

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Kompozitní bezproudé Ni povlaky

Autor: **Bc. Čestmír SUCHÝ**

Vedoucí práce: **Doc. Dr. Ing. Antonín KŘÍŽ**

Akademický rok 2014/2015

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci **Kompozitní bezproudé Ni povlaky** vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v této diplomové práci.

V Plzni dne:

.....
Bc. Čestmír Suchý

Poděkování

Tímto bych chtěl vedoucímu své diplomové práce panu doc. Dr. Ing. Antonínu Křížovi, konzultantovi panu Ing. Ondřeji Chocholatému, Ph.D., se kterým jsem řešil většinu své diplomové práce, Ing. Milanu Vnoučkovi, Ph.D. a Ing. Jiřímu Šimečkovi za pomoc při experimentech.

Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Olze Bláhové, Ph.D. a Ing. Jarmile Savkové, Ph.D. z Výzkumného centra nových technologií (NTC) za pomoc s měřením koeficientu tření.

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ (BAKALÁŘSKÉ) PRÁCE

AUTOR	Příjmení Suchý	Jméno Čestmír
STUDIJNÍ OBOR	3911T016 "Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie"	
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) doc. Dr. Ing. Kříž	Jméno Antonín
PRACOVISTĚ	ZČU - FST - KMM	
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ
NÁZEV PRÁCE	Kompozitní bezproudé Ni povlaky	

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2015
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4)

CELKEM	51	TEXTOVÁ ČÁST		GRAFICKÁ ČÁST	
---------------	----	---------------------	--	----------------------	--

STRUČNÝ POPIS	<p>Diplomová práce se zabývá vývojem a testováním chemicky naneseného kompozitního Ni-P povlaku s možnou aplikací na funkční plochy součástí.</p> <p>V první teoretické části práce byla řešena problematika bezproudého pokovování, výběr lázně, výtípnování vhodného plniva, vhodného technologického postupu včetně předúprav povrchu a tepelného zpracování s následnou metodikou testování těchto povlaků. Podle předpokládaných vlastností a možné vhodné aplikace na povrchy byly zvoleny testy jako měření tloušťky vrstvy, měření mikrotvrdomosti, měření koeficientu opotřebení a koeficientu tření, Impact test a Mercedes test.</p> <p>V experimentální části byly připraveny vzorky s různou koncentrací UDDG v komerční lázni firmy MacDermid. Tyto povlaky byly deponovány na substrát oceli C15 a poté byly tepelně zpracovány. Všechny vzorky prošly testy mikrotvrdomosti niklového povlaku s plnivem, tribologickými testy Pin-On-Disc, na nichž byla sledována otěruvzdornost povlaků a jejich koeficient tření. Hodnocení tribologických stop probíhalo formou vyhodnocení stopy na světelném mikroskopu. Pro úplnost výsledků bylo provedeno také vyhodnocení tloušťky povlaku světelným mikroskopem a vyhodnocení tribologických stop a impact kráterů jak pod světelným mikroskopem, tak pod skenovacím elektronovým mikroskopem.</p>
KLÍČOVÁ SLOVA	bezproudé niklové povlaky, nanopovlaky, bezproudé niklování, UDDG, UDD, kompozitní niklové povlaky, Ni-P-diamant, Ni-P-UDDG, bezproudé pokovování, tření, opotřebení, adheze vrstvy

SUMMARY OF A DIPLOMA (BACHELOR) SHEET

AUTHOR	Surname Suchý	Name Čestmír
FIELD OF STUDY	3911T016 “Materials Engineering and Engineering Metallurgy”	
SUPERVISOR	Surname doc. Dr. Ing. Kříž	Name Antonín
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM	
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR
TITLE OF THE WORK	Composite electroless nickel plating	

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2015
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4)

TOTALLY	51	TEXT PART		GRAPHICAL PART	
----------------	----	------------------	--	-----------------------	--

ANNOTATION	<p>Submitted diploma thesis deals with the development and testing of composite electroless Ni-P coatings with possible application for the functional surfaces.</p> <p>In the first theoretical part the problems of the electroless plating, finding suitable filler, preparation of the bath, surfaces preparation and its heat treatment were solved.</p> <p>In the experimental part of this thesis, samples of coatings with different amount of the filler UDDG in the commercial bath MacDermid were deposited on a steel substrate C15. The samples were heat treated and then all samples were tested for microhardness. Samples were also tested using the Pin-On-Disc method where wear resistance and friction coefficient were measured on tribological tracks using computer, optical microscope and scanning electron microscope. The coating thickness was measured under optical microscope as well. Finally, the Impact test and Mercedes test were evaluated. Evaluation of these methods was performed under optical and scanning microscope.</p>
KEYWORDS	electroless deposition of nickel, nanocoatings, UDDG, UDD, Ultra Dispersed Diamond Graphite, composite nickel coatings, Ni-P-diamond, Ni-P-UDDG, electroless plating, friction, wear resistance, adhesion

Obsah

Seznam použitých zkratk	3
Teoretická část	4
1 Úvod	4
2 Cíle diplomové práce	5
3 Nikl a jeho vlastnosti	6
3.1 Ni a Ni-P vrstvy.....	6
4 Opotřeben	6
4.1 Adhezivní.....	6
4.2 Abrazivní.....	7
4.3 Erozivní.....	7
4.4 Kavitační.....	7
4.5 Vibrační.....	7
4.6 Korozní.....	7
4.7 Únavové.....	7
5 Koroze	9
5.1 Koroze rovnoměrná.....	10
5.2 Koroze nerovnoměrná.....	10
5.3 Koroze důlková a bodová.....	10
5.4 Koroze mezikystalová a transkystalová.....	10
5.5 Podpovrchové napadení.....	10
5.6 Selektivní napadení.....	10
5.7 Extrakční napadení.....	10
5.8 Korozní praskání.....	10
6 Ochrana proti korozi a opotřeben	11
6.1 Otěruvzdorné povrchy.....	11
6.2 Plniva kompozitního povlaku.....	11
6.3 Vytipování plniva.....	11
7 Předúpravy povrchu a jejich dělení	11
7.1 Odmašťování.....	12
7.2 Moření.....	12
7.3 Dekapování.....	12
8 Bezproudé niklování	12
8.1 Základní principy.....	13
Mechanismus účinku Ni-P povlaku.....	13
8.2 Typy lázní.....	15

9	Tepelné zpracování kompozitních Ni-P vrstev.....	19
9.1	Fáze Ni-P.....	19
9.2	Fáze Fe-Ni.....	20
10	Testování povlaků.....	21
10.1	Tribologická analýza Pin-On-Disc.....	21
10.2	Měření mikrotvrdosti.....	22
10.3	Impact test.....	23
10.4	Mercedes test.....	23
	Experimentální část.....	25
11	Příprava kompozitního povlaku.....	25
11.1	Substrát: Ocel C15 – DIN 17210 (1.0401).....	25
11.2	Příprava vzorků.....	25
11.3	Složení zvolené lázně.....	25
11.4	Vlastnosti lázně.....	26
12	Plnivo do Ni-P vrstev.....	26
13	Postup niklování.....	27
13.1	Zkouška niklování a vhodnost substrátu.....	27
13.2	Volba koncentrace UDDG.....	28
14	Vlastní tepelné zpracování vzorků.....	29
	Postřehy z niklování.....	30
15	Testování vlastností nového povlaku.....	31
15.1	Tloušťka povlaku.....	31
15.2	Koeficient opotřebení.....	32
15.3	Koeficient tření.....	35
15.4	Měření mikrotvrdosti.....	39
15.5	Mercedess test.....	42
15.6	Impact test.....	44
16	Diskuse výsledků.....	47
17	Závěr.....	48
18	Zdroje.....	49

Seznam použitých zkratk

UDD	Ultra Dispersed Diamond	
UDDG	Ultra Dispersed Diamond Graphite	
PVD	Physical Vapour Deposition	
CVD	Chemical Vapour Deposition	
Ni-P	Niklfosforové vrstvy	
Ni-B	Niklborové vrstvy	
CBN	Kubický nitrid boru	
ŘEM	Řádkovací elektronový mikroskop	
SEM	Skenovací elektronový mikroskop (= ŘEM)	
GD-OES	Optická emisní spektroskopie s doutnavým výbojem (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)	
KMM	Katedra materiálu a strojírenské metalurgie	
SM	Světelný mikroskop	
HV	Tvrdost dle Vickerse	
HK	Tvrdost dle Knoopu	
pH	Hodnota kyselost nebo zásaditost	
F	Zatěžující síla	[N]
u	Aritmetický průměr velikosti úhlopříček vtisku	[mm]
HR	Tvrdost dle Rockwella	
V_{úběru}	Objemový úběr materiálu kuličkou při Pin-On-Disc metodě	[mm ³]
π	Ludolfovo číslo, matematická konstanta	[1]
r_{dráhy}	Poloměr dráhy u Pin-On-Disc metody	[mm]
b	Průměrná šířka dráhy u Pin-On-Disc metody	[mm]
r_{kuličky}	Poloměr kuličky u Pin-On-Disc metody	[mm]
W	Koeficient opotřebení, tribologie	[mm ² /N]
O_{stopy}	Obvod stopy dráhy u Pin-On-Disc metody	[mm]
n_{cyklů}	Počet cyklů	[1]
TZP	Tepelné zpracování	
SM	Světelný mikroskop	

Teoretická část

1 Úvod

Galvanicky i bezproudově nanesený nikl je využíván na mnoho součástí. Využívá se k podobným účelům jako chrom. Oba plní na oceli nebo jiných kovových substrátech ochrannou funkci. Ochrannými funkcemi jsou zabránění koroze substrátu, zlepšení mechanických vlastností a také vzhledových vlastností povrchu.

Ni-P jsou tenké vrstvy, které jsou nanášeny na základní materiál rychlostí cca 10 μm/hod. Jedná se o bezproudé nanášení, tudíž není potřeba elektrického proudu. Výhodami bezproudého chemického pokovování je nezávislost na elektrickém proudu a také rovnoměrné nanášení kovového povlaku (není zde rozdíl proudových hustot). Niklování probíhá v kyselé lázni za uvolňování plynného vodíku. Tyto vrstvy mají vysoký procentní podíl fosforu (až 12% v závislosti na pH). Vrstvy mohou být tepelně zpracovávány za vzniku tvrdé fáze Ni₃P. Do lázně mohou být přidávána různá plniva na bázi korundu, nitridů, oxidů, karbidů. [20]

Dnešní stále se zvyšující požadavky na kvalitu povrchu tlačí firmy k tomu, aby vyvíjely nové kompozitní povlaky. Jednou z výhodných aplikací plniv je použití UDDG. Jedná se o nanodiamant s grafitem. Nanodiamant je tvrdý a otěruvzdorný, grafitická fáze funguje jako „suchý lubrikant“ a zásoba oleje. [16]

2 Cíle diplomové práce

V niklových vrstvách již byla testována plniva jako UDD (Ultra Dispersed Diamond), Al_2O_3 , PTFE (Polytetrafluorethylen) aj. UDDG byl vyzkoušen v chromových vrstvách, o čemž jedná disertační práce Ondřeje Chocholatého [4] [22]. Díky uhlíkovému obalu nanodiamantu však může mít uhlík pozitivní vliv na „mazání“ funkčních ploch, protože grafitová slupka nanodiamantu může působit jako „suchý lubrikant“ tam, kde nebude dostatek jiného tekutého lubrikantu. Grafitická fáze působí mimo jiné jako zásobník oleje. Diamant v UDDG je tvrdý a ořezavý, proto má vliv na snižování koeficientu tření a koeficient opotřebení. V extrémních podmínkách se diamant za zvýšeného tlaku a teploty přemění na grafit, čímž dále napomáhá mazání. [4] [23]

Cílem této práce je vyvinout a otestovat bezproudově nanosený niklový povlak, který v matrici měl jako plnivo UDDG, Ultra Dispersed Diamond Graphite. Jako testy byly zvoleny běžné mechanické zkoušky, jako tvrdost dle Vickerse (HV), tribologické zkoušky ořezavosti a koeficientu tření na tribometru metodou Pin-On-Disc, testy přilnavosti vrstvy – Mercedes test, Impact test. Cílem je dosažení tvrdého, ořezavého a odolného povlaku na kovovém substrátu při různých koncentracích UDDG v lázni. V případě pozitivního vlivu UDDG na niklovou matrici je uvažováno o nasazení této technologie v průmyslu. [22] [23] [33]

Niklování i testy byly prováděny na Katedře materiálů a strojírenské metalurgie Fakulty strojní Západočeské univerzity v Plzni. Byly využívány přístroje KMM. Je očekáváno snížení nebo stabilizování koeficientu tření a snížení koeficientu opotřebení. UDDG by mohl kladně ovlivnit vlastnosti Ni-P povlaku i jinak, v závislosti na jeho aplikaci.

3 Nikl a jeho vlastnosti

Nikl je lesklý stříbrný kov. Jedná se o jeden z mála feromagnetických prvků. Je tažný, kujný, svařitelný. Protože má valenční elektrony v d-sféře, patří mezi přechodové prvky. Ve sloučeninách se vyskytuje obvykle jako Ni^{2+} . Lze ho najít i v mocenství Ni^{1+} a Ni^{3+} . V kyselinách se rozpouští hůře než železo a v koncentrované kyselině dusičné se pouze pasivuje. Na vzduchu je stálý, a proto je využíván především k povrchové ochraně slitin kovů (nejčastěji oceli). Za vyšší teploty se ochotně slučuje s prvky jako Br, Cl, P, Sb, Al, Si, S, B, As. Lázně pro bezproudou depozici niklu jsou obvykle Ni-P nebo Ni-B, s nimiž vytváří při tepelném zpracování tvrdé fáze. Za vysoké teploty nikl výrazně pohlcuje vodík. [17] [36]

3.1 Ni a Ni-P vrstvy

Galvanicky nanesené niklové vrstvy patří k antikorozním povlakům, které na substrátu plní bariérovou funkci. Nikl se uplatňuje především na dekorativní pokovení především pro svůj lesklý vzhled. Při porušení vrstvy je však narušován základní méně ušlechtilý materiál, pokud se jedná o ocel jako nejběžnější substrát. Galvanicky nanesené niklové povlaky jsou mechanicky odolné a tvrdé povrchy o tloušťkách mezi 5-20 μ m. Tyto niklové povlaky bývají porézní. Ionty Ni jsou na substrát přenášeny pomocí elektrického proudu elektrolytem přes síran nikelnatý a chlorid nikelnatý. [12] [32]

Bezproudově nanesené Ni-P vrstvy zajišťují povlaky s nižší porozitou a se stejnoměrnou tloušťkou nanesené vrstvy oproti elektrochemicky nanesené vrstvě. To má za výhodu větší ochranu vůči korozi. Adhezi Ni-P vrstvy lze zvýšit vhodnou předúpravou povrchu. Ve vrstvě niklu se nachází rovnoměrně rozmístěný fosfor, protože přenos probíhá za pomoci dihydrogenfosforečnanu. Bylo pozorováno, že Ni-P vrstvy s váhovým obsahem fosforu 9% mají velice dobré antikorozní vlastnosti. [20] [21] [30]

4 Opotřebení

Opotřebení je možno definovat jako znehodnocování povrchu nebo změny rozměrů pevných těles. Opotřebení materiálu je závislé na několika faktorech, tj. na drsnosti povrchů v případě tření dvou funkčních ploch nebo na médiu, které působí mezi dvěma povrchy. Médium mezi dvěma povrchy snižuje součinitel tření, ale později může být nositelem částic (abraziva), které se uvolnily z povrchů. Vše také závisí na rychlosti otěru dvou povrchů a síle, která mezi nimi působí. Opotřebení je rozděleno na adhezivní, abrazivní, erozivní, kavitační, vibrační, korozní, únavové. [6] [9] [15]

4.1 Adhezivní

Adhezivní opotřebení je nejčastější hlavně u motorových vozidel v případě zadření motoru. Jedná se tedy o opotřebení funkčních povrchů vlivem opakovaného posuvného pohybu, při němž dochází k mikrosvarům. Tyto mikrosvary a částičky jsou pak vytrhávány a přenášeny z jednoho povrchu na druhý. Adhezivní opotřebení je přímo úměrné zatěžující síle, která působí mezi povrchy, a velikosti posuvu. Adhezivní opotřebení lze snížit volbou vhodných materiálů, úpravou povrchu a vhodnými mazivy. [6] [9] [15]

4.2 Abrazivní

Abrazivní opotřebení úzce souvisí s adhezivním opotřebením, při němž dochází k uvolňování částeczek povrchů do média. Abrazivní opotřebení tedy způsobují volné částičky abraziva v médiu, které většinou bývají tvrdší než samotný materiál obou ploch. Opotřebení závisí na velikosti, tvaru, rychlosti, tvrdosti a ostrosti abraziva. [6] [9] [15]

4.3 Erozivní

Erozivní opotřebení souvisí s abrazivním. Jedná se o rozrušování povrchu materiálu vlivem tuhých volných částic v proudícím médiu (plynu nebo kapalině). Vyskytuje se nejčastěji u lopatek turbín a u křidel letadel. Míra opotřebení je závislá na tuhosti a ostrosti částic a na rychlosti, podobně jako u abrazivního opotřebení. [6] [9] [15]

4.4 Kavitační

Cavita = dutina. Vzniká u zakřivených povrchů, kde proudí kapalina. Zjednodušeně lze říci, že se jedná o odtrhávání materiálu implozí. V kapalině vzniknou při lokálním poklesu tlaku dutiny vlivem její vysoké rychlosti. Výskyt je hlavně na lodních šroubech, kde kvůli kavitaci dochází k odtrhávání materiálu vlivem střídání nízkých a vysokých tlaků nebo se tvoří při cyklickém vzniku a zániku kavitačních bublin vyplněných párou. [6] [9] [15]

4.5 Vibrační

Vibrační opotřebení vzniká, když jsou funkční plochy namáhány kmitavými pohyby při spoluúčasti normálového zatížení. Tyto kmity jsou velice malé (1 až 100 μ m) a vznikají prací stroje nebo chodem motoru, ale mohou přicházet i z vnějších zdrojů. Při tomto opotřebení dochází k poškozování součástí ve styčných plochách a povrchu součástí a ke vzniku oxidů železa. Vyskytuje se nejčastěji u valivých ložisek, čepů, nalisovaných spojení, pístních kroužků atd. I velmi kvalitní součást s dobrou povrchovou úpravou může být tímto typem únavy poškozena až k únavovému lomu. [6] [9] [15]

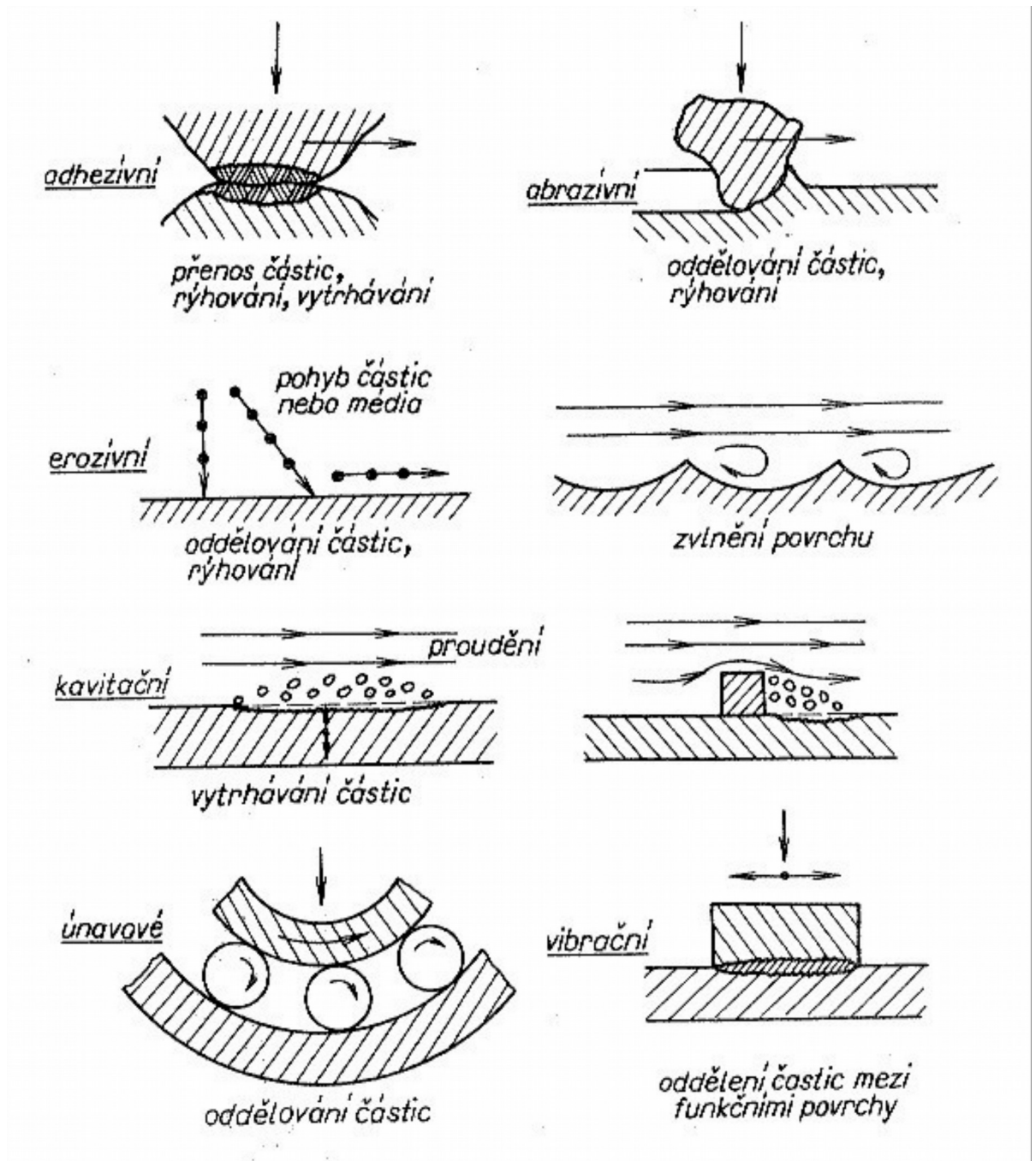
4.6 Korozní

Opotřebení korozní vzniká korozními produkty na povrchu dané součásti, které jsou z materiálu odstraňovány abrazivně nebo adhezivně. [6] [9] [15]

4.7 Únavové

Únavové opotřebení vzniká cyklickým namáháním součásti nebo povrchu, přičemž dochází k mnoha poruchám najednou \rightarrow únava materiálu. Může za to střídající namáhání tah-tlak, změny teplot, změna korozního prostředí. Vznikají malé trhlinky a vady v materiálu, které se s časem a cyklickým namáháním stále více rozšiřují. Všechna opotřebení se kumulují, což vede k celkovému selhání materiálu. Únavové opotřebení vzniká taktéž při kontaktním namáhání, například pitting u ozubených kol. Minimalizovat únavové opotřebení lze vhodnou volbou materiálu, povrchovou úpravou, tepelným zpracováním

a vhodnou úpravou korozního prostředí. Únavové opotřebení se objevuje nejčastěji u převodových ozubených soukolí, pístních kroužků, ložisek atd. [6] [9] [15]



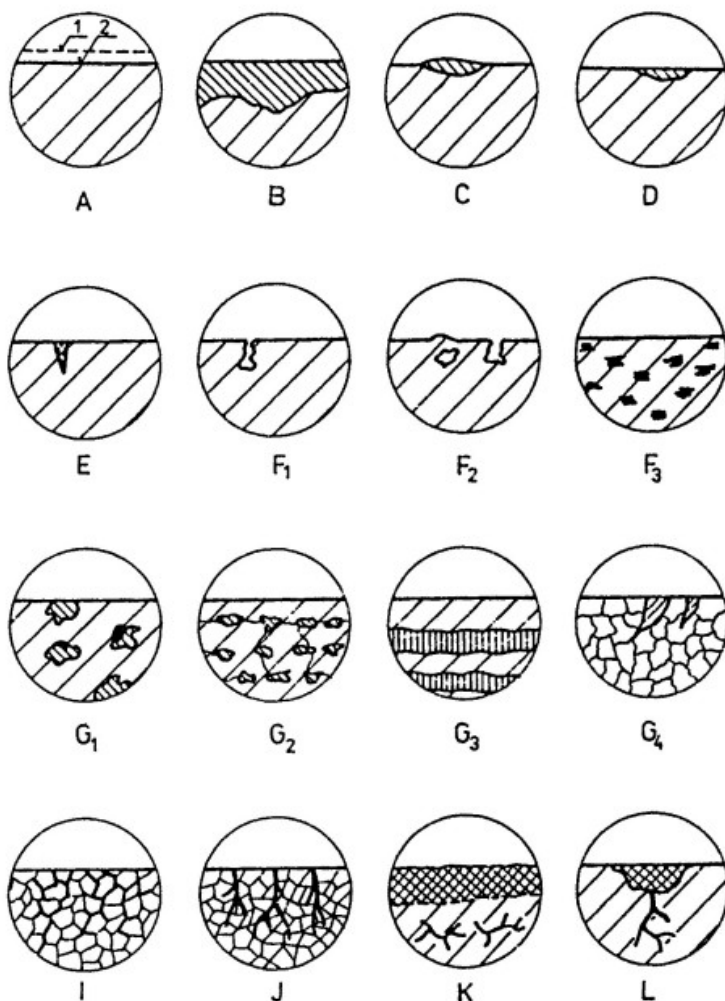
Obr. 1 – Schéma opotřebení. [9]

5 Koroze

Koroze je samovolně probíhající nevratný děj, který vede k poškození materiálu kvůli chemickým a fyzikálně-chemickým vlivům. Nejčastěji je zapříčiněna přítomností kyslíku. Kyslík může být buďto vzdušný, nebo vázaný například ve formě vody, oxokyselin nebo louhů. Korozi se snažíme zabránit buďto úpravou okolního prostředí nebo ochrannou povrhu materiálu. Korozi je dělena do několika typů. [6] [15]

Typy korozního napadení

- Koroze rovnoměrná (A)
- Koroze nerovnoměrná (B)
- Koroze důlková a bodová (D, E)
- Koroze mezikrystalová (I)
- Podpovrchové napadení (F)
- Selektivní napadení (G)
- Extrakční napadení (K)
- Korozní trhliny (L)



Obr. 2 – Typy korozního napadení: A – rovnoměrné napadení, B – nerovnoměrné napadení, C – skvrnité napadení, D – důlkové napadení, E – bodové napadení, F – podpovrchové napadení, G – selektivní napadení, I – mezikrystalové napadení, J – transkrystalové napadení, K – extrakční napadení, L – korozní trhliny. [6] [15]

5.1 Koroze rovnoměrná

Tato koroze způsobuje rovnoměrnou korozi na povrchu materiálu, jenž je vystaven koroznímu prostředí. Při této korozi předpokládáme rovnoměrnou korozi po celém povrchu rovnoměrnou, a proto lze určit rychlost úbytku materiálu či tenkých vrstev. [6] [15]

5.2 Koroze nerovnoměrná

Tento typ koroze napadá především určitá místa v materiálu. Není rovnoměrná, proto některá místa napadá více a některá méně. Závisí na složení materiálu, na obsahu a chemickém složení jeho vměstků, dále na korozním prostředí a na povrchu materiálu. [6] [15]

5.3 Koroze důlková a bodová

Nejčastěji se vyskytující koroze u materiálů, jež pasivací prošly snadno. Při porušení materiálu vznikne v místě porušení korozní centrum, které se rozšiřuje do větších hloubek v materiálu. Tato napadení materiálu jsou velice závažná a může dojít k prokorodování celých stěn. [6] [15]

5.4 Koroze mezikrystalová a transkrystalová

Koroze mezikrystalová probíhá po hranicích zrn a je zpravidla rychlejší, než koroze vlastních zrn materiálu. Jestliže koroze přejde na krystaly, nazýváme ji transkrystalovou. Tyto koroze nejsou vidět pouhým okem, ani dalšími postupy, proto jsou nebezpečné. [6] [15]

5.5 Podpovrchové napadení

Zjistitelné je především pomocí metalografických výbrusů. Podpovrchové napadení způsobí malé porušení povrchu, ale pod povrchem mohou vznikat velké korozní dutiny, jejichž velikost je dána vzniklými korozními produkty. Korozní produkty mění korozní prostředí, a tak v dutině nedochází ani k pasivaci. [6] [15]

5.6 Selektivní napadení

V závislosti na agresivitě korozního prostředí se selektivní napadení nachází především u slitin složených ze dvou a více fází. Koroze napadá nejčastěji pouze jednu fázi, ale může napadnout i více fází. Vše závisí na odolnosti materiálu. [6] [15]

5.7 Extrakční napadení

Extrakční napadení je způsobeno korozí jediné fáze slitiny. Korozní napadení může být povrchově rovnoměrné, ale může vytvářet i hluboké důlky. [6] [15]

5.8 Korozní praskání

Je způsobeno korozí za současného působení napětí. Korozně napadený materiál je náchylnější k mechanickému poškození a k napětí. Tvorbu korozních trhlin ovlivňuje korozní prostředí, namáhání, volba a jakost materiálu. Napětí bývá často pod hodnotou statické pevnosti. Lomy probíhají po hranicích zrn. Nejhorší je pak kombinace velmi agresivního korozního prostředí za působení cyklického zatížení. [6] [15]

6 Ochrana proti korozi a opotřebení

Proti korozi i opotřebení lze materiál chránit tenkými povlaky vytvořenými technologiemi PVD/CVD, které vytvářejí na povrchu substrátu nitridy a karbidy. Dalším typem vrstev mohou být kovové vrstvy, jež mohou být nanášeny galvanicky, chemicky bez použití elektrického proudu nebo ponorem do taveniny. Jiným typem antikorozi ochrany jsou také konverzní povlaky. [23] [33]

6.1 Otěruvzdorné povrchy

Dosáhnout tvrdého, otěruvzdorného a korozivzdorného povlaku lze mnoha způsoby. Mohu být použity technologie PVD/CVD, slinuté karbidy, galvanicky vyloučené povlaky, eloxovaný hliník, nitridované povrchy, (kompozitní) bezproudé depozice na kovový substrát, zároveň je možno využít i tvrdé chromování. Jako plniva při kompozitní depozici lze použít například CBN, oxid hlinitý apod. [22] [23] [33]

6.2 Plniva kompozitního povlaku

Jako plniva do kompozitního povlaku se používají částice o zrnitosti do 3 až 10 μm (I větší). Používány jsou oxidy: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 . Al_2O_3 může být i ve formě vláken. Binární sloučeniny jako karbidy, nitridy a boridy: TiN , TiB_2 , ZrC , WC , Cr_2C_3 , MoS_2 . Kovové a nekovové prášky: Cr, Mo, W, Si, grafit, diamant, fulereny. Uhlík formou uhlíkových vláken. Vysokomolekulární sloučeniny jako polytetrafluorethylen (PTFE). Dále se jako plniva používají: B_4C , TiC , ZrB_2 , WC , CeO_2 , SiC , UDD, UDDG (Ultra Dispersed Diamond Graphite), grafit, CBN (kubický nitrid bóru). Volba plniva závisí na typu použití dané součásti, respektive na potřebných mechanických vlastnostech povrchu. [22] [23] [31] [33] [35]

6.3 Vytipování plniva

Vytipováno bylo nanodiamantové plnivo se slupkou grafítu. Ultra Dispersed Diamond Graphite, zkráceně UDDG. Díky grafitické slupce může mít v povlacích funkci tzv. „suchého lubrikantu“ a zlepšit tak mazání. Grafitická fáze v UDDG působí také jako zásobník oleje. Samotný nanodiamant působí otěruvzdorně a mimo jiné má pozitivní vliv na tvrdost. V extrémních podmínkách se diamant za zvýšeného tlaku a teploty přemění na grafit, čímž dále napomáhá mazání. [4] [23]

7 Předúpravy povrchu a jejich dělení

Před samotným nanesením ochranné vrstvy na materiál je nutno provést několik kroků ohledně předúprav povrchu. Jde o to, aby byl materiál čistý a vrstva měla dobrou přilnavost. Nečistoty mají formu cizorodých látek, které jsou drženy na materiálu adhezními, neboli fyzikálními silami (fyzisorpce). Dále se jedná o chemické nečistoty, jež jsou k povrchu drženy chemickými silami a vznikly reakcí materiálu s korozním prostředím – rez, okuje (chemisorpce). Předúpravy povrchu dělíme na mechanické a chemické. Mezi mechanické předúpravy řadíme omílání, kartáčování, hrubování, broušení, tryskání, leštění, hydrofinašování atp. [6] [15]

7.1 Odmašťování

Odmašťování je proces, při kterém jsou ze součásti odstraňovány nečistoty ulpívající na materiálu fyzikálními silami. Fyzikální adsorpcí (fyzisorpcí) ulpívají hlavně mastnoty, což jsou látky tukového charakteru. Adhezními silami ulpívá například prach a jiné pevné částice. Tyto nečistoty na povrchu jsou před samotným pokovením nežádoucí. Cílem je zbavení povrchu těchto nečistot. Toho docílíme ponorem do vodou ředitelných alkalických lázní nebo ultrazvukovou metodou. Možná je i kombinace těchto dvou metod. Velmi časté je odmaštění elektrolytické (elektrochemické). Odmašťování probíhá jak anodicky, tak katodicky. Režimy se cyklicky střídají, aby se dosáhlo nejvyššího účinku. K odtrhnutí mastnot a ulpělých částíček pomáhá elektrický proud a s tím související tvorba bublinek. Alkalické lázně se skládají ze směsi hydroxidů, uhličitánů, alkalických silikátů, solí kyselin a smáčedel v určitém poměru. Doba procesu odmašťování trvá přibližně 5 minut. [6] [15]

7.2 Moření

Moření se provádí v lázních s roztoky anorganických kyselin. Mořit lze v kyselině chlorovodíkové, v kyselině sírové, v kyselině fosforečné, v kyselině fluorovodíkové a v kyselině dusičné. Nejčastěji však moření probíhá v kyselině sírové, kyselině chlorovodíkové nebo v kyselině dusičné. Tyto mořící lázně naleptávají povrch součásti a odstraňují z něj okuje, vzniklou oxidickou vrstvu a jiné korozní zplodiny. Spolu s tím je povrch zdrsňen, aby mohl být povlak lépe nanesen. Pro rovnoměrnější moření nebo zamezení přemoření povrchu lze do lázní dodat další přísady, jako jsou inhibitory nebo povrchově aktivní látky. [6] [15]

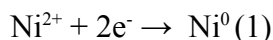
7.3 Dekapování

Jedná se o krátkodobé moření k aktivaci povrchu před pokovováním. Tímto bývá odstraněna malá vrstvička oxidu, která může vzniknout při anodickém odmašťování vlivem působení kyslíku. Jedná se o krátkodobý proces, který proběhne za normální teploty v 5–10% roztoku HCl po dobu 5-15 sekund. [6] [15]

8 Bezproudé niklování

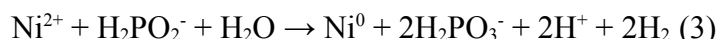
Bezproudé niklové povlaky, které se nanášou pouze chemickou cestou, mají oproti galvanicky vyloučeným povlakům stejnou tloušťku povlaku i v rozích a po celé ploše stejně. Nedochozí tak k nerovnoměrnému galvanickému nanášení povlaku vlivem rozdílných proudových hustot na hranách (Faradayův zákon). Výsledná vrstva je na povrchu rovnoměrně nanášena. Je tedy možno pokovovat i tvarově složitější součásti, hrany a díry. Mají tak ještě lepší mechanické vlastnosti. Technologie bezproudého niklování v některých aplikacích může nahradit tvrdé chromování, protože tepelným zpracováním lze tvrdost a odolnost vrstvy dále zvýšit. [21] [33]

8.1 Základní principy



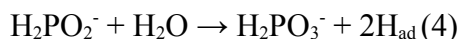
Mechanismus účinku Ni-P povlaku

Souhrnnou rovnicí vylučování Ni-P povlaku na základní materiál lze popsat: [14]

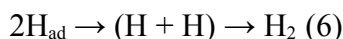


Mechanismus účinku Ni-P povlaku podle Gutzeita

Vysvětlení tvorby povlaků Ni-P povlaků je vysvětlováno panem Gutzeitem. *Rovnici 3* je možno rozepsat a uvažovat při tom adsorpci atomárního vodíku. Kde vodík 2H_{ad} je naadsorbován na povrchu kovu, na který je pokovován. Tento naadsorbovaný povrch poté redukuje ionty niklu, které se vyskytují právě na povrchu pokovovaného substrátu. [14]



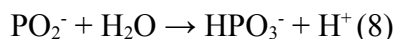
Vzniklé atomární vodíky se sloučí rekombinací a vzniká tak plynný vodík (*rovnice 6*). [14]



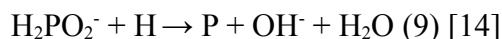
Pan Gutzeit tvrdí, že vznik atomárního vodíku je způsoben dehydrogenací dihydrogenfosforečnanu na metafosforečnan (*rovnice 7*). [14]



Další rovnice (*rovnice 8*) popisuje vznik molekuly hydrogenorthofosforečnanu při současném uvolnění vodíkového kationtu. [14]



Elementární fosfor vzniká sekundární reakcí (*rovnice 9*), a to reakcí dihydrogenfosforečnanu s atomárním vodíkem. Elementární fosfor se pak společně s částicemi niklu zakomponovává do Ni-P povlaku. [14]



Mechanismus účinku Ni-P povlaku podle Hersche

Další mechanismus popsal ve své práci Hersch (později byl upraven Lukesem). Jedná se o mechanismus hydridového přenosu, kde popisuje podobnost redukce nikelnatých iontů k redukci boridových iontů. Podle mechanismu Hersche je dárce hydridových aniontů (H^-) dihydrogenfosforečnan. Tyto hydridové anionty později redukuje Ni^{2+} ionty. [14]

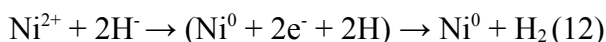
Prvotně se uplatňuje reakce vody s dihydrogenfosforečnanem, a to v kyselých roztocích dle rovnice 10. [14]



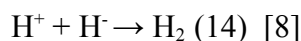
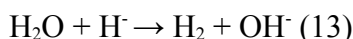
V alkalických roztocích probíhá reakce podobně, ale s dihydrogenfosforečnanem reagují hydroxylové ionty. (rovnice 11) [14]



Další rovnice (rovnice 12) popisuje redukci nikelnatých kationtů, které se naadsorbují na povrch povlakovaného substrátu. [14]



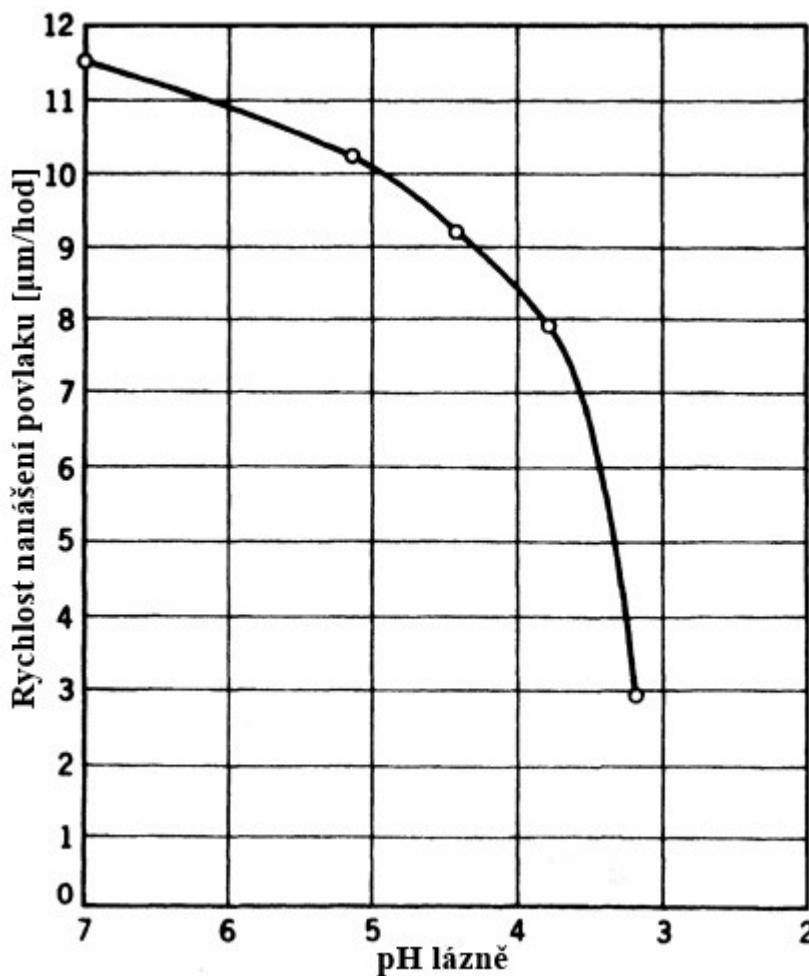
Při této reakci se uvolňuje vodík. Ten může vznikat buďto reakcí vody a hydridového iontu (rovnice 13), nebo hydridového iontu s vodíkovým kationtem (rovnice 14). [14]



Vzhledem k nižšímu elektrodovému potenciálu niklu (-0,25) než železa (-0,44) z Beketovy řady kovů vůči vodíkové SHE [V/SHE], plní nikl na oceli funkci bariéry. Nikl je ušlechtilejší kov než železo, a proto koroduje pomaleji. Tato ochrana se jinak nazývá bariérovou. V případě velice běžného zinku by se jednalo také o ochranu bariérovou, ale v případě porušení i tak zinek chrání ocel, protože zinek je méně ušlechtilejší než ocel. Zinek na oceli tedy plní funkci bariérovou, ale současně i funkci obětované anody. [6]

8.2 Typy lázní

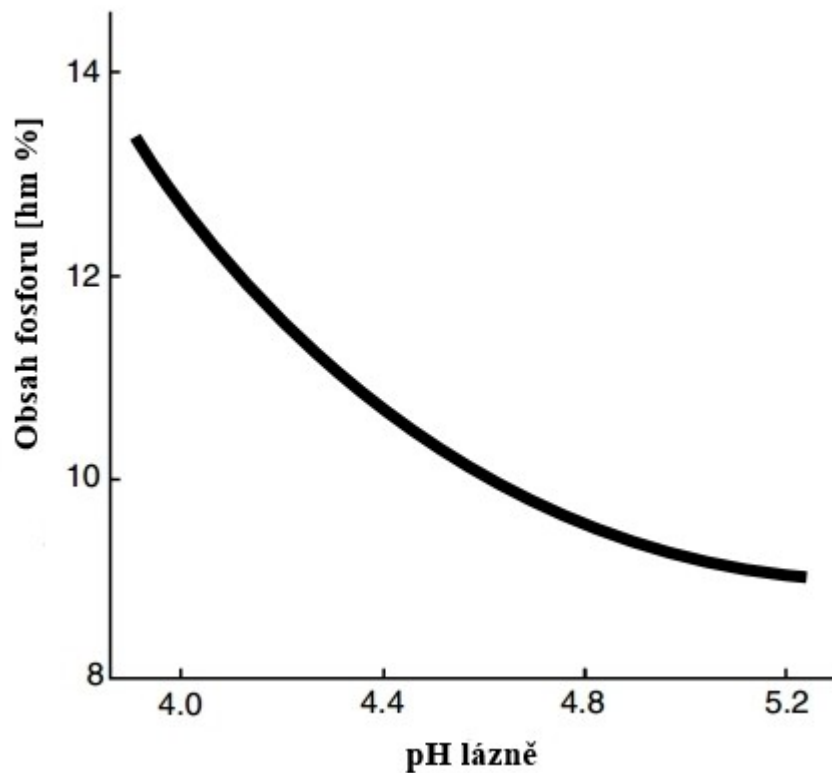
Existuje několik typů lázní. Kyselé lázně a alkalické lázně. Kyselé lázně se vyznačují vyšším obsahem fosforu (cca 12% hmotnosti), který způsobí, že Ni-P vrstvy mají vyšší korozivzdornost. V případě nízkého obsahu fosforu (okolo 3-5% hmotnosti) se jedná o alkalické lázně, a právě nízkým obsahem fosforu je zvýšena tvrdost výsledného Ni-P povlaku. Dále jsou k dispozici i Ni-B lázně a lázně speciálně určené pro nanášení kompozitních povlaků s plnivem, například SiC, PTFE apod. [10] [33]



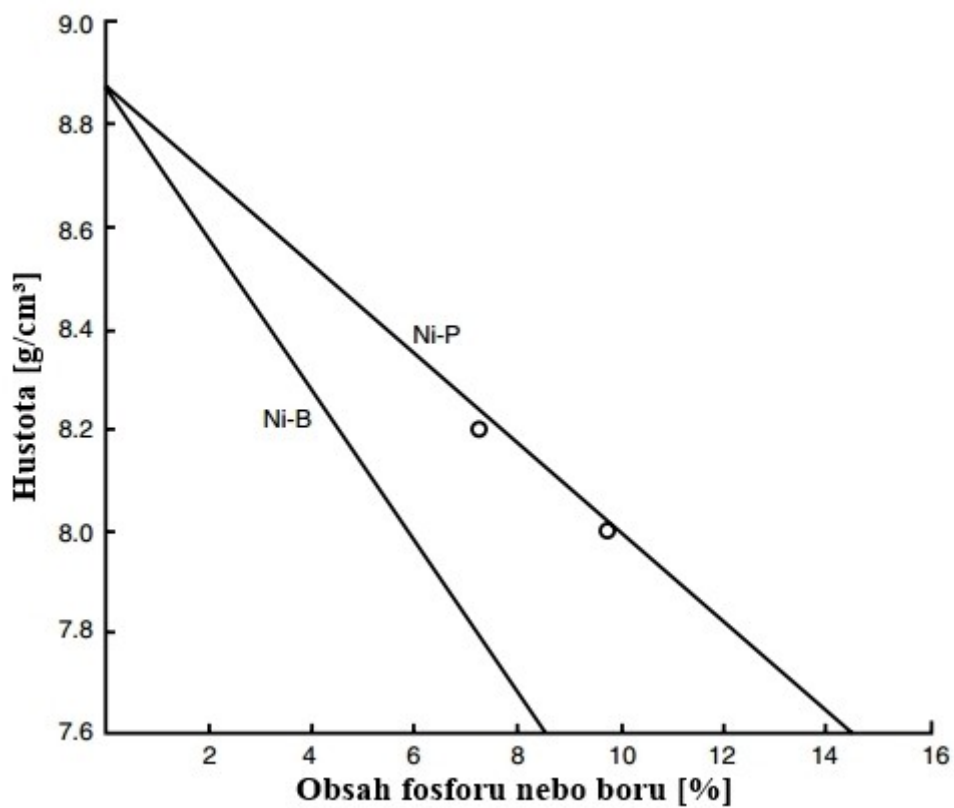
Obr. 3 – Závislost pH lázně na rychlosti nanášení. [20]

V souvislosti s bezproudým nanášením niklového povlaku je nutno zmínit i grafy rychlosti vylučování na hodnotě pH lázně. Čím vyšší je pH, tím rychleji je povlak deponován na substrát. [20]

Kyselé niklovací bezproudé lázně jsou vysokofosforové. Lze dosáhnout hmotnostně až 14% obsahu fosforu. Lázeň ELNIC firmy MacDermid je určena pro niklování okolo hodnoty 4,5 (Obr. 3). Tomu odpovídá i hodnota po změření indikačním pH papírkem. Lázeň ELNIC firmy MacDermid by tedy měla mít obsah fosforu okolo 11% hm. Nutno také zmínit, že se stoupajícím hmotnostním procentem fosforu klesá hustota povlaku (Obr. 5). [20]



Obr. 4 – Závislost pH lázně na obsahu fosforu. [20]



Obr. 5 – Závislost obsahu fosforu na hustotě povlaku. [20]

Certifikát k UDDG



NanoGroup Co.

Belohorska 144 /245, Praha 6, 16900, CZ

www.nanogroup.cz

CERTIFICATE
SW-DB-10%
Lot 11/11/13

Water Suspension- Diamond Blend -10%

#	CHARACTERISTICS	THE RESULTS OF TESTING
1	Content of diamond in DB	52 %
2	Concentration DB in water	10 %
3	Ash content	1.8 %
4	Weight of dry DB in canister	500 gr
5	Number of canisters	1
6	Total weight of DB	0,5 kg
7	Total volume of suspension	5 liters
8	Date of manufacture	18/10/2013
9	Recommendations	Shake before use

NanoGroup Co. , Belohorska 144/245, Praha 6,16900, CZ

Obr. 6 – Certifikát k UDDG. [16]

Tab. 1: Technologický postup nanášení vrstev a jejich TZP

Č. op.	Úkon	Poznámky a upřesnění
10	Předúpravy povrchu – mechanické	<p><u>Broušení na brusce se zrnitostí:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • 80, 150, 240, 400, 600, 800, 1200, 2500 <p><u>Leštění na plátně:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Lihem a brusnou suspenzí s abrazivem 3μm • Lihem a brusnou suspenzí s abrazivem 1μm
20	Předúpravy povrchu – chemické	<p>Ultrazvukové čištění v lázni s lihem (1 min)</p> <p>Odmaštění (acetón → 1 min)</p> <p>Moření (aktivace) v 18% roztoku HCl (5 sec)</p>
30	Oplach	Stříčka s destilovanou vodou
40	Bezprudé nanášení Ni-P	<p><u>Parametry lázně:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Lázeň ELNIC 101-C5 (20% roztok) • Stabilizátor NIKLAD 752 MX (0,05ml/l) • Teplota: 80 – 90°C • Doba pokovování: 90 min • pH lázně: 4 – 5 • Přídavek UDDG [g/l]: 0 0,01 0,1 0,3 0,5 1,0 1,5
50	Oplach	Stříčka s destilovanou vodou
60	Oplach	Stříčka s lihem
70	Sušení	Fén
80	Tepelné zpracování (polovina vzorků)	<p><u>Parametry TZP:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Náběh na teplotu: 1 hodina • Teplota: 350°C • Výdrž na teplotě: 3 hodiny
90	Leštění (volitelně v prům. praxi)	Plátina s lihem a suspenzí s abrazivem 1 μ m
100	Pasivace (volitelně v prům. praxi)	Koncentrovaná HNO ₃

9 Tepelné zpracování kompozitních Ni-P vrstev

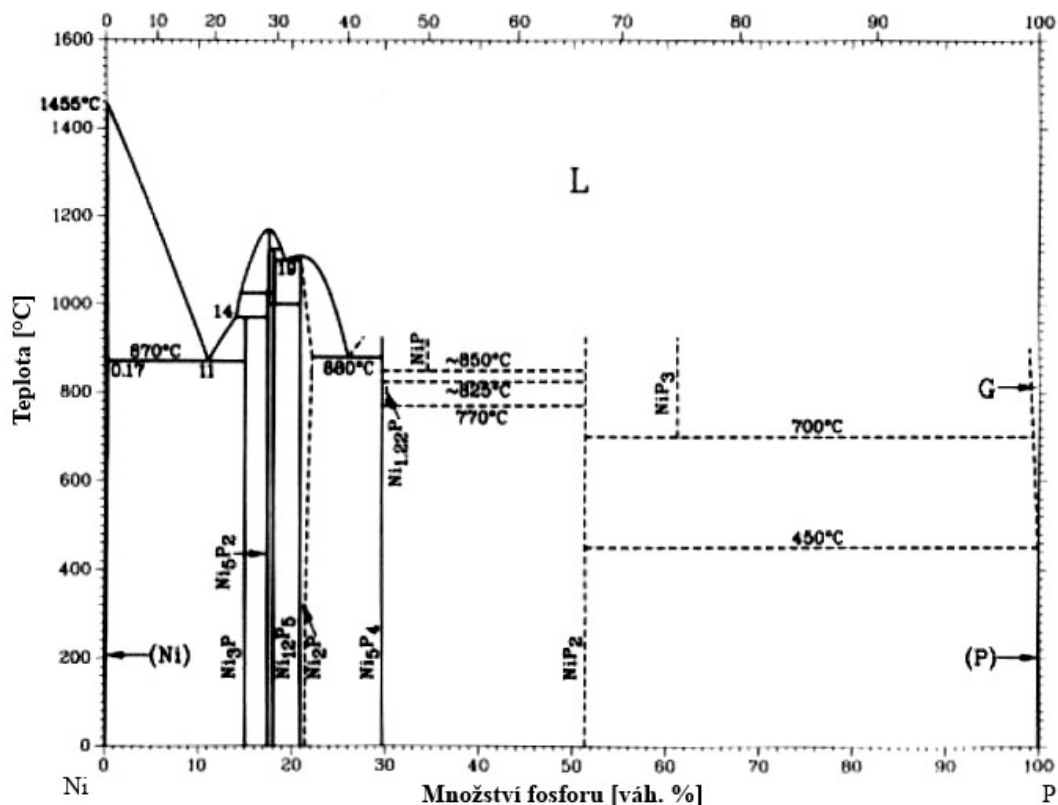
Vrstvy Ni-P-diamond lze tepelně zpracovávat. Bylo zjištěno, že do teploty 260°C nedochází k žádným změnám v tvrdosti [32]. Tepelně zpracované vrstvy nad 260°C získávají lepší mechanické vlastnosti, hlavně pak vyšší tvrdost, odolnost proti opotřebení a lepší otěruvzdornost. Podle zprávy M. Schlesingera [20] je tepelným zpracováním při cca 350°C zvýšena tvrdost, ale snížena odolnost proti korozi, a to kvůli mikrotrhlinám, které se v povlaku tvoří. Naopak tepelným zpracováním při cca 650°C je dosaženo zlepšení také korozní odolnosti vzorků vlivem zlepšení vazeb Ni-P a kovového substrátu. [5] [20] [29]

Čistě chemicky nanesený Ni-P povlak je metastabilní přesycená slitina. Struktura takto naneseného niklu v kyselé lázni je amorfní. Bylo zjištěno, že tepelným zpracováním okolo 350°C se struktura naneseného niklu krystalizuje a mění se na semikrystalickou s krystalovou mřížkou kubickou plošně centrovanou (FCC → Face-Centered-Cubic), přičemž vzniká tvrdá a otěruvzdorná fáze Ni₃P. Tato fáze nemůže být vytvořena přímo při nanášení niklového povlaku. Její vznik závisí na obsahu fosforu, který je mezi atomy niklu rozmístěn zcela náhodně, ale rovnoměrně. Vyloučené množství fosforu je taktéž závislé na hodnotě pH lázně. Závislost pH lázně na obsahu fosforu je znázorněna na obrázku výše (Obr. 2). Na rozhraní substrátu a nanesené vrstvy jsou během tepelného zpracování za vyšších teplot vytvořeny různé intermetalické fáze vlivem difuze niklu do substrátu. Tloušťka této vrstvy intermetalické fáze je závislá na teplotě (okolo 550°C) a času, po kterou je vzorek tepelně zpracováván. V případě použití oceli může být na rozhraní základního materiálu a niklové vrstvy vytvořena intermetalická fáze Fe-Ni. Vyšší teploty tepelného zpracování (nad 450°C) způsobují hrubnutí těchto fází, přičemž dochází k postupnému zhoršování mechanických vlastností kvůli snížení adheze vlivem rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti. Toto zhoršování mechanických vlastností je však částečně vykompenzováno právě vzniklými intermetalickými fázemi mezi substrátem a základním materiálem. [5] [20] [21] [29] [30]

9.1 Fáze Ni-P

Chemicky nanesený nikl se oproti galvanicky nanesenému niklu liší. Liší se prvně tím, že k nanášení není třeba elektrického proudu, a proces probíhá pouze chemicky. Je nutno pokovovat jen při zvýšené teplotě lázně. Chemicky nanesené vrstvy však obsahují i fosfor, který se do niklové vrstvy nanese spolu s niklem. Vzniká tak amorfní slitina Ni-P. Tuto slitinu lze tepelně zpracovávat za vzniku fází. Tento proces se řídí podle binárního diagramu nikl-fosfor, který je ke zhlédnutí na obrázku níže. Fáze se odvíjejí od množství fosforu ve vrstvě. Lázně mohou být nízkofosforové i vysokofosforové. Fáze Ni₃P se však tvoří váhově do 15% fosforu, což zahrnuje jak lázně nízkofosforové, tak i vysokofosforové. Komerční vysokofosforové lázně se obvykle nedostávají přes váhových 13% fosforu. [5] [20] [21] [29] [30]

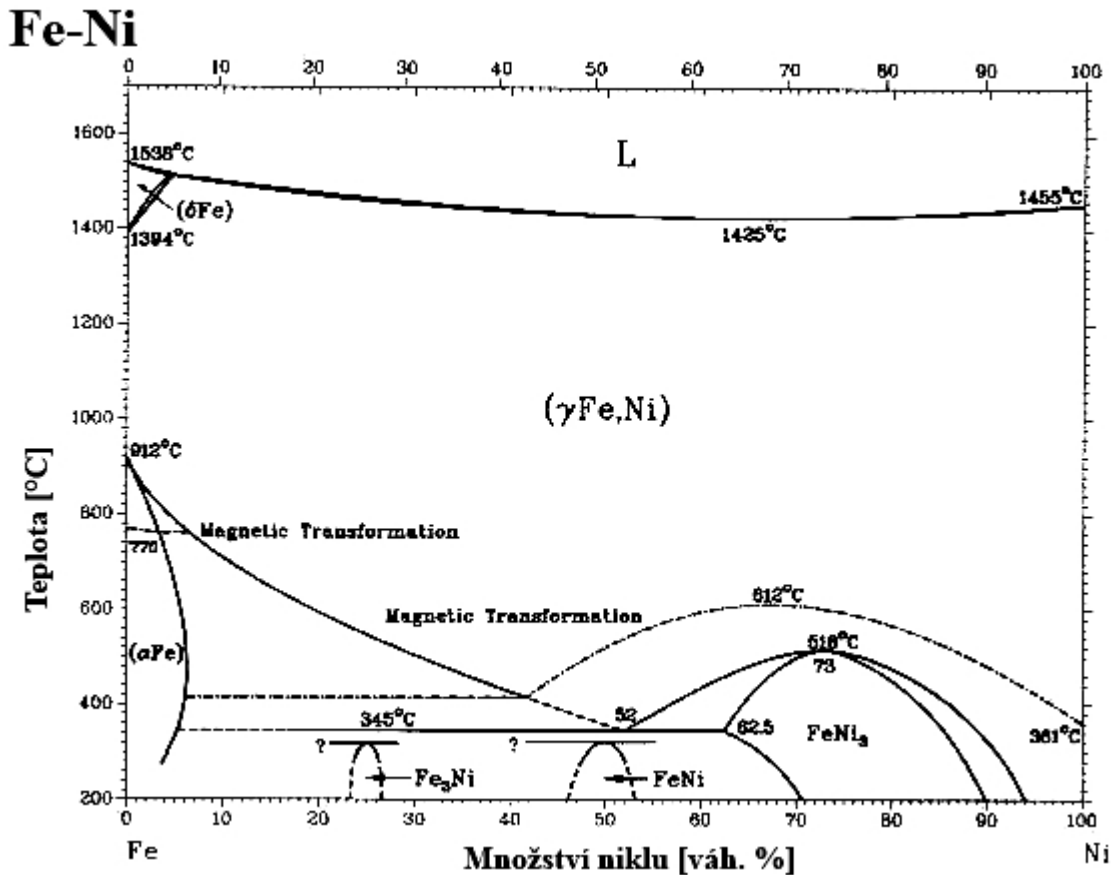
Ni-P



Obr. 7 – Binární diagram Ni-P. [5, s. 346]

9.2 Fáze Fe-Ni

V souvislosti s tepelným zpracováním by měl být zmíněn také binární diagram železo-nikl (Fe-Ni). Při tepelném zpracování totiž nikl difunduje z povlaku do povrchu substrátu a vytváří tenké, ale tvrdé intermetalické fáze. Nejpravděpodobnější je vznik fází Fe₃Ni a FeNi. [5] [20] [29]



Obr. 8 – Binární diagram Fe-Ni. [5, s. 232]

10 Testování povlaků

10.1 Tribologická analýza Pin-On-Disc

Tribologická analýza povrchů slouží ke srovnání chování různých dvojic materiálů. Analyzovány jsou především adhezivní a abrazivní chování vrstev, povlaků a materiálů. Tribologická zkouška ukazuje, jak jsou materiály či povrchové vrstvy odolné, otěruvzdorné, jaké mají například koeficienty tření a jaké jsou přilnavosti případných vrstev. Nutno zajistit konstantní okolní podmínky všech měření, aby nedocházelo k ovlivnění. [8] [24] [28]

Důležitou částí je pohyblivé rameno tribometru, na kterém je uchycen přípravek, do kterého se vkládá pin. Koeficient tření je určen snímačem zaznamenávajícím výchylky ramene. Vzorky jsou umístovány do sklíčidla, které se otáčí zvolenou rychlostí po dobu zvoleného počtu. Součástí tribometru může být i pec, jež dovoluje zkoumat tribologické vlastnosti materiálu za zvýšených teplot. [8] [24] [28]

Zkouška na opotřebení se provádí metodou Pin-On-Disc dle normy ASTM G99, kde je nejdříve vypočítán objem úběru [$V_{\text{úběru}}$] materiálu (vzorec 14), který je následně přepočítán na koeficient opotřebení [W] (vzorec 15) přes zatěžující sílu [F], obvod stopy a počet cyklů. [8] [24] [28]

$$V_{\text{úběru}} = \frac{\pi \cdot r_{\text{dráhy}} \cdot b^3}{6 \cdot r_{\text{kuličky}}} [\text{mm}^3] \quad (14)$$

$$W = \frac{V_{\text{úběru}}}{F \cdot o_{\text{stopy}} \cdot n_{\text{cyklů}}} [\text{mm}^2], \quad (15)$$

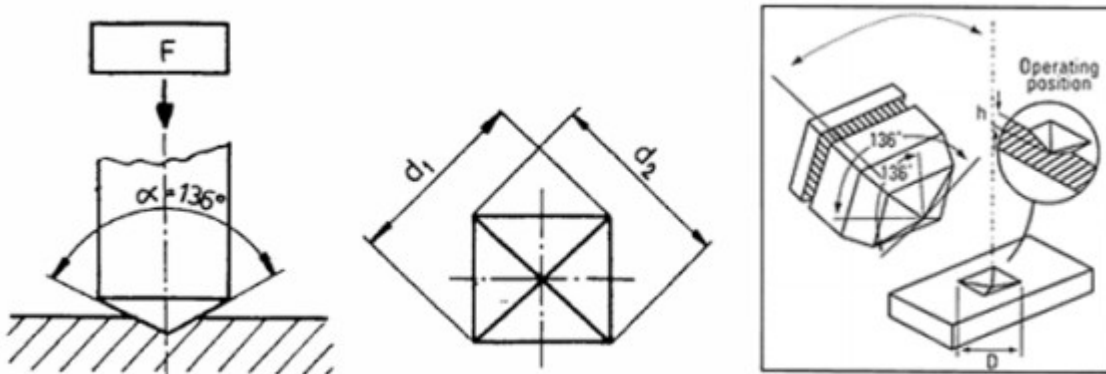
$V_{\text{úběru}} [\text{mm}^3]$; $r_{\text{dráhy}} [\text{mm}]$

Výsledné hodnoty jsou závislé na těchto parametrech:

- volba materiálu pinu
- okolní prostředí
- použití lubrikantu
- počet cyklů
- zatěžující síla
- rychlost otáčení [8] [24] [28]

10.2 Měření mikrotvrdomosti

Měření tvrdosti je jednou z nejrozšířenějších metod měření mechanických vlastností povrchu nebo materiálu. Jedná se o statickou zkoušku, kdy je do vzorku vtlačován indentor ve formě kuličky, kuželu nebo čtyřbokého jehlanu. Známé jsou metody měření tvrdosti dle Brinella, Rockwella, Vickerse, Knoopu. [7]



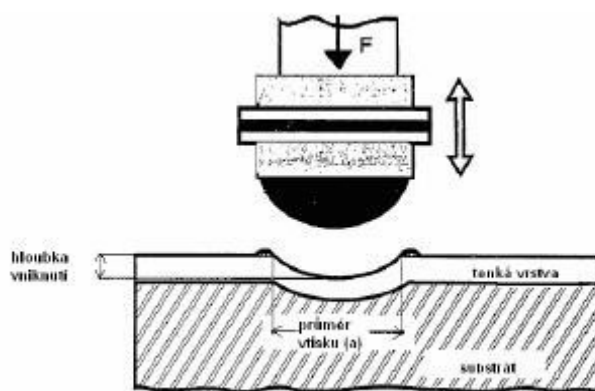
Obr. 9 – Princip měření mikrotvrdomosti dle Vickerse. [7]

Princip měření mikrotvrdomosti dle Vickerse je znázorněn na obrázku 7. Jedná se o měření mikrotvrdomosti, kdy je do materiálu vtlačován jehlanový indentor o menším zatížení, než při měření makrotvrdomosti. Toto měření se řídí normou ČSN EN ISO 4516: *Kovové a jiné anorganické povlaky – Zkoušky mikrotvrdomosti podle Vickerse a podle Knoopu*, kdy za mikrotvrdomost je označováno použité zatížení od 0,01g až do 0,2g (odpovídá od 0,09807N do 1,961N). Při měření mikrotvrdomosti se obvykle měří tenké povlaky nebo jednotlivé fáze materiálu. Výpočet probíhá pomocí vzorce 16, do kterého se vloží použité zatížení a aritmetický průměr obou odečtených úhlopříček vtisku. [2] [7]

$$HV = \frac{0,1891 \cdot F}{u^2} \quad (16)$$

10.3 Impact test

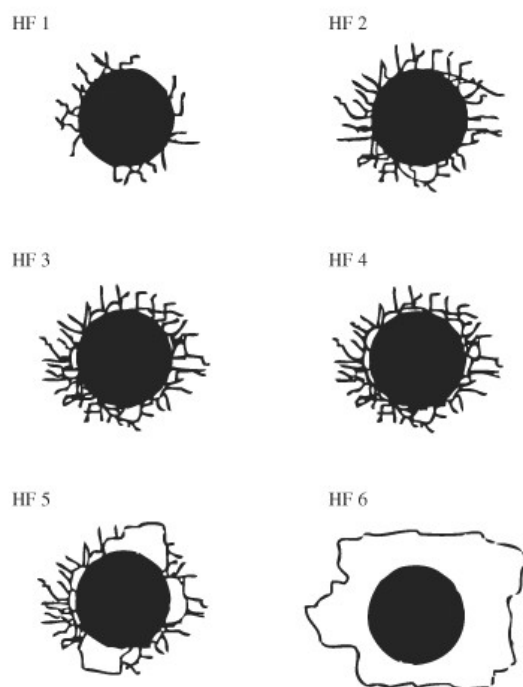
Jedná se o cyklické a rázové zatěžování materiálu nebo vrstvy indentorem ve formě odolné kuličky, obvykle z karbidů. Při dopadání kuličky na povrch dochází k plastickým deformacím povrchu, a poté ke zpevnování materiálu povrchové vrstvy. Vznikne kráter, který je označován jako „impact kráter“. Po vyčerpání plasticity materiálu je materiál degradován například formou trhlin a delaminací. Plniva v povrchové vrstvě by měla výrazně ovlivnit odolnost povlaků vůči takovýmto cyklickým rázovým zatěžováním. [4] [27]



Obr. 10 – Princip Impact testu. [27]

10.4 Mercedes test

Mercedes test je velice rozšířená metoda, která je založena na vtisku kuželového diamantového indentoru ze zkoušky tvrdosti dle Rockwella (HRC) při statickém zatížení. Obvyklé zatížení bývá 1500N. Kvůli použitému indentoru bývá často tato metoda nazývána též Rockwell test nebo odlišně Daimler test. Vtisk indentoru vede k trhlinkám a delaminacím, které jsou následně srovnány s etalony v normě. Touto metodou je měřena adheze (přilnavost) nanesené vrstvy. Vtisky rozřazujeme do tříd s adhezivním číslem. Tato metoda je velice rychlá, má minimální nároky na zařízení i na pracovníka. Použitá norma je DIN 50103/1. [25]



*Obr. 11 – Okolí vtisku Rockwellovým indentorem při zatížení 1500N.
HF1 až HF4 je přípustné. HF5 a HF6 je nepřípustné. [25]*

Experimentální část

11 Příprava kompozitního povlaku

11.1 Substrát: Ocel C15 – DIN 17210 (1.0401)

Na niklování vzorků byla použita nízkouhlíková ocel s obsahem C do 0,2%. Ocel C15 se řídí dle DIN 17210 (1.0401). Jsou z ní vyráběny méně namáhané součásti jako méně namáhaná ozubená kola, vačkové hřídele, vložky, větší řetězová kola, pouzdra, vodítka. Vše se střední pevností v jádře. Materiál byl dodán ve formě polotovaru kruhové tyče o průměru 25 mm v tavbě 112567-1. Materiálový certifikát uvádí hodnoty $R_m = 463\text{MPa}$, $A = 34\%$ a tvrdost 154HB. Norma tyto hodnoty neuvádí. Všechny niklované vzorky budou tepelně zpracovány, tudíž výběr oceli C15 je vhodný. Ekvivalenty této oceli jsou: [3] [11] [18]

- C15E4 (ISO 683/11-87)
- C15E (EN 10084-94)
- ASTM A576 Gr.1016 [3] [11] [18]

Tab. 2: Tabulka chemického složení oceli C15 [3]

	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Ni [%]	Mo [%]
GD-OES Vzorek 112	0,148	0,177	0,539	0,00 7	0,00 3	0,05 6	0,01 6	0,013
Dle mat. certifikátu tavba 112567-1	0,14	0,19	0,54	0,01 1	0,00 6	0,08	0,06	0,018
Dle normy ČSN EN 10084	0,12 - 0,18	max. 0,40	0,3 - 0,6	max. 0,03 5	max. 0,03 5	-	-	-

11.2 Příprava vzorků

Vzorky byly vybroušeny a vyleštěny brusnou pastou s abrazivem 1 μm . Poté byly vzorky očištěny v ethanolu za pomoci ultrazvuku po dobu 1 minuty. Před samotným pokovováním byly vzorky opláchnuty v acetonu, demineralizované vodě a poté byly na 5 sekund ponořeny do mořící lázně s 18% roztokem HCl.

11.3 Složení zvolené lázně

Použity byly komerční vysoko-fosforové lázně NiKlad™ Ice Ultra od firmy MacDermid, především pro snadnou opakovatelnost experimentu a snadnější přípravu lázní. Základem pro všechny lázně je komponenta ELNIC 101-C5, která je použita v koncentraci 20% obsahu (200ml/l). Poté jsou dle požadovaných vlastností do tohoto základu dodávány přísady v podobě komponent ELNIC RP-1 a ELNIC RP-3, aby bylo dosaženo požadovaných vlastností výsledného povlaku. Tyto dvě komponenty budou do lázně přidávány tak, aby na 1g vyloučeného Ni bylo do lázně přidáno 11ml každé složky. Dále je třeba do lázně přidat stabilizátor NIKLAD 752 MX v koncentraci 0,05ml/l.

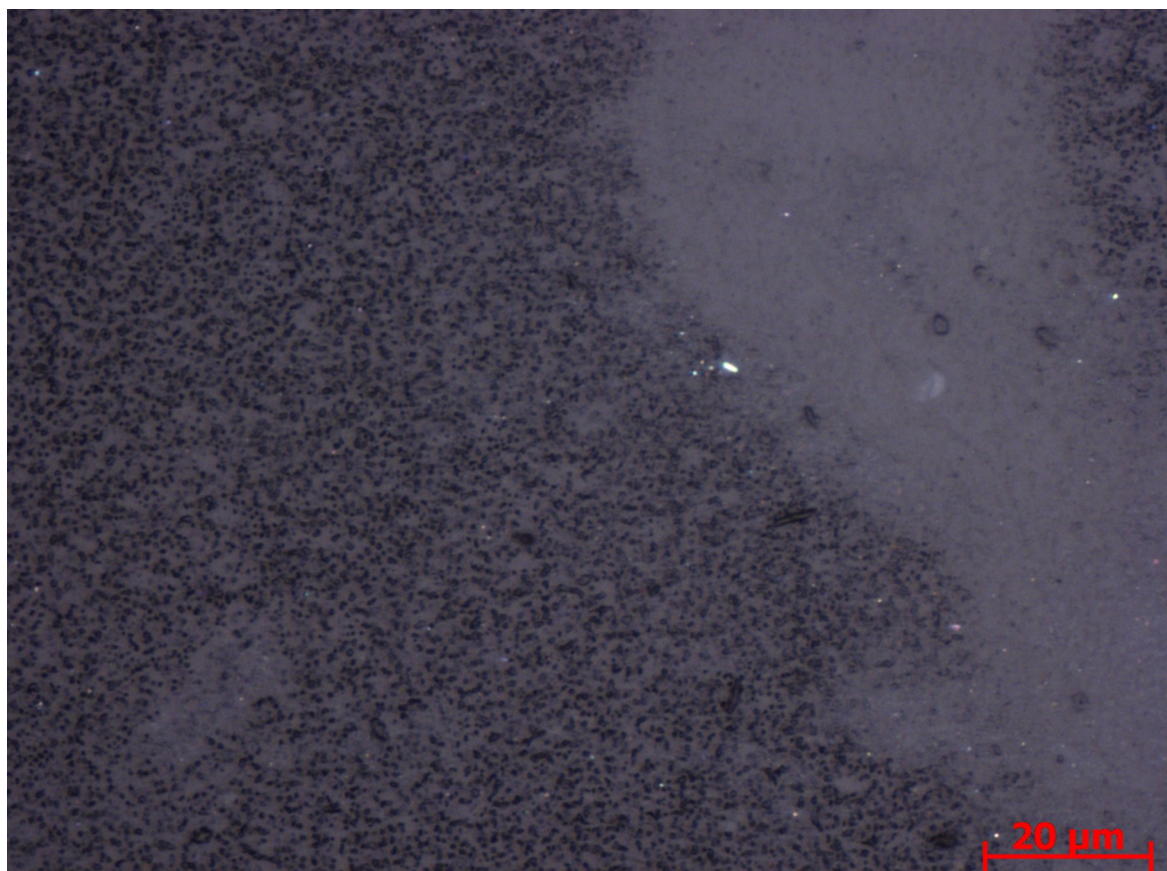
11.4 Vlastnosti lázně

- Rychlost nanášení: $5 \div 10 \mu\text{m/hod}$
- Teplota: $80 \div 90^\circ\text{C}$
- pH lázně: $4 \div 7$ (kyselé)
- Obvyklý obsah fosforu: $10,5 \div 12\%$
- Životnost lázně: cca 8 niklovacích cyklů

12 Plnivo do Ni-P vrstev

Jako plnivo bylo použito UDDG (Ultra Dispersed Diamond Graphite). Ultra Dispersed Diamond Graphite (UDDG) bylo přidáváno do lázně formou suspenze vody s UDDG. Suspenze po protřepání obsahuje váhově 10% UDDG. Ve všech publikacích bylo UDDG do lázně přidáváno v jednotkách gram na litr [g/l], tudíž i v této práci budou uváděny hodnoty gram na litr. Suspenze do lázně byla přidávána v mililitrech [ml], přičemž pokud bylo potřeba dosáhnout koncentrace UDDG v lázni 1g/l, bylo nutno nalít do lázně 10ml suspenze obsahující hmotnostních 10% UDDG. [16] [23] [35]

Výrobce tohoto nanodiamantu s grafitickou slupkou nazývá produkt také jako DB neboli Diamond Bland. Bland znamená v překladu „jemný, měkký“. Suspenze UDDG je díky uhlíku (C) mazlavá a velice vazká. UDDG nebo také UDD se může používat také jako přísada do barev a nátěrů, kde snižuje otěr a vylepšuje tepelnou vodivost. Lze najít uplatnění také v plastech a jiných polymerech, kde jsou vylepšeny vnitřní i povrchové mechanické vlastnosti. UDD lze použít jako katalyzátor procesů galvanizace. Výhodami UDDG a UDD jsou tvrdost, tepelná vodivost a biokompatibilita. [16] [19] [23] [35]



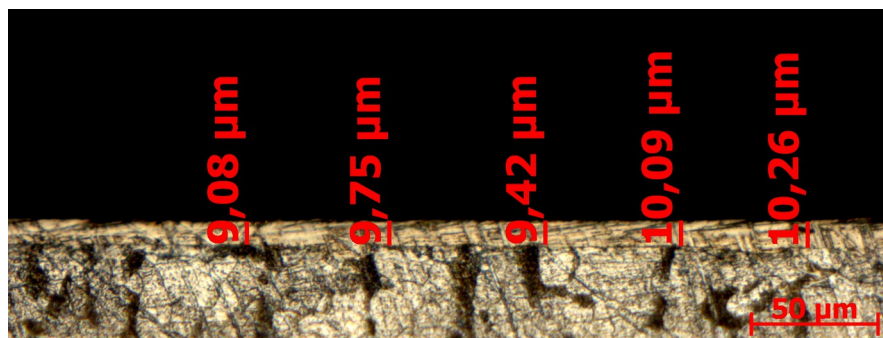
Obr. 12 – UDDG pod mikroskopem. Zvětšení 500x.

13 Postup niklování

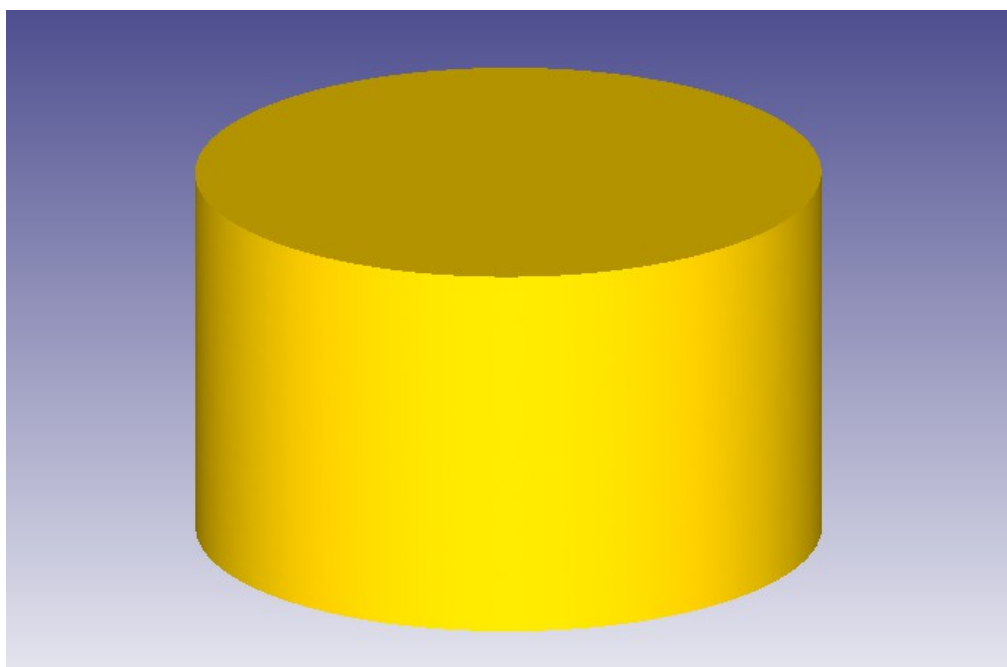
Vzorky byly po 5 sekundách v mořící lázni přesunuty do lázně s upravenými koncentracemi UDDG v lázni 0 / 0,01 / 0,1 / 0,3 / 0,5 / 1,0 / 1,5 g/l. Lázeň byla připravena dle postupu výrobce, a to 200ml/l komponenty ELNIC 101-C5 spolu se stabilizátorem NIKLAD 752 MX v koncentraci 0,05ml/l. Do lázně byl vždy před samotným niklováním vylit daný objem suspenze s 10% obsahem UDDG.

13.1 Zkouška niklování a vhodnost substrátu

První zkušební niklování probíhalo na běžné nízkouhlíkové oceli třídy 10/11 s obsahem uhlíku do 0,2%. Byly nařezány, předupraveny a pokoveny plechy. Pokovování trvalo celkem 1 hodinu. Výsledné niklování proběhlo úspěšně na celkem dvou vzorcích, které byly řádně předupraveny. Byla tak zajištěna dokonalá chemická předúprava povrchu a dodržení technologického postupu přípravy lázně. Potvrzeno bylo také, že je nutné zajistit správný odvod vodíku z povrchu deponovaného substrátu.



Obr. 13 – Zkoušení niklovací schopnosti lázně.



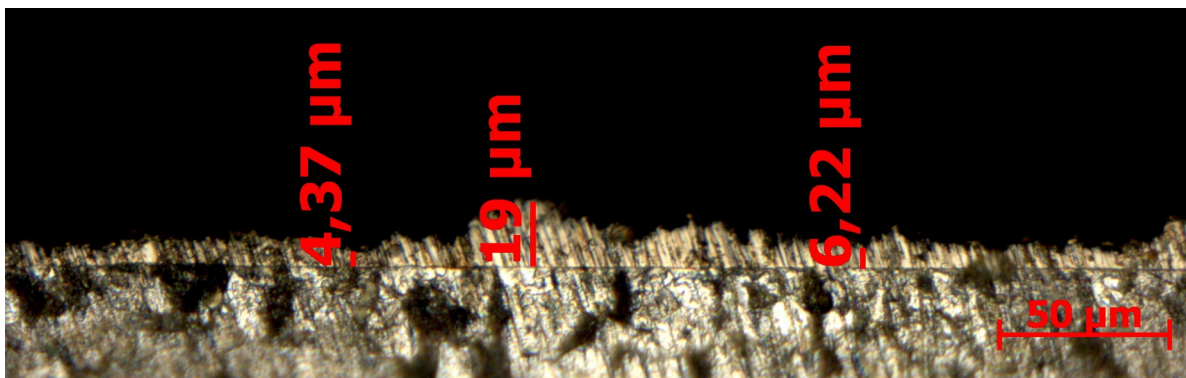
Obr. 14 – Model vzorku vytvořený programem Deform 3D ($d = 25\text{mm}$, $h = 15\text{mm}$).

Na vzorcích z oceli C15 byla naniklována vrstva cca 9,5 μm . Orientace deponované plochy byla horizontální. Na plechách z běžné nízkouhlíkové oceli třídy 10/11 byla po jedné hodině naniklována vrstva 11 μm a 20 μm . 11 μm na ploše, kde se vodík vznikající při pokovení příliš dlouho zdržoval na povrchu substrátu, a 20 μm na místě, kde adsorbovaný vodík mohl bez jakéhokoli omezení uniknout ke hladině. Depozice niklové vrstvy tedy závisí na pH lázně, na teplotě, na základním materiálu, na orientaci (natočení) deponovaného substrátu a na obsahu komponent ELNIC RP-1 a ELNIC RP-3. Aby byl vzorek kvalitně poniklován, je nutné, aby vylučovaný vodík okamžitě stoupal k hladině a nezdržoval se v dutinách nebo nerovných plochách (možno eliminovat mícháním). Je možné vzorek správně orientovat, aby mohl adsorbovaný vodík rychle uniknout z povrchu substrátu ke hladině.

13.2 Volba koncentrace UDDG

První zkušební niklování pro experimentální zjištění optimální koncentrace UDDG probíhalo s přidavkem UDDG v koncentracích: 0 / 1 / 3 / 5 [g/l] po dobu 1 hodiny. Tyto koncentrace byly zvoleny po přečtení dizertační práce pana Ondřeje Chocholatého [4]. U vzorku se 3g UDDG na litr byla drsnost povrchu velice vysoká. Pohybovala se v průměru okolo $R_a = 5,355\mu\text{m}$. U vzorku s 5g UDDG byla drsnost povrchu snížena, a to především kvůli zabránění naniklování povrchu vlivem vysokého obsahu UDDG v lázni. Tuto naměřenou hodnotu drsnosti tedy nelze brát v potaz. Vzorek s 1g UDDG měl drsnost nižší, a to $R_a = 3,181\mu\text{m}$. Tato hodnota již byla relevantní. Pro srovnání, čistý nikl měl drsnost povrchu $R_a = 0,707\mu\text{m}$.

Všechny tyto vzorky byly po diskusi vyloučeny z dalšího testování mechanických vlastností, proto nebyly ani tepelně zpracovány. Neodpovídala tomu jak kvalita vrstvy, tak ani její tloušťka. Po tomto experimentálním zjištění optimální koncentrace byla zvolena nižší koncentrace UDDG v lázni a byly upraveny parametry bezproudého niklování.



Obr. 15 – 3g UDDG na litr: Reliéf povrchu. Viditelná drsnost, tloušťka a nerovnoměrnost povrchu.



Obr. 16 – 5g UDDG na litr: Reliéf povrchu. Viditelná drsnost, tloušťka a nerovnoměrnost povrchu.

Tab. 3: Tabulka drsnosti jednotlivých povrchových úprav.

Materiál	Ø Ra [μm]	Ø Rz [μm]
Čistý Ni	0,707	5,111
Ni-P + 1g UDDG	3,181	23,12
Ni-P + 3g UDDG	5,355	30,6
Ni-P + 5g UDDG	1,071	7,342

14 Vlastní tepelné zpracování vzorků

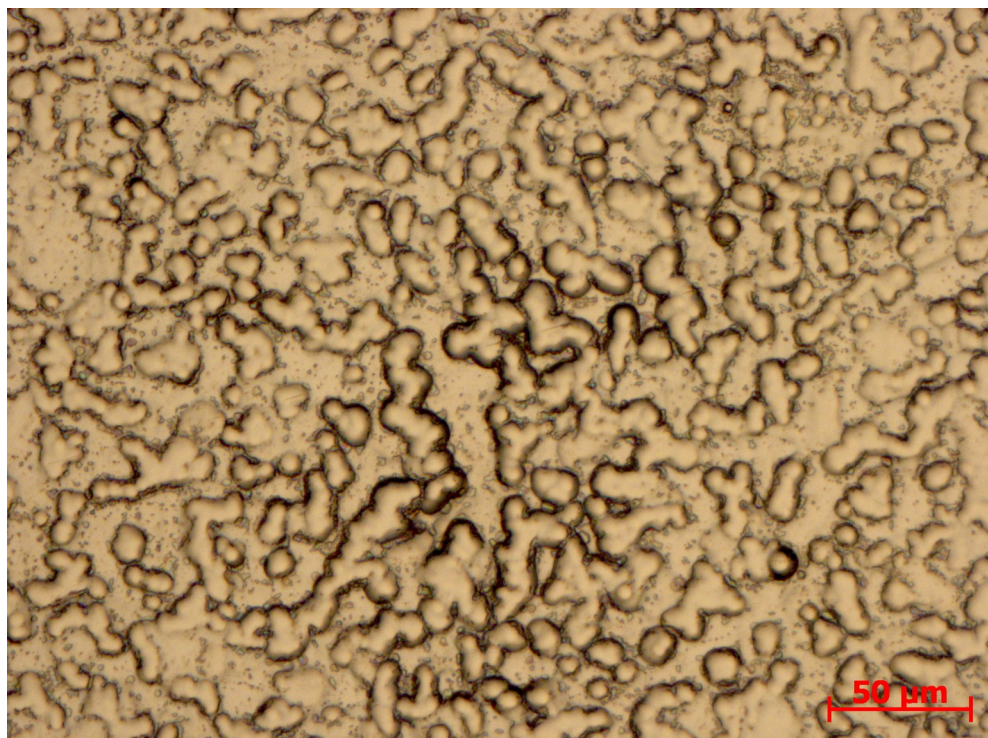
Všechny vzorky byly tepelně zpracovány dle katalogu výrobce niklovací lázně na 350°C. První fáze se týkala náběhu na teplotu mírně nad 350°C. Náběh na teplotu trval cca 1 hodinu, Když bylo dosaženo teploty pro tepelné zpracování také v jádře substrátu, byla započata druhá fáze, která probíhala při teplotě 350°C po dobu 3 hodin. Po proběhnutí tepelného zpracování byly vzorky vyjmuty z pece a byly nechány vychladnout na vzduchu.



Obr. 17 – Průběh tepelného zpracování všech vzorků

Postřehy z niklování

- V případě použití skleněné kádinky není doporučeno používat kádinku s defekty na skle, byť mikroskopickými. I mikroskopické porušení skla zapříčiní velmi rychlé niklování kádinky v místě poškození.
- Nikdy nepřehřát lázeň výrazně nad 90°C. Lázeň prošlá varem ztrácí schopnost kvalitně niklovat povrch. Lázeň také při této teplotě spíše nikluje samotný UDDG.
- Povrch substrátu, který je připravený na pokovení, je nutno niklovat kolmo s hladinou, aby se bublinky vodíku mohly dostat z povrchu na hladinu a aby nebránily kvalitnímu niklování. Toto platí v případě, že není jakkoli zajištěno neustálé míchání. Je také nutno zajistit, aby se bubliny nezdržovaly v dutinách, rozích aj.
- U bezproudého niklování se na povrchu substrátu tvoří vodík (H_2). Ten u náchylnějších ocelí může difundovat do povrchové vrstvy substrátu (i do samotného niklu) a může způsobovat vodíkovou křehkost. Problémy mohou nastat také po TZP, kdy se bublinky vodíku mohou projevit ještě negativněji.
- Se stoupající koncentrací UDDG v lázni se snižuje schopnost lázně niklovat, ale také snižuje mechanické vlastnosti povlaku.



Obr. 18 – Nanesená amorfní vrstva čistého Ni-P (bez UDDG).

15 Testování vlastností nového povlaku

Aby byly zjištěny vlastnosti nanesených vrstev a vazba ke kovovému substrátu, je třeba provést několik zkoušek. Zkoušení kompozitních Ni vrstev probíhalo ve stavu po tepelném zpracování. Výsledky byly porovnávány s jinými nanesenými vrstvami. Nejdůležitější vlastnosti těchto povlaků jsou ořezuvzdornost a tvrdost. Další důležitou věcí je kalibrace všech měřicích zařízení kvůli přesnosti a věrohodnosti naměřených výsledků.

15.1 Tloušťka povlaku

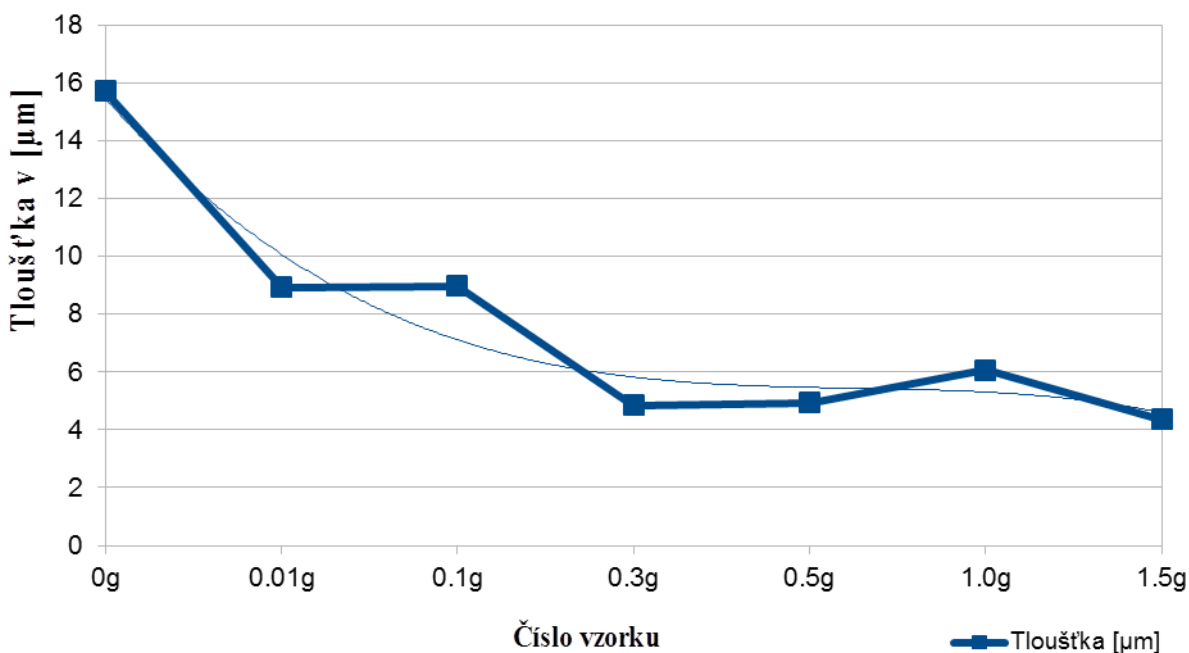
Na světelném mikroskopu Nikon s objektivy Carl Zeiss byly pořízeny fotografie Ni-P povlaků. Tloušťky byly následně zjištěny pomocí software Axio dodávaného k mikroskopu.

Tab. 4: Tabulka tloušťky povlaku

Vzorek č.	Materiál	Plnivo	Množství plniva [g/l]	Ø tloušťka [μm]
1	Ni-P	UDDG	0	15,71
2	Ni-P	UDDG	0,01	8,93
3	Ni-P	UDDG	0,1	8,97
4	Ni-P	UDDG	0,3	4,85
5	Ni-P	UDDG	0,5	4,94
6	Ni-P	UDDG	1,0	6,06
7	Ni-P	UDDG	1,5	4,37

Tloušťka povlaku v závislosti na množství plniva (v g/l UDDG)

$$y = -0,1234x^3 + 1,9486x^2 - 10,363x + 23,995$$
$$R^2 = 0,9311$$



Obr. 19 – Závislost tloušťky povlaku na obsahu UDDG v lázni.

Zhodnocení tloušťky povlaku

Z grafu lze vyčíst, že s množstvím UDDG v lázni lázeň ztrácí schopnost niklovat substrát. Při stejné délce niklování (1,5 hodiny) se nanese s přibývajícím koncentrací UDDG v lázni slabší vrstva Ni-P-UDDG. Pokud by byla potřeba stejně silná vrstva, která je nanášena bez UDDG, bylo by nutné niklovat delší dobu. U vzorků 4, 6 a 7 nebyla vrstva souvislá a rovnoměrná. Někde byla vrstvička silnější, jinde skoro nulová. Byla proto změřena síla vrstvy na několika místech a zprůměrována.

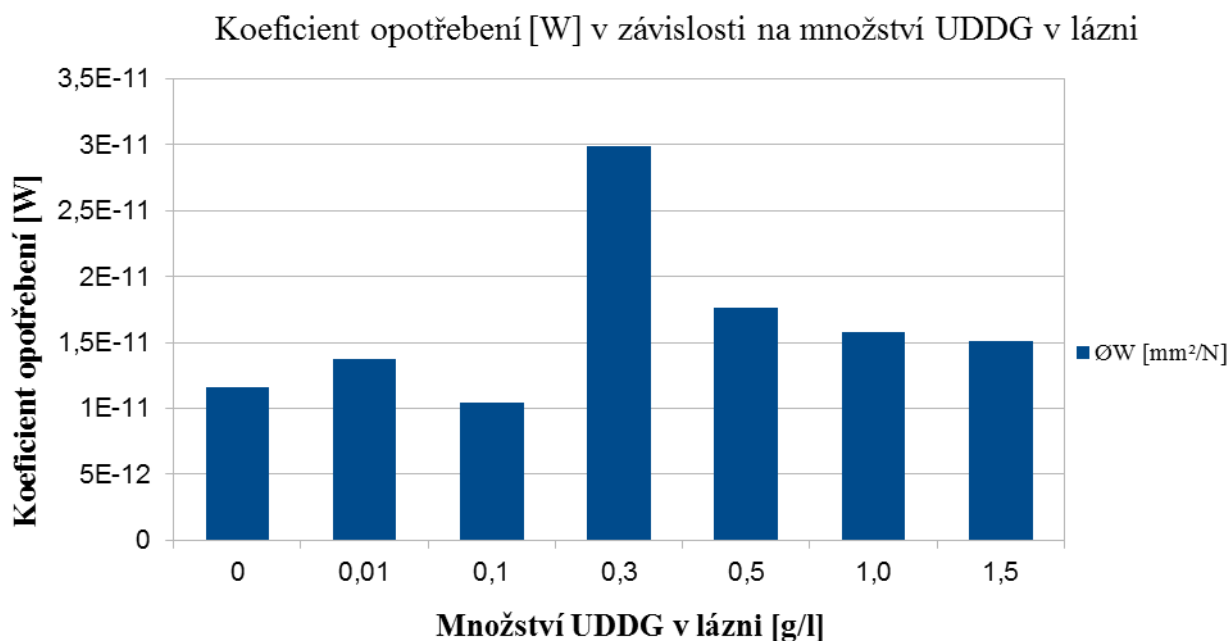
Obrázek 19 ve formě grafu ukazuje interpolaci křivky a nabízí tak nejpravděpodobnější trend vývoje vrstvy v závislosti na množství UDDG v lázni.

15.2 Koeficient opotřebení

Testy adhezivního opotřebení (otěruvzdornosti) jsou testovány na tribometru metodou Pin-On-Disc, který je k dispozici na Katedře materiálu a strojírenské metalurgie. K výpočtu koeficientu opotřebení [W] byl zvolen vzorec dle normy ASTM G99 za pomoci metody Pin-On-Disc. Jedná se o cyklické namáhání na otěr. Počítá se za pomoci objemového úběru materiálu. Byla použita kulička z Al_2O_3 o průměru 6mm. Poloměr opisované kružnice kuličkou byl 4mm. Vzorek se otáčel rychlostí 154ot/min po dobu 32min a 28sec, kde přichází do kontaktu s indentorem se zatížením 5N. Sledována je otěruvzdornost koeficientem opotřebení a také je sledován koeficient tření.

Tab. 5: Tabulka koeficientu opotřebení [W]

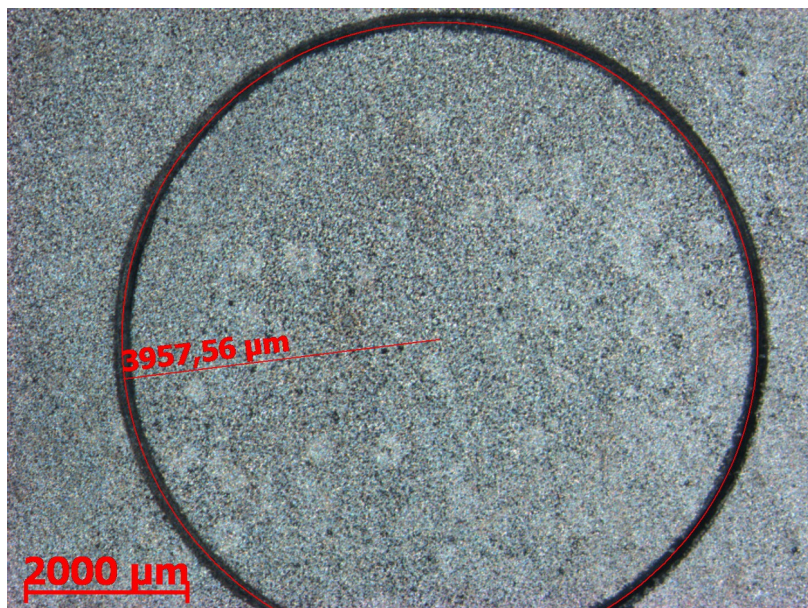
Vzorek č.	Materiál	Plnivo	Množství plniva [g/l]	Koeficient opotřebení OW [mm^2/N]
1	Ni-P	UDDG	0	$1,1607 \cdot 10^{-11}$
2	Ni-P	UDDG	0,01	$1,3781 \cdot 10^{-11}$
3	Ni-P	UDDG	0,1	$1,0464 \cdot 10^{-11}$
4	Ni-P	UDDG	0,3	$2,9902 \cdot 10^{-11}$
5	Ni-P	UDDG	0,5	$1,7614 \cdot 10^{-11}$
6	Ni-P	UDDG	1,0	$1,5781 \cdot 10^{-11}$
7	Ni-P	UDDG	1,5	$1,5109 \cdot 10^{-11}$



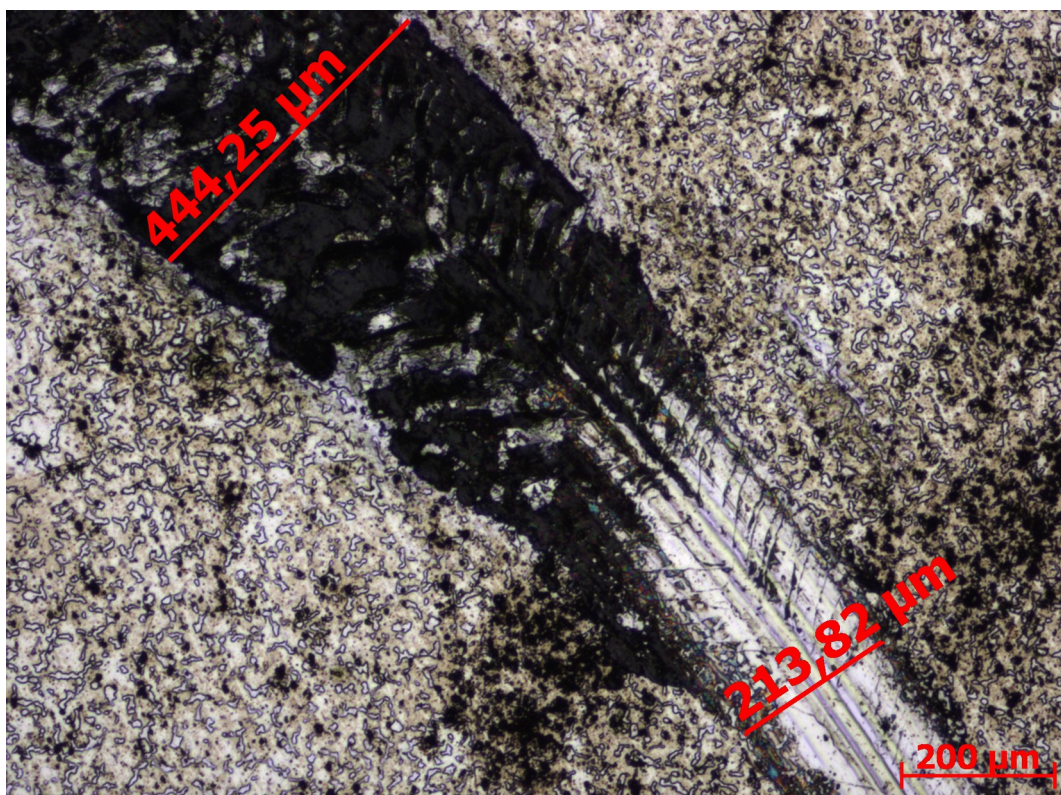
Obr. 20 – Koeficient opotřebení [W]. Přehled všech měření.

Zhodnocení koeficientu opotřebení

Výsledek měření koeficientu opotřebení ukázal, že nejlépe vychází koncentrace UDDG v lázni 0,1g/l, kdy byl koeficient opotřebení mírně snížen. U koncentrace UDDG v lázni 0,01g/l byl koeficient opotřebení naopak mírně zvýšen, což však nemusí znamenat v reálném použití tak veliký rozdíl. Nejhorší naopak dopadl vzorek s 0,3g/l UDDG v lázni, u něhož docházelo k delaminování vrstvy. Další zvyšování koncentrací má pozvolně sestupný trend. Vrstvy s vyšší koncentrací UDDG v lázni však vykazovaly vyšší drsnost povrchu (viz „Volba koncentrace UDDG“).



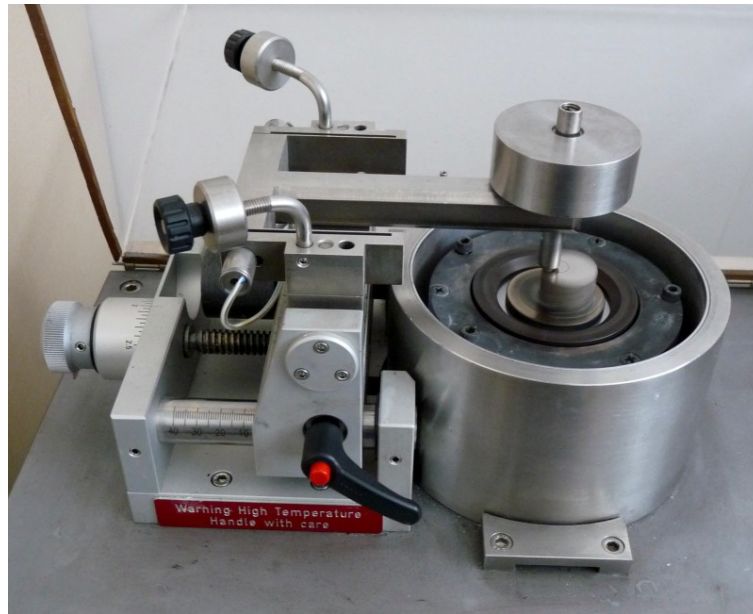
Obr. 21 – Ukázka stopy po metodě zkoušky otěruvzdornosti Pin-On-Disc.



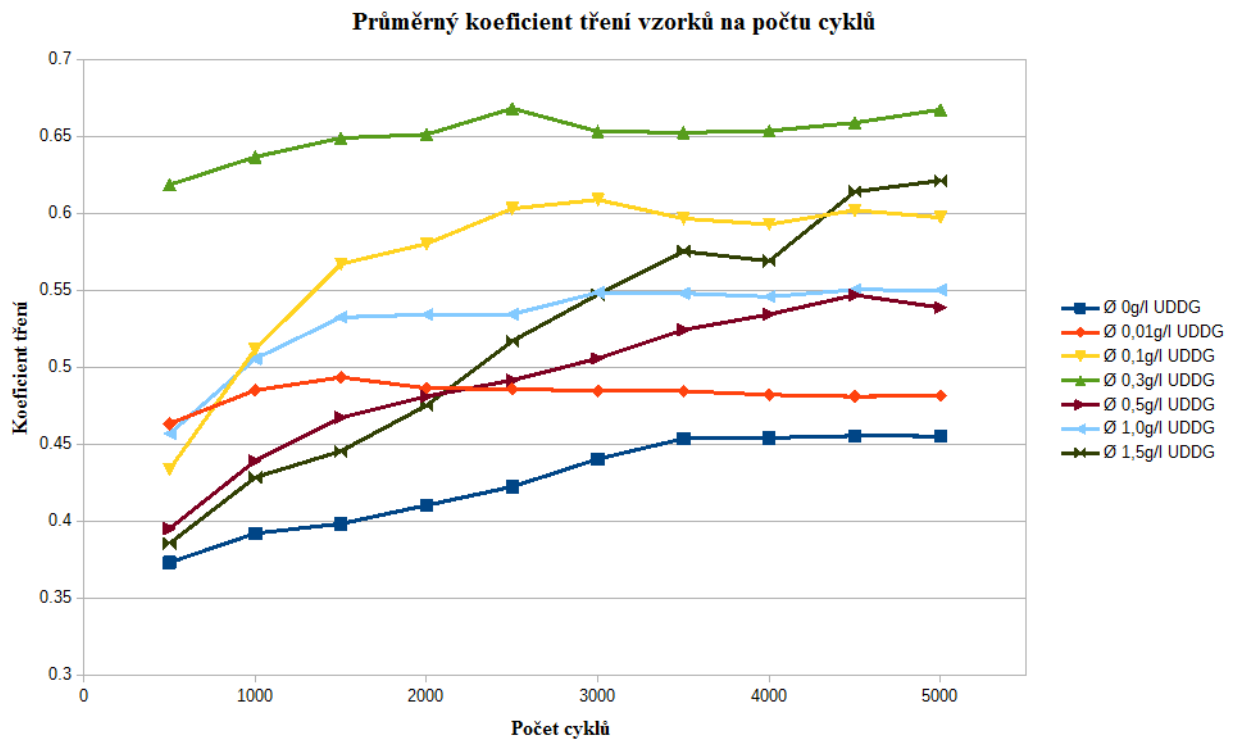
Obr. 22 – Stopa po metodě Pin-On-Disc. Zkoušení otěruvzdornosti vzorku s 1g UDDG. Viditelné odlupování povrchové vrstvy.

15.3 Koeficient tření

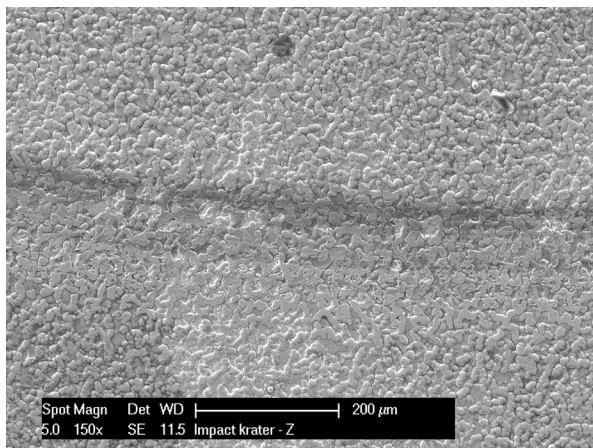
Koeficient tření byl měřen za pomoci Výzkumného centra nových technologií ZČU (NTC ZČU). Testy probíhaly na Pin-On-Disc tribometru CSEM s možností zkoušení za vysokých teplot až do 800°C. Tribometr byl spojen s počítačem, kde software zobrazuje graf koeficientu tření a zároveň hodnoty v reálném čase ukládá. Tyto hodnoty pak lze zpracovat do grafů. Použita byla taktéž kulička z Al_2O_3 o průměru 6mm. Vzorek se otáčel rychlostí 154ot/min po dobu 32min a 28sec se zatížením 5N.



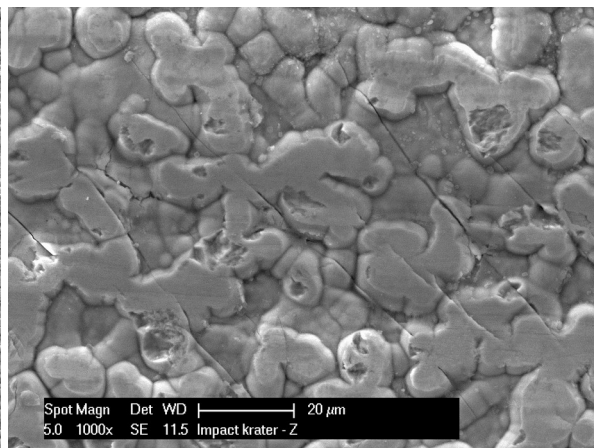
Obr. 23 – Tribometr CSEM z NTC ZČU.



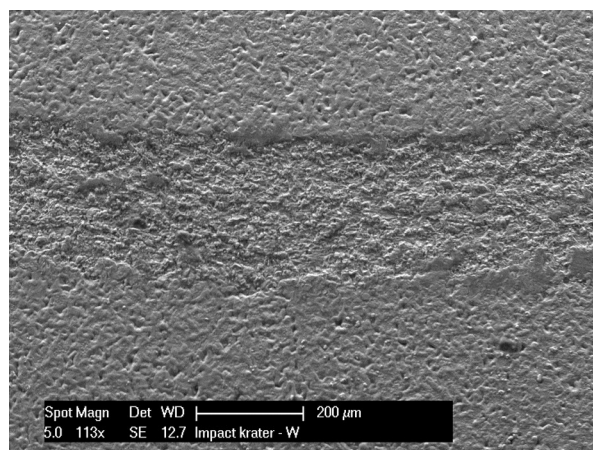
Obr. 24 – Průměrný koeficient tření vzorků s různou koncentrací UDDG na litr lázně v závislosti na počtu cyklů.



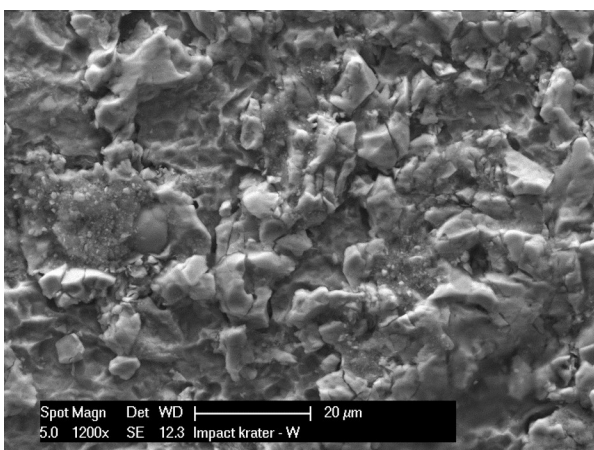
Obr. 25 – Stopa po tribologické zkoušce Pin-On-Disc na vzorku s 0g/l UDDG, 150x zvětšeno.



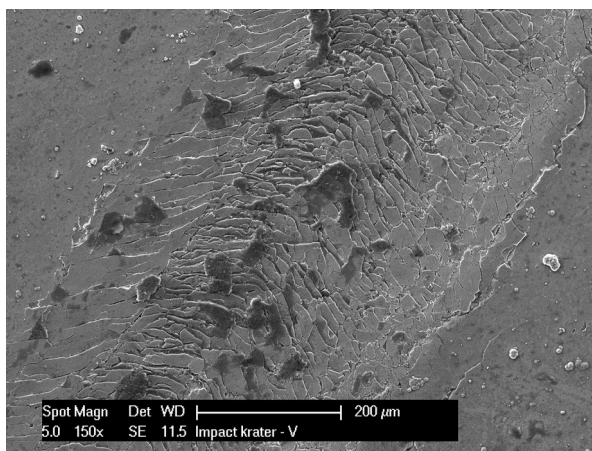
Obr. 26 – Stopa po tribologické zkoušce Pin-On-Disc na vzorku s 0g/l UDDG, 1000x zvětšeno.



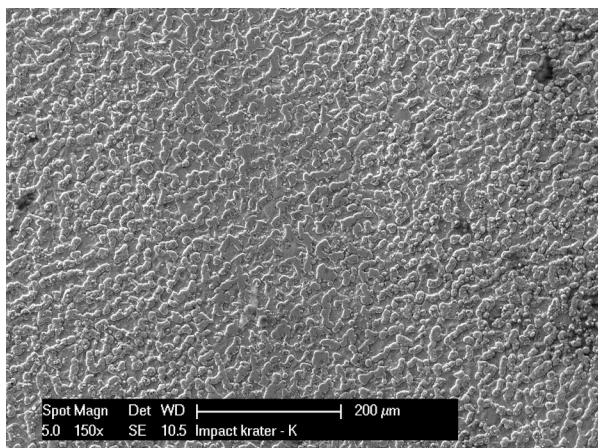
Obr. 27 – Stopa po tribologické zkoušce Pin-On-Disc na vzorku s 0,5g/l UDDG, 113x zvětšeno.



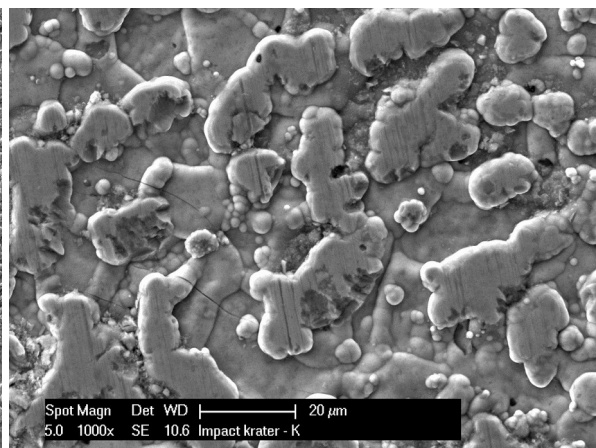
Obr. 28 – Stopa po tribologické zkoušce Pin-On-Disc na vzorku s 0,5g/l UDDG, 1200x zvětšeno.



Obr. 29 – Stopa po tribologické zkoušce Pin-On-Disc na vzorku s 1g/l UDDG, 150x zvětšeno.



Obr. 30 – Stopa po tribologické zkoušce Pin-On-Disc na vzorku s 1,5g/l UDDG, 150x zvětšeno.



Obr. 31 – Stopa po tribologické zkoušce Pin-On-Disc na vzorku s 1,5g/l UDDG, 1000x zvětšeno.

Zhodnocení koeficientu tření

Na obrázku 25 a 26 lze vidět, že čistý Ni-P bez UDDG má stopu jen mírně opotřebenou, čistou bez delaminací a s minimem prasklin.

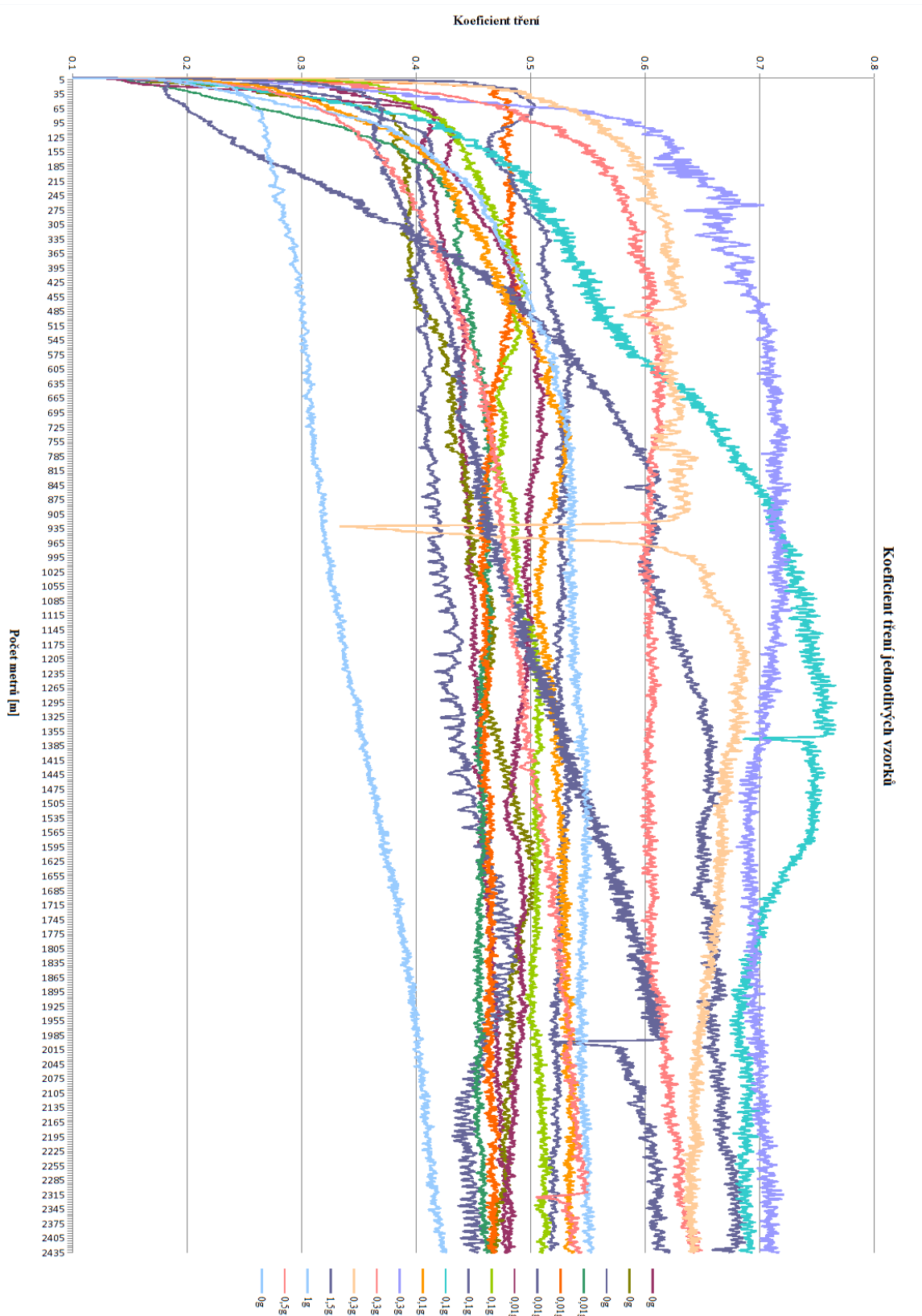
Na dalších dvou obrázcích 27 a 28 již lze pozorovat narušování povlaku Ni-P povlaku s 0,5g/l UDDG v lázni s mikroskopickými odlupováními.

U obrázku 29, který měl množství UDDG v lázni 1g/l je viditelné dopředné praskání povlaku.

Nakonec obrázky 30 a 31 ukazují vzorky, které měly koncentraci UDDG v lázni 1,5g/l. Tyto vzorky vypadají pod elektronovým mikroskopem podobně jako vzorky s čistým Ni-P povlakem. Stopa je čistá a s minimem prasklin.

Nejlepší koeficient tření vychází na vzorcích bez plniva a u vzorku s 0,01g/l UDDG v lázni, kde UDDG stabilizuje koeficient tření. Za vyšší, ale stabilní by mohly být považovány také koeficienty tření u vzorků s 0,1 a 1,0g/l UDDG v lázni. Po 1500 až 2000 cyklech se dají koeficienty tření považovat za konstantní.

Koeficient tření



Obr. 32 – Graf koeficientů tření jednotlivých vzorků.

15.4 Měření mikrotvrlosti

V rámci experimentu byla měřena mikrotvrдость povrchu. Mikrotvrдость se měří dle Knoopa nebo dle Vickerse. Dle technického listu firmy MacDermid je měřena v jednotkách HK nebo HV (Knoop nebo Vickers). Kvůli vzájemné lepší porovnatelnosti předchozích experimentů na KMM, byla mikrotvrдость měřena podle Vickerse (HV). Zkoušení mikrotvrlosti materiálu probíhalo v souladu s normou ČSN EN ISO 4516: *Kovové a jiné anorganické povlaky – Zkoušky mikrotvrlosti podle Vickerse a podle Knoopu*. Jedná se o českou verzi evropské normy EN ISO 4516:2002 a nahrazuje se jí stará norma ČSN ISO 4516 (03 8159) z června 1994. Před samotným měřením tvrdosti proběhla kalibrace tvrdoměru. [24] [28]

Na Katedře materiálu a strojírenské metalurgie je v laboratořích k dispozici mikrotvrdoměr UHL VMHT MOT 002V pro měření tvrdosti fází a struktur s technickými parametry:

- Zatížení: 1–2000g
- Rychlost indentoru: 25–60 μ m/s
- Indentor Vickers
- Poloautomatické měření
- Objektivy 10x a 50x
- Kamera s vysokým rozlišením a s integrovaným měřicím softwarem
- Automatická konverze úhlopříček na hodnotu HV
- Dotykový displej



Obr. 33 – Mikrotvrdoměr UHL VMHT MOT 002V.

Tab. 6: Tabulka mikrotvrdości dle Vickerse

Vzorek č.	Materiál	Plnivo	Množství plniva [g/l]	Tvrdość Ø HV
1	Ni-P	UDDG	0	991 HV _{0,01}
2	Ni-P	UDDG	0,01	954 HV _{0,01}
3	Ni-P	UDDG	0,1	873 HV _{0,01}
4	Ni-P	UDDG	0,3	/ ¹
5	Ni-P	UDDG	0,5	600 HV _{0,01}
6	Ni-P	UDDG	1,0	/ ¹
7	Ni-P	UDDG	1,5	/ ¹
8	Ocel C15	/	/	180 HV _{0,1} ²

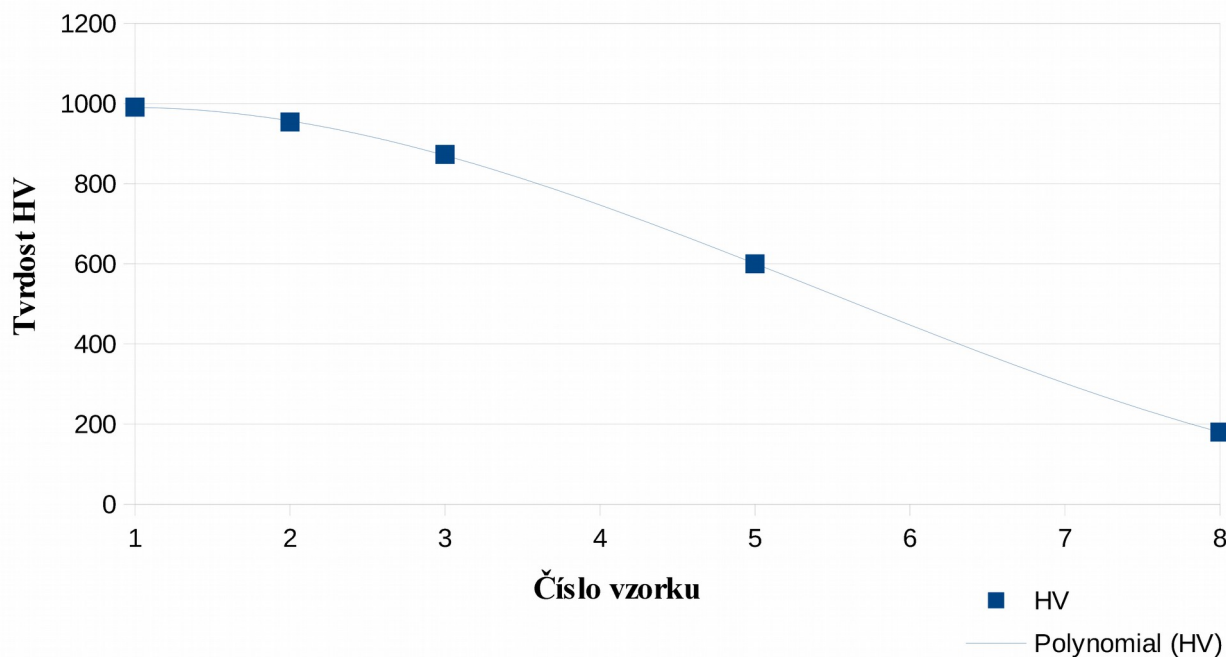
¹ tyto hodnoty nemohly být změřeny kvůli slabé vrstvě Ni-P-UDDG

² hodnota HV_{0,1} základního materiálu pro porovnání

Závislost mikrotvrdości na obsahu plniva (v g/l UDDG)

$$f(x) = 2.5319420784x^3 - 41.5745315162x^2 + 73.5957100821x + 955.5722471736$$

$$R^2 = 0.9999680172$$

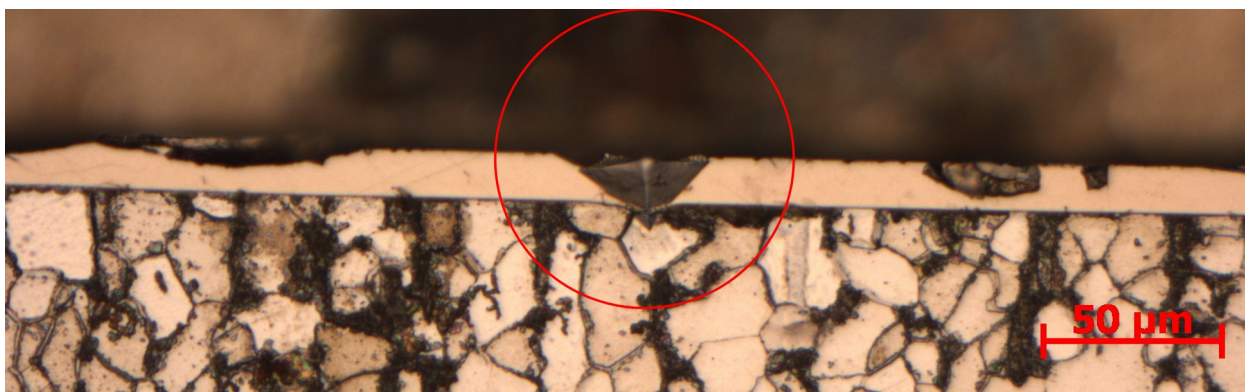


Obr. 34 – Závislost mikrotvrdości na obsahu UDDG v lázni.

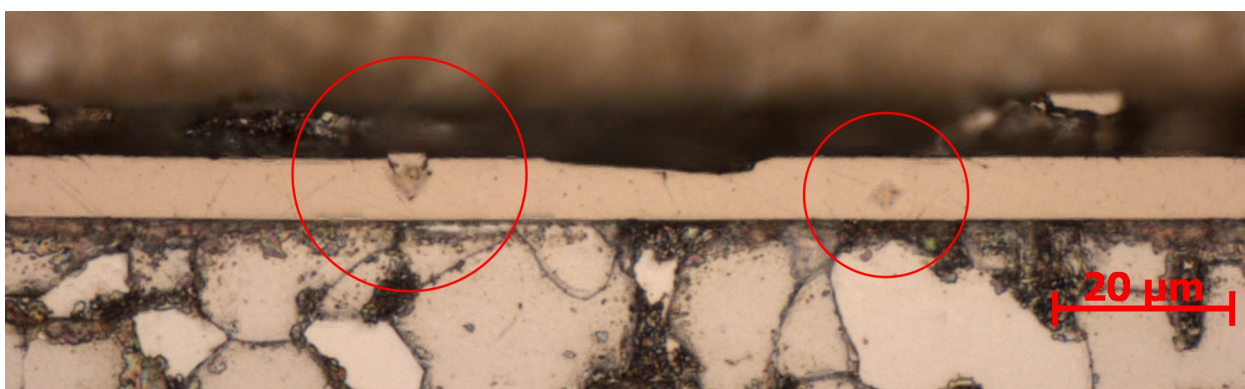
Zhodnocení mikrotvrdości

Byla změřena tvrdość Ni-P-UDDG povlaků. Některé hodnoty nemohly být změřeny kvůli slabé a nerovnoměrné tloušťce vrstvy. Je však předpokládán sestupný trend tvrdości. Nejlépe vycházejí první tři vzorky, a to vzorky s 0g/l, 0,01g/l a s 0,1g/l UDDG. U vzorku číslo 4 s 0,3g/l UDDG nemohla být změřena tvrdość, neboť substrát při této koncentraci UDDG nebyl naniklován rovnoměrně a souvisle vrstvou Ni-P povlaku. Na slabých místech nebylo možno vpíchnout indentor, respektive indentor byl vpíchnut i do základního materiálu, což ve výsledku ovlivnilo výsledky. Také u tohoto vzorku při vpichu indentoru do silnější části vrstvy se vrstva lámala a štípala. Stejně tak tomu bylo i u vzorků číslo 6 a 7. U těchto vrstev nebylo možno adekvátně změřit tvrdość povlaku.

Vzhledem k tomu, že technický list MacDermid od zvolené niklovací lázně udává tvrdost po tepelném zpracování v rozmezí 800-1100HV_{0,1}, bylo u vzorků 1, 2 a 3 (tedy od 0 do 0,1g/l UDDG) dosaženo normy předepsaných vlastností. Tvrdosti jsou ve stanoveném rozsahu technického listu výrobce. Vzorek číslo 8 sloužil pouze jako porovnání základního materiálu a Ni-P povlaků.



Obr. 35 – Pohled na vtisk indentoru při měření mikrotvrdosti HV_{0,1} u vzorku s 0,01g/l UDDG. Zatížení bylo příliš veliké na tak tenkou vrstvu. Vrstva se lámala a štípala.



Obr. 36 – Pohled na dva vtisky indentoru mikrotvrdosti se sníženým zatížením na HV_{0,01} u vzorku s 0,01g/l UDDG. Do vrstvy bylo obtížné správně napíchnout indentor tak, aby se vrstva neuštlpla.

15.5 Mercedess test

Do vzorků s nanesenými vrstvami byl vtisknut indentor. Jednalo se o diamantový kužel, neboť tato zkouška vychází z měření tvrdosti dle Rockwella (HRC). Zatížení bylo nastaveno 1500N (tedy 150kg). Použitý stroj byl plně mechanický a analogový tvrdoměr Rockwell HRC HP 250 z německé produkce. Zkoumány byly praskliny a delaminace okolo vtisku. Použitá norma: DIN 50103/1.



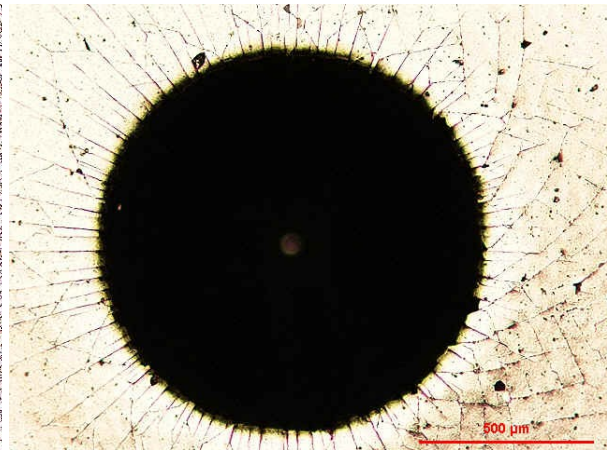
Obr. 37 – Tvrdoměr Rockwell HRC HP 250.



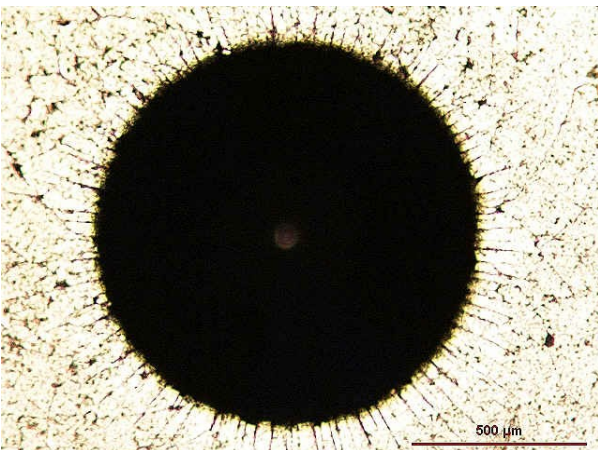
Obr. 38 – Průběh Mercedes testu.



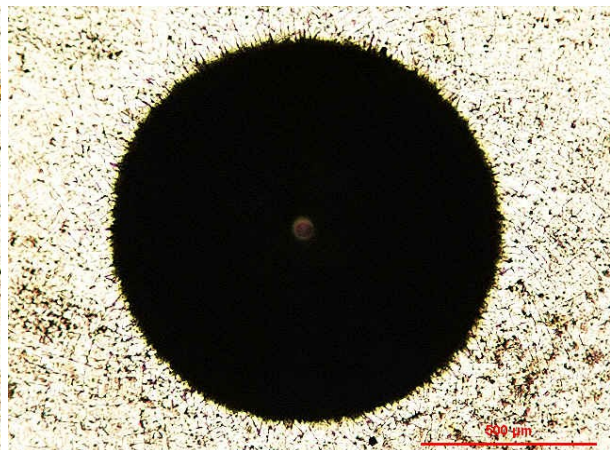
Obr. 39 – Vzorek č. 1 (0g UDDG v lázni). Odpovídá HF1. Praskliny byly zřetelné pouze v SEM.



Obr. 40 – Vzorek č. 2 (0,01g UDDG v lázni). Odpovídá HF3. Praskliny viditelné pod světelným mikroskopem. Bez delaminací.



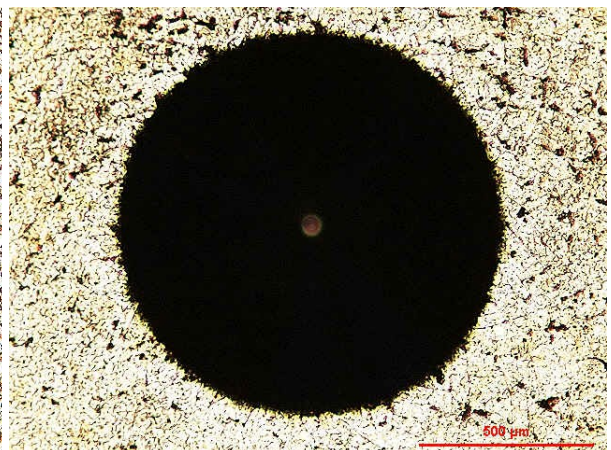
Obr. 41 – Vzorek č. 3 (0,1g UDDG v lázni). Odpovídá HF2. Praskliny viditelné pod světelným mikroskopem. Bez delaminací.



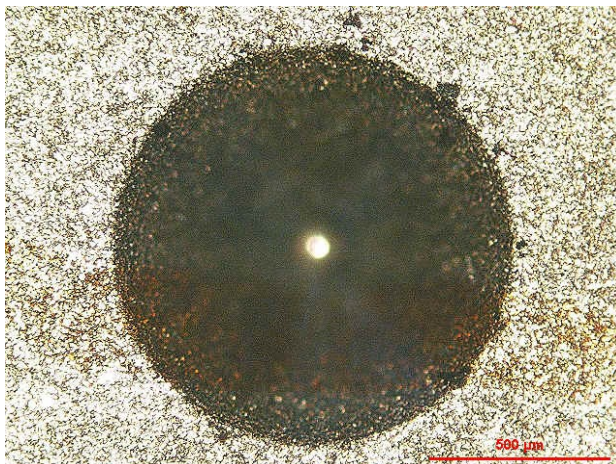
Obr. 42 – Vzorek č. 4 (0,3g UDDG v lázni). Odpovídá HF1. Pod světelným mikroskopem jsou viditelné malé prasklinky.



Obr. 43 – Vzorek č. 5 (0,5g UDDG v lázni). Odpovídá HF1. Praskliny jsou viditelné pouze při velkém zvětšení v SEM.



Obr. 44 – Vzorek č. 6 (1,0g UDDG v lázni). Odpovídá HF2. Praskliny jsou viditelné pod světelným mikroskopem. Bez delaminací.



Obr. 45 – Vzorek č. 7 (1,5g UDDG v lázni). Odpovídá HF1. Paprskovité praskliny jsou viditelné až při větším zvětšení v SEM.

Zhodnocení výsledků Mercedes testu

Byla zkoumána přilnavost vrstvy Mercedes testem. Zkouška ukázala, že všechny vzorky prošly dle normy. Viditelné byly pouze prasklinky. V zásadě s přibývajícím obsahem UDDG v lázni přibývalo také UDDG ve vrstvě a vrstva se stala měkčí a odolnější proti praskání při indentační zkoušce. Ani u jednoho vzorku nenastala delaminace vrstvy.

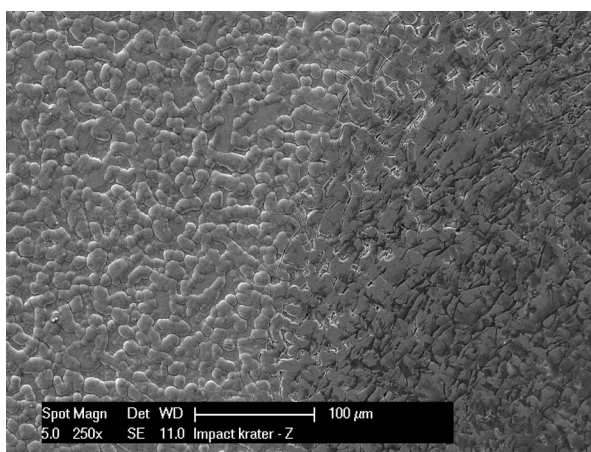
15.6 Impact test

Impact test je prováděn elektronicky řízeným impact testerem, který vznikl na Katedře materiálů a strojírenské metalurgie na Fakultě strojů ZČU v Plzni. Jedná se o individuální konstrukci. Vzorek je pevně připevněný ke stolu. Nad vzorkem je rameno s indentorem (karbidová kulička o průměru 6mm). Elektromagnet rameno střídavě přitahuje a pružiny rameno opět vracejí do původní polohy. Síla přítlaku je regulovatelná pomocí omezovače proudu. Pod vzorkem je umístěný piezoelektrický tenzometrický snímač, který dokáže snímat zatížení s frekvencí až 17kHz. Tento signál je v reálném čase zaznamenáván na PC, kde je zpracováván v programu LabView. Chybu měření nelze jednoznačně určit, jelikož se jedná o měření dynamických veličin. Užívaná jednotka pro měření je daN (dynamický Newton). Nutno dodržovat při testování konstantní podmínky.

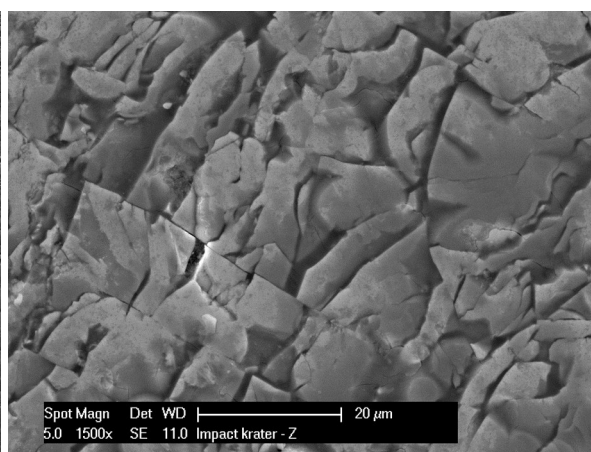
Nastaveno bylo 10000 úderů o frekvenci 8kHz. Síla úderů byla stanovena v řadě, a to 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 daN.



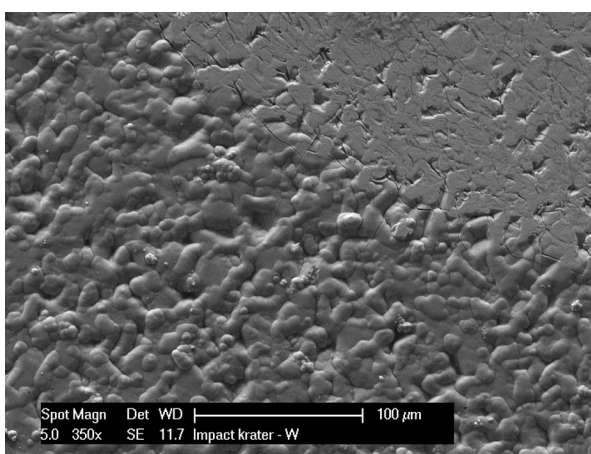
Obr. 46 – Elektronicky řízený Impact tester.



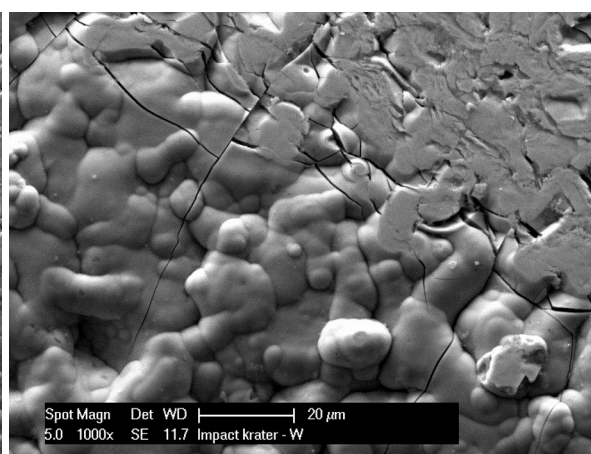
Obr. 47 – Impact kráter vzorku s 0g/l UDDG, 800daN, 10000 úderů. Zvětšení 250x.



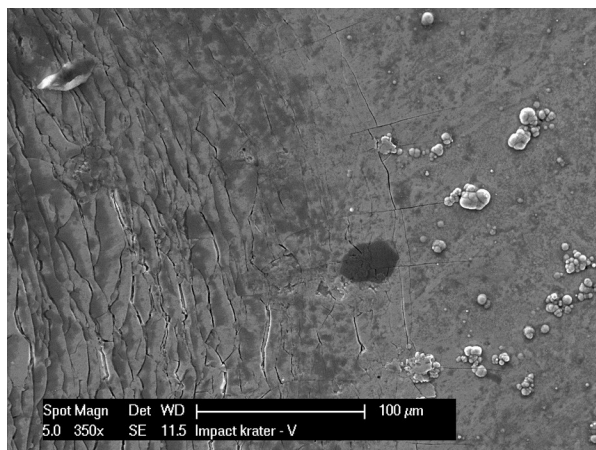
Obr. 48 – Impact kráter vzorku s 0g/l UDDG, 800daN, 10000 úderů. Zvětšení 1500x.



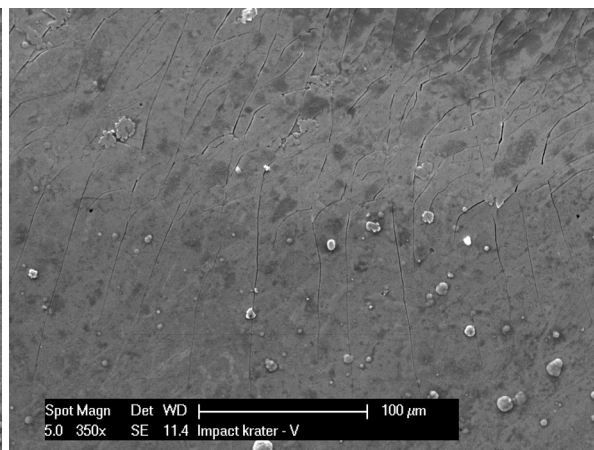
Obr. 49 – Impact kráter vzorku s 0,5g/l UDDG, 800daN, 10000 úderů. Zvětšení 350x.



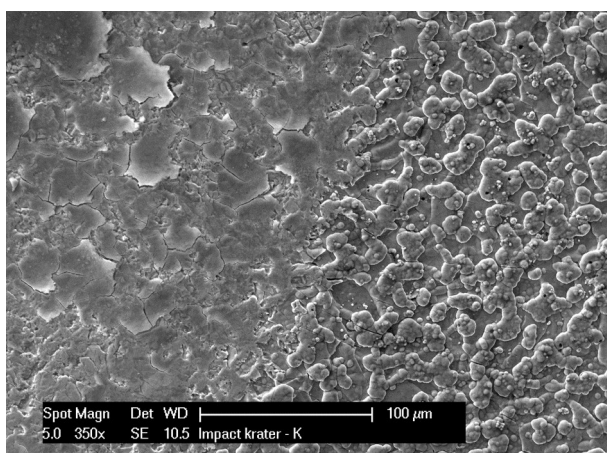
Obr. 50 – Impact kráter vzorku s 0,5g/l UDDG, 800daN, 10000 úderů. Zvětšení 1000x.



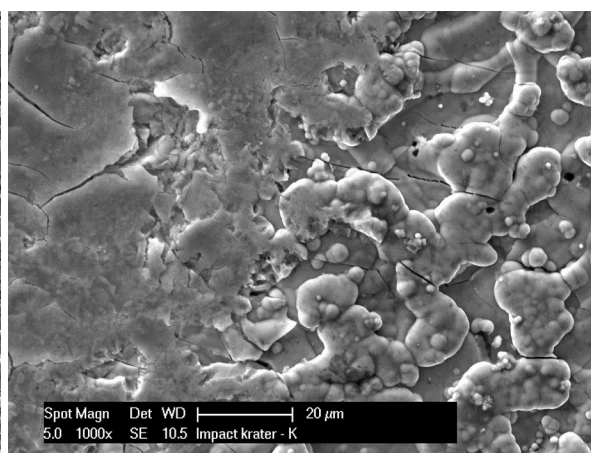
Obr. 51 – Impact kráter vzorku s 1g/l UDDG, 800daN, 10000 úderů. Zvětšení 350x.



Obr. 52 – Impact kráter vzorku s 1g/l UDDG, 800daN, 10000 úderů. Zvětšení 350x.



Obr. 53 – Impact kráter vzorku s 1,5g/l UDDG, 800daN, 10000 úderů. Zvětšení 350x.



Obr. 54 – Impact kráter vzorku s 1,5g/l UDDG, 800daN, 10000 úderů. Zvětšení 1000x.

Zhodnocení Impact testu

Vzorky byly prozkoumány pod skenovacím elektronovým mikroskopem, na kterém byly vidět mikrotrhlínky a mikro delaminace. Z makroskopického hlediska (pouhý okem) viditelné trhlinky nebyly. Podle snímků lze říci, že Ni-P vrstva se s přibývajícím obsahem UDDG ve vrstvě stává měkčí a odolává tak lépe dynamickému cyklickému zatěžování. Jinak ale nemá zásadní vliv na růst poškození

16 Diskuse výsledků

V této práci bylo v kombinaci s Ni-P povlaky zvoleno UDDG. Testování probíhalo za mnoha koncentrací UDDG v lázni a bylo zapotřebí hlídat parametry pokovování. Celkem bylo poniklováno přes 50 vzorků. Niklování probíhalo vždy po dobu 90 minut, a to vždy s danou koncentrací plniva UDDG v lázni. Použité koncentrace UDDG v lázni byly: 0 / 0,01 / 0,1 / 0,3 / 0,5 / 1,0 / 1,5 / 3,0 / 5,0 [g/l].

Jako etalon tloušťky vrstvy se stal povlak Ni-P bez plniva. Podle něj byly srovnávány ostatní nanášené povlaky s plnivem. Tloušťka povlaku se se stoupající koncentrací UDDG v lázni snižovala. Do koncentrace 0,1g/l UDDG v lázni byla tloušťka kompozitního Ni-P povlaku akceptovatelná. Je ale nutné pokovovat delší dobu pro nanášení silnějšího povlaku srovnatelného s Ni-P povlakem bez plniva. Nevýhodou chemicky nanášených povlaků je energetická náročnost na ohřev (oproti galvanicky nanášeným povlakům, které jsou náročnější na elektrický proud a případné chlazení). [33] [34]

Dobré vlastnosti koeficientu opotřebení [W] byly potvrzeny na povlacích Ni-P s UDDG v koncentracích: 0,01 a 0,1 [g/l]. Jako nejlepší koncentrace UDDG v lázni se pro koeficient opotřebení [W] ukázala být 0,1g/l, kde byl koeficient opotřebení oproti Ni-P povlaku bez plniva mírně snížen. I v případě, že by se jednalo o chybu a koeficient opotřebení by byl o něco vyšší, se stále jedná o kladný výsledek, jehož opotřebení by se blížilo základnímu Ni-P povlaku bez plniva. Nejhorší koeficient opotřebení [W] byl v Ni-P povlaku změřen při koncentraci 0,3g/l UDDG v lázni. Se stoupající koncentrací UDDG v lázni začne koeficient opotřebení opět pozvolna klesat. Do budoucna je plánováno experimentální zvýšení koncentrace UDDG v lázni při současném delším času niklování v řádu několika hodin, nebo pouhé zvýšení času niklování při stejné koncentraci.

U koeficientu tření byla použita korundová kulička stejně jako u koeficientu opotřebení. Koeficient tření byl zhodnocen jako nejlepší u vzorků bez plniva a u vzorku s plnivem UDDG o koncentraci 0,01g/l. U vzorku s plnivem byl koeficient tření o trochu vyšší, zato ale stabilnější a s pozvolna klesající tendencí. Proto by bylo pro budoucí testy vhodné zvýšit počet cyklů a sledovat vývoj koeficientu tření u Ni-P povlaků s koncentrací UDDG v lázni do 0,1g/l. Zvolena by mohla být také delší doba niklování a zároveň upravena koncentrace UDDG v lázni na 0,05g/l.

Hodnoty mikrotvrdosti se snižovaly se zvyšující se koncentrací UDDG v lázni. U koncentrace UDDG v lázni 0,01 a 0,1 [g/l] byly hodnoty mikrotvrdosti stále v rozmezí hodnot technického listu firmy MacDermid. U vrstev nad 0,3g/l UDDG v lázni (včetně) bylo velice obtížné změřit mikrotvrdost, neboť vrstva již byla příliš tenká. Mohlo být dále sníženo zatížení (na $HV_{0,001}$), byla by však vnesena do výsledků měření vysoká chyba. Základní materiál byl pro porovnání výsledků měřen $HV_{0,1}$.

Fotky kráterů Impact testu pod SEM ukázaly mikrotrhlínky a mikro delaminace, které pouhým okem viditelné nebyly. Podle snímků ze SEM lze říci, že vrstva se se stoupající koncentrací UDDG v lázni stává měkčí a lépe tak absorbuje cyklické dynamické zatěžování. Další testování by bylo vhodné se stejnými koncentracemi plniv, ale s delší dobou niklování.

Fotografie ze světelného mikroskopu ukázaly prasklinky, které byly ještě akceptovatelné. Nebyly viditelné žádné delaminace. Stejně jako při Impact testu, i zde se se stoupající koncentrací UDDG v lázni snižovala tvrdost vrstvy, která se tolik nelámala.

17 Závěr

Byly pokoveny vzorky oceli C15 při různých koncentracích UDDG v lázni a byly tepelně zpracovány při stálých podmínkách. Z testů vyplývá, že koncentrace UDDG v lázni se liší na požadovaných mechanických vlastnostech povlaku. Oproti chromovým povlakům jsou koncentrace UDDG v niklu malé. Menší koncentrace poskytují lepší vlastnosti výsledného povlaku.

Pro vyšší otěruvzdornost je vhodné volit koncentrace do 0,1g/l UDDG v lázni. Koeficient opotřebení je mírně snížen. U koeficientu tření se ukázala jako nejlepší koncentrace plniva 0,01g/l UDDG v lázni, kde samotný koeficient byl mírně zvýšen, avšak byl vlivem UDDG stabilizován na stabilní hodnotě. Vhodné uplatnění bude možné nalézt tam, kde je potřeba zajistit stabilní koeficient tření mezi dvěma styčnými plochami.

Hodnoty mikrotvrdosti byly vlivem UDDG sníženy. Bylo to zapříčiněno měkkým grafitem v UDDG, který má však dobré mazací vlastnosti a působí jako „suchý lubrikant“. Hodnoty mikrotvrdosti byly do koncentrace 0,1g/l UDDG v lázni v rozsahu, které byly předepsané výrobcem lázně MacDermid v technickém listu k lázni.

Impact test neprokázal pod světelným mikroskopem významné změny vlastností přilnavosti povrchu. Teprve na SEM byly při větším zvětšení pozorovány trhlinky, které se však s přibývajícím obsahem UDDG objevovaly v menší míře. UDDG tedy může mít vliv na kohezi vrstvy, adhezi k substrátu a na její odolnost vůči dynamickému cyklickému zatěžování.

S předchozím testem souvisí Mercedes test, který byl srovnáván s obrazovými etalony. Mercedes test poskytl informace o tom, že vrstva s vyšší koncentrací UDDG je méně náchylnější na praskání a delaminace. Vyšší koncentrace UDDG mohou mít pozitivní vliv na adhezi k základnímu substrátu.

18 Zdroje

Knižní publikace

- [1] CYRUS, Z. – CHOCHOLOUŠEK, J. – KRISTOFORY, F. – VÍTEK, J. *Kurz galvanizérů 1. Učební texty. Návodů ke cvičením*. Ostrava: VŠB-TU, 1998. 128 s.
- [2] ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA, ČSN EN ISO 4516. Český normalizační institut, 2003.
- [3] DOSTÁLOVÁ, M. *Optimalizace provozu linky určené pro chemicko-tepelné zpracování na ZČU v Plzni*. Diplomová práce. Plzeň: ZČU KMM, 2014. 79 s.
- [4] CHOCHOLATÝ, O. *Vlastnosti, zkoušení a vývoj kompozitních Cr povlaků pro písní kroužky*. Disertační práce. Plzeň: ZČU KMM, 2012. 124 s.
- [5] Kolektiv autorů. *ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 1992. 512 s. ISBN 978-0-87170-381-1.
- [6] KREIBICH, V. – HOCH, K. *Koroze a technologie povrchových úprav*. 2. vyd. Praha: ČVUT, 1991. 270 s. ISBN 80-01-00476-7.
- [7] MACHÁČ, M. *Měření tvrdosti materiálů a zpracovávání zjištěných hodnot*. Bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 57 s.
- [8] SAVKOVÁ, J. *Tribologické hodnocení*. Technická zpráva. Plzeň: NTC, 2012.
- [9] VOCEL, M. – DUFEK, V. a kol. *Tření a opotřebení strojních součást*. Praha: SNTL, 1976. 376 s.

Internetové zdroje

- [10] *Composite Coatings* [online]. c2015. Dostupné z <<http://www.atotech.com/en/products/general-metal-finishing/electroless-nickel-coatings/composite-coatings.html>>.
- [11] *ČSN 12020 – ocel k cementování* [online]. Poslední úpravy z 5.3.2012. Dostupné z <<http://www.czferrosteel.cz/pdf/tyce-12020.pdf>>.
- [12] *Galvanické pokovování / Niklování* [online]. Poslední úpravy z 12.5.2012. Dostupné z <<http://www.pragochema.cz/?start=2&lan=cz&vyr=Galvanicke-pokovovani/Niklovani>>.
- [13] CHAPON, P. *The Use of RF-GD-OES for the Characterisation of Thin Films* [online]. Dostupné z <<http://www.horiba.com/uploads/media/RE07-09-044.pdf>>.
- [14] KOSÁR, P. *Niklové povlaky hořčíkových slitin* [online]. Brno: VUT, 2013. Dostupné z <http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=62705>.
- [15] KRAUS, V. *Povrchy a jejich úpravy* [online]. Poslední úpravy 10.7.2006. Dostupné z <<http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf>>.

[16] NanoGroup Co.: *Diamond Bland* [online]. Poslední úpravy z 4.11.2009. Dostupné z <<http://nanogroup.cz/products/db.html>>.

[17] *Nikl a jeho sloučeniny (jako Ni)* [online]. Poslední úpravy z 17.7.2007. Dostupné z <http://www.irz.cz/repository/latky/nikl_a_jeho_slouceniny.pdf>.

[18] *Ocel 12 122.3* [online]. Poslední úpravy z 29.4.2014. Dostupné z <http://ust.fme.vutbr.cz/tvareni/databaze_modelu_soubory/ocel_12122.3.pdf>.

[19] *UDDG – UDD – Nano diamanty vyrobené detonační metodou* [online]. Poslední úpravy z 29.8.2013. Dostupné z <<http://www.skynu.cz/SKYNUeng/nano-products/nano-diamonds.html>>.

[20] SCHLESINGER, M. *Electroless deposition of nickel* [online]. Dostupné z <<http://www2.bren.ucsb.edu/~dturney/port/papers/Modern%20Electroplating/18.pdf>>.

Časopisy a sborníky

[21] APACHITEI, I. – DUSZCZYK, J. Autocatalytic nickel coating on aluminium with improved abrasive wear resistance. *Surface and Coatings Technology*. 2000, vol. 132, no. 89, s. 89-98.

[22] BURAN, U. Chrom-Keramik-Kombinationsschichten für Kolbenringe. *ATZ. Automobiltechnische Zeitschrift*. 1996, s. 71-73. ISSN 0001-2785.

[23] BURKAT, G. K. – DOLMATOV, V. Yu. Application of Ultradefine-Dispersed Diamonds in Electroplating. *Physics of the Solid State*. 2004, vol. 46, no. 4, s. 703-710. ISSN 0033-1732.

[24] HÁJEK, J. – KŘÍŽ, A. Tribologická analýza "PIN-on-DISC". In *Metal 2005*. Ostrava: Tanger, 2005. s. 1-8. ISBN 80-7849-972-5.

[25] HEINKE, W. et al. Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests. *Thin Solid Films*. 1995, vol. 270, no. 1-2, s. 431-438. ISSN 0043-1648.

[26] KREISLOVÁ, K. a kol. Metodika stanovení životnosti zinkových povlaků v atmosférickém prostředí. *KONSTRUKCE: Odborný časopis pro stavebnictví a strojírenství* [online]. Publ. 6.1.2011. Dostupné z <<http://www.konstrukce.cz/clanek/metodika-stanoveni-zivotnosti-zinkovych-povlaku-atmosferickem-prostredi/>>. ISSN 1803-8433.

[27] KŘÍŽ, A. – BENEŠ, P. – ŠIMEČEK, J. Impact tester pro kontaktní cyklické testování. In *Metal 2009*. Ostrava: Tanger, 2009. s. 19-25. ISBN 978-80-87294-04-8.

[28] LI, J. L. – XIONG, D. S. Tribological properties of nickel-based self-lubricating composite at elevated temperature and counterface material selection. Originálně publikováno v Nanjing: Nanjing University, 2007. *Wear*. 2008, vol. 265, no. 3-4, s. 533-539. ISSN 0043-1648.

- [29] NOVÁK, M. – VOJTĚCH, D. – VÍTŮ, T., Influence of Heat Treatment on Tribological Properties of Ni-P-Al₂O₃ Electroless Coatings. In *Metal 2010*. Ostrava: Tanger, 2010. S. 606-610. ISBN 978-80-87294-15-4.
- [30] QU, N. S. et al. Pulse co-electrodeposition of nano Al₂O₃ whiskers nickel composite coating. *Scripta Materialia*. 2004, č. 132, s. 1131-1134.
- [31] SOARES, E. et al. Nanobor – Reinforced Chromium Top Ring Coating for Diesel Engines Application. *SAE Technical Paper Series*. 2009-36-0179, 2009. ISSN 0148-7191.
- [32] STAIA, M. H. et al. Wear performance and mechanism of electroless Ni-P coating. *Surface and Coatings Technology*. 1996, vol. 86-87, no. 2, s. 598-602. ISSN 0043-1648.
- [33] TSELUIKIN, V. N. Composite Electrochemical Coatings: Preparation, Structure, Properties. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2009, vol. 45, no. 3, s. 312-326. ISSN 2070-2051.
- [34] VINOKUROV, E. G. et. al. Electrodeposition and Physico-Mechanical Properties of Chromium Coatings Modified with Dispersed Particles. *Protection of Metals*. 2006, vol. 42, no. 3, s. 290-294. ISSN 0033-1732.
- [35] VINOKUROV, E. G. et. al. The structure of the Chromium Coatings Modified by the Dispersed Particles. *Protection of Metals*. 2006, vol. 42, no. 2, s. 204-207. ISSN 0033-1732.
- [36] WANG, J. – PANG, D. – DING, B. – BIAN, M. – LI, S. *Temperature dependence upon viscosity of Ni-P alloy on amorphous formation* [online]. Originálně publikováno v *Acta Metal Sin*, 25.12.1986. Dostupné z <<http://www.amse.org.cn/fileup/PDF/pass117.pdf>>.