výroba a ekonomika ve strojírenství

Obor: Technologie, materiály a ekonomika strojírenství

Název: Korozní odolnost povlaků pro polygrafii

Název anglicky: Corrosion resistant coatings for the printing industry

Zásady pro vypracování:

1. Rozbor problematiky korozní odolnosti
2. Ověření korozní odolnosti povlaků pro flexotiskové válce
3. Technicko-ekonomické zhodnocení

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jan Kudláček, Ph.D.

Konzultant: Ing. Jiří Kuchař

Datum zadání bakalářské práce: 25. 4. 2016

Termín odevzdání bakalářské práce: 12. 8. 2016

Neodevzdá-li student bakalářskou nebo diplomovou práci v určeném termínu, tuto skutečnost předem písemně zdůvodnil a omluva byla děkanem uznána, stanoví děkan studentovi náhradní termín odevzdání bakalářské nebo diplomové práce. Pokud se však student řádně neomluvil nebo omluva nebyla děkanem uznána, může si student zapsat bakalářskou nebo diplomovou práci podruhé.

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

Zadání bakalářské práce převzal dne: 9.8. 2016



Student



Vedoucí ústavu





Děkan

V Praze

dne 24. 4. 2016

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci *Korozní odolnost povlaků pro polygrafii* vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne

.....

podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala za vedení mé bakalářské práce Ing. Janu Kudláčkovi, Ph.D. a za cenné rady Ing. Jiřímu Kuchaři. V neposlední řadě patří poděkování také mé rodině za podporu a pomoc během studia a psaní této práce.

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá rozbořem korozní odolnosti povlaků a metodami pokovení povrchu. Cílem je určit povlaky s nejlepší odolností proti korozi. První část práce se zabývá problematikou koroze. Dále jsou popsány možnosti povrchových úprav galvanicky a chemicky vyloučených povlaků. Práce poté navazuje na experiment, který spočívá v pokovení vzorků, následném zkoušení v agresivním prostředí a vyhodnocení výsledků z korozní zkoušky. Poslední částí práce je zhodnocení povlaků z technicko – ekonomického hlediska.

Klíčová slova

Koroze, korozní odolnost, pokovení, kompozitní povlaky

Annotation

This thesis deals with the analysis of corrosion resistance coatings and methods of surface treatment. The aim is to determine the best coating with resistance to corrosion. The first part deals with the problems of corrosion. Later the possibilities of electrodeposited and electroless coatings are described. This thesis then continues to the experiment, which is about coating samples subsequently being tested in an aggressive environment and evaluation results of corrosion tests. The last part is about the evaluation of the coatings from a technical and economic point of view.

Key words

Corrosion, corrosion resistance, plating, composite coatings

Obsah

1. ÚVOD	9
2. POLYGRAFIE	10
2.1 Flexotisk.....	10
3. ROZBOR PROBLEMATIKY KOROZNÍ ODOLNOSTI.....	11
3.1 Koroze.....	11
3.1.1 Typy korozního napadení	14
3.2 Galvanické pokovování	16
3.2.1 Elektrolýza.....	17
3.2.2 Princip procesu	19
3.2.3 Faradayovy zákony.....	19
3.2.4 Technologický postup	21
3.2.5 Niklování	26
3.2.6 Chromování	28
3.2.7 Galvanické kompozitní povlaky.....	30
3.3 Chemické pokovování	36
3.3.1 Chemické niklování.....	36
4. PRAKTICKÁ ČÁST	38
4.1 Soustava pro vylučování povlaku.....	38
4.2 Měřicí přístroje	40
4.3 Vzorky	41
4.4 Nasazení lázně	42
4.5 Galvanicky vyloučený Ni – P povlak	43
4.6 Kompozitní povlak NiP – D	44
4.7 Kompozitní povlak NiP – Al ₂ O ₃	45
4.8 Kompozitní povlak NiP – CNT	46

4.9	Kompozitní povlak NiP – XLS.....	47
4.10	Chromový povlak.....	48
4.11	Chemicky vyloučený Ni – P povlak.....	49
5.	OVĚŘENÍ KOROZNÍ ODOLNOSTI POVLAKŮ PRO FLEXOTISKOVÉ VÁLCE	50
5.1	Zkoušení v korozní komoře	50
5.2	Zkoušení v agresivním prostředí pro flexotiskové válce	53
6.	TECHNICKO – EKONOMICKÉ ZHODNOCENÍ.....	59
7.	ZÁVĚR	60
8.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	61
	Seznam zkratk.....	64
9.	PŘÍLOHY	65

1. ÚVOD

Kvalita tisku se neustále zvyšuje a tím se kladou vysoké nároky na kvalitu provedení a životnost jednotlivých součástí stroje. Tiskařské válce nejsou namáhané pouze na otěr (opotřebení), ale i z hlediska korozní odolnosti. Tyto válce pracují v agresivních prostředcích s odlišnými hodnotami pH. Proto je nutné, aby povlak tiskařských válců měl co nejlepší antikorozní a otěruvzdorné vlastnosti.

Technologie povrchových úprav se neustále vyvíjí a vznikají tak nové kompozitní povlaky, které v budoucnu mohou konkurovat dnes často používaným povlakům (chromové povlaky, niklové povlaky apod.).

Teoretická část se zabývá problematikou galvanického pokovování niklem, chromem a chemickým pokovováním niklem. Dále je teoretická část zaměřená na galvanicky vyloučené kompozitní povlaky na bázi niklu, ve kterých jsou dispergovány mikro a nanočástice.

Experiment je zaměřen na praktické pokovení vzorků kompozitními povlaky, realizací pracoviště a následném sledování korozních vlastností vybraných povlaků.

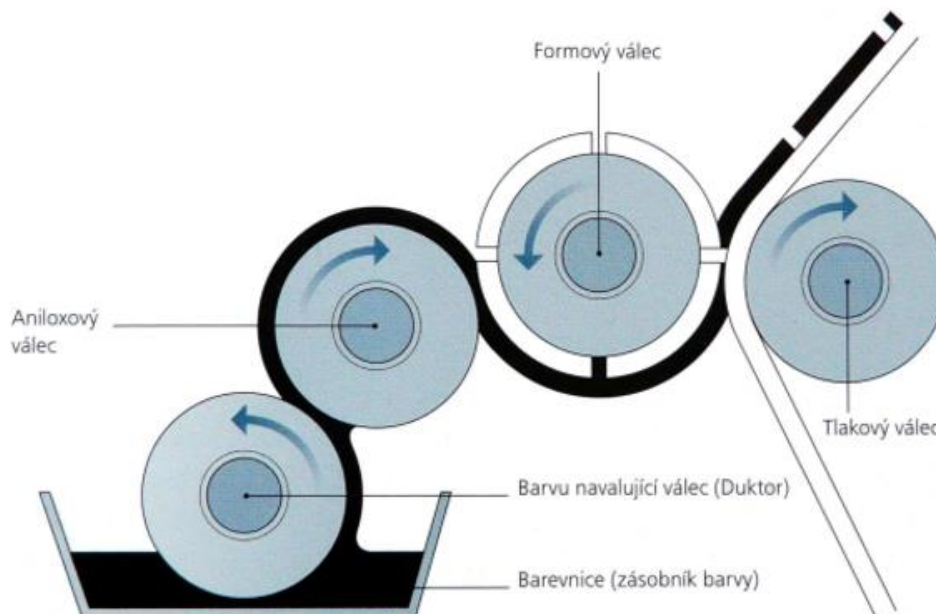
2. POLYGRAFIE

Polygrafie je obor, jehož hlavní úkol je zpracování i šíření informací a to především prostřednictvím tisku. Název vznikl ze dvou řeckých slov, *polys* – mnoho a *grafein* – psát, kreslit. Kromě názvu polygrafický průmysl se můžeme setkat rovněž s pojmenováním tiskový nebo také grafický průmysl. V zahraničí se označuje toto odvětví anglicky Printing Industry a německy Druckindustrie. [1]

2.1 Flexotisk

Flexotisk je tisková technika, která má více jak stoletou historii. V dnešní době patří mezi nejrychleji se rozvíjející tiskovou metodu. Využívá reliéfní pružné formy (dříve guma, dnes fotopolymer), která zabezpečuje dobrý přenos barvy i pro rozličné materiály se špatným vlnitým či nesavým povrchem. Výhoda flexotisku je právě v možnosti potisku široké škály materiálů – karton, vlnitá lepenka, noviny, plastové, celofánové folie, obaly, etikety apod. Další výhodou je vysoká rychlost potisku, příznivá cena, možnost velkoformátového tisku a nekonečného motivu (např. pro tisk na tapety či velkého množství malých motivů).

Potisk je proveden pomocí nanášecího, aniloxového a flexotiskového válce. Flexotiskový válec je tvořen maticí z fotopolymerního materiálu. Princip vytváření reliéfu na matici spočívá v osvětlení UV světlem. Polymer se v tiskových bodech vytvrdí. Vznikne tak povrch s vyvýšenými místy, která tisknou a místa, kde se barva nedostane. Nejprve se pomocí nanášecího válce dopraví barva na aniloxový válec, který je tvořen pravidelnou sítí šestiúhelníků. Množství přenesené barvy na flexotiskový válec (na obr. 1 označené jako formový válec) je přesně dán počtem a objemem jednotlivých buněk. Flexotiskový válec pak obtiskne požadovaný reliéf na materiál. [2]



Obrázek 1 - Princip flexotisku [2]

3. ROZBOR PROBLEMATIKY KOROZNÍ ODOLNOSTI

Problematikou korozní odolnosti je nutné se zabývat, jelikož korozi podléhají všechny materiály. Korozní odolnost se dá ovlivnit volbou materiálu, konstrukcí, korozním prostředím či povrchovou úpravou. Mnohonásobně vyšší odolnosti proti korozi můžeme dosahovat právě vhodnou volbou povrchové úpravy materiálu.

3.1 Koroze

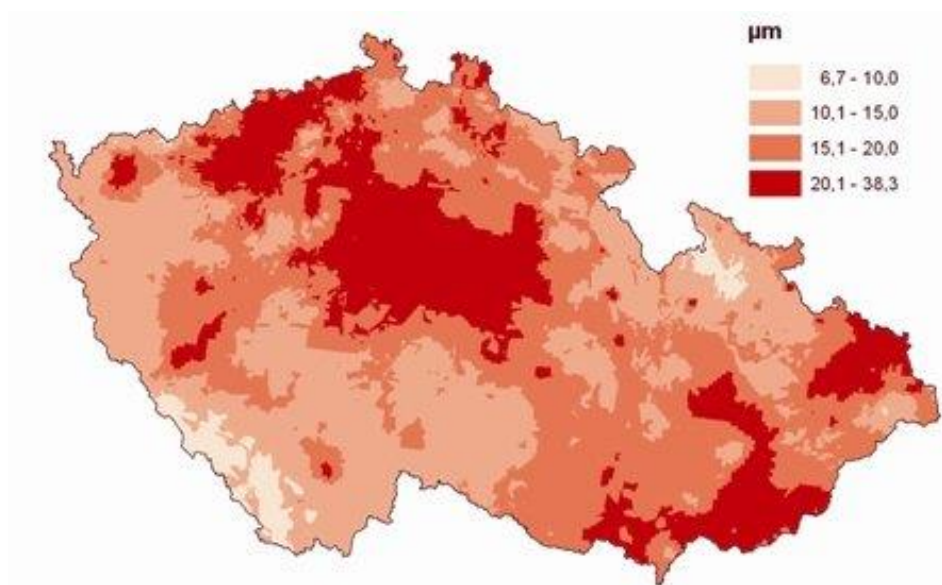
Koroze je definována jako „samovolně probíhající nevratný proces postupného porušování a znehodnocování materiálu chemickými a fyzikálně – chemickými vlivy prostředí“. [4] Korozi podléhají nejen kovy, ale i nekovové látky, jako jsou například anorganické látky (sklo, beton), organické látky (guma, plasty). Koroze se může projevit jako poškození vzhledu

materiálu (ztráta lesku, barvy), v krajních případech jako porušení celistvosti materiálu a dochází tedy k úplnému rozpadu materiálu.

Koroze je způsobena tím, že korozní systém (materiál – prostředí) směřuje do pravděpodobnějšího (neuspořádanějšího) stavu s menší volnou entalpií. [3]

Při ochraně proti korozi se snažíme ovlivnit hlavně tyto faktory korozního systému: materiál, korozní prostředí a korozní rychlost. [4] Rychlost koroze ovlivňuje několik faktorů. Mezi tyto faktory patří například klimatické podmínky okolí, relativní vlhkost prostředí, srážky, teplota, vzdušná salinita, plynné znečištění, nečistoty v podobě prachu apod.

Nedílnou součástí při navrhování protikorozní ochrany je korozní průzkum, který určí korozivitu daného prostředí. Pro odhad úbytku materiálu slouží speciální korozní mapy klimatických pásem a oblastí. Příklad korozní mapa ČR (viz obr. 2) a stupně korozní agresivity je uveden níže. [5]



Obrázek 2 – Korozní mapa ČR – Korozní úbytky pro uhlíkovou ocel po prvním roce expozice [5]

Stupně korozní agresivity jsou uvedeny v normě ČSN EN 12 500. [5]

Kvalitativní popis prostředí atmosféry pro jednotlivé stupně korozní agresivity:

Stupeň korozní agresivity: - C 1

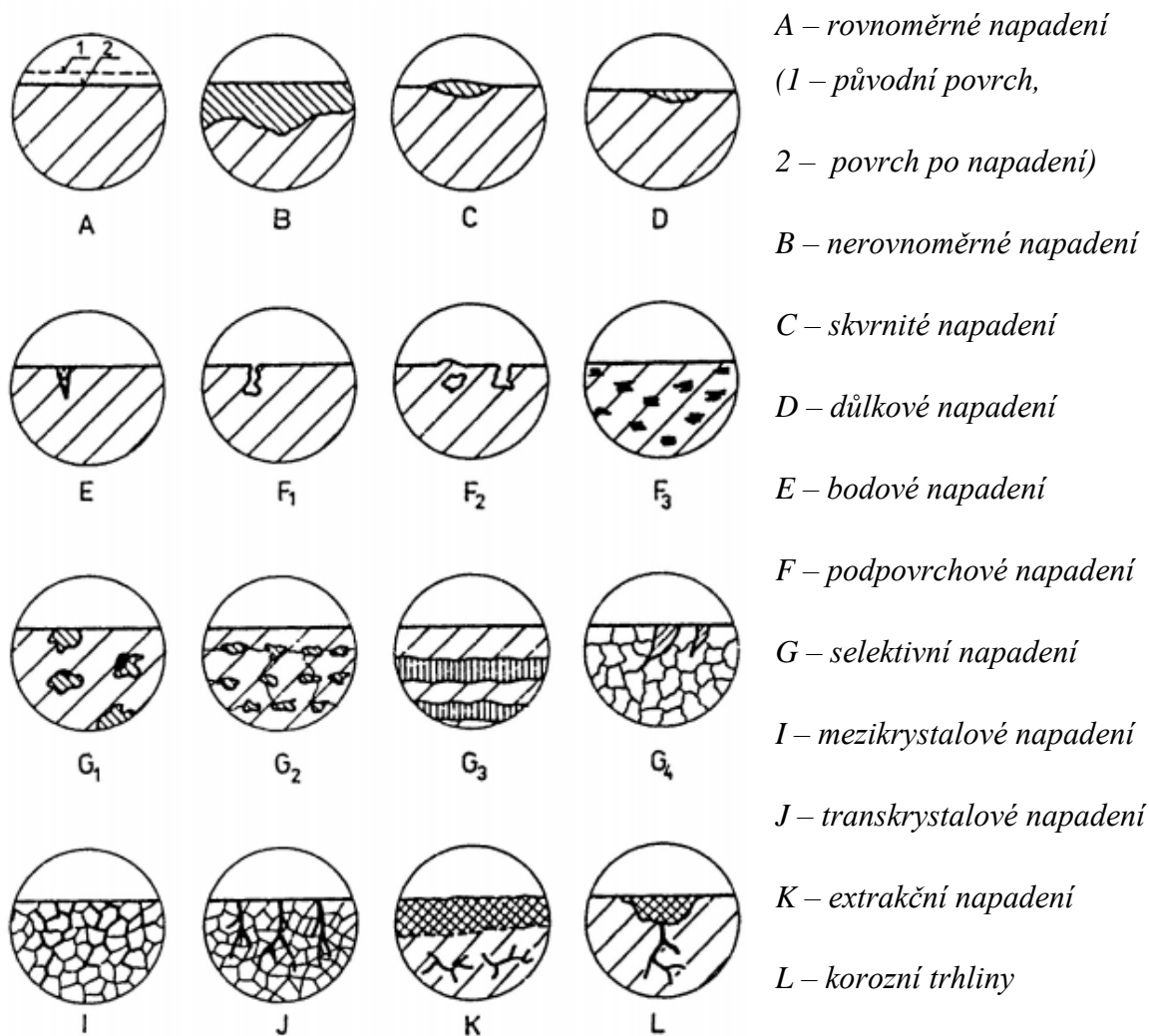
Korozní agresivita: - Velmi nízká

Vnitřní prostředí:	- Vytápěné prostory s nízkou relativní vlhkostí a zanedbatelným znečištěním, např. kanceláře, školy, muzea.
Vnější prostředí:	- Suché nebo studené klimatické oblasti s velmi nízkým znečištěním a dobou ovlhčení, např. některé pouště, střední Antarktida.
Stupeň korozní agresivity:	- C 2
Korozní agresivita:	- Nízká
Vnitřní prostředí:	- Nevytápěné prostory s proměnlivou teplotou a relativní vlhkostí. Nízká četnost výskytu kondenzace a nízké znečištění, např. sklady, sportovní haly.
Vnější prostředí:	- Mírná klimatická oblast, atmosféry s nízkým znečištěním ($\text{SO}_2 < 12 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$), např. venkovské oblasti, malá města. Suché nebo studené klimatické oblasti s nízkým znečištěním, např. pouště, subarktické oblasti.
Stupeň korozní agresivity:	- C 3
Korozní agresivita:	- Střední
Vnitřní prostředí:	- Prostory se střední četností výskytu kondenzace a se středním znečištěním z výrobních procesů, např. výroby potravin, prádelny, pivovary, mlékárny.
Vnější prostředí:	- Mírná klimatická oblast se středním znečištěním ($\text{SO}_2 = 12 \text{ až } 40 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) nebo malým vlivem chloridů, např. městské oblasti, přímořské oblasti s nízkým spádem chloridů. Tropické klimatické oblasti s nízkým znečištěním.
Stupeň korozní agresivity:	- C 4
Korozní agresivita:	- Vysoká
Vnitřní prostředí:	- Prostory s vysokou četností výskytu kondenzací a vysokým znečištěním z výrobních procesů, např. průmyslové výrobní provozy, plavecké bazény.

Vnější prostředí:	- Mírná klimatická oblast s vysokým znečištěním ($\text{SO}_2 = 40$ až $80 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) nebo značným vlivem chloridů, např. znečištěné městské oblasti, průmyslové oblasti, přímořské oblasti mimo zóny s postřikem slanou vodou, silný vliv solí rozmrazovacích prostředků. Tropické klimatické oblasti se znečištěním.
Stupeň korozní agresivity:	-C 5-1
Korozní agresivita:	- „Velmi vysoká (průmyslová)“
Vnitřní prostředí:	- Budovy nebo prostředí s převážně trvalou kondenzací a s vysokým znečištěním ovzduší, např. důlní prostory, podzemní výrobní prostory.
Vnější prostředí:	- Mírná klimatická oblast s velmi vysokým znečištěním ($\text{SO}_2 = 80$ až $250 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$), např. průmyslové prostředí s vysokou vlhkostí a agresivní atmosférou. Tropické klimatické oblasti s vysokým znečištěním.
Stupeň korozní agresivity:	-C 5-M
Korozní agresivita:	- „Velmi vysoká (přimořská)“
Vnitřní prostředí:	- Budovy nebo prostředí s téměř trvalým výskytem kondenzací nebo s vysokým znečištěním z výrobních procesů, např. neprovětrávané přístřešky v tropických vlhkých oblastech.
Vnější prostředí:	- Mírná klimatická oblast s vysokým znečištěním a se silným vlivem chloridů, např. přímořské oblasti, zóny s postřikem slanou vodou. Tropické přímořské oblasti se silným vlivem chloridů.

3.1.1 Typy korozního napadení

Koroze se může projevovat různými formami napadení. Různé formy projevu závisí na materiálu, korozním prostředí, podmínkách, ve kterých je materiál vystaven a na dalších faktorech. Nejběžnější typy koroze jsou zobrazeny na obrázku 3.



Obrázek 3 – Nejběžnější typy korozního napadení [3]

Jak již z názvu vyplývá, **rovnoměrná koroze** se projevuje rovnoměrným úbytkem materiálu. V některých místech může být úbytek intenzivnější, ale zpravidla se příliš neliší od průměru. Rovnoměrná koroze je nejpříznivější formou koroze, protože je možné při navrhování materiálu a povlaku odhadnout rychlost úbytku s ohledem na korozní rychlost.

Nerovnoměrná koroze napadá pouze některá místa materiálu. Vzniká z důsledku různého složení materiálu (např. vměstky v materiálu) nebo korozního prostředí (např. vlivem koncentrace gradientu, fázového rozhraní apod.).

Důlková a bodová koroze je nejčastější forma projevu u pasivovaných materiálů. Aktivní korozní místa vznikají porušením pasivní vrstvy materiálu. Rozdíl mezi důlkovým a bodovým

napadením spočívá ve tvaru korozního napadení. U důlkového napadení je průměr větší než hloubka a u bodového napadení je to přesně naopak.

Podpovrchové napadení se projevuje na povrchu malým napadením, zatímco pod povrchem vznikají prostorné korozní dutinky. Velikost dutinek je ovlivněna vznikajícími korozními produkty. Tím je způsobena změna vlastností korozního prostředí a v dutině nedochází k pasivaci. V řadě případů se koroze vyskytuje bez zjevného spojení s povrchem.

Selektivní napadení vzniká u slitin složených z dvou a více fázových struktur. V některých případech se korozní napadení projevuje napadením pouze jedné fáze.

Mezikrystalová koroze je zapříčiněná větší korozní rychlostí na hranicích zrn než rychlostí koroze vlastních zrn. Někdy se korozní napadení rozšíří i na samotná zrna, jedná se tzv. o **transkrystalové napadení**. Mezikrystalové a transkrystalové napadení patří mezi nejvíce nebezpečné formy korozního napadení, protože při běžné vizuální prohlídce nejeví znaky korozního napadení.

Extrakční napadení se projevuje korozí jedné chemické složky slitiny. Napadení může rovnoměrně pronikat do hloubky nebo vytvářet intenzivnější korozní místa. [6]

3.2 Galvanické pokovování

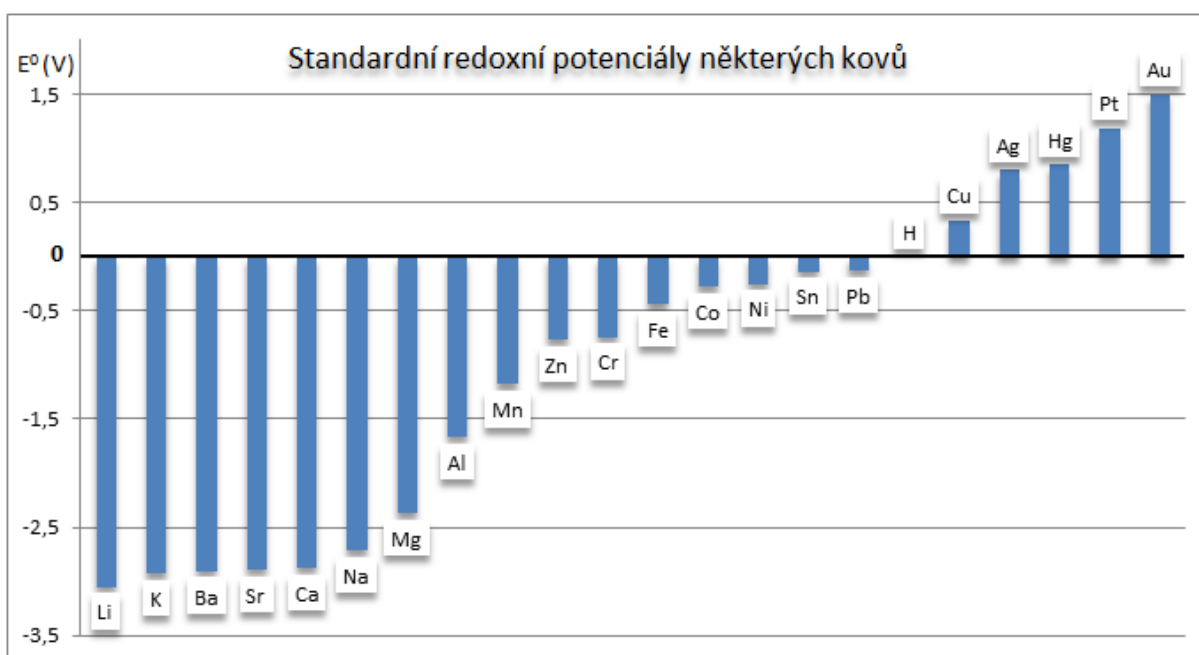
Cílem galvanického pokovování je vyloučení kovového povlaku na základním materiálu. Zlepšují se tím vzhledové vlastnosti a také se vytváří tenké povlaky, které chrání předmět před korozí. Speciálním oborem je galvanoplastika, která se používá k vytváření povlaku na modelech složitých tvarů a také slouží k renovaci opotřebovaných předmětů.

Kovové povlaky se v závislosti na elektrochemických vztazích mezi základním materiálem a povlakovým kovem dělí na dvě základní skupiny:

- Katodické – vzhledem k základnímu kovu elektropozitivní
- Anodické – vzhledem k základnímu kovu elektronegativní

Elektropozitivní povlaky jsou z ušlechtlejších kovů než základní materiál. Při jakékoliv necelistvosti povrchu dochází, za přítomnosti elektrolytu, ke korozi základního materiálu. Elektrolyt představuje například déšť, mlha, kondenzace vzdušné vlhkosti. Klade se tedy velký důraz na celistvost povlaku, nepórovitost a na dostatečnou tloušťku povlaku.

Elektronegativní povlaky mají povlak z méně ušlechtilého kovu než je základní materiál (např. zinkový povlak na oceli). Vyznačují se schopností chránit základní materiál za přítomnosti elektrolytu při jakékoliv pórovitosti základního materiálu. [7]



Obrázek 4 – Standardní potenciál vybraných kovů [8]

3.2.1 Elektrolýza

K vytvoření povlaku se využívá elektrochemických dějů. Z elektrochemických dějů má velkou důležitost elektrolýza a pochody probíhající v galvanických člancích. Při elektrolýze dochází k chemickým reakcím iontů na elektrodách, vše probíhá za přítomnosti elektrického proudu. Na elektrodách vždy probíhají redukční a oxidační pochody. Elektrický proud vzniká přenosem nábojů mezi roztokem elektrolytu a elektrodou. [6]

V elektrolýze dochází k disociaci molekul v ionty. K disociaci dochází při rozpouštění anorganických solí ve vodě. V tomto procesu se zruší krystalová mřížka těchto solí,

a tak vznikají ionty, které se začnou volně pohybovat. Níže je uveden příklad disociace chloridu sodného a síranu sodného:



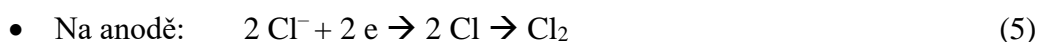
Záporné ionty, které se uvolnily elektrickou disociací, nesou přebytečné elektrony. Naopak nedostatek elektronů mají kladně nabití ionty. Elektrický náboj iontů solí rozpuštěných ve vodním roztoku umožňuje vést roztokem elektrický proud. Elektrický proud se do roztoku zavede pomocí dvou elektrod a to anodou, která má kladný náboj a katodou, která má záporný náboj. Po zavedení stejnosměrného proudu se ionty rozpuštěné soli začnou pohybovat podle zákonů elektrostatické přitažlivosti. Záporně nabití ionty (anionty) jsou přitahovány ke kladně nabitě elektrodě (anodě), kde dochází k jejich oxidaci, tj. zvyšování kladného mocenství (odevzdání elektronů). Naopak ionty s kladným nábojem (kationty) jsou přitahovány k záporně nabitě elektrodě (katodě), kde nastává jejich redukce (přijímání elektronů).

Příklad pochodů v elektrolýze soli chloridu zinečnatého [4]:

- *Disociace soli ve vodním roztoku*



- *Pochody při elektrolýze:*



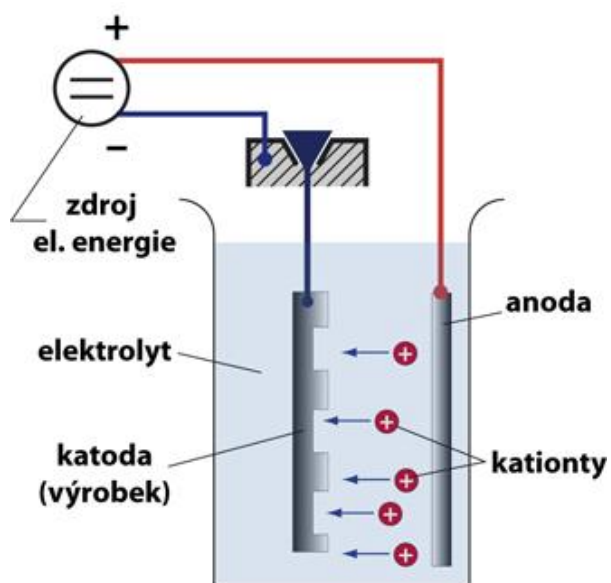
Příklad pochodů v elektrolýze síranu nikelnatého [9]:

- *Disociace síranu nikelnatého*



3.2.2 Princip procesu

Pro galvanické procesy je nezbytné použít stejnosměrný elektrický proud. V galvanizační vaně se rozpustí sloučenina daného kovu a umístí se do ní elektrody. Materiál, na který chceme nanést povlak je zapojen jako katoda. Kationty příslušného kovu se na katodě usazují z roztoku a potahují vodivý předmět tenkou vrstvou kovového materiálu. [4]



Obrázek 5 – Schéma principu pokovení [3]

3.2.3 Faradayovy zákony

Michael Faraday jako první objevil, že při elektrolýze platí přesné vztahy mezi množstvím elektrického proudu prošlého roztokem a množstvím přeměněné látky. M. Faraday vyslovil dva zákony zabývající se kvantitativními poměry elektrochemického děje. [6]

3.2.3.1 První Faradayův zákon

První Faradayův zákon určuje hmotnost vyloučené látky na elektrodě nebo v roztoku. Přesně zní: „Množství látek přeměněných chemickým účinkem elektrického proudu je přímo úměrné velikosti elektrického náboje, který prošel elektrolytem.“ [4]

$$m = A \cdot Q \quad (7)$$

$$Q = I \cdot t \quad (8)$$

$$m = A \cdot I \cdot t \quad (9)$$

Kde: m = hmotnost látek přeměněných (vyloučených) účinkem elektrického proudu [g]

Q = elektrický náboj [$A \cdot s^{-1}$]

I = elektrický proud [A]

t = čas [s]

A = konstanta úměrnosti – tzv. elektrochemický ekvivalent [$kg \cdot C^{-1}$]

2.2.3.2 Druhý Faradayův zákon

Druhý zákon říká, že: „Množství různých látek přeměněných na elektrodách průchodem stejného elektrického náboje jsou k sobě v poměru svých chemických ekvivalentů¹.“ [4]

Tento vztah vyplývá z pokusu, při kterém se jednotlivé roztoky elektrolyzují v sériovém zapojení. Proces probíhá za předpokladu, že roztoky probíhá stejný elektrický proud a po stejnou dobu. Jako příkladem jsou uvedeny roztoky $AgNO_3$, H_2SO_4 , $CuSO_4$ a $AuCl_3$. V daném případě se vylučuje na katodách jednotlivých lázní jednomocné stříbro, jednomocný vodík, dvojmocná měď a trojmocné zlato ve vzájemném poměru svých chemických ekvivalentů (M/n).

$$m_{Ag} : m_H : m_{Cu^{2+}} : m_{Au^{3+}} = \frac{107,86}{1} : \frac{1,008}{1} : \frac{63,54}{2} : \frac{196,9}{3} \quad (10)$$

Dle uvedeného zákona je k vyloučení nebo rozpuštění rovnocenného množství kterékoliv látky třeba vždy téhož náboje. Tento náboj se označuje jako Faradayův náboj.

¹Chemický ekvivalent je definován jako „poměr atomové hmotnosti prvku, nebo molekulové hmotnosti sloučeniny, dělené mocností. Chemický ekvivalent vyjádřený v gramech nazýváme gramekvivalent“. [3]

Platí tento vztah:

$$A = \frac{M}{n \cdot F} \quad [g \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}] \quad (11)$$

Kde: M = molární hmotnost kovu [$g \cdot mol^{-1}$]

n = mocenství kovového kationtu v lázni, respektive počet vyměněných elektrických nábojů při elektrolýze

F = Faradayova konstanta 96 487 [$C \cdot mol^{-1}$]

Spojené Faradayovy zákony pak píšeme ve tvaru:

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot t \quad (12)$$

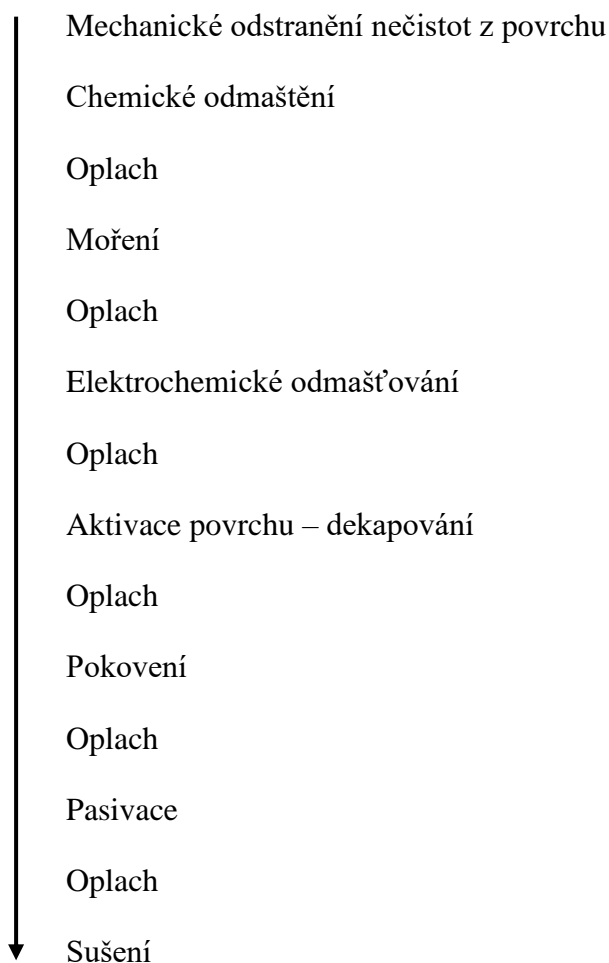
Rovnice nám říká, že: „Množství vyloučeného kovu u rozpuštěného kovu je přímo úměrné množství prošlého proudu.“ [6]

Díky Faradayovým zákonům lze vypočítat hmotnost vyloučeného povlaku. Můžeme také určit vytvořenou tloušťku, známe-li proudovou hustotu a dobu pokovování. Teoretické výpočty se mohou lišit od praktických výsledků, jelikož v praktickém použití mohou mít vliv na výsledky další faktory.

3.2.4 Technologický postup

Postup pokovování se v zásadě dělí na tři hlavní části: předúprava materiálu, vlastní proces pokovení a následné operace. Pro dosažení nejlepších výsledků je doporučeno dodržet celý technologický postup. Mezi jednotlivými operacemi je zařazen jednostupňový nebo více stupňový oplach. Oplach se provádí vždy proto, aby se zabránilo znehodnocení jednotlivých lázní. Oplachová lázeň se dělí podle teploty na studenou a teplou. Teplé lázně využíváme před sušením. Dodané teplo umožní rychlejší vysušení předmětu. [6]

Jednotlivé operace technologického postupu:



3.2.4.1 Předúpravy povrchu

Předúprava povrchu je nejdůležitější operací v technologickém postupu. Výsledný vzhled povlaku ovlivňuje právě předúprava povrchu, konkrétně drsnost.

Pomocí vhodné předúpravy povrchu dosahujeme:

- vysoké přilnavosti povlaku k povrchu součásti
- stejnoměrného vzhledu výsledné úpravy
- dobré odolnosti proti korozi nebo opotřebení

Předúprava povrchu se obvykle rozděluje na dvě základní skupiny, a to na mechanické předúpravy povrchu a chemické předúpravy povrchu. Obvykle se používá dvoustupňová předúprava povrchu, kde se využívá obou technologií. [6]

3.2.4.1.1 Mechanické předúpravy povrchu

Mechanické předúpravy povrchu se používají k odstranění velkých nečistot jako je například rez, starý nátěr apod. Slouží k zajištění vyhovujících podmínek pro vytváření následujících vrstev. Mechanickými předúpravami se dají také zlepšit mechanické vlastnosti součásti. [6]

Broušení, leštění, kartáčování

Tyto technologie jsou nejrozšířenějšími způsoby mechanických předúprav povrchu před samotným vytvářením povlaku (především před galvanickým pokovováním). Při broušení dochází k postupnému úběru materiálu, kde se používají různé brusné prostředky. Broušení je finančně náročná technologie, a proto se používá pouze na součásti, kde je vyžadovaná vysoká jakost povrchu.

Leštění je operace, při které dochází k nižšímu úběru materiálu, než je tomu při jemném broušení. Dochází k odstranění nejjemnějších stop po předchozích operacích, také k plastické deformaci povrchu součásti. Dosahuje se velmi nízkých hodnot drsnosti povrchu a vysokého lesku. Výše lesku závisí na leštícím nástroji a jeho obvodové rychlosti, ale také i na použité leštící pastě. [3]

Tryskání

Podstata tryskání spočívá v odstranění hrubých nečistot pomocí abrazivních částic, které dopadají na povrch součásti určitou rychlostí. Díky kinetické energii abrazivních částic se uvolňují nečistoty na povrchu. Dalším účelem tryskání je dodání výrobku požadované drsnosti. Podle zvoleného tvaru abrazivních částic docílíme různých vlastností materiálu. Ostrá, tvrdá zrna vysekávají z povrchu předmětu nečistoty, rzi, okuje a výsledný povrch je podle zvolených parametrů příslušně drsněn. Použijeme-li tupá a tvrdá zrna při tryskání nedochází k úběru materiálu, ale povrch se otloukáním očistí a zpevní. Výsledný povrch je pokryt malými důlky. Nejpoužívanější zrna jsou z mletého korundu, ocelové drti nebo kuliček a sekaný drát. Tryskání je velmi produktivní způsob čištění a přípravy povrchu součásti před smaltováním, natíráním, žárovým stříkáním apod. Tryskání je nejúčinnější mechanický způsob, kterým se dá zbavit povrch od rzi, staré barvy, okují apod. [4]

Omílání

Omílání je mechanický způsob úpravy povrchu materiálu, při kterém se využívá účinku vzájemného působení omílaných výrobků a omílacích prostředků. Při této technologii dochází k vyhlazení povrchu, zaoblování hran, k odstranění otřepů, ostřin, okují i k zpevnění povrchu

součásti. Omílání je vhodné pro velkosériové zpracování malých součástí. Používá se jako operace předběžné úpravy povrchu, ale též jako finální úprava povrchu součástí. Hlavní výhoda je v ušetření ruční práce broušení a leštění. Snižují se tak náklady na součást. Nevýhoda je v nesouměrném odebrání částeczek z povrchu součástí. [4]

2.2.4.1.2 Chemické předúpravy povrchu

Chemické, respektive elektrochemické předúpravy povrchu, odstraňují nečistoty na povrchu součásti před následujícími úpravami. Mezi chemické úpravy se řadí odmašťování, moření, odrezování a leštění. Nečistoty, které jsou usazené na povrchu součásti, se dělí na dvě skupiny a to na ulpělé (cizí) nečistoty a vlastní nečistoty. [6]

Ulpělé (cizí) nečistoty jsou k povrchu spojeny pouze adhezními silami. Jsou to nečistoty, které vznikly ze zbytků mastných látek (např. zbytky konzervačních prostředků, brusných a leštících past, vrtacích emulzí, chladících obráběcích kapalin a řezných olejů), kovové nečistoty (např. kovový prach a kovové třísky vzniklé z třískového obrábění), nerozpustné anorganické nečistoty (např. prach z ovzduší, grafit, zbytky brusiv a leštících prostředků). Jelikož nečistoty jsou převážně mastné látky, nazývá se proces odstraňování těchto látek jako odmašťování. [4]

Vlastní nečistoty jsou vázány k povrchu kovu chemisorpcí a jsou k povrchu spojeny chemickou vazbou. Jedná se o tzv. korozní zplodiny, které vznikly chemickou reakcí s okolním prostředím. Mezi vlastní nečistoty se zařazují okuje, rez apod. Proces odstraňování vlastních nečistot se nazývá moření. [4]

Odmašťování

Jak je již výše napsáno, odmašťování je souhrnný název pro odstraňování ulpělých nečistot z povrchu součástí. Podstata odmašťování spočívá v odstranění nečistot z povrchu, následného převedení nečistot do roztoku nebo emulze a zabránění zpětnému ulpění na povrchu součástí. Odmašťovací proces se dá rozdělit do tří základních skupin:

- Odmašťování v organických rozpouštědlech
- Odmašťování ve vodných alkalických roztocích
- Odmašťování vodnými tenzidovými prostředky

Odmašťování v organických rozpouštědlech

Je to nejjednodušší způsob odmaštění. Princip spočívá v rozpouštění mastnot pouhým molekulárním pochodem. Mezi výhody patří vysoká čistící rychlost. To znamená, že za krátký časový úsek jsme schopni vyčistit velké množství mastnot. Mezi nevýhody patří, že povrch musí být suchý, nelze odstraňovat heterogenní nečistoty (anorganické soli, pot, otisky prstů apod.), Další nevýhodou je nutné dodržování přísných bezpečnostních předpisů a složitá likvidace použitých rozpouštědel. [6]

Odmašťování ve vodných alkalických roztocích

Podstata odmašťování vodnými alkalickými roztoky spočívá v „*koloidně-chemických pochodech*“. [4] To znamená, že dochází k emulgaci a k dispergaci nečistot. Nejprve se naruší mastný film, následně se mastnoty působením odmašťovací lázně uvolní a rozptýlí ve formě jemných kapiček do roztoku (emulgují). Mezi výhody této metody odmaštění, v porovnání s metodou odmaštění v organických rozpouštědlech, patří hygieničtější, méně závadný proces a nižší cena. Odmašťování v alkalických prostředcích není vhodné pro velmi členité součásti. Vysoušení je potom velmi náročné a hrozilo by usazování tekutiny, která by v těchto místech způsobovala korozi. [3]

Odmašťování vodnými tenzidovými prostředky

Tato metoda patří mezi nejmladší technologie odmašťování. Mezi jeho výhody patří dobrá likvidace oplachových odpadních vod i odmašťovacích lázní. [4]

Moření

Dochází k odstraňování korozních produktů z povrchu součástí. Chemickým způsobem se odstraňují korozní produkty rozpouštěním v kyselinách. Nejčastěji se používá kyselina solná a sírová. [4]

Dekapování

Zvláštním způsobem moření je tzv. dekapování. Dochází k odstranění tenkých oxidových vrstev, které vznikají v průběhu odmašťování (například při oplachování). Tato vrstvička musí být odstraněna, jinak by nedošlo ke správně přilnavosti povlaku. Operace se provádí ponořením do zředěné kyseliny na krátký úsek času za normální pokojové teploty. [6]

3.2.4.1.3 Elektrochemické odmašťování

Elektrochemické odmašťování se zařazuje jako jedna z posledních operací před samotným pokovením, jelikož dosahujeme takové čistoty povrchu, která je požadovaná před galvanickým pokovováním. Odstraňují se poslední zbytky nečistot na povrchu součásti. K odmaštění dochází v elektrolytech při průchodu stejnosměrného proudu, který způsobuje disociaci látek v roztoku. Při elektrolytickém odmašťování se vytvářejí plyny na povrchu součásti, které způsobují narušení adhezních sil a následně odtržení nečistot. Adhezní síly právě vážou nečistoty na povrchu součásti. Elektrolyty jsou podobné vodné roztoky, které se používají při chemickém odmašťování. [3]

3.2.4.1.4 Odmašťování pomocí ultrazvuku

Ultrazvukové vlnění se používá z důvodu zvýšení účinnosti čistícího procesu. Nečistoty se uvolňují i ve špatně přístupných místech. Často se jedná o nečistoty vzniklé ze zbytků brusných a leštících prostředků, kovového prachu, grafitu a podobně. Princip této metody spočívá v šíření ultrazvukového vlnění, které způsobuje zhuštění a zředění prostředí. Vznikají tím velké rozdíly tlaku. Střídání vakua a tlaku způsobuje mechanické účinky – kavitaci, které se projevují intenzivními údery mikroskopických částic na povrch součásti. Uvolněná nečistota je odnášena pohybem kapaliny. [6]

3.2.5 Niklování

Galvanické niklování patří mezi nejstarší způsob elektrolytického pokovování. Niklové povlaky se používají jako konečné povlaky nebo jako mezivrstva při chromování. Niklové povlaky jsou za působení normální teploty velice odolné proti opotřebení a výborně odolávají korozním vlivům. Při zahřátí, ale ztrácí svou barvu a lesk, proto se téměř vždy slabě chromují. Niklové povlaky lze použít téměř na všechny materiály, které jsou v praxi často využívány. Niklují se zejména ocelové, měděné, mosazné, zinkové, litinové, případně i hliníkové díly. Ocelové a hliníkové předměty lze niklovat přímo na základní materiál, často se však z ekonomických důvodů používá kombinace měď-nikl. Niklování se také používá na mezipovlak z mědi na zinkové součásti. [6]

3.2.5.1 *Korozní vlastnosti niklového povlaku*

Korozní vlastnosti niklu jsou v atmosférických podmínkách velice dobré. Nikl je elektrochemicky ušlechtilejší kov než železo, je tudíž v pasivním stavu a základní materiál chrání bariérově. Proto je nutné, aby byl povlak v celé ploše celistvý, obsahoval co nejméně pórů, které souvisí s tloušťkou povlaku. Minimální tloušťka povlaku je 25 μm . Díky velice dobrým korozivzdorným vlastnostem – nikl koroduje velmi pomalu a povlak dosahuje vysoké životnosti. [10]

3.2.5.2 *Niklovací lázně*

Niklovací lázně pro elektrolytické pokovování mohou být následující:

- chloridové lázně

U chloridových lázní je elektrolytem chlorid nikelnatý. Výhodou lázně je její vysoká vodivost. Což znamená, že při stejném proudu je možno pracovat s menším napětím. Mezi nevýhody patří špatný vzniklý povlak jako například křehkost vyloučeného povlaku a silná agresivita lázně. Pracovní teplota lázně se pohybuje v rozmezí 50 – 70 $^{\circ}\text{C}$.

- síranové lázně

V roce 1916 navrhl O. P. Watts lázeň tohoto typu, proto se často můžeme setkat s názvem Wattsovy lázně. Čistě síranové lázně se nepoužívají, ale hlavním nositelem kovu je právě síran nikelnatý NiSO_4 s přísadou alespoň minimálního množství chloridu nikelnatého NiCl_2 . Teplota v lázni se pohybuje v rozmezí 50 – 70 $^{\circ}\text{C}$. Z těchto elektrolytů lze vylučovat povlaky jemnozrné, matné s malým vnitřním pnutím. S přidavkem různých přísad je možno vyloučit i povlaky pololesklé a lesklé. Mezi další výhody patří jednoduchost i snadná údržba a také cena.

- nikl-seal

Niklovací lázeň s přidavkem nevodivých částic karbidu křemíku, které se vylučují společně s niklem. Vytváří si tak povlak, který při následném chromování vytváří mikroporézní chromový povlak. Systém těchto povlaků výrazně zvyšuje korozní odolnost. Při použití

většího množství této přísady (cca 15%) niklový povlak získává saténový vzhled vhodný jako dekorativní povlak.

- černé niklové povlaky

Černé niklové povlaky se hlavně používají jako dekorativní povlaky nebo v optickém průmyslu. Nejsou dobré jako protikorozní ochrana. Povlaky obsahují i další kovy a organické látky např. zinek, síru... [7]

3.2.6 Chromování

Chrom se využívá hlavně díky své vysoké tvrdosti, dobrým korozivzdorným a otěruvzdorným vlastnostem. Jedná-li se o korozi, chrom by se měl podle normálního potenciálu chovat podobně jako železo (tedy jako neušlechtilý kov), ale chová se jako ušlechtilý kov. Je to způsobeno tím, že se jeho povrch i při nejmenším oxidačním účinku pasivuje. Na rozdíl od jiných kovů vzdušný kyslík a vzdušná vlhkost chrom pasivuje tak, že nekoroduje. Právě díky tomuto stavu se chrom chová jako ušlechtilý kov. Pasivovaný chromový povrch se velmi špatně smáčí, odpuzuje tedy vodu, vodné roztoky a mastnotu. To je další důvod proč má chrom dobré korozivzdorné vlastnosti, ale naproti tomu se nemůže spojit pomocí pájení. Chrom je odolný vůči většině chemikálií. Není odolný vůči kyselině chlorovodíkové a horké kyselině sírové. Chrom je odolný vůči povětrnostním vlivům a působení vysokých teplot. Při zahřívání odolává teplotám až do 500 °C. Velká odolnost proti opotřeбенí je způsobena vysokou tvrdostí chromu. Chromový povlak se zejména používá jako dekorativní povlak, který má ochranou funkci proti korozi. [7]

3.2.6.1 *Korozní vlastnosti chromového povlaku*

Povlaky o tloušťkách nad 2,5 μm již poskytují nízkou korozní odolnost. Povlaky o tloušťce 10 μm odolávají působení vnější atmosféry, ale nevykazují dostatečnou korozní odolnost ve vodném prostředí. Povlaky o tloušťce 25 μm odolávají velice dobře působení atmosféry po dobu delší než sedm let. [7]

3.2.6.2 *Tvrdé chromování*

Tvrdé chromování se používá k vytvoření povlaku na součástky, které potřebují být velmi odolné proti opotřebení, mechanickému zatížení, mají vysokou ošetrivost a také vysokou tvrdost. Při tvrdém chromování se může dosáhnout tloušťky povlaku až v řádech mm. Dosažitelná tvrdost povlaku se pohybuje v rozmezí 800 až 1 200 HV. Díky možnosti nanesení velké vrstvy povlaku se využívá také na renovaci opotřebovaných součástí. Případně se zvětšují součásti, které byly díky opotřebení již mimo tolerance, na požadované hodnoty rozměrů tak, aby se součásti dále mohly používat. Dále lze touto úpravou zušlechťovat méně jakostní materiály tak, aby vyhovovaly požadavkům zákazníka (např. vnitřní strany forem pro lisování, funkční hrany kalibrů). [7]

2.2.6.3 *Dekorativní chromování*

Lesklý chromový povlak, který je určený hlavně k dekoraci, má tloušťku 0,2 až 0,8 μm . Kvalita vstupního povrchu velice ovlivňuje finální vzhled pokovené části, proto musí být podklad dokonale hladký a čistý. Často se využívá podkladu z lesklého niklu, popřípadě z mědi nebo slitin mědi. [3]

Součásti, které jsou leskle poniklované, se musí před chromováním důkladně opláchnout a ještě mokré vložit za průchodu elektrického proudu do chromovací lázně. Pokud není možné vytvoření chromové vrstvy ihned po vytvoření niklové vrstvy, je nutné, aby se součást uchovala ve vodě. Toto opatření se používá z důvodu vzniku nebezpečí pasivace niklového povlaku, na který nelze zaručit bezchybné vyloučení chromového povlaku. [7]

2.2.6.4 *Mikrotrhlinkové chromování*

Zajímavé, z hlediska velmi dobrých antikoročních vlastností, je vytváření velkého množství mikročlánků, jejichž napětí je nepatrné na povrchu povlaku. Podstata mikrotrhlinkového chromování spočívá v nanášení dvou vrstev chromového povlaku. Nejdříve se na niklový povlak vytvoří beztrhlinkový chromový povlak a poté se na něj nanese normální chromový povlak. Mezi vrstvami vznikne vnitřní pnutí, které způsobí vznik mikrotrhlinek. [3] Tyto mikročlánky mají tak malé napětí, které nestačí k narušení podkladové vrstvy niklu. Proto prakticky nedochází ke korozi. [7]

3.2.6.5 Mikroporézni chromování

Princip je podobný jako u mikrotrhlinkového chromování, tj. snaha o vytvoření mnoha mikroskopických pórů chromového povlaku. Jednotlivé póry jsou tvořeny nevodivými částicemi, které jsou obsaženy v povlaku nikl – seal. Optimální tloušťka chromového povlaku je 0,25 μm na základní vícevrstvý povlak niklu s vrchní vrstvou nikl – seal, která obsahuje na 1 cm^2 20 000 mikročástec. Tím se vytvoří na 1 cm^2 20 000 pórů, respektive mikročlánků o minimálním napětí. [4]

2.2.6.6 Černé chromování

Využívá se hlavně k tvorbě dekorativního povlaku na spotřebním materiálu, který se vyznačuje hlubokým černým odstínem. Své uplatnění nalezne také v optice a elektronice. Nevýhodou tohoto povlaku je malá odolnost proti otěru. Již při nepatrném otěru mizí hluboce černý odstín povlaku. [7]

3.2.7 Galvanické kompozitní povlaky

Kompozitní materiály jsou složeny ze dvou či více složek (fází), které jsou od sebe rozdělené rozhraním. Fáze jsou odlišné a to zejména v chemickém složení, fyzikálních a mechanických vlastnostech. Cílem je získat materiál o lepších nebo nových fyzikálních a mechanických vlastnostech, než jsou vlastnosti jednotlivých fází.

Kompozitní materiály se skládají z matrice a plniva. Matrice se též nazývá jako základní fáze, pojivo, vazba. Matrice může být například kov, polymer nebo keramika. Plnivo, také označováno jako disperzní fáze nebo výztuž, je volně rozptýleno v matrici. Kompozitní materiály mohou obsahovat plniva o různých rozměrech. Ve strojírenství mají rozměry obvykle v řádech μm . Plnivo se nejčastěji vyskytuje ve formě prášku nebo vláken. [11]

Kompozitní galvanické povlaky obsahující kovovou, galvanicky vyloučenou matrici, ve které jsou obsaženy disperzní částice. Můžeme se také setkat s označením ECC (Electrodeposited Composite Coating). Díky kombinaci těchto fází mohou vzniknout povlaky s výbornými vlastnostmi. Vytváří se tak tvrdé, ořevzdorné, tepelně odolné, samomazné i kluzné povlaky. [12]

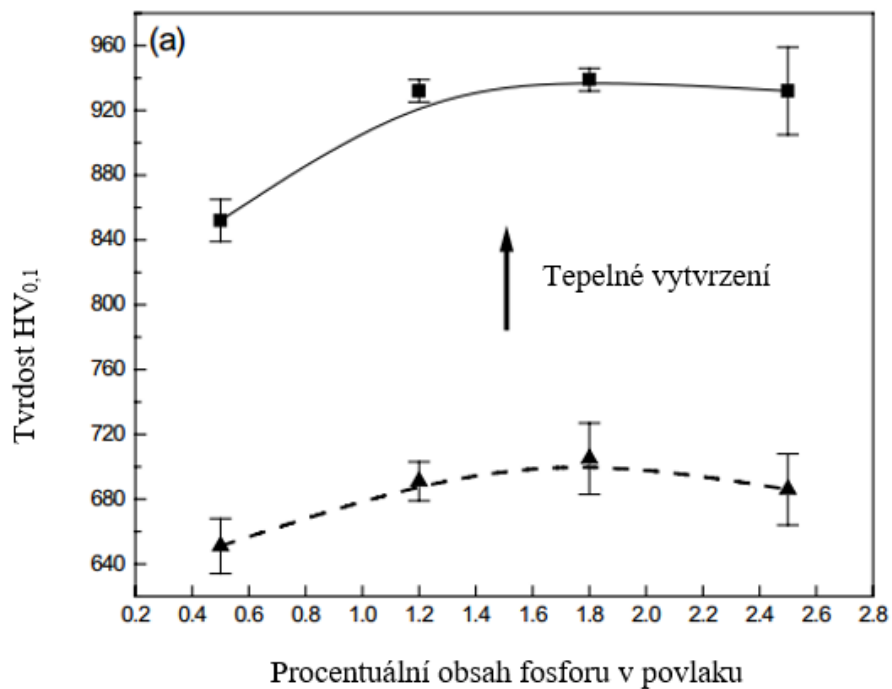
Vlastnosti kovové matrice značně ovlivňují celkové vlastnosti kompozitního materiálu, proto je nutné, aby matrice obsahovala minimum pórů, nebyla křehká a měla nízkou úroveň vnitřního pnutí. Mnoho kovů se, buď díky své vysoké ceně, nebo nízkým mechanickým vlastnostem, jeví jako nevhodné. Mezi nejvhodnější kovy patří železo, kobalt, nikl. Jako základní matriční materiál je považován nikl. Nikl je nejpoužívanější matricí pro kompozitní povlaky, protože má vynikající mechanické vlastnosti. Mezi nejpoužívanější elektrolyty pro vylučování niklu patří síranový a sulfátový elektrolyt. [13]

Disperzní částice jsou látky s vysokým bodem tání, velkou tvrdostí a pevností. Nejčastěji se používá korund (Al_2O_3) a karbid křemíku (SiC). Někdy je možné použít také diamant, ale pro svou vysokou cenu není příliš užívaný. Mezi cenově příznivější materiály patří řada oxidů (TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2), karbidů (TaC , WC , ZrC a TiC , Cr_3C_2), boridů a nitridů. [13]

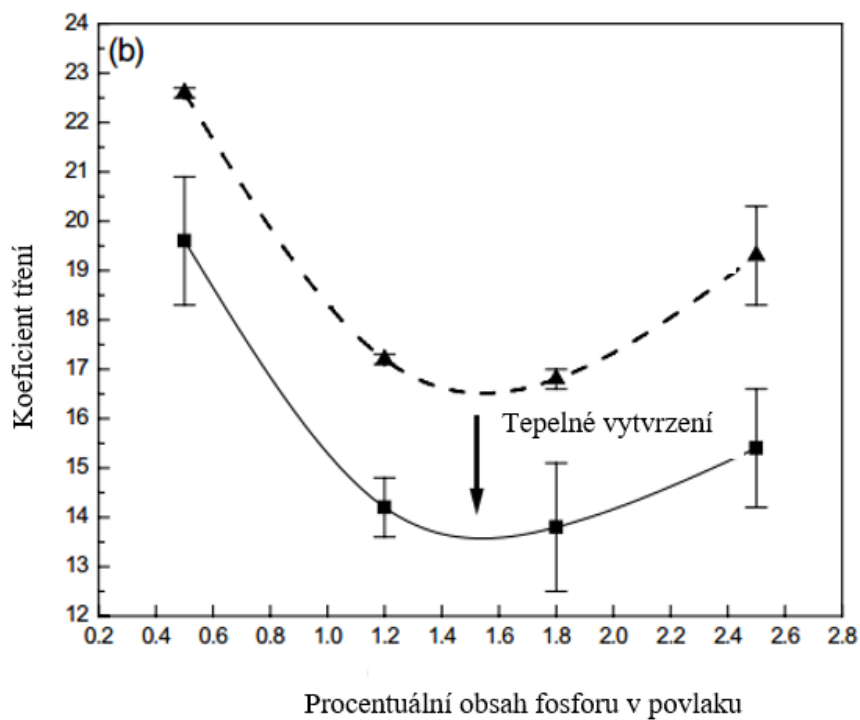
3.2.7.1 Slitinový povlak Nikl – fosfor

Přítomností fosforu se zvyšuje tvrdost a odolnost proti korozi. Kompozitní povlak nikl – fosfor obsahuje obvykle 6 až 14 % fosforu. Povlak lze vylučovat chemicky i galvanicky. Mezi výhody elektrolytického vylučování povlaku patří nízká pořizovací a provozní cena, vylučování probíhá ze stabilní lázně, která má téměř neomezenou životnost, vylučování bez přítomnosti olova a kadmia. Galvanicky vyloučený povlak je amorfní do chvíle, kdy proběhne tepelné zpracování a poté krystalizuje. [28] Tepelným zpracováním dosahujeme lepších vlastností povlaku. Vytváří se precipitáty fosfidu triniklu Ni_3P a tím je způsobena větší tvrdost a vyšší otěruvzdornost povlaku. Optimální teplota žihání je $350\text{ }^\circ\text{C}$ a optimální délka žihání je jedna hodina. Nikl – fosfor se často používá jako matrice pro další kompozitní povlaky. [14]

Podle studie [15] můžeme vyčíst z grafu, který je uveden níže, dosažené tvrdosti v závislosti na procentuálním obsahu fosforu. Procentuální obsah fosforu se v této studii pohyboval v rozmezí 0,5 až 2,5 %. Povlaky, které jsou tepelně vytvrzené, dosahují největší tvrdosti $940\text{ HV}_{0,1}$ při obsahu fosforu 1,6 %. Při 1,5% obsahu fosforu dosahujeme nejnižšího koeficientu tření.



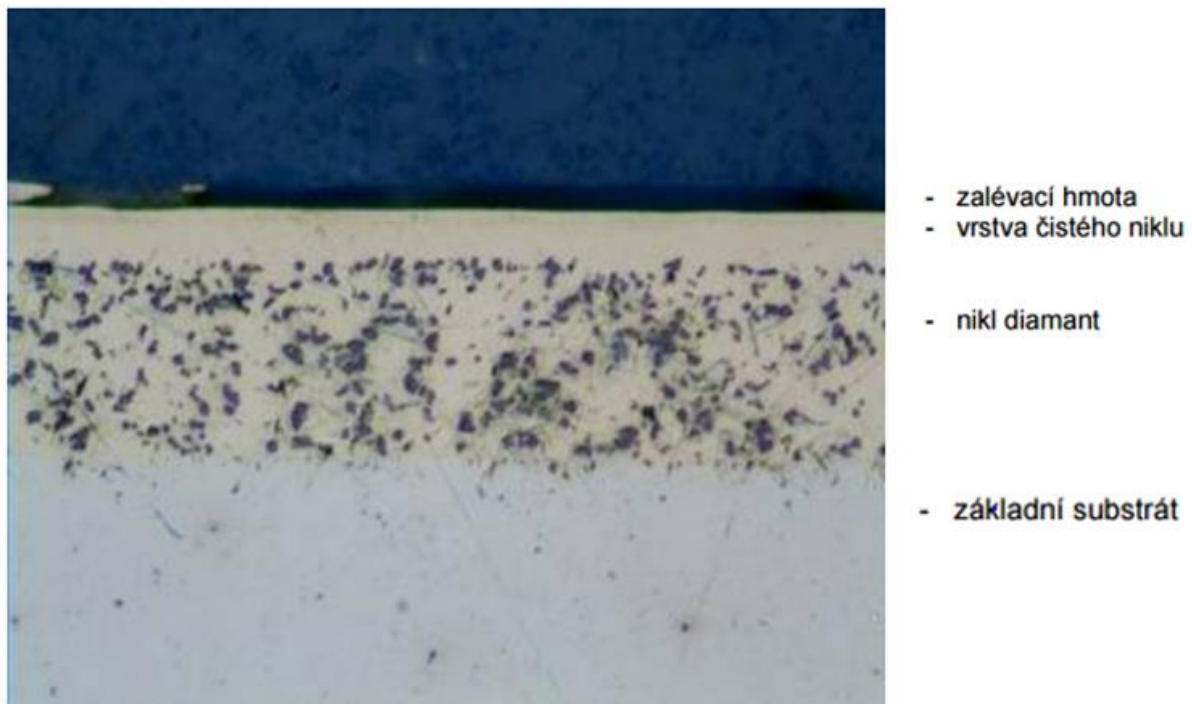
Obrázek 6 – Závislost obsahu fosforu na tvrdosti povlaku [15]



Obrázek 7 – Závislost obsahu fosforu na koeficientu tření [15]

3.2.7.2 Kompozitní povlak Nikl – diamant

Kompozitní povlak nikl – diamant se řadí mezi kompozitní povlaky s kovovou, galvanicky vyloučenou maticí, ve které jsou rozptýleny diamantová zrna (částice). Diamant se řadí mezi nejtvrďší látky. Má vysokou tepelnou vodivost a má velmi vysoké některé mechanické a fyzikální parametry, zejména pevnost v tahu, tlaku a ve smyku. Naproti tomu má velice nízký koeficient tření a koeficient stlačitelnosti, je vynikajícím elektrickým izolantem a ve většině prostředí nekoroduje. Povlak nikl – diamant nachází uplatnění například jako funkční povlak na nástroje a také na součásti, kde je potřebná vysoká otěruvzdornost. Tento povlak lze získat elektrolytickým nebo chemickým vylučováním z niklových roztoků. Výsledné vlastnosti značně ovlivňují velikosti použitých zrn diamantu a zvolená technologie vylučování. [12]

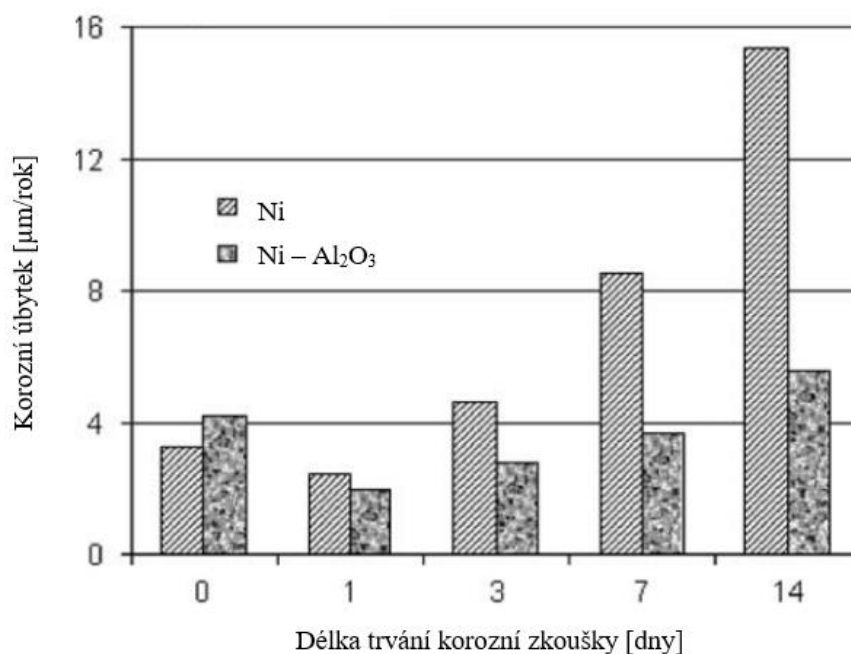


Obrázek 8 – Funkční povlak nikl – diamant na oceli, zvětšeno 500x [16]

3.2.7.3 Kompozitní povlak Ni – Al₂O₃

Kompozitní povlak složený z niklu a korundu (oxidu hlinitého) spolu vytváří povlak s velice dobrými vlastnostmi. Vzniká kombinace velice vysoké antikorozi odolnosti díky přítomnosti niklu a vysoké tvrdosti korundu. Oxid hlinitý Al₂O₃ (korund) je jednou z nejtvrděších látek, který dosahuje tvrdosti 2 000 – 2 300 HV. [17]

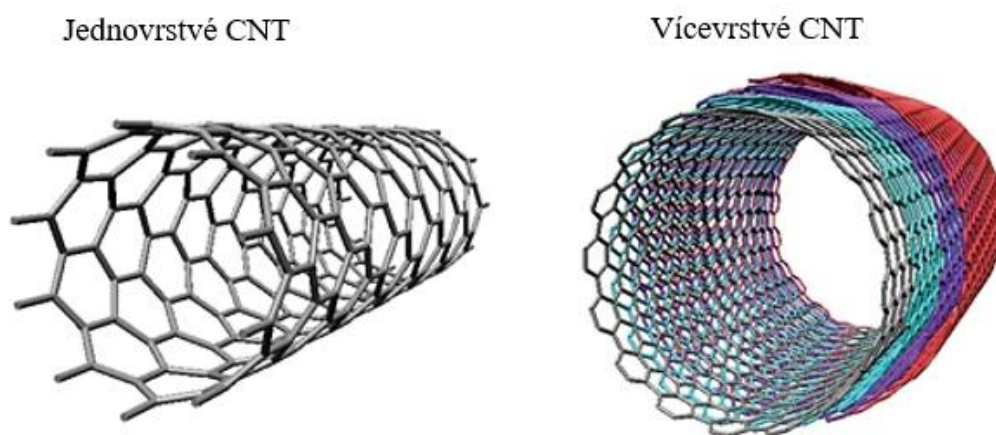
Dle studie [18] kompozitní povlak Ni – Al₂O₃ ve srovnání s povlakem pouze z niklu prokazuje v delším časovém měřítku trvání zkoušky mnohem lepší korozní vlastnosti. Níže je uvedena závislost korozního úbytku na délce trvání (dny) korozní zkoušky. Zkouška probíhala při použití kyseliny sírové o koncentraci 0.5 mol·l⁻¹. Ačkoliv po prvním dnu zkoušky je úbytek kompozitního povlaku Ni – Al₂O₃ nepatrně větší než úbytek u niklového povlaku, v delším časovém měřítku prokazuje lepší korozní vlastnosti kompozitní povlak Ni – Al₂O₃. Prokázalo se, že po 14-ti dnech trvání zkoušky má kompozitní povlak Ni – Al₂O₃ zhruba tři krát menší úbytek povlaku než pouze niklový povlak.



Obrázek 9 – Porovnání korozního úbytku niklového povlaku a kompozitního povlaku Ni – Al₂O₃ [18]

3.2.7.4 Kompozitní povlak Ni – CNT

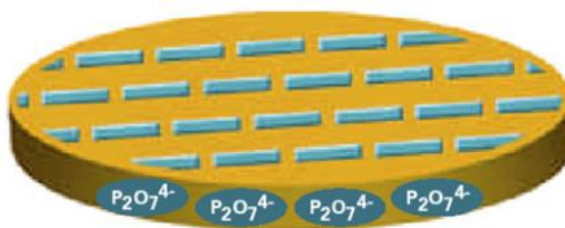
Zkratka CNT vychází z anglického výrazu carbon nanotubes a v češtině se můžeme setkat s překladem uhlíkové nanotrubičky. CNT se stává velmi perspektivním materiálem, hlavně díky svým výborným mechanickým, elektrickým a tepelným vlastnostem. Uhlíkové nanotrubičky mohou mít jednovrstvou (SW) nebo vícevrstvou (MW) strukturou. Střední průměr jednovrstvých CNT je obvykle v rozmezí 1,2 až 1,4 nm. Vícevrstvé CNT se skládají ze dvou až dvaceti vrstev, jejichž střední průměr je obvykle v rozmezí 1,2 až 20 nm. Délka trubic se pohybuje v rozmezí desítek nanometrů až po stovky nanometrů. [19]



Obrázek 10 – Jednovrstvé a vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky [20]

2.2.7.5 Kompozitní povlak NiP – XLS

XLS jsou disperzní nanočástice ze syntetického jílu. Přidáním těchto nanočástic do matrice Ni – P získáme výrazně lepší vlastnosti. Povlak bude hlavně disponovat lepší otěruvzdorností kvůli nanočásticím jílu. Jílová zrna mají tvar destiček o šířce 25 nm a tloušťce 0,92 nm. Jíl – laponite XLS je synteticky navrstvený křemičitan, který obsahuje lehké kovy. [21]



Obrázek 11 – Jílové nanočástice ve tvaru destiček [22]

3.3 Chemické pokovování

Chemické (bezproudové) pokovování spočívá ve vylučování ušlechtilějšího kovu na povrch méně ušlechtilého kovu vlivem rozdílných potenciálů obou kovů v roztoku, nebo vyredukováním ušlechtilějšího kovu z jeho soli určitým redukčním činidlem. Pokovovací lázeň nejčastěji obsahuje kovovou sůl, ze které má být vyloučen kov a redukční činidlo, které redukuje kovovou sůl na kov. Výhodou chemického pokovování je možnost pokovovat členité předměty i v dutinách, jednoduchost vlastní práce. Další výhodou je, že není potřeba složitého pokovovacího zařízení. Nevýhodou chemického pokovování je menší pokovovací rychlost.

Chemicky lze vylučovat kov několika způsoby:

- **Ponorem** do roztoků kovových solí
- **Potíráním** – předmět se potírá roztokem kovové soli. Používá se na velmi rozměrných předmětech, jako náhrada pokovování ponorem.
- **Vyvařováním** – ponorem do vroucích roztoků kovových solí. Vylučují se dobře přilnavé tenké povlaky, ale velmi pomalu.
- **Kontaktem** – pokovovaný kovový předmět se vodivě spojí s elektronegativním materiálem (např. Al, Zn). Kontaktní kov se rozpustí, ušlechtilější kov se z roztoku vylučuje a usazuje na pokovovaném předmětu. Tento způsob vylučování se používá pro kovy, které se jiným způsobem špatně vylučují, případně pro dosažení větších tloušťek.
- **Redukčně** – pomocí redukčních činidel, které se přidávají do roztoku kovové soli, se vylučuje kov na kovovém i nekovovém základním předmětu. Podle velikosti předmětu se pracuje ponorem, potíráním nebo postřikem. [6]

3.3.1 Chemické niklování

K chemickému niklování se nejčastěji používá redukční způsob. Niklovací lázně se používají kyselé nebo alkalické. Častěji se používají kyselé lázně. Lázně obsahuje nikelnaté ionty (jednoduchá sůl niklu), redukční činidla, komplexotvorná činidla, urychlovače, stabilizátory. Jako zdroj iontů Ni^{++} se nejčastěji používá síran nikelnatý, uhličitan nikelnatý, chlorid

nikelnatý. K redukci nikelnatých iontů na kovový nikl, jako zdroj fosforu ve vrstvě, se nejčastěji používá fosforan sodný, draselný nebo nikelnatý. Komplexotvorné činidlo se používá v lázni pro udržení pH. Komplexotvorná složka udržuje nikl ve formě komplexu a zabraňuje srážení fosforitanu nikelnatého. Stabilizátory se používají, aby zabránily vylučování niklu na mechanických nečistotách v lázni. Používají se nerozpustné sloučeniny, např. arzenu, molybdenu, vizmutu a sirníku olova. Urychlovače zvyšují rychlost vylučovacího procesu. Používají se sloučeniny organické (např. kyselina manolová, jantarová, propoionová) nebo anorganické (pouze fluoridy).

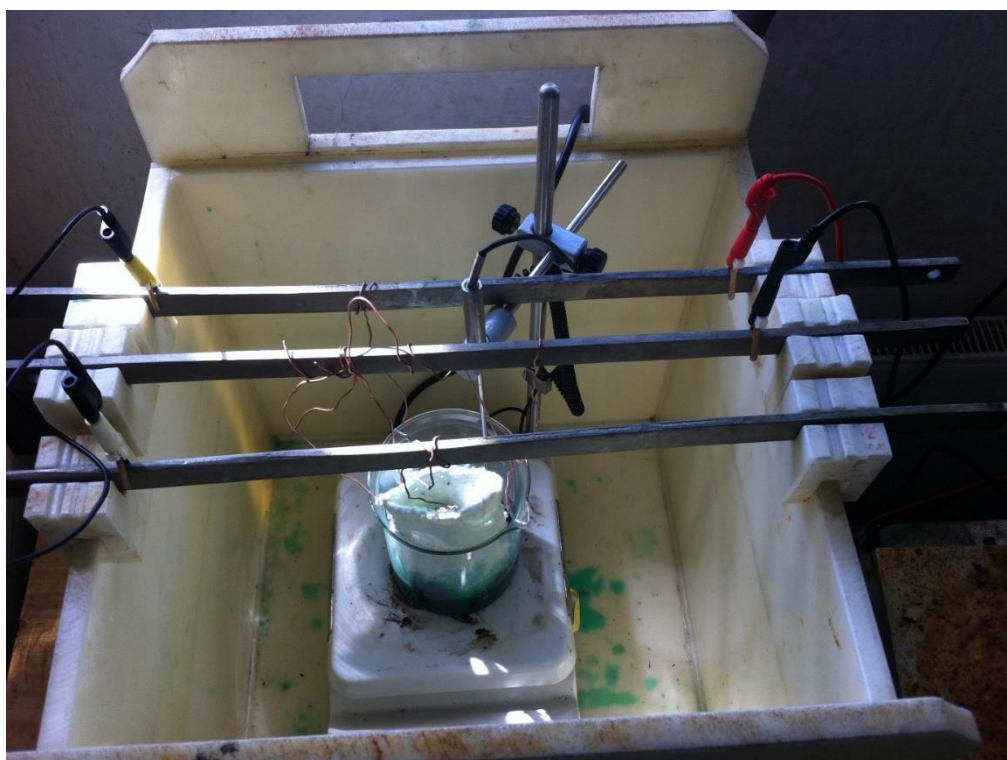
Vyloučený povlak se neskládá pouze z niklu, ale vzniká složitá sloučenina především niklu a fosforu. Povlak chemicky vyloučeného niklu má výbornou přilnavost k základnímu materiálu. Chemicky vytvořený povlak má vyšší odolnost proti korozi než povlak, který byl galvanicky vyloučen. Povlaky mají také vysokou tvrdost. [23]

4. PRAKTICKÁ ČÁST

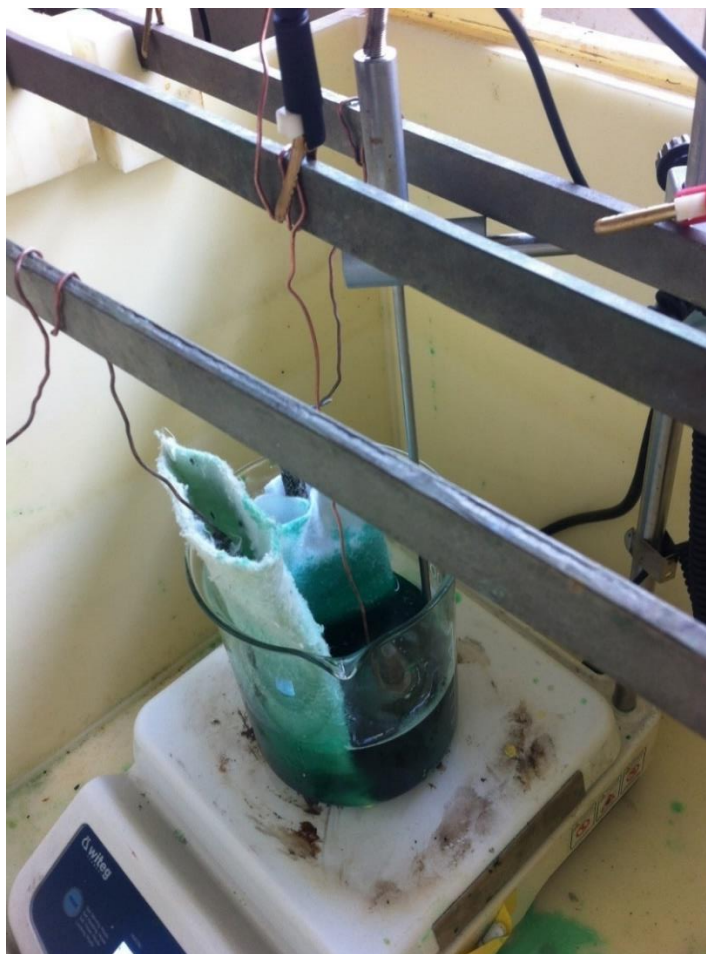
Praktická část se zabývá pokovením zkušebních vzorků a jejich porovnáním z hlediska korozní odolnosti vybraných povlaků. Prakticky pokoveny byly vzorky slitinovým Ni – P povlakem a kompozitními povlaky s niklovou matricí a disperzními částicemi korundu, diamantu, syntetického jílu (XLS) a uhlíkových nanotrubiček (CNT).

4.1 Soustava pro vylučování povlaku

Nádoba s elektrolytem je umístěna na plochu vyhřívaného elektromagnetického míchadla. Pomocí vyhřívané otopné desky je zajištěna požadovaná teplota lázně. Teplota lázně může mírně kolísat, protože proces pokovení probíhá v rozmezí teplot od 55 do 65 °C. Elektromagnetické míchadlo zajišťuje stav, aby nedocházelo k usazování disperzních částic. Zdrojem elektrického proudu je Manson SPS9600, kterým se regulují hodnoty proudové hustoty.



Obrázek 12 – Soustava pro vylučování povlaku



Obrázek 13 – Soustava pro vylučování povlaku

Na obr. 12 a 13 je možné vidět soustavu pro vylučování povlaku. Soustava byla použita stejná pro všechny druhy kompozitních povlaků, které byly vytvořené v tomto experimentu. Byla měněna pouze nádoba s elektrolytem. Aby nedocházelo k znečištění lázně, bylo nutné při výměně elektrolytu očistit teplotní čidlo.

4.2 Měřicí přístroje

K přesnému změření hmotnosti vzorků byly použity digitální váhy Ohaus Explorer PRO s přesností na čtyři desetinná místa. Byla naměřena hmotnost vzorků před pokovením, po pokovení a po korozní zkoušce.



Obrázek 14 – Digitální váhy

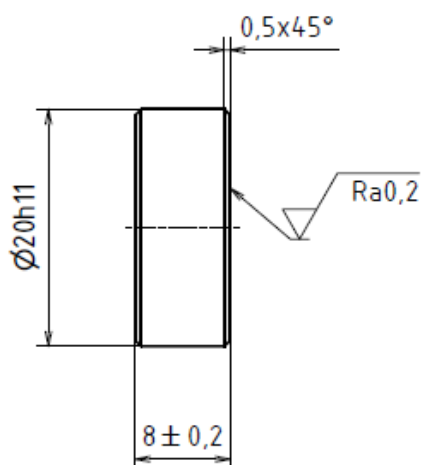
K měření tloušťky povlaku byl použit přístroj PosiTector 6000. Před měřením byl přístroj kalibrován. Kalibrace probíhala pomocí folií s přesně definovanou tloušťkou.



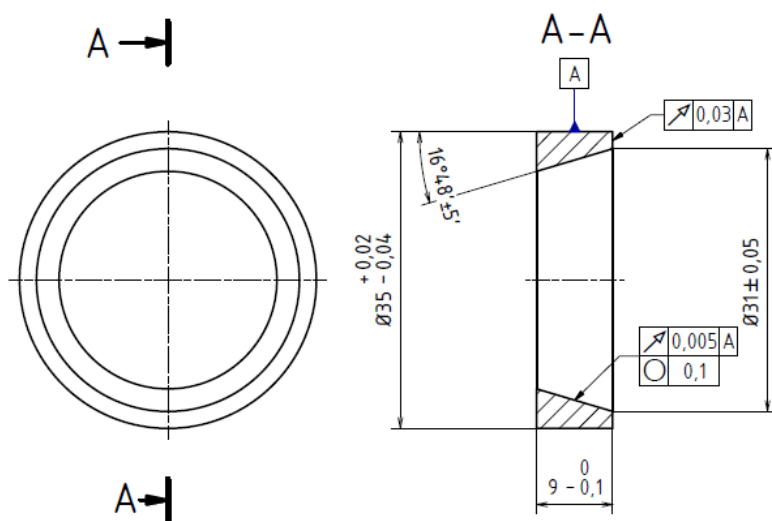
Obrázek 15 – Digitální měřič tloušťky

4.3 Vzorky

Jako vzorky byly použity prstence a tablety. Prstence jsou z materiálu 11 532 a tablety byly z materiálů používaných na vysoko pevnostní šrouby třídy 10.9 a to 34Cr4. Rozměry tablety jsou uvedeny na obr. 16 a rozměry prstence jsou uvedeny na obr. 17 vlevo. Protože měla být pokovena jen vnější plocha prstence, musely být vzorky zamaskovány, aby nedošlo k pokovení vnitřní plochy. Maskováno bylo následujícím způsobem, který je na obr. 17 vpravo.



Obrázek 16 – Rozměry tablety



Obrázek 17 – Rozměry prstence (vlevo) a následné maskování (vpravo)

4.4 Nasazení lázně

Všechny plastové části, které přicházejí do styku s lázní, tzn. vany, rezervní vana, izolace závěsů, bubny, čerpadla nebo hadice, se musí očistit před použitím cca 24 hodin v 5 – 10 % kyselině sírové. Potom se vany, příp. přístroje, pečlivě očistí a opláchnou deionizovanou vodou, než se odstraní kyselost.

Pracovní vana se naplní ze 30 % konečného objemu destilovanou vodou. Přidá se potřebné množství nasazovacího koncentrátu. Za stálého míchání se potom rozpustí vypočítané množství síranu nikelnatého. Nakonec se přidá stanovené množství leskutvorné přísady a doplní se destilovanou vodou na konečný objem. Elektrolyt se ohřeje na pracovní teplotu 60 °C. Následně se upraví hodnota pH chemicky čistou kyselinou sírovou (10 %), příp. pomocí NaOH (5 % roztok) na hodnotu 2,6.

Během provozu se spotřebovává doplňovací roztok a leskutvorná přísada. Spotřeba je závislá na více faktorech a případ od případu odlišná. Doplnění chybějících chemikálií se stále provádí v pracovních přestávkách. Přísady při kontinuálním doplňování dávkovat zásadně nikoliv přes zboží, nýbrž do anodového prostoru, lépe ještě bezprostředně před sací hrdlo čerpadla.

Korektury obsahu niklu a fosforu se provádějí po analytické kontrole. Hodnota pH musí být zásadně denně několikrát kontrolována. Korekce hodnoty pH na požadovanou hodnotu se provádí zředěnou kyselinou sírovou nebo pomocí NaOH.

4.5 Galvanicky vyloučený Ni – P povlak

Jedná se o slitinový povlak niklu a fosforu. Lázně Ni – P mohou být používány jako základ pro tvorbu kompozitních povlaků. Aby se lázně daly použít pro tvorbu kompozitních povlaků, je potřeba do lázně dispergovat mikro / nano částice.

Tabulka 1 – Naměřené hodnoty povlaku a technologické vlastnosti pokovování Ni – P na tabletách

Tablety								
	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]	t [μm]	I [A]	J [$\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$]	t [min]	T [$^{\circ}\text{C}$]
1	18,8810	18,9053	0,0243	29,3	0,4	4	70	60
2	18,8463	18,8671	0,0208	27,5	0,4	4	70	60
3	18,9007	18,9232	0,0225	28,2	0,4	4	70	60
4	18,9420	18,9631	0,0211	27,6	0,4	4	70	60

Tabulka 2 – Naměřené hodnoty povlaku a technologické vlastnosti pokovování Ni – P na prstencích

Prstence								
	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]	t [μm]	I [A]	J [$\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$]	t [min]	T [$^{\circ}\text{C}$]
1	23,0045	23,0296	0,0251	29,5	0,4	4	70	60
2	22,9403	22,9645	0,0242	29,2	0,4	4	70	60
3	22,9866	23,0097	0,0231	28,6	0,4	4	70	60
4	22,9968	23,0183	0,0215	27,8	0,4	4	70	60

4.6 Kompozitní povlak NiP – D

Kompozitní povlak byl vytvořen přidáním disperzních nano částic diamantu do NiP matrice.

Koncentrace je 10 g.l^{-1} . Rychlost míchání disperzních částic byla 200 rpm.

Tabulka 3 – Naměřené hodnoty povlaku a technologické vlastnosti pokovování NiP – D na tabletách

Tablety								
	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]	t [μm]	I [A]	J [$\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$]	t [min]	T [$^{\circ}\text{C}$]
1	18,7147	18,7395	0,0248	29,3	0,4	4	70	60
2	18,6032	18,6238	0,0206	27,2	0,4	4	70	60
3	18,2155	18,2372	0,0217	28,1	0,4	4	70	60
4	18,8126	18,8327	0,0201	26,9	0,4	4	70	60

Tabulka 4 – Naměřené hodnoty povlaku a technologické vlastnosti pokovování NiP – D na prstencích

Prstence								
	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]	t [μm]	I [A]	J [$\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$]	t [min]	T [$^{\circ}\text{C}$]
1	22,9627	22,9883	0,0256	31,4	0,4	4	70	60
2	23,0363	23,0616	0,0253	29,7	0,4	4	70	60
3	22,9701	22,9940	0,0239	28,8	0,4	4	70	60
4	22,9740	22,9974	0,0234	28,4	0,4	4	70	60

4.7 Kompozitní povlak NiP – Al₂O₃

Kompozitní povlak byl vytvořen přidáním disperzních částic korundu do NiP matrice.

Koncentrace je 10 g.l⁻¹. Rychlost míchání disperzních částic byla 200 rpm.

Tabulka 5 – Naměřené hodnoty povlaku a technologické vlastnosti pokovování NiP – Al₂O₃ na tabletách

Tablety								
	m ₀ [g]	m ₁ [g]	Δm [g]	t [μm]	I [A]	J [A.dm ⁻²]	t [min]	T [°C]
1	19,0507	19,0712	0,0205	27,1	0,4	4	70	60
2	18,8236	18,8455	0,0219	28,3	0,4	4	70	60
3	18,7280	18,7489	0,0209	27,7	0,4	4	70	60
4	18,6231	18,6433	0,0202	26,8	0,4	4	70	60

Tabulka 6 – Naměřené hodnoty povlaku a technologické vlastnosti pokovování NiP – Al₂O₃ na prstencích

Prstence								
	m ₀ [g]	m ₁ [g]	Δm [g]	t [μm]	I [A]	J [A.dm ⁻²]	t [min]	T [°C]
1	23,1045	23,1264	0,0219	28,2	0,4	4	70	60
2	23,0946	23,1157	0,0211	27,6	0,4	4	70	60
3	23,1672	23,1893	0,0221	28,5	0,4	4	70	60
4	22,9881	23,0120	0,0239	29,3	0,4	4	70	60

4.8 Kompozitní povlak NiP – CNT

Kompozitní povlak byl vytvořen přidáním disperzních částic uhlíkových nanotrubiček do NiP matrice. Koncentrace je 10 g.l^{-1} . Rychlost míchání disperzních částic byla 200 rpm.

Tabulka 7 – Naměřené hodnoty povlaku a technologické vlastnosti pokovování NiP – CNT na tabletách

Tablety								
	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]	t [μm]	I [A]	J [A.dm^{-2}]	t [min]	T [$^{\circ}\text{C}$]
1	17,1750	17,1949	0,0199	26,8	0,4	4	70	60
2	18,5221	18,5425	0,0204	27,1	0,4	4	70	60
3	17,8779	17,8971	0,0192	25,9	0,4	4	70	60
4	18,1092	18,1287	0,0195	26,3	0,4	4	70	60

Tabulka 8 – Naměřené hodnoty povlaku a technologické vlastnosti pokovování NiP – CNT na prstencích

Prstence								
	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]	t [μm]	I [A]	J [A.dm^{-2}]	t [min]	T [$^{\circ}\text{C}$]
1	23,0122	23,0329	0,0207	27,6	0,4	4	70	60
2	22,9378	23,1378	0,0200	26,7	0,4	4	70	60
3	23,0632	23,0844	0,0212	27,8	0,4	4	70	60
4	23,1648	23,1869	0,0221	28,2	0,4	4	70	60

4.9 Kompozitní povlak NiP – XLS

Kompozitní povlak byl vytvořen přidáním disperzních částic syntetického jílu XLS do NiP matrice. Koncentrace je 10 g.l^{-1} . Rychlost míchání disperzních částic byla 200 rpm.

Tabulka 9 – Naměřené hodnoty povlaku a technologické vlastnosti pokovování NiP – XLS na tabletách

Tablety								
	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]	t [μm]	I [A]	J [$\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$]	t [min]	T [$^{\circ}\text{C}$]
1	18,5438	18,5641	0,0203	26,9	0,4	4	70	60
2	19,1411	19,1618	0,0207	27,4	0,4	4	70	60
3	18,7152	18,7358	0,0206	27,2	0,4	4	70	60
4	18,2584	18,2784	0,0200	26,7	0,4	4	70	60

Tabulka 10 – Naměřené hodnoty povlaku a technologické vlastnosti pokovování NiP – XLS na prstencích

Prstence								
	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]	t [μm]	I [A]	J [$\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$]	t [min]	T [$^{\circ}\text{C}$]
1	22,8635	22,8881	0,0246	29,3	0,4	4	70	60
2	23,1950	23,2163	0,0213	27,8	0,4	4	70	60
3	23,0088	23,0315	0,0227	28,4	0,4	4	70	60
4	22,9543	22,9762	0,0219	28,1	0,4	4	70	60

4.10 Chromový povlak

Galvanicky vyloučený chromový povlak byl zhotoven externě.

Tabulka 11 – Naměřené hodnoty chromového povlaku na tabletách

Tablety		
	m₁ [g]	t [μm]
1	18,6104	27,7
2	18,5498	26,4
3	17,9947	29,1
4	18,4381	28,5

Tabulka 12 – Naměřené hodnoty chromového povlaku na prstencích

Prstence		
	m₁ [g]	t [μm]
1	22,9181	26,9
2	23,1615	28,6
3	23,2343	28,3
4	23,1467	27,8

4.11 Chemicky vyloučený Ni – P povlak

Chemicky vyloučený Ni – P povlak byl zhotoven externě.

Tabulka 13 – Naměřené hodnoty chemicky vyloučeného Ni – P povlaku

Tablety		
	m_1 [g]	t [μm]
1	17,9662	29,3
2	18,0122	29,9
3	18,2810	27,2
4	18,2346	28,5

5. OVĚŘENÍ KOROZNÍ ODOLNOSTI POVLAKŮ PRO FLEXOTISKOVÉ VÁLCE

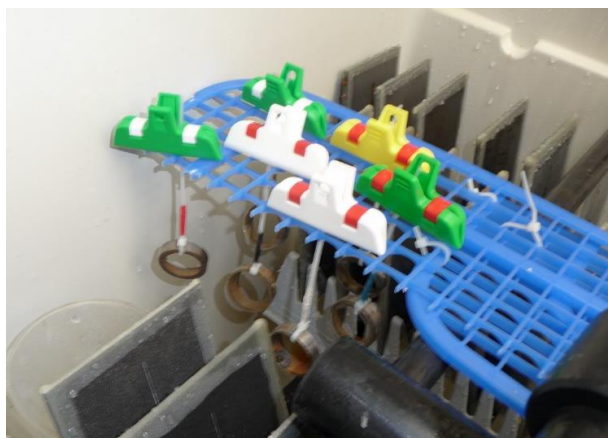
Zkouška korozní odolnosti probíhala v neutrální solné komoře po dobu 140 hodin a v agresivním prostředí po dobu 305 hodin, se kterým je možné se setkat při flexotisku (čistič, barva, ethylacetát).

5.1 Zkoušení v korozní komoře

Korozní test probíhal v solné mlze dle normy ČSN EN ISO 9227. Princip zkoušky je založen na uzavření zkušebních vzorků do komory, kde jsou vystavovány působení solné mlhy (5% roztok chloridu sodného). Vzorky se zkoušely v neutrální solné komoře typu S 400 M -TR (obr. 22). Jedná se o komoru klasického truhlového provedení o objemu 400 litrů. Zkouška probíhala při hodnotách pH v rozmezí 6,5 – 7,2 a teplotě 35 ± 2 °C po dobu 140 hodin. Korozní odolnost povlaku byla vyhodnocena na základě vzniku korozních produktů (korozní důlky, kráterky, puchýřky a další vady znehodnocující podkladový kov).



Obrázek 18 – Korozní komora

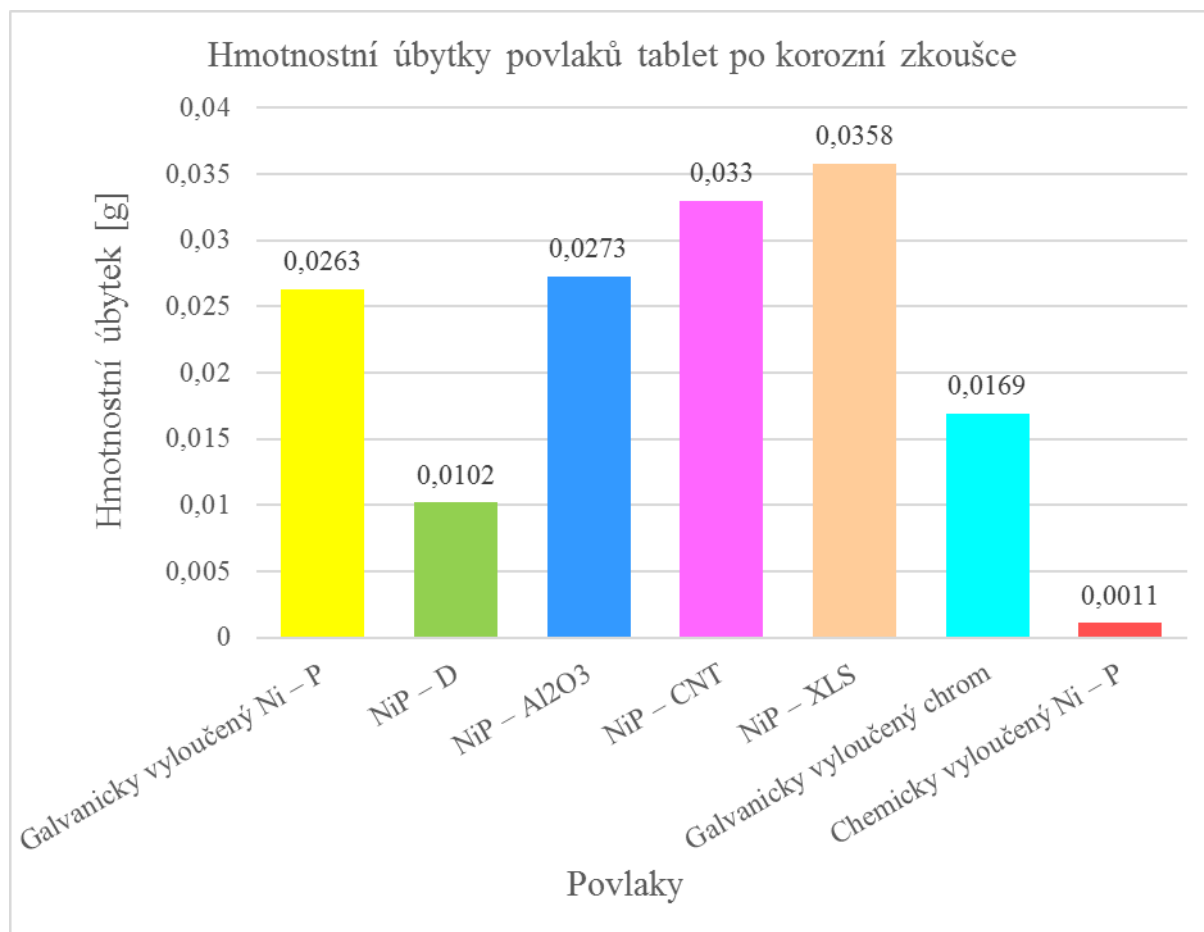


Obrázek 19 – Zavěšování prstenců v korozní komoře

Průběh korozního testu byl pravidelně dokumentován (viz příloha A). V prvních pěti hodinách testu byly pořízeny fotografie každou hodinu, dále po 20, 24, 44, 119 a 140 hodinách. V práci jsou uvedeny fotografie před korozní zkouškou a po 4, 24 a 140 hodinách v korozní komoře. Byly vybrány právě zmíněné hodiny v korozní komoře, aby byl znatelný rozdíl množství korozních produktů.

Tabulka 14 – Porovnání korozní odolnosti jednotlivých povlaků tablet v korozní komoře

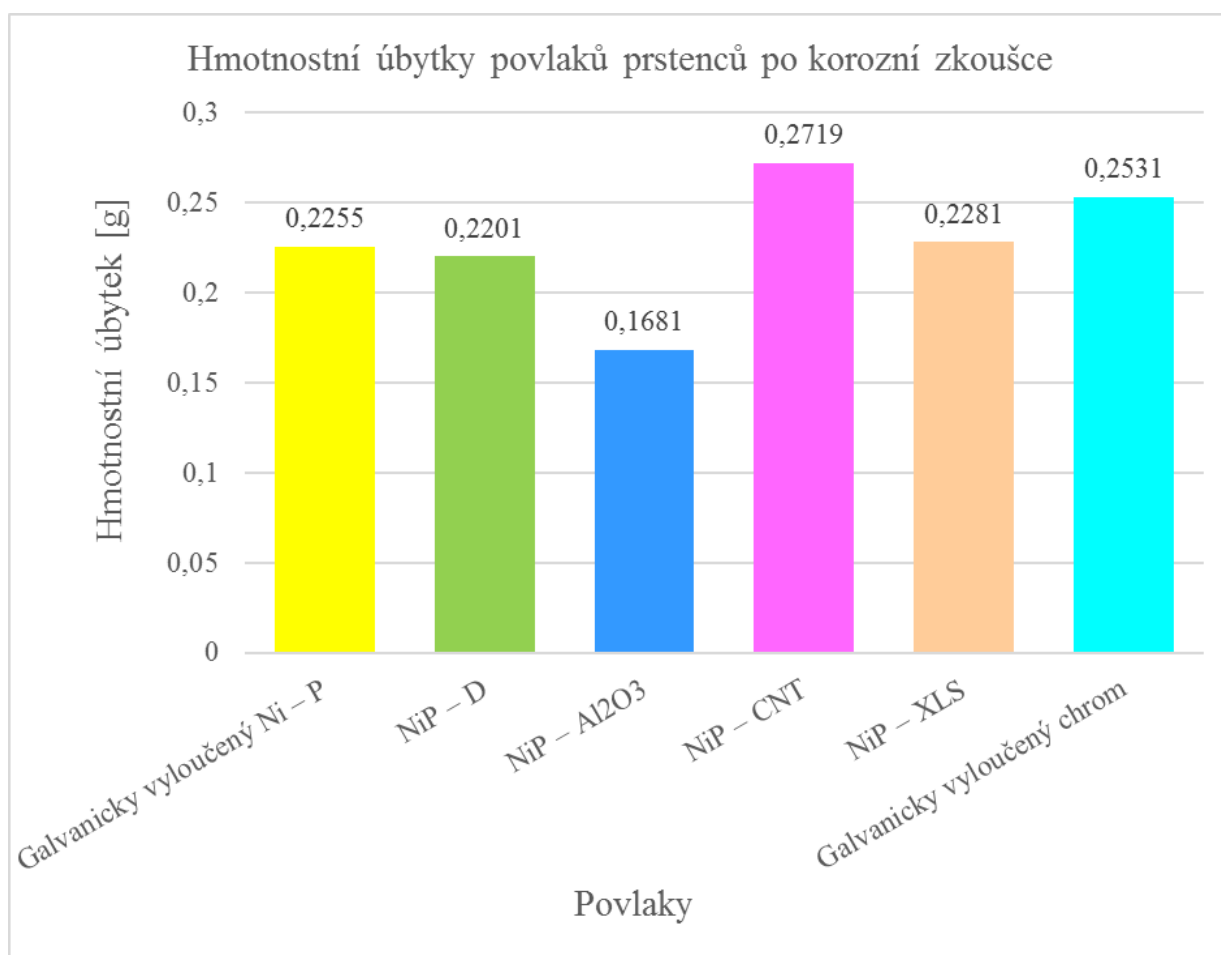
Korozní komora – tablety				
	Povlak	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]
1	Galvanicky vyloučený Ni – P	18,9053	18,8790	0,0263
2	NiP – D	18,6238	18,6136	0,0102
3	NiP – Al ₂ O ₃	19,0712	19,0439	0,0273
4	NiP – CNT	17,1949	17,1619	0,033
5	NiP – XLS	19,1618	19,1260	0,0358
6	Galvanicky vyloučený chrom	18,6104	18,5935	0,0169
7	Chemicky vyloučený Ni – P	17,9662	17,9651	0,0011



Obrázek 20 – Grafické znázornění hmotnostních úbytků jednotlivých povlaků tablet po zkoušce v korozní komoře

Tabulka 15 – Porovnání korozní odolnosti jednotlivých povlaků prstenců

Korozní komora – prstence				
	Povlak	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]
1	Galvanicky vyloučený Ni – P	23,0296	22,8041	0,2255
2	NiP – D	23,0616	22,8415	0,2201
3	NiP – Al ₂ O ₃	23,1264	22,9583	0,1681
4	NiP – CNT	23,0844	22,8125	0,2719
5	NiP – XLS	23,2163	22,9882	0,2281
6	Galvanicky vyloučený chrom	22,9181	22,6650	0,2531



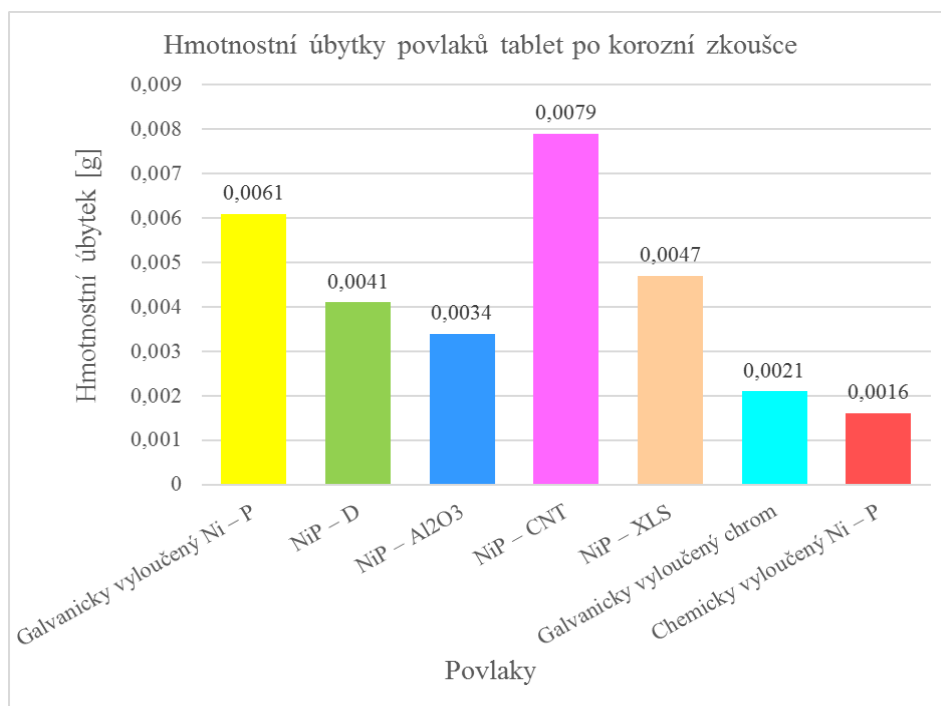
Obrázek 21 – Grafické znázornění hmotnostních úbytků jednotlivých povlaků prstenců po zkoušce v korozní komoře

5.2 Zkoušení v agresivním prostředí pro flexotiskové válce

Vzorky se zkoušely v agresivním prostředí, se kterým je možné se setkat při flexotisku. Agresivním prostředím pro zkoušku byla červená barva pro flexotisk, čistič pro flexotiskové válce a ethylacetát. Vzorky byly namočený v prostředí po dobu 305 hodin, následně očištěny a zváženy. Průběh korozního testu byl zdokumentován po korozní zkoušce (viz příloha B).

Tabulka 16 – Porovnání korozní odolnosti jednotlivých povlaků tablet v agresivním prostředí čističe

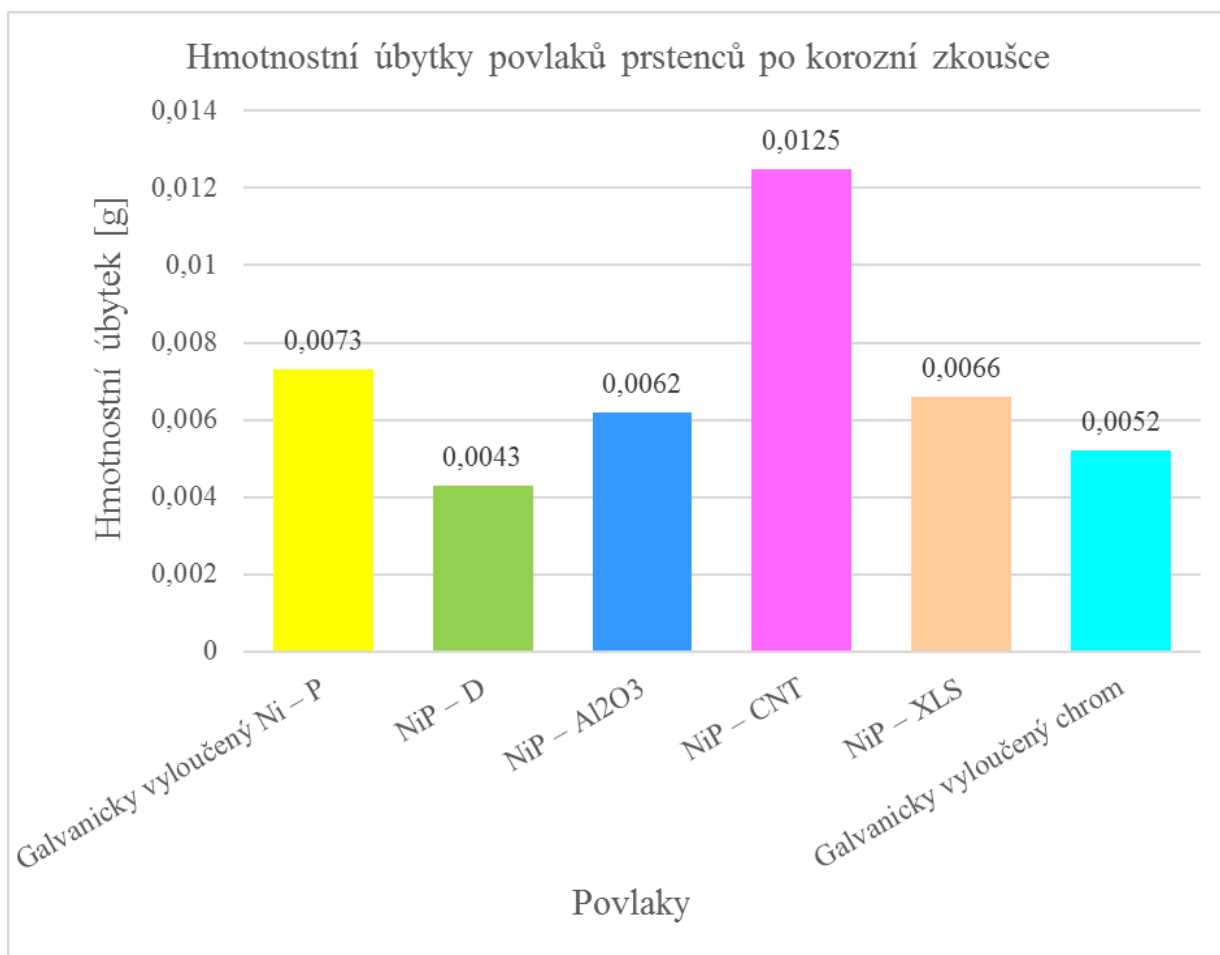
Agresivní prostředí – čistič, tablety				
	Povlak	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]
1	Galvanicky vyloučený Ni – P	18,8671	18,8610	0,0061
2	NiP – D	18,7395	18,7354	0,0041
3	NiP – Al ₂ O ₃	18,6433	18,6399	0,0034
4	NiP – CNT	17,8971	17,8892	0,0079
5	NiP – XLS	18,7358	18,7311	0,0047
6	Galvanicky vyloučený chrom	18,4381	18,4360	0,0021
7	Chemicky vyloučený Ni – P	18,0122	18,0106	0,0016



Obrázek 22 – Grafické znázornění hmotnostních úbytků jednotlivých povlaků tablet po korozní zkoušce v agresivním prostředí čističe

Tabulka 17 – Porovnání korozní odolnosti jednotlivých povlaků prstenců v agresivním prostředí čističe

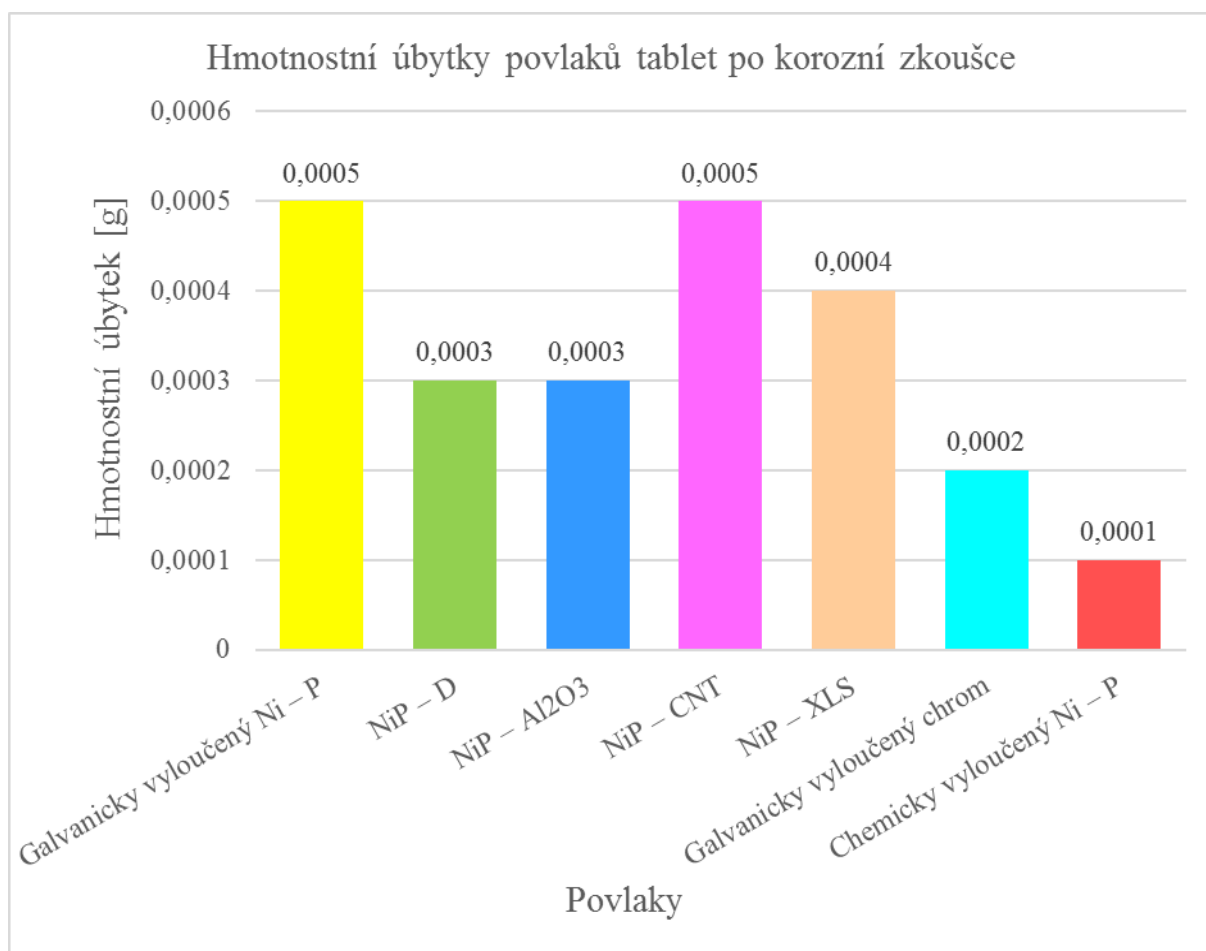
Agresivní prostředí – čistič, prstence				
	Povlak	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]
1	Galvanicky vyloučený Ni – P	22,9645	22,9572	0,0073
2	NiP – D	22,9883	22,9840	0,0043
3	NiP – Al ₂ O ₃	23,1893	23,1831	0,0062
4	NiP – CNT	23,0329	23,0205	0,0125
5	NiP – XLS	22,8881	22,8815	0,0066
6	Galvanicky vyloučený chrom	23,1615	23,1563	0,0052



Obrázek 23 – Grafické znázornění hmotnostních úbytků jednotlivých povlaků prstenců po korozní zkoušce v agresivním prostředí čističe

Tabulka 18 – Porovnání korozní odolnosti jednotlivých povlaků tablet v agresivním prostředí barvy

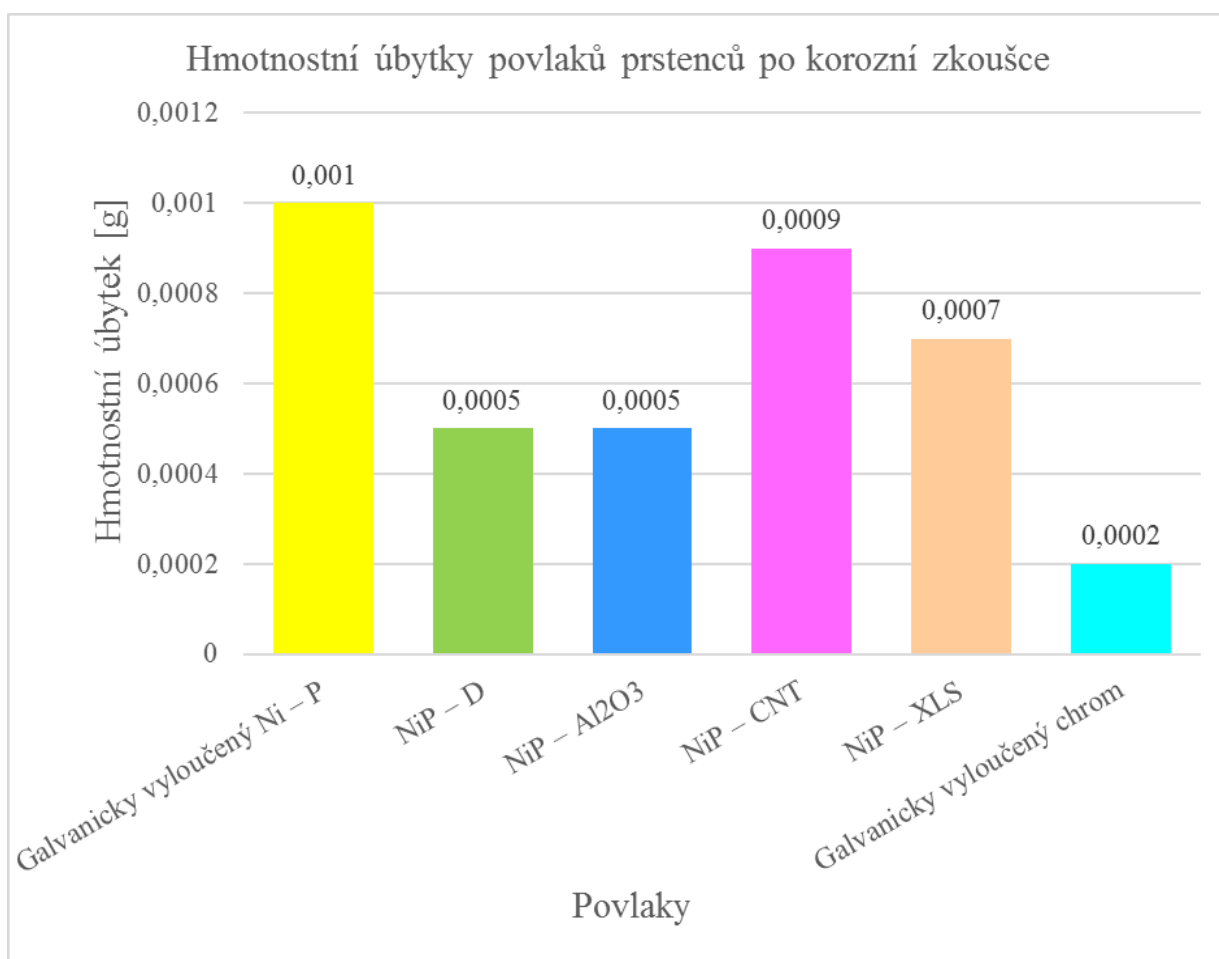
Agresivní prostředí – barva, tablety				
	Povlak	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]
1	Galvanicky vyloučený Ni – P	18,9631	18,9626	0,0005
2	NiP – D	18,8327	18,8324	0,0003
3	NiP – Al ₂ O ₃	18,8455	18,8452	0,0003
4	NiP – CNT	18,1287	18,1282	0,0005
5	NiP – XLS	18,5641	18,5637	0,0004
6	Galvanicky vyloučený chrom	18,5498	18,5496	0,0002
7	Chemicky vyloučený Ni – P	18,2810	18,2809	0,0001



Obrázek 24 – Grafické znázornění hmotnostních úbytků jednotlivých povlaků tablet po korozní zkoušce v agresivním prostředí barvy

Tabulka 19 – Porovnání korozní odolnosti jednotlivých povlaků prstenců v agresivním prostředí barvy

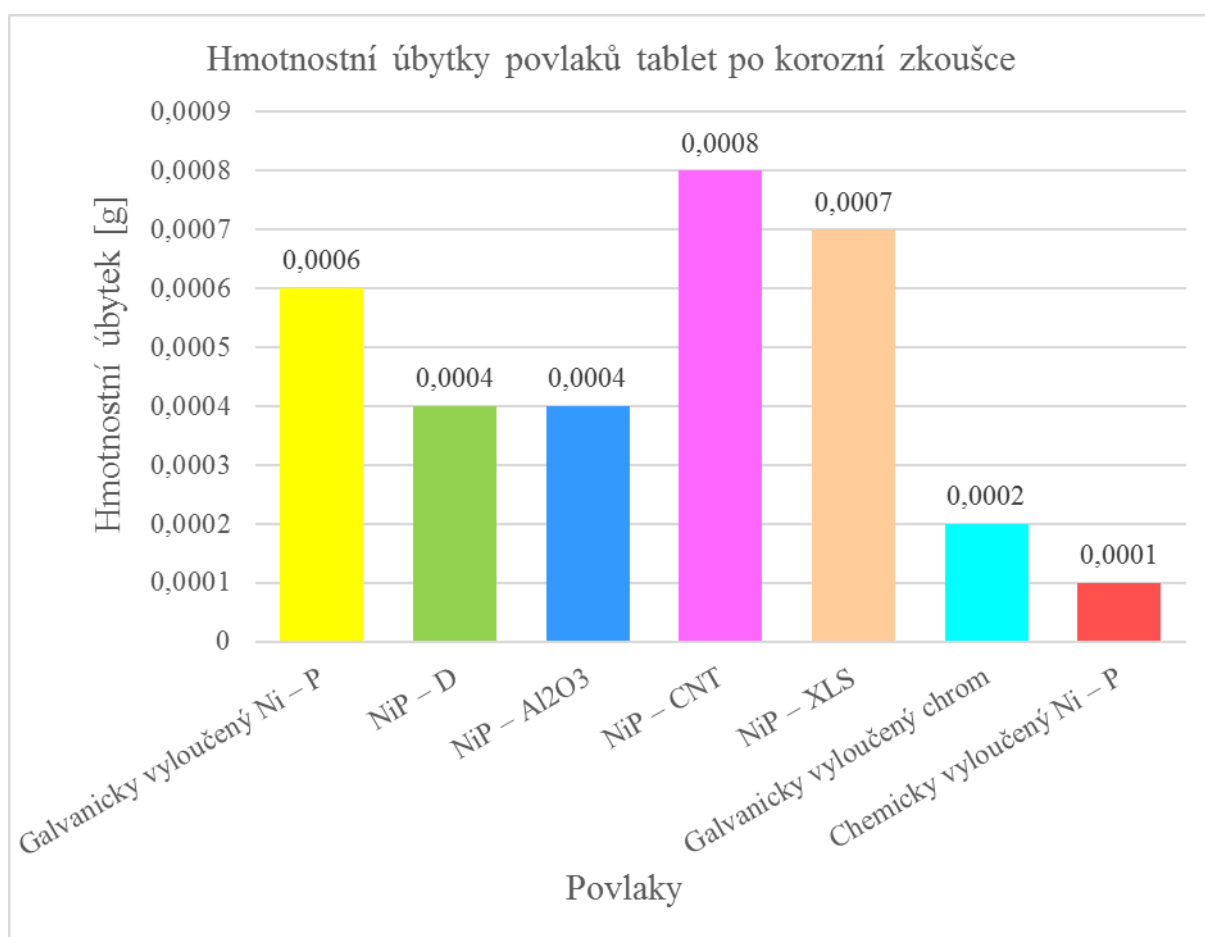
Agresivní prostředí – barva, prstence				
	Povlak	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]
1	Galvanicky vyloučený Ni – P	23,0183	23,0173	0,0010
2	NiP – D	22,9974	22,9969	0,0005
3	NiP – Al ₂ O ₃	23,0120	23,0115	0,0005
4	NiP – CNT	23,1869	23,1860	0,0009
5	NiP – XLS	22,9762	22,9755	0,0007
6	Galvanicky vyloučený chrom	23,2343	23,2341	0,0002



Obrázek 25 – Grafické znázornění hmotnostních úbytků jednotlivých povlaků prstenců po korozní zkoušce v agresivním prostředí barvy

Tabulka 20 – Porovnání korozní odolnosti jednotlivých povlaků tablet v agresivním prostředí ethylacetátu

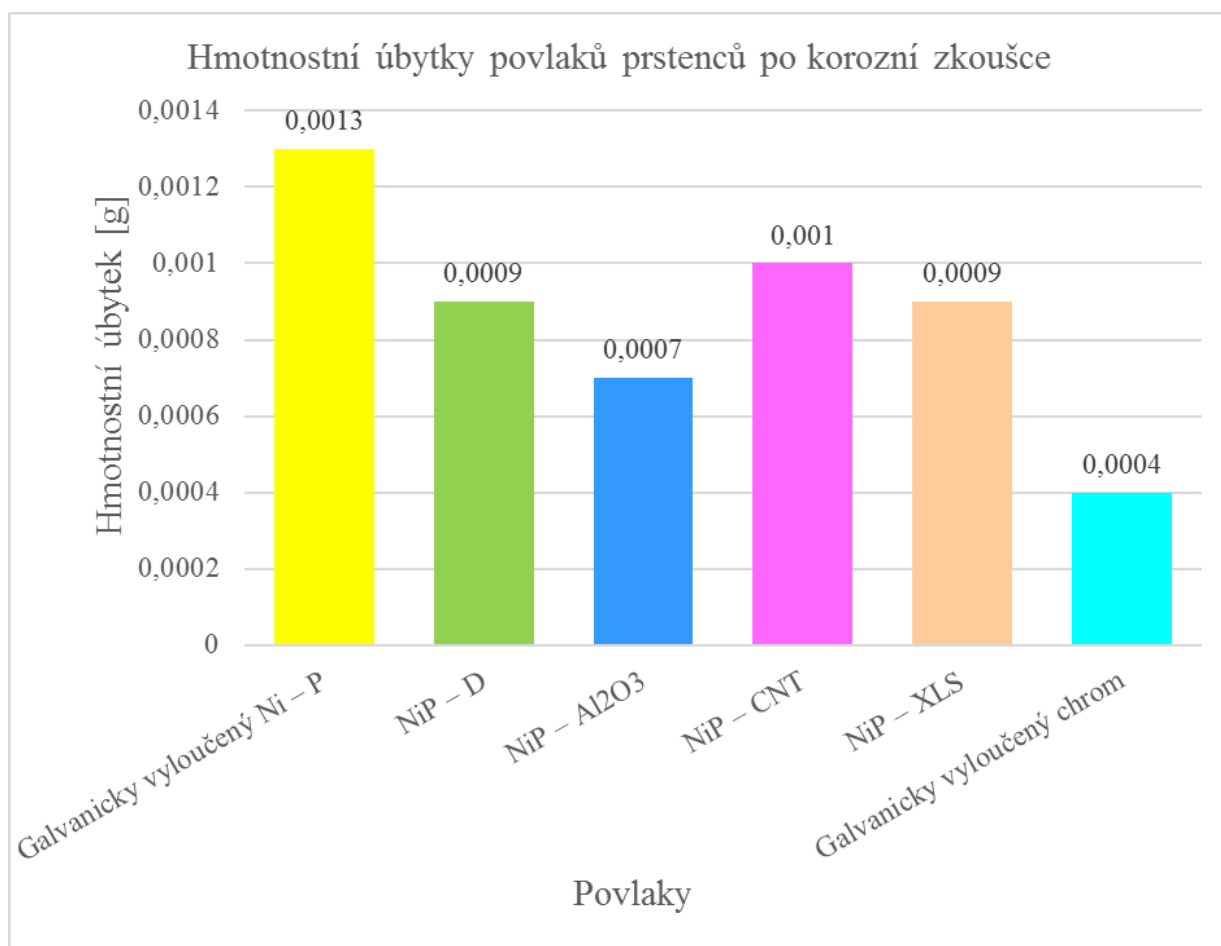
Agresivní prostředí – ethylacetát, tablety				
	Povlak	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]
1	Galvanicky vyloučený Ni – P	18,9232	18,9226	0,0006
2	NiP – D	18,2372	18,2368	0,0004
3	NiP – Al ₂ O ₃	18,7489	18,7483	0,0004
4	NiP – CNT	18,5425	18,5417	0,0008
5	NiP – XLS	18,2784	18,2777	0,0007
6	Galvanicky vyloučený chrom	17,9947	17,9945	0,0002
7	Chemicky vyloučený Ni – P	18,2346	18,2345	0,0001



Obrázek 26 – Grafické znázornění hmotnostních úbytků jednotlivých povlaků tablet po korozní zkoušce v agresivním prostředí ethylacetátu

Tabulka 21 – Porovnání korozní odolnosti jednotlivých povlaků prstenců v agresivním prostředí ethylacetátu

Agresivní prostředí – ethylacetát, prstence				
	Povlak	m_0 [g]	m_1 [g]	Δm [g]
1	Galvanicky vyloučený Ni – P	23,0097	23,0084	0,0013
2	NiP – D	22,9940	22,9931	0,0009
3	NiP – Al ₂ O ₃	23,1157	23,1150	0,0007
4	NiP – CNT	23,1378	23,1368	0,0010
5	NiP – XLS	23,0315	23,0304	0,0009
6	Galvanicky vyloučený chrom	23,1467	23,1463	0,0004



Obrázek 27 – Grafické znázornění hmotnostních úbytků jednotlivých povlaků prstenců po korozní zkoušce v agresivním prostředí ethylacetátu

6. TECHNICKO – EKONOMICKÉ ZHODNOCENÍ

V praktické části byly vzorky pokoveny několika povlaky, ale je potřeba zhodnotit tyto povlaky také z technicko – ekonomického hlediska. Komerční cena chemicky vyloučeného niklového povlaku se pohybuje kolem 30 Kč za 10 μm tloušťky povlaku a galvanicky vyloučeného povlaku chromu je kolem 20 Kč za 10 μm . Tyto ceny jsou pro plochu 1 dm^2 . Pro kompozitní povlak je potřeba započítat ceny dispergovaných mikro či nanočástic. V tabulce 22 jsou uvedeny ceny disperzních částic a ceny 1 litru lázně. Ceny se mohou mírně měnit z důvodu pohybu devizového kurzu a změn v celním a daňovém systému. Na zavedení lázně budou potřeba vysoké náklady, avšak údržba již nebude tak náročná. Nejpříznivější cena lázně je pro kompozitní povlak NiP – XLS, ale tento povlak nemá dostatečnou korozní odolnost. Nejvhodnějším povlakem z hlediska technicko – ekonomického je chemicky vyloučený Ni – P, který potvrdil svou odolnost nejen při zkoušce NSS (neutrální solnou mlhou), ale také v agresivních prostředích používaných pro flexotisk. Dále byl vhodný povlak ke korozní ochraně galvanicky vyloučený chromový povlak, který ale svou odolnost v solné mlze nepotvrdil. Z galvanicky vyloučených kompozitních povlaků nelze vybrat jednoznačného vítěze, který by obstál při korozním testování. V některých případech dobře odolávaly galvanické kompozitní povlaky NiP – diamant a NiP – Al_2O_3 .

Tabulka 22 – Porovnání cen jednotlivých lázní a materiálů k nim (ceny platné k 30. 6. 2016)

Materiál	Velikost částice	Množství	Cena [Kč]	Výrobce/distributor	Cena 1 l lázně [Kč]
Niklová lázeň	–	1 l	224	Solid Galvanotechnik	224
Diamant	< 10 nm	5 g	12 379	Sigma Aldrich	24 982
Al_2O_3	< 50 nm	500 g	11 664	Sigma Aldrich	457
CNT	< 100 nm	100 g	26 676	Sigma Aldrich	2 891
XLS	neuveďeno	500 g	1 819	Sigma Aldrich	260

7. ZÁVĚR

V teoretické části byla nejdříve podrobně přiblížena problematika koroze, následně byly popsány možnosti protikorozi ochrany. Byly zmíněny nejen v dnešní době často používané protikorozi povlaky, ale také kompozitní povlaky, které mohou dosáhnout v budoucnosti větší důležitosti.

Cílem experimentu bylo určení povlaku s nejlepší odolností proti korozi. Při zkoušce v korozi komoře vykazoval nejlepší výsledky chemicky vyloučený niklový povlak. Na zkoušených tabletách měl druhou nejlepší korozi odolnost i kompozitní povlak NiP – diamant. Na prstencích zkouška nepotvrdila dobrou korozi odolnost pro kompozitní povlak NiP – diamant, ale lépe dopadl kompozitní povlak NiP – Al₂O₃. Při korozi zkoušce v agresivním prostředí se příliš neprojevíly korozi produkty, ale mírné změny se daly pozorovat. Proti korozi nejlépe odolával chemicky vyloučený niklový povlak a galvanicky vyloučený chromový povlak, které obstály ve zkoušených látkách používaných pro flexotisk.

V celkovém zhodnocení všech korozi zkoušek má nejlepší protikorozi vlastnosti chemicky vyloučený niklový povlak, který obstál při zkoušce v solné komoře, ale i v testovaných agresivních prostředích pro flexotisk. Dále pak následuje galvanicky vyloučený chromový povlak, který sice v agresivním korozi prostředí solné komory neobstál jako chemicky vyloučený Ni – P, ale v dalších zkoušených prostředích měl dobrou korozi odolnost. Kompozitní povlaky nevykazovaly příliš dobré protikorozi vlastnosti hlavně v korozi komoře. Proto je těžké mezi nimi zvolit jednoznačného vítěze, i když v některých prostředích dobře odolávaly povlaky NiP – diamant a NiP – Al₂O₃. Vhodné by bylo tyto kompozitní povlaky testovat v agresivních prostředích pro flexotisk delší dobu, nežli tomu bylo teď, aby bylo patrné, který z těchto povlaků má lepší korozi odolnost. Cena chemicky vyloučeného niklového povlaku je výrazně nižší než cena galvanicky vyloučených kompozitních povlaků, a proto je vhodné volit ke korozi ochraně chemicky vyloučený povlak, popř. galvanicky vyloučený chromový povlak.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] POP, Pavel. *Úvod do polygrafie*. Praha: Nakladatelství grafické školy, 2003. ISBN 80-902978-7-0.
- [2] BANN, David. *Polygrafická příručka*. 1. vyd. Bratislava: Slovart, 2008. 225 s. ISBN 978-80-8085-590-1
- [3] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000, 216 s. ISBN 80-7082-668-1
- [4] KREIBICH, Viktor. *Teorie a technologie povrchových úprav*. Vyd. 1. Praha: České vysoké učení technické, 1996, 89 s. ISBN 80-01-01472-x.
- [5] BENEŠ, Petr a Luboš KREJČÍK. Koroze a konzervace. *MM Průmyslové spektrum* [online]. 2014, (4), 34 [cit. 2016-06-20]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/koroze-a-konzervace.html>
- [6] KREIBICH, Viktor a Karel HOCH. *Koroze a technologie povrchových úprav*. Praha: ČVUT, 1984.
- [7] RUML, Vladimír a Miroslav SOUKUP. *Galvanické pokovování*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981
- [8] SVATONĚ, Jaroslav. *Elektrochemická řada napětí kovů* [online]. [cit. 22.6.2016]. Dostupný z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2283>
- [9] Electroplating. In: *Tutor Vista* [online]. [cit. 2016-06-22]. Dostupné z: <http://www.tutorvista.com/content/chemistry/chemistry-ii/electrolysis/electroplating.php>
- [10] KREIBICH, Viktor. *Koroze a technologie povrchových úprav: návody ke cvičení*. Praha: České vysoké učení technické, 1992. ISBN 80-01-00750-2.

- [11] MACEK, K. a kol. *Strojírenské materiály*. Praha: Vydavatelství ČVUT v Praze, 2003
- [12] BENEŠOVÁ, Dana. Kompozitní galvanické povlaky. *MM Průmyslové spektrum* [online]. 2013, (6), 88 [cit. 2016-06-20]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/kompozitni-galvanicke-povlaky.html>
- [13] ADAMIŠ, Pavel a Miroslav MOHYLA. *Vlastnosti kompozitních povlaků s katodicky vylučovanou maticí* [online]. 1-6 [cit. 2016-06-20]. Dostupné z: <http://konference.tanger.cz/data/metal2000/sbornik/papers/653.pdf>
- [14] KREIBICH, Viktor, KUDLÁČEK, Jan. Slitinové povlaky nikl – fosfor. *Povrcháři*. [online]. Duben 2008, 4, 6-8. ISSN 1802-9833. [18. 6. 2016]. Dostupné z: http://povrchari.cz/kestazeni/200804_povrchari.pdf
- [15] JEONG, D. H., et al. *The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nano crystalline Ni–P coatings*. *Scripta Materialia*, 2003, 48.8: 1067-1072. Dostupné z: <http://80.www.sciencedirect.com/dialog/cvut.cz/science/article/pii/S1359646202006334>
- [16] VÁLOVÁ, Marie a Viktor KREIBICH. Otěruvzdorné a funkční povlaky nikl – diamant. *Povrchová úprava* [online]. 2006, 6, 3-5 [cit. 2016-06-22]. Dostupné z: <http://www.galvanovny.cz/uploads/assets/casopisy/pu-2006-07.pdf>
- [17] SAHA, R.K. a T.I. KHAN. Effect of applied current on the electro deposited Ni–Al₂O₃ composite coatings. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2010, 205(3), 890-895 [cit. 2016-06-18]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.035. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://80.www.sciencedirect.com/dialog/cvut.cz/science/article/pii/S0257897210006845>
- [18] SZCZYGIEŁ, Bogdan a Małgorzata KOŁODZIEJ. Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance. *Electrochimica Acta* [online]. 2005, 50(20), 4188-4195 [cit. 2016-06-18]. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.01.040. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468605000988>

- [19] POUR, Petr. *Povlaky z epoxidových pryskyřic s dispergovanými karbonovými nanotrubicemi* [online]. 1-9 [cit. 2016-06-20]. Dostupné z: <http://stc.fs.cvut.cz/pdf13/2590.pdf>
- [20] *Drug-delivery: Design, fabrication and characterization of drug-delivery systems and biomolecular devices*: [online]. [cit. 2016-06-22]. Dostupné z: <https://uwaterloo.ca/foldvari-group/research-program/drug-delivery>
- [21] KUCHAR, Jiří. *Netradiční technologie v galvanotechnice*. Praha 2014. Diplomová práce. České vysoké učení technické. Fakulta strojní.
- [22] CUMMINS, Herman Z. Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2007, 353(41-43), 3891-3905 [cit. 2016-06-18]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.066. ISSN 00223093. Dostupné z: <http://80.www.sciencedirect.com/dialog.cvut.cz/science/article/pii/S0022309307007612>
- [23] SEDLÁČEK, Vladimír. *Povrchy a povlaky kovů*. 1. vyd. Praha: ČVUT, 1992, 176 s. ISBN 80-01-00799-5.
- [24] OSTRÁ, Vladislava. Tribotechnika. *Vlastnosti Ni-P povlaků vyloučených elektrolyticky*. [online]. 18. 6. 2016 [cit. 2016-06-18]. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-32012/vlastnosti-nip-povlaku-vyloucenych-elektrolyticky.html>

Seznam zkratk

ECC	Electrodeposited Composite Coating, kompozitní galvanické povlaky
Ni – P	Slitinový povlak nikl – fosfor
Ni – Al₂O₃	Kompozitní povlak s niklovou maticí a korundovou disperzí
CNT	Carbon nanotubes, uhlíkové nanotrubičky
Ni – CNT	Kompozitní povlak s niklovou maticí a CNT disperzí
XLS	Syntetický jíl, Laponite
Ni – XLS	Kompozitní povlak s niklovou maticí a XLS disperzí
NiP – D	Kompozitní povlak s niklovou maticí a diamantovou disperzí
I	Elektrický proud v Ampérech
T	Teplota ve °C
T	Čas v minutách
J	Proudová hustota v A·dm ⁻²
m₀	Hmotnost vzorku před pokovením
m₁	Hmotnost vzorku po pokovení
Δm	Hmotností úbytku povlaku po korozní zkoušce
HV	Tvrдость podle Vickerse