

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N 2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská
metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Využití UDDG jako plniva pro kompozitní kovové povlaky

Autor: **Bc. Petr MONHART**

Vedoucí práce: **Ing. Ondřej Chocholatý, Ph. D**

Akademický rok 2016/2017

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Akad. rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Jméno a příjmení:	Petr Monhart
Studijní program:	N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

Téma diplomové práce:

**VYUŽITÍ UDDG JAKO PLNIVA PRO KOMPOZITNÍ KOVOVÉ
POVLAKY**

Osnova diplomové práce:

- 1. Kovové povlaky a povrchové úpravy.*
- 2. Teorie pokovení.*
- 3. Vytipování vhodné kovové matrice.*
- 4. Příprava nových kompozitních vrstev.*
- 5. Testování vlastností nových povlaků.*
- 6. Diskuze výsledků.*
- 7. Závěr.*

Rozsah diplomové práce:

- a) rozsah grafických prací: 50-70 stran formátu A4
b) rozsah kvalifikační práce: fotodokumentace, obrázky
Forma zpracování diplomové práce: tištěná a elektronická (CD)

Doporučená literatura:

- [1] TSELUIKIN, V.N. Composite electrochemical coatings: Preparation, Structure, Propertis, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces Pleiades Publishing, Ltd., 2009, Vol. 45, No.3, pp. 312-326, ISSN 2070-2051
- [2] APACHITEI, I. aj. Autocatalytic nickel coatings on aluminium with improved abrasive wear resistance Surface and Coating Technology, 2000, č. 132, s. 89 – 98
- [3] BURKAT, G. K., DOLMATOV, V. Yu. Application of Ultradefine-Dispersed Diamonds in Electroplating Physics of the Solid State, 2004, Vol. 43, no. 4, pp. 703-710, ISSN 0033-1732
- [4] QU, N. S. aj. Pulse co-electrodeposition of nano Al₂O₃ whiskers nickel composite coating Scripta Materialia, 2001, č. 132, s. 1131 – 1134
- [5] BURAN, U. Crom-Keramik-Kombinationsschichten für Kolbenringe ATZ, Stuttgart, ALLEMAGNE, 1996, p. 71 – 73, ISSN 0001 - 2785

Podkladový materiál, výkresy, prospekty, katalogy apod. poskytnuté zadavatelem úkolu.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Ondřej Chocholatý, Ph.D
Katedra materiálu a strojírenské
metalurgie

Konzultant diplomové práce:

Ing. Michaela Nováková
Katedra materiálu a strojírenské
metalurgie

Datum zadání diplomové práce:

19. září 2016

Termín odevzdání diplomové práce:

2. června 2017

L.S.

Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan

Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž
vedoucí katedry

V Plzni dne: 19. září 2016

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 vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne:

.....
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ (BAKALÁŘSKÉ) PRÁCE

AUTOR	Příjmení Monhart	Jméno Petr	
STUDIJNÍ OBOR	N2301 „Strojní inženýrství“		
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Ing. Chocholatý, Ph.D.	Jméno Ondřej	
PRACOVÍŠTĚ	ZČU - FST - KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Využití UDDG jako plniva pro kompozitní kovové povlaky		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2017
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	113	TEXTOVÁ ČÁST	55	GRAFICKÁ ČÁST	
---------------	-----	---------------------	----	----------------------	--

<p style="text-align: center;">STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</p>	<p>Cílem této diplomové práce je ověřit, v laboratorních podmínkách, teorii, že aplikaci UDDG jako plniva v kovovém niklovém, matričním povlaku, provedeném pomocí galvanického pokovování, je možné zvýšit otěruvzdornost tohoto kompozitního povlaku, ve srovnání se samotným niklovým povlakem.</p>
<p style="text-align: center;">KLÍČOVÁ SLOVA</p> <p style="text-align: center;">ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p>	<p>Kompozit, kompozitní povlaky, povlaky, rozhraní povlaku a podkladu, opotřebení, UDDG, nikl, galvanické pokovování, ECC, Pin-on-Disc, drsnost, korozivzdornost, přilnavost.</p>

SUMMARY OF DIPLOMA (BACHELOR) SHEET

AUTHOR	Surname Bc. Monhart	Name Petr	
FIELD OF STUDY	N2301 „Mechanical Engineering“		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Chocholatý	Name Ondřej	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Use of UDDG as a additive for composite metal coatings		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	Materials Engineering	SUBMITTED IN	2017
----------------	------------------------	-------------------	-----------------------	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	113	TEXT PART	55	GRAPHICAL PART	
----------------	-----	------------------	----	-----------------------	--

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The aim of this diploma thesis is to verify under laboratory conditions that the application of UDDG as a filler in a metallic nickel matrix coating made by galvanic plating can increase the abrasion resistance of this composite coating compared to the nickel coating itself.
KEY WORDS	Composite, composite coatings, coatings, coating and substrate interface, wear, UDDG, nickel, galvanic plating, ECC, Pin-on-Disc, roughness, corrosion resistance, adhesion.

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu své diplomové práce panu Ing. Ondřeji Chocholatému, Ph.D., konzultantovi diplomové práce paní Ing. Michaelé Novákové, se kterými jsem řešil většinu své diplomové práce, panu Ing. Milanu Vnoučkovi, Ph.D., panu Ing. Vojtěchovi Průchovi, paní Ing. Pavle Klufové a panu Ing. Davidu Bricínovi za pomoc při experimentech.

Tato práce byla realizována v rámci řešení studentského projektu SGS – 2015 – 016 „Analýza povrchů konstrukčních celků a nástrojů metodou integrity povrchu a dopady na užité vlastnosti“

Obsah

1. Úvod.....	1
2. UDDG	2
2.1. Detonační syntéza	2
3. Galvanické pokovování.....	3
3.1. Princip galvanického pokovování.....	3
3.2. Pokovovací roztoky a jejich nejdůležitější vlastnosti	6
3.3. Technologický postup galvanického pokovení.....	9
3.3.1 Odmašťování	9
3.3.1.1. Chemické odmašťování	9
3.3.1.2. Elektrochemické odmašťování	10
3.3.2. Oplach.....	11
3.3.3. Moření	11
3.3.4. Dekapování.....	14
3.4. Nikl	14
3.5. Galvanické niklové povlaky.....	15
3.5.1. Typy galvanických niklovacích lázní	16
4. Povrch.....	17
4.1. Struktura povrchu.....	17
4.2. Chemické vlastnosti povrchu	20
4.3. Mechanické a geometrické vlastnosti povrchu	23
5. Porušování povrchu.....	25
5. 1. Koroze povrchu.....	25
5.1.1. Vznik koroze kovů.....	25
5.1.2. Projevy koroze	25
5.1.3. Protikorozní ochrana materiálů volbou vhodného materiálu	25
5.1.3.1. Kovové materiály	26
5.1.4. Druhy koroze	27
5.1.4.1. Chemická koroze	27
5.1.4.2. Elektrochemická koroze	30
5.1.4.3. Rovnoměrná koroze.....	32
5.1.4.4. Nerovnoměrná koroze	32
5.1.4.5. Důlková koroze.....	32
5.1.4.6. Bodová koroze (pitting).....	33
5.1.4.7. Štěrbinová koroze	33
5.1.4.8. Mezikrystalová koroze	33
5.1.4.9. Porušování korozí za napětí.....	33
5.1.4.10. Selektivní koroze	34
5.2. Opotřebení povrchu	34
5.2.1. Adhezivní opotřebení	37
5.2.2. Abrazivní opotřebení	38
5.2.3. Erozivní opotřebení	39
5.2.4. Kavitační opotřebení.....	40
5.2.5. Únavové opotřebení.....	42
5.2.6. Vibrační opotřebení	42
5.3. Porušování povlaku.....	42
6. Kompozitní materiály.....	44
6.1. Matrice	45
6.2. Výztuž.....	47

6.2.1 Vlákenná výztuž	47
6.2.2 Částicová výztuž	48
7. Kompozitní galvanické povlaky (ECC)	49
8. Kontrola jakosti povlaků	50
8.1. Vybrané zkoušky jakosti povlaků	52
8.1.1 Tribologická analýza Pin – on – Disc	52
8.1.2 Měření drsnosti povlaku	53
8.1.3 Mercedes test	54
8.1.4 Korozní zkoušky	55
9. Experiment	56
9.1. Úvod do experimentu	56
9.1.1. Vzorky	56
9.1.2. Galvanické lázně	57
9.1.3. Použitý typ UDDG	58
9.1.4. Pokovovací zařízení	58
9.1.5. Postup při ECC	58
9.2. Měření hmotnosti vzorků	59
9.3. Měření chemického složení povlaků	61
9.4. Měření tloušťky povlaků vybraných vzorků	64
9.5. Měření drsnosti povlaků vybraných vzorků	67
9.6. Zkoumání otěruvzdornosti povlaku metodou Pin-on-Disc	69
9.6.1. Postup provádění tribologické zkoušky metodou Pin-on-Disc	69
9.6.2. Nastavení parametrů pro metodu Pin-on-Disc	72
9.6.3. Měřené hodnoty	73
9.7. Zkoumání přilnavosti povlaku; Mercedes test	77
10. Diskuze výsledků	80
10.1. Interpretace výsledků měření hmotnostních změn jednotlivých vzorků	80
10.2. Interpretace výsledků měření chemického složení povlaků	80
10.3. Interpretace výsledků měření tloušťky povlaku	81
10.4. Interpretace výsledků měření drsnosti povlaků	81
10.5. Interpretace výsledků měření otěruvzdornosti povlaku, metodou Pin-on-Disc	82
10.6. Interpretace výsledků zkoušky přilnavosti povlaku k povrchu, Mercedes test	83
11. Závěr	84
Seznam použitých zdrojů:	86
Přílohy:	89
Příloha č. 1: Snímky tloušťky povlaků vzorku 4/0, 4/1, 4/3, 1/5, 2/5A, 2/10, a 2/10B (odst. 9. 4. této DP)	89
Příloha č. 2: Snímky měřených šířek stop v daných měřicích polohách pro vzorky 4/0, 4/1, 4/3, 1/5, 2/5A, 2/10, a 2/10B (odst. 9. 6. 1. této DP)	91

1. Úvod

Dnešní doba klade velké nároky na zvyšování užité hodnoty, technické úrovně, hospodárnosti, efektivity, jakosti a spolehlivosti strojírenských výrobků a to při dodržování ekonomických a ekologických parametrů. Při používání strojních výrobků dochází k interakci těchto výrobků s okolním prostředím a tím k jejich opotřebování, ke vzniku koroze aj., kdy následkem těchto dějů dochází ke snižování například jejich životnosti, užitečných vlastností, vzhledových vlastností a tím se zvětšují i nároky na údržbu a opravy. Z tohoto důvodu byla zavedena řada opatření sloužících k zabránění či k zpomalení výše popsaných degračních procesů.

Jedním z těchto opatření je vytvoření na podkladovém materiálu, na kovové součásti (substrátu) ochranného povlaku z vhodného kovu. Vlivem tohoto povlaku, které je však podmíněno aplikací vhodné výrobní technologie povlaku na daném substrátu, dochází například ke snižování opotřebením výrobku, k nárůstu protikorozní ochrany, ale i ke zlepšení vnímání vzhledových vlastností výrobku.

Jedním ze zkoumaných možných způsobů, jak obecně zlepšit vlastnosti výrobků, je aplikování UDDG (Ultra Dispersed Diamond Graphite) jako plniva pro kompozitové kovové povlaky. Možnými způsoby, vedle jiných způsobů nanášení, je nanášení kovových povlaků na substrát chemickým (bezproudým) pokovováním anebo elektrochemickým (galvanickým) pokovováním. Způsob pokovování autokatalitickým niklem, s niklovou maticí, s plnivem z UDDG, byl popsán v diplomové práci Bc. Čestmíra Suchého, na téma: „Kompozitní bezproudé Ni povlaky“, vytvořenou na ZČU FST KMM v akademickém roce 2014/2015. Způsob galvanického pokovování nanášením chromového povlaku s maticí, s plnivem z UDDG, byl popsán v disertační práci Ing. Ondřeje Chocholatého, na téma: „Vlastnosti, zkoušení a vývoj kompozitních Cr povlaků pro pístní kroužky“, vytvořenou na ZČU FST KMM v říjnu 2012.

Cílem této práce je vytvoření, v laboratorních podmínkách, takového kompozitního kovového povlaku, který svým vlivem sníží opotřebením substrátu. Plnivem použitým v povlaku bude UDDG zakomponovaný v kovové niklové matici a k nanášení kompozitního povlaku bude použita metoda galvanického pokovení. Takto vytvořený kompozitní povlak (s částicemi UDDG) bude porovnáván s niklovým povlakem vytvořeným na substrátu galvanickým pokovováním. Hlavním kritériem posuzování úspěšnosti experimentu bude zvýšení odolnosti kompozitu proti otěru, tzn., že dojde ke snížení objemových ztrát materiálu a koeficientu opotřebením, oproti vzorkům opatřeným pouze niklovým povlakem na podkladu. Dalšími zkouškami bude u vybraných vzorků, podle výsledků chemického složení povlaků metodou GDOES, analyzování již zmíněné otěruvzdornosti, a dále drsnosti, přilnavosti a korozní odolnosti povlaku.

Niklování i testy budou prováděny na ZČU FST KMM, s přístroji katedry KMM.

2. UDDG

UDDG (Ultra Diamount Disperse Grafite) je směs nanodiamantu a grafitu. Tato směs je vyráběna tzv. detonační syntézou. [1] Směs má černou barvu a je používána ve formě prášku anebo vodné suspenze. [2]

Tabulka 1: Charakteristiky UDDG [2]

Charakteristiky UDDG		
Poř. číslo	Vlastnosti	Parametry
1	Obsah diamantu	50 až 55 %
2	Objemová hmotnost	0,20 g / cm ³
3	Hustota částic	3,2 g / cm ³
4	Velikost 95% částic	3 až 6 nm
5	Vlhkost	< 10 %
6	Specifický povrch	320 ... 440 m ² / g
7	Oxidační teplota vzduchu	400 ° C
8	Teplota grafitizací	900 ° C
9	Přísada:	< 1,0 %
	-Fe	< 0,1 %
	-Si	< 0,2-0,3 %
	-Ti, Cu, Ca, Al, Mg, Mn - celkem	< 0,1-0,2 %

Nanodiamant obsažený v UDDG je tvrdý a otěruvzdorný, čímž přispívá ke snižování koeficientu tření a koeficientu opotřebení. Ve výjimečných podmínkách při velmi vysoké teplotě a velmi vysokém tlaku se může přeměnit v grafit, čímž zlepšuje mazání. Nanodiamant v UDDG je v jakémisi grafitovém „obalu“, což zlepšuje lubrikaci třecích ploch a to proto, že grafit působí jako tzv. suchý lubrikant, v místech s nedostatkem jiného tekutého lubrikantu. Grafitická fáze působí mimo jiné i jako zásobník oleje. [3]

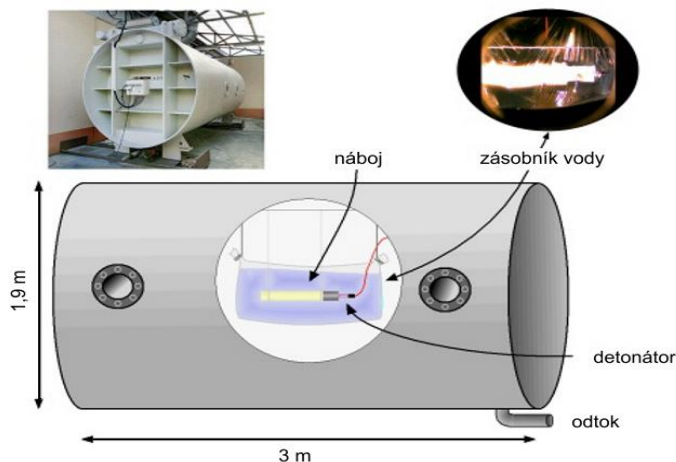
V případě galvanického způsobu pokovení substrátu se UDDG aplikuje do roztoku elektrolitu ve formě vodné suspenze. [1] Mezi další způsoby použití UDDG je možné zařadit např. leštění a tvarování (lešticí pasty a suspenze pro ultra přesné leštění (Ra < 1 Nm), poniklování pevných disků pamětí, miniaturní a přesná kuličková ložiska, optické a laserové optické komponenty, keramika, ortopedické protézy, přídatná látka v olejích a mazivech, přísady do plastů a gum pro zvýšení opotřebení aj.. [2]

Popis části pokusů z UDD podle Tselukina je v kapitole 7.

2.1. Detonační syntéza

Detonační syntéza a výroba UDDG nanodiamantů touto metodou, byla objevena v roce 1963 V. V. Danielkem. Principem detonační syntézy je umístění grafitu přímo do vhodného typu výbušniny, kdy při explozi výbušniny, při intenzivním chlazení výbuchu (potlačení grafitizace a snížení rychlosti tvorby syntetizovaného diamantu) dojde ke vzniku, na čele detonační vlny, v řádu mikrosekund, k tvorbě nanodiamantů. Nanodiamanty vznikají při explozi trinitrotoluenu (TNT) nebo hexagonu (RXD) v uzavřené detonační komoře (viz Obr. č. 1) v suchém anebo vodním prostředí, tzn., že zdrojem uhlíku pro růst nanodiamantu je samotná výbušnina. Velikost takto vytvořených nanodiamantů se pohybuje v řádu 5 nm, kdy na velikost nanodiamantů má vliv intenzita chlazení výrobního procesu. Detonační nanodiamanty jsou na povrchu obaleny slupkou grafitu a amorfního uhlíku. Další možný průběh zpracování takto vzniklého produktu je zpracování v autoklávech, za vysoké teploty a tlaku, varem v kyselinách po dobu několika dní. Tímto procesem se odstraní

přebytečný kontaminační materiál a vznikne čistý nanodiamant UDD (Ultra Diamond Disperse). [39,40]



Obr. č. 1: Výroba UDDG nanodiamantů v detonační komoře [39]

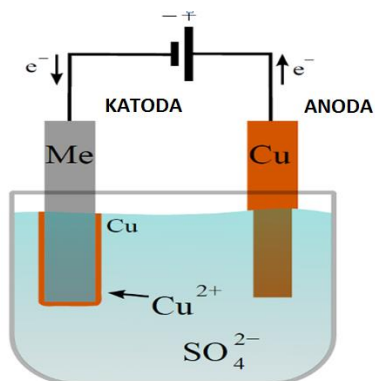
3. Galvanické pokovování

3.1. Princip galvanického pokovování

Galvanické nebo také elektrochemické pokovování je metoda, která je známá dlouhou dobu a používá se k nanášení kovových povlaků na elektricky vodivé materiály a to jak složitých tvarů, galvanoplastika, tak i jako povlaky s protikorozní funkcí, galvanostegie. Podstata galvanického pokovování vychází z elektrochemických dějů odehrávajících se při elektrolýze a analogicky v galvanických člancích.

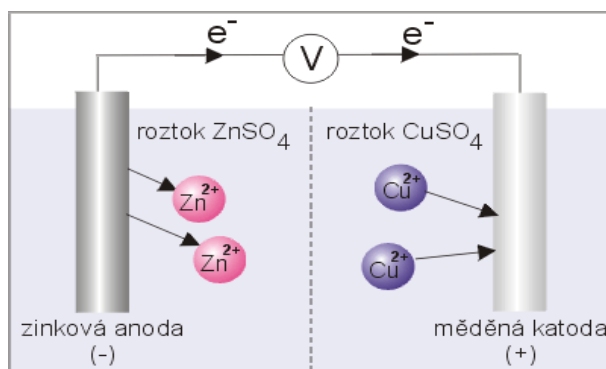
Galvanické pokovování je založeno na dvou základních metodách, s rozpustnou elektrodou (anodou), a s nerozpustnými elektrodami. Princip s rozpustnou elektrodou je mnohem častější, princip s nerozpustnou elektrodou se používá v případě, že vylučovaný kov se na anodě velmi obtížně rozpouští (chromování).

Základem pro průběh elektrolytického děje, s jednou rozpustnou elektrodou, je vytvoření vhodného prostředí v podobě roztoku elektrolytu, do kterého je z vnějšího zdroje zaveden stejnosměrný proud, pomocí do roztoku elektrolytu ponořené elektrody. Jedna elektroda se nazývá anoda a druhá se nazývá katoda. Anoda je obvykle rozpustná (může být i nerozpustná) a je vyrobena z kovu, který se má nanést na pokovovaný předmět, katodu. Roztok elektrolytu umožňuje průchod elektrického proudu a je tvořen solemi stejného kovu jako anoda (Obr. č. 2). Roztok elektrolytu je tvořen např. vodou, v které jsou rozpuštěny anorganické soli (NaCl, CuSO₄). Zavedením stejnosměrného proudu do roztoku elektrolytu dojde ke štěpení elektrolytického roztoku anorganické soli na jednotlivé kladné či záporně nabitě ionty (elektrony) soli. Tyto ionty mají kladný (Na⁺, Cu²⁺) anebo záporný (Cl⁻, SO₄²⁻) náboj. Kladné ionty (kationty) jsou vylučovány na záporné elektrodě a záporné ionty (anionty) se vylučují na kladné elektrodě. Vylučováním aniontů na elektrodě (anodě, s kladným pólem) dochází k jejich oxidaci, tzn. odevzdáváním elektronů se zvyšuje jejich kladné mocenství. Vylučováním kationtů na elektrodě (katodě, se záporným pólem) dochází k jejich redukci, tzn. přijímání elektronů, se zvyšuje jejich záporné mocenství. [6]



Obr. č. 2: Princip galvanického pokovování [4]

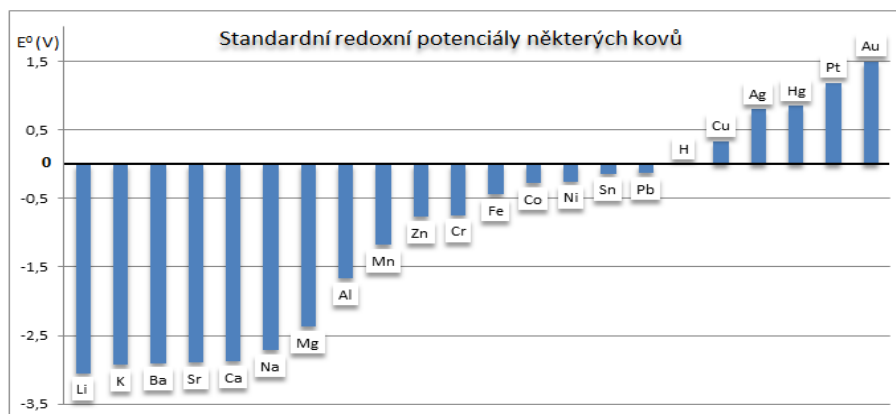
Analogicky k elektrolýze funguje galvanický článek (s opačnými elektrochemickými ději k elektrolýze), jehož primárním úkolem je výroba elektrického proudu. Elektrody proto budou mít tedy opačné znaménko, tzn., že anoda bude mít záporný a katoda kladný pól, viz Obr. č. 2. 1. [6]



Obr. č. 2.1: Galvanický článek [5]

Elektrolýza mezi dvěma nerozpustnými elektrodami (Pt nebo Au) při průchodu proudem roztokem elektrolytu je však časově omezena. Doba elektrochemického děje je limitována vyčerpáním jednotlivých složek obsažených v roztoku elektrolytu a průchod elektrického proudu je limitován odporem čisté vody. Proto se vždy po určité době musí koncentrace složek obsažených v roztoku elektrolytu doplňovat. [6]

Průběh elektrolýzy je však zkomplikovaný vylučováním vodíku spolu s vylučovaným kovem na katodě. Standardní elektrodový potenciál vodíku je podle Beketovy řady roven nule (Obr. č. 3). [6]



Obr. č. 3: Beketova řada-standardní elektrodový potenciál kovů [7]

Z této řady vyplývá, že nejdříve by se na katodě vylučovaly kovy s kladnějšími elektrodoovými potenciály, než má samotný vodík a k vyloučení méně ušlechtilých (elektronegativních) kovů by vůbec nedošlo. V praxi k tomuto jevu nedochází, protože vodík má ve skutečnosti mnohem zápornější elektrodoový potenciál, než je jeho deklarovaný teoretický, Beketovou řadou, daný elektrodoový potenciál. Rozdíl mezi skutečným a teoretickým elektrodoovým potenciálem vylučování vodíku se nazývá **vodíkové přepětí**. [6]

Množství vyloučeného a rozpuštěného kovu při průchodu elektrického proudu roztokem (galvanickou lázní) je dáno prvním Faradayovým zákonem, který říká, že: „množství vyloučené látky účinkem elektrického proudu je přímo úměrné velikosti elektrického náboje prošlého elektrolytem“, a druhým Faradayovým zákonem, který říká, že: „množství různých látek vyloučených na elektrodách průchodem stálého elektrického náboje jsou v poměru svých ekvivalentů“. [6]

$$m = Q \times I = A_e \times I \times \tau = M \times I \times t / n \times F \quad (1)$$

$$A_e = M / n \times F \quad (2)$$

m – množství vyloučené látky (g),

Q – prošlý elektrický náboj (A × C × s),

I – elektrický proud (A),

A_e – konstanta úměrnosti, tzn. elektrochemický ekvivalent, tzn. množství látky vyloučené nábojem 1 coulombu (g × A / s),

τ – čas (s),

M – molární hmotnost kovu (g / mol),

n – počet vyměněných elektrických nábojů při elektrolýze,

F – Faradayova konstanta 96 478 (C / mol).

Při galvanickém pokovování dochází i k dalším elektrochemickým reakcím, které způsobují, že nedojde ke spotřebování veškerého dodaného elektrického proudu k vyloučení kovu. Skutečné množství spotřebovaného elektrického proudu na množství rozpuštěného kovu je dáno tzv. **proudovým výtěžkem**. [6]

$$r_{\text{kat. (anod.)}} = (m_{\text{skut.}} / m_{\text{teor.}}) \times 100 \quad (3)$$

r - proudový výtěžek (katodový anebo anodový (%)),

m_{skut.} - skutečné množství vyloučeného kovu (g),

m_{teor.} - teoretické množství vyloučeného kovu, vypočteného z Faradayova zákona (g).

Katodický proudový výtěžek – proudový výtěžek na katodě je různý a to podle typu lázně, v které se pokovování provádí. U kyanidových lázní se pohybuje mezi 60 až 90 %, u slabě kyselých lázní mezi 95 až 98 % a u chromových lázní s kyselinou sírovou se pohybuje mezi 10 až 20 %. Proudový výtěžek je snižován vylučováním vodíku na katodě, kdy přítomnost vodíku dále nepříznivě působí na pokovovací vrstvy anebo případně i na samotný substrát (vodíková křehkost). [6]

Anodický proudový výtěžek – proudový výtěžek na anodě je často vyšší i než 100 % a to z důvodu čistě chemického rozpouštění anod v lázni. [6]

V případě uvažování proudového výtěžku a hmotnosti vyloučeného kovu na pokovovaném zboží (na katodě), získáme vztah ve tvaru:

$$\mathbf{h} \times \mathbf{s} \times \mathbf{c} = \mathbf{A}_e \times \mathbf{I} \times \boldsymbol{\tau} \times \mathbf{r} \rightarrow \boldsymbol{\tau} = \mathbf{h} \times \mathbf{s} \times \mathbf{c} / \mathbf{A}_e \times \mathbf{I} \times \mathbf{r} \quad (4)$$

τ – čas pokovování (s),

h – tloušťka povlaku (mm),

s – měrná hmotnost kovu ($\text{g} \times \text{mm}^3$)

c – plocha pokovovaného předmětu (mm^2)

A_e – konstanta úměrnosti, tzn. elektrochemický ekvivalent, tzn. množství látky vyloučené nábojem 1 coulombu ($\text{g} \times \text{A} / \text{s}$),

I – proud (A),

R – proudový výtěžek (%).

Dále v průběhu galvanického pokovování vzniká v lázni sekundární galvanický článek, který svým napětím působí proti napětí dodávaného do lázně. Dochází k tzv. **polarizaci elektrod**, kdy výsledné napětí nutné pro pokovování je nutné zvýšit o tuto hodnotu. Polarizace se snižuje pomocí tzv. **depolarizátorů**, mezi které se řadí optimální teplota lázně, pohyb lázně nebo pohyb pokovované součástky a chemické depolarizátory. [6]

Minimální napětí, které je zvýšené o hodnotu napětí při depolarizaci elektrod, potřebné pro pokovování, je tzv. rozkladné napětí. Pro dosažení potřebné proudové hustoty je nutné ještě toto napětí zvýšit o ohmický odpor elektrolytu, kdy dostaneme tzv. **svorkové napětí**. [6]

$$\mathbf{E}_s = \mathbf{E}_r + \mathbf{I} \mathbf{R} \quad (5)$$

E_s – svorkové napětí (V),

E_r – rozkladné napětí (V),

I – pokovovací proud (A),

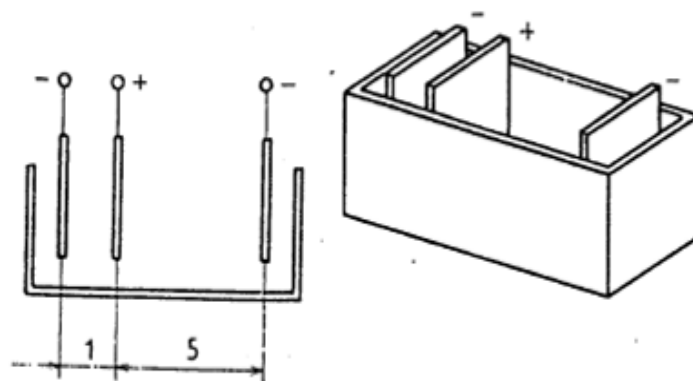
R – ohmický odpor elektrolytu (Ω).

3.2. Pokovovací roztoky a jejich nejdůležitější vlastnosti

Jednou z příčin relativní složitosti pokovovacích roztoků (galvanických lázní) je i velká rozmanitost samotných pokovovacích roztoků, lázní. Obecně se dá říci, že pokovovací roztoky či lázně by měly být co nejstálější, tj. nesmí nastat samovolný rozklad účinných složek v lázni. Z tohoto hlediska je důležité pH lázně, podle kterého můžeme lázně zhruba dělit na lázně alkalické a kyselé. Dále musí lázně zabezpečit neměnný potenciál vylučování žádaného kovu a dokonalou rozpustnost anod, tzn., že nesmí docházet k pasivaci anody vlivem vzniku oxidačních látek na anodě. [6]

Z lázní, které se skládají z jednoduchých solí kyselin, se vylučují hrubozrnné povlaky a to z důvodu malé polarizace katod. Z lázní, které se skládají z komplexních solí (kyanidové) se vylučují jemnozrnné povlaky a to z důvodu velké polarizace katod. Se samotnou polarizací katod souvisí další důležitá vlastnost galvanických lázní a to tzv. **hloubková účinnost** lázní. Hloubková účinnost lázně je schopnost lázně vyloučit rovnoměrný, stejně tlustý povlak pokovovacího kovu na všech místech pokovované součástky. Dobrou hloubkovou účinnost mají kyanidové lázně a naopak špatnou hloubkovou účinnost mají chromovací lázně. [6]

V laboratorních podmínkách je nejznámějším a nejpoužívanějším způsobem zkoušení hloubkové účinnosti galvanické lázně metodou podle Harring-Bluma. [6, 9]



Obr. č. 4: Měření hloubkové účinnosti metodou dle Harring-Bluma [6]

Měření je prováděno v nevodivé elektrolytické vaně o rozměrech 100 x 600 x 50 mm a s jednou anodou asymetricky umístěnou mezi dvěma katodami. Katody jsou dřevé, aby nedocházelo k rušivým vlivům při změnách koncentrace v lázni. Hloubková účinnost se vypočítá ze vztahu platného pro British Standard Institution:

$$S = (K - m_1/m_5) / (K + m_1/m_5) \times 100 \quad (6)$$

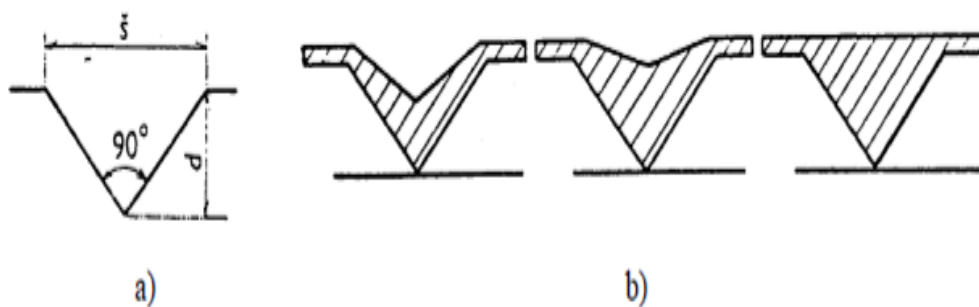
S – hloubková účinnost (%),

K - koeficient = 5 (při poměru vzdáleností anod od katody 5 : 1),

m_1 – hmotnost povlaku na anodě ve vzdálenosti 1 (g),

m_5 - hmotnost povlaku na anodě ve vzdálenosti 5 (g).

Vyrovnávací schopnost lázně je schopnost lázně vyrovnávat vyloučeným povlakem povrchové nerovnosti, rýhy a vrypy na podkladu, snižovat drsnost podkladu. Hodnocení se provádí mikroskopickým měřením na příčném výbrusu vzorku. [6, 9]



Obr. č. 5: Normalizovaný mikroprofil nerovností a možné případy vyrovnávacího účinku lázně [6]

$$a = h_2 - h_1 / d \times 100 \quad (7)$$

a – vyrovnávací schopnost lázně (%),

h_1 – tloušťka povlaku v okolí drážky (μm),

h_2 – tloušťka povlaku nad vrcholovým α úhlem v drážce (μm),

d – hloubka drážky (μm).

Vylučovací rychlost zkoušené galvanické lázně je charakterizována hmotností nebo tloušťkou vyloučeného povlaku v závislosti na čase nebo na prošlém náboji, při různé proudové hustotě. Stanovuje se v elektrolytické vaně o rozměrech 40 x 100 x 85 mm. Katoda o ploše 70 x 90 x 0,5 mm je umístěna proti stejně velké anodě a kryje celou stěnu modelové vany. [6, 9]

$$v = h / t = m / t = (m \times 100) / (t \times m_x \times p) \quad (8)$$

v – vylučovací rychlost (g/s, m/s,..),
 h – tloušťka povlaku (μm),
 m – hmotnost vyloučeného povlaku (g),
 t – doba pokovování (s),
 m_x – měrná hmotnost vylučovaného povlaku (g/m^3),
 p – plocha katody (dm^2).

Proudový výtěžek ověřované lázně je definován pro dané pracovní podmínky jako podíl účinného proudu využitého na vyloučení povlaku ku celkovému množství prošlého náboje. Stanovuje se ve skleněných vaničkách o objemu 2 až 3 litry. Vzorek se umísťuje doprostřed mezi dvě anody. Doporučená plocha vzorku je $0,5 \text{ dm}^2$. Celkově prošlý elektrický náboj se samostatně měří coulometrem na měď. [6, 9]

$$Q = m_1 \times 10^4 / 3,29 \quad (9)$$

Q – elektrický náboj ($\text{A} \times \text{s}$),
 m_1 – přírůstek hmotnosti katody coulometru na měď (g),
 $3,29 \times 10^4$ ($\text{g} / \text{A} \times \text{s}$) – elektrochemický ekvivalent mědi.

$$p_k = m_2 / Q \times A_{\text{Me}} \quad (10)$$

p_k – katodický proudový výtěžek (%),
 m_2 – přírůstek hmotnosti zkušební vzorku (g),
 Q – prošlý elektrický náboj ($\text{A} \times \text{s}$),
 A_{Me} – elektrochemický ekvivalent vylučovaného kovu ($\text{g} \times \text{A} / \text{s}$).

Pakliže je účelem pokovování získat jemnozrnnou strukturu povlaku, nabývá na důležitosti tzv. **krystalická stavba povlaku**, která závisí jednak na rychlosti tvoření krystalových zárodků v_n (nukleací) a jednak na rychlosti vlastní krystalizace v_r . Pro získání jemnozrnných povlaků je potřeba, aby v_r byla malá a v_n byla velká. Toto ovlivňujeme proudovou hustotou, teplotou lázně přísadami, ev. reverzním zapojením, kdy předmět je střídavě zapojený jako katoda, tj. dochází k ulpívání kovu na katodě, anebo je předmět zapojen jako anoda, tj. dochází k rozpouštění kovu na katodě. Krystalizační rychlost (v_r) ovlivňuje proudová hustota, viskozita elektrolytu, koncentrace iontů vylučovaného kovu v elektrolytu a přítomnost koloidů, tzn. drobných částic o velikosti 1 až 1000 nm v lázni, např. leskutvorné přísady v galvanické lázni (Obr. č. 4). [6, 8]



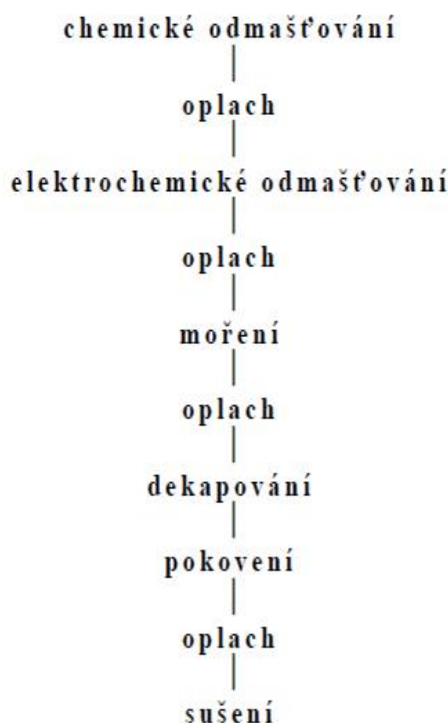
Obr. č. 4: Závislost nukleační rychlosti v_n na podmínkách elektrolýzy [6]

Rychlost vylučování pokovovacího kovu na povrchu součásti je nicméně omezena volbou vhodné optimální hodnoty teploty a proudové hustoty pro konkrétní galvanickou lázeň.

Z výše uvedeného vyplývá, že neexistuje galvanická lázeň, která by ideálně splňovala technologický průběh pokovování. Kyselé pokovovací lázně pracují rychle, s malou hloubkovou účinností a s velkou proudovou hustotou, kdy povlaky jsou hrubozrnné a nestejněměrné. Alkalické pokovovací lázně pracují pomaleji, kov se vylučuje v jemných zrnech o stejnoměrné tloušťce, ale s menším katodovým výtěžkem. [6]

3.3. Technologický postup galvanického pokovení

Důležitým předpokladem pro jakostní nanesení kovového povlaku na substrát je dokonalé očištění povrchu od nečistot na pokovovaném podkladu, kdy kvalita takto očištěného povrchu často rozhoduje o úspěchu anebo neúspěchu práce. Kromě mechanických úprav povrchu (např. broušení, leštění, kartáčování, omílání, tryskání, hydrofinišování aj.) zařazujeme i chemické, ev. elektrochemické (elektrolytické) úpravy povrchu podle jednoho z možných navržených schémat technologického postupu galvanického pokovení uvedeném na Obr. č. 5.



Obr. č. 5: Základní schéma technologického postupu galvanického pokovení [6]

3.3.1 Odmašťování

Odmašťováním rozumíme odstraňování z povrchu materiálů všech ulpělých nečistot a to chemickou nebo elektrochemickou cestou, kde jsou k povrchu materiálu vázány adhezními silami (anorganické nečistoty, kovové třísky, prach...) anebo fyzikální adsorpcí (tuk). Odmašťovadlem dosáhneme uvolnění nečistot z povrchu, kdy nečistoty se převedou do roztoku či emulze a zabrání se jejich zpětnému usazení na odmaštěném povrchu. Odmašťování můžeme dělit na chemické anebo na elektrochemické odmašťování. [6]

3.3.1.1. Chemické odmašťování

Podle druhu probíhajících pochodů a použitých prostředků dělíme chemické odmašťování na odmašťování v organických rozpouštědlech, ve vodných alkalických roztocích a v emulzích.

Odmašťování v organických rozpouštědlech je nejjednodušší způsob odmašťování povrchu s výraznou odmašťovací schopností, kdy proces odmaštění a aplikace odmašťovacího prostředku je primárně ručním způsobem. Mezi hořlavá odmašťovací média můžeme zařadit petrolej pro hrubé odmaštění povrchů. Jeho nevýhodou je, že povrch zůstává po aplikaci slabě mastný a musí se dočistit jiným způsobem. Dalším odmašťovacím médiem je technický benzin, který se používá pro ruční čištění rozměrných ploch pro předúpravu před nátěrem. Petrolej ani technický benzin nelze použít na vlhké povrchy, anorganické soli. Rozpouštědla na základě chlorovaných uhlovodíků, trichlorethylen a perchlorethylen jsou rozpouštědla s vysokou rozpouštěcí schopností olejů a tuků, jsou nehořlavá a nenapadají kov. Jejich nevýhodou jsou narkotizační účinky a rozklad na chlorovodík (HCl) a fosgen vlivem světla a tepla. Proto je nutná jejich kontrola pH a přísady stabilizátorů. Obecně je nevýhodou organických rozpouštědel jejich obtížná likvidace. [6]

Odmašťování ve vodných alkalických roztocích je založeno na principu emulgace a dispergaci nečistot. Alkalické roztoky jsou založeny na bázi louhů anebo na bázi uhličitánů, fosforečnanů a křemičitanů. Alkalické vodné roztoky v zásadě působí na nečistoty dvojnásobným způsobem a to chemicky, na živočišné a rostlinné tuky a na oleje, které chemicky mění, zmýdelňují. Minerální oleje jsou chemicky odolnější, a proto se do odmašťovacích lázní přidávají některé přísady, které tyto oleje mění v drobné kapičky, emulgují je, a tím je odstraňují z povrchu. Další přísady podporují schopnost rozptýlu tuhých látek v roztoku a zabraňují zpětnému usazení na čištěném povrchu. Oproti organickým rozpouštědlům jsou nehořlavé, jsou levnější a odmaštění je kvalitnější. Pro odmašťování členitějších povrchů se do alkalických roztoků přidávají tenzidy, které zlepšují smáčivost a oplach povrchu. [6]

Odmašťování v emulzích je založeno na kombinaci organických rozpouštědel, organických emulgátorů (sulfonáty, mýdla) a alkálií. Rozpouštědlo rozpouští mastnoty a zároveň emulgátory zvyšují průnik rozpouštědla do mastnoty, čímž celý proces zefektivňují. Oplachem se z povrchu odstraní nečistoty i rozpouštědlo ve formě vodní emulze. Většímu rozšíření tohoto účinného způsobu odmašťování brání obtížná likvidace některých, při procesu vzniklých, stabilních emulzí. [6]

Existují ještě další způsoby odmašťování a to například mechanickým odmaštěním, spalováním, odmaštěním parou. Dále aplikace rozpouštědel ve styku s odmašťovaným povrchem je odmašťování ponorem, odmašťování postřikem, odmašťování ultrazvukovým vlněním, odmašťování elektrolytické (viz 3.2.1.2.), odmašťování v parách, odmašťování mechanické a tepelné. [6]

3.3.1.2. Elektrochemické odmašťování

Elektrochemické anebo elektrolytické odmašťování je alkalickým odmašťováním při průchodu stejnosměrného proudu odmašťovací lázní, elektrolytu. Samotný elektrolyt působí obdobným způsobem jako alkalická rozpouštědla a průchod proudu lázní způsobuje disociaci (štěpení) látek v roztoku. Plyny, které vznikají na elektrodách, ruší svým účinkem adhezivní síly, které vážou nečistoty k odmašťovanému povrchu. Rozeznáváme, podle způsobu zapojení, odmašťování katodické, anodické a katodo-anodické (reverzní). [6]

Katodické odmaštění spočívá v tom, že odmašťovaný předmět je zapojený jako katoda, kdy dochází k vývinu vodíku, který svým mechanickým účinkem (vznik vodíkových bublin) pomáhá odstraňovat z povrchu nečistoty. Nevýhodou je např. možnost vzniku vodíkové koroze, tzn. difuze vodíku do povrchu materiálu, nebo vylučování kovových nečistot z lázně a jejich zpětné usazení na vyčištěném povrchu. [6]

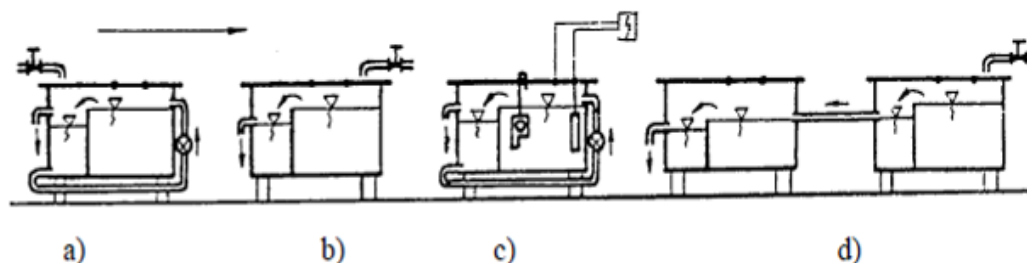
Anodické odmaštění spočívá v tom, že odmašťovaný předmět je zapojený jako anoda, kdy dochází k vývinu kyslíku, který svým mechanickým účinkem (vznik kyslíkových bublin) pomáhá odstraňovat z povrchu nečistoty. Mechanický účinek kyslíkových bublin je však oproti vodíkovým bublinám cca 2x menší, protože i celkový vývin kyslíkových bublin na anodě je cca 2x menší než vývin vodíkových bublin na katodě. Kyslík zároveň naleptává povrch odmašťovaného předmětu, což umožňuje lepší přilnutí budoucího kovového povlaku. [6]

Katodo-anodické (reverzní) odmaštění spojuje výhody katodického i anodického způsobu odmašťování, kdy odmašťovaný předmět je z větší části zapojen jako katoda (účinnější odstranění nečistot) a při anodickém zapojení dojde k odstranění katodicky vyloučených nečistot na odmašťovaném povrchu a zároveň se povrch mírně naleptá. [6]

3.3.2. Oplach

Oplach se zařazuje mezi jednotlivými operacemi a na závěr celé technologie pokovování (viz Obr. č. 6). Samotný oplach má značný vliv na celkový efekt pokovování, má vliv na kvalitu, stav lázní a ekonomii provozu lázní. Rozeznáváme studené oplachy ve studené vodě, a teplé oplachy v teplé vodě, které dodávají předmětu teplo, čímž dojde k jeho rychlejšímu osušení. Oplach můžeme uskutečnit různými způsoby:

- 1) oplach postřikem – výhody: jednoduchost operace, nevýhody: neekonomičnost, spotřeba velkého množství vody, jen pro velké výrobky,
- 2) oplach ve vaně s občasnou výměnou vody – je nedokonalý, kdy oplachová voda je znečišťována vynášenou lázní,
- 3) oplach ve vaně s jednoduchou výměnou vody – je nejpoužívanější, kdy na oplach 1 m² je potřeba 100 litrů vody,
- 4) dvoustupňový oplach s protiproudou výměnou vody – je nejekonomičnějším typem oplachu, kdy na oplach 1 m² je potřeba 3,2 litru vody. [6]



Obr. č. 6: Schéma linky pro odmašťování v alkalických roztocích (a) chemické odmašťování, b) jednostupňový oplach s přepadem, c) elektrolytické odmašťování, d) dvoustupňový oplach) [6]

3.3.3. Moření

Mořením myslíme odstraňování korozních zplodin z povrchu kovu, kdy k moření se používají roztoky kyselin, kyselých solí anebo alkalických činidel.

Mořením ocelí a litin především odstraňujeme okuje, které vznikly při tváření oceli za tepla, při působení atmosféry za standardních podmínek. Nejčastěji se používá **kyselina sírová** (H₂SO₄). Používání kyseliny sírové je výhodné z důvodu nízké ceny, malé spotřeby při moření a i z důvodu nízké inhalace do okolního prostředí. Kyselina svým působením rozpouští okuje podle rovnice:



a dále rozpouštěním narušuje i samotný povrch kovu podle rovnice:



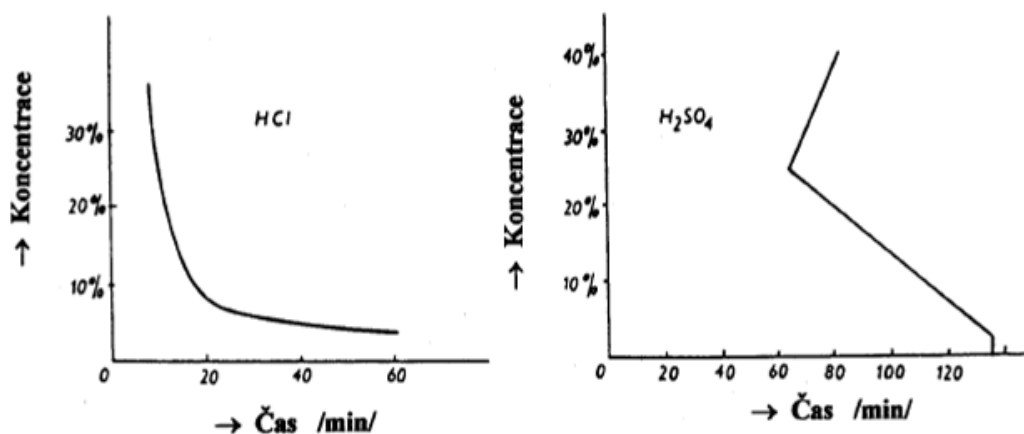
Vývin vodíku, který vzniká z reakce kyseliny s povrchem železa, svým mechanickým působením pomáhá povrch zbavovat okují, které klesají na dno mořicí lázně. Intenzifikaci moření je možné zvýšit teplotou a koncentrací mořicí lázně. Nejčastější koncentrace lázně bývá 10 až 20 %, při teplotě 40 až 70 °C, po dobu 10 až 30 minut. Nebezpečí vzniku vodíkové křehkosti. [6, 9]

Další používanou kyselinou je **kyselina chlorovodíková**, tj. kyselina solná (HCl), která s oxidy železa reaguje podle rovnice:



Působení kyseliny chlorovodíkové bez vývinu vodíku je čistě chemickým rozpouštěním okují a z tohoto důvodu je i spotřeba kyseliny větší než u kyseliny sírové. Oproti moření v kyselině sírové je rychlost moření větší, povrch oceli je méně rozpouštěn, a proto je povrch i čistší. Nejčastější koncentrace lázně bývá 10 až 20 %, při větší koncentraci prudce stoupají exhalace chlorovodíku, a proto i díky tomuto se HCl lázně neohřívají. [6, 9]

Vliv koncentrace mořících kyselin na rychlost moření je vidět na Obr. č. 7.



Obr. č. 7: Vliv koncentrace lázní HCl a H₂SO₄ na rychlost moření [6]

Moření legovaných ocelí, kdy jejich okuje jsou díky přítomnosti oxidu chromitého a ostatních oxidů legujících prvků v kyselinách obtížně rozpustné, a proto jsou používány směsi kyselin, např. 20 až 40 % HNO₃, 3 až 10 % HCl. Eventuálně se používají alkalické způsoby moření v tavenině hydroxidu sodného (NaOH) při teplotě 350 °C. [6, 9]

Moření mědi a jejich slitin je prováděno ponořením do směsi kyseliny dusičné a kyseliny sírové, ev. kyseliny solné. [6, 9]

Moření hliníku a jeho slitin se provádí v kyselých lázních, zředěná kyselina sírová, chlorovodíková atd., a v alkalických lázních, 10 až 15 % hydroxidu sodného. [6, 9]

Nejčastěji používané kyseliny jsou zmíněny v Tabulce 2.

Tabulka 2: Nejčastější používané kyseliny pro moření [9]

Nejčastější používané kyseliny pro moření			
Kyselina	Hustota (g/cm ³)	Koncentrace (%)	Použití
Sírová	1,82 až 1,84	92 až 98	pro ocel a barevné kovy
Chlorovodíková	1,15	31	pro ocel a hliník
Dusičná	1,30	48	ve směsích pro legované oceli a barevné kovy
Fosforečná	1,69	85	pro ocel a hliník
Fluorovodíková	1,19	70	ve směsi pro legované oceli

Samotný proces moření je možné zmodernizovat a zintenzifikovat tzv. **elektrolytickým mořením**. Při elektrolytickém moření jsou používány různé druhy elektrolytu (kyseliny, alkalické látky, taveniny alkalických hydroxidů, roztoky solí), elektrického proudu stejnosměrného nebo střídavého s přepólováním v daném okamžiku.

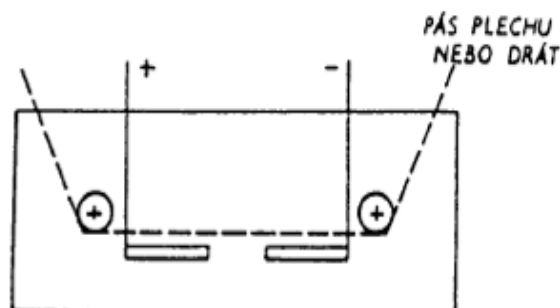
Zapojení při stejnosměrném proudu může být katodické, anodické, katodo-anodické anebo jako středový vodič. [6]

Katodické moření v kyselině, kdy mořeným předmětem je katoda a anoda je z desky olova či grafitu. Na katodě dochází k rozpouštění okují, rzi i jiných nečistot, za účinného vývoje vodíku, který svým vývinem pomáhá mechanickému odstraňování korozních zplodin. Nebezpečí vzniku vodíkové křehkosti. [6]

Anodické moření v kyselině, kdy mořený předmět je anoda. Na anodě dochází k vývinu kyslíku a k oxidickým dějům. [6]

Katodicko-anodické moření v kyselině, kdy mořený předmět je střídavě zapojován jako katoda a jako anoda. Spojuje výhody katodického a anodického způsobu moření.

Zapojení jako **středový vodič** je výhodné, protože nedochází k přímému kontaktu v proudovém zapojení na mořený předmět (viz Obr. č. 8). [6, 9]



Obr. č. 8: Schéma zapojení jako středový vodič [6]

Obecně se dá říci, že největším nebezpečím při moření ocelí a litin v kyselině sírové a při katodickém elektrolytickém moření je vývin vodíku a jeho difuze, podporovaná teplotou a vyšším tlakem, do mořeného kovu. Tím vzniká nebezpečí vzniku tzv. **vodíkové křehkosti**, která způsobuje zhoršení přilnavosti povlaku na povrchu kovu a zhoršuje mechanické vlastnosti kovu. K zabránění vývinu vodíku se v mořicích lázních používají tzv. inhibitory, které na povrchu kovu vytvářejí ochranný povlak bránící vniku vodíku do kovu. Účinnost inhibitoru se vyjadřuje tzv. inhibičním číslem a dosahuje až 99,9 %. K odstranění vodíku z kovu se provádí žihání kovu. [6, 9]

3.3.4. Dekapování

Dekapování je zvláštní druh moření, které je používáno při galvanickém pokovování pro odstraňování tenkých oxidických vrstev, které vznikají například při anodickém odmašťování působením kyslíku na povrchu kovu, např. ocel je dekapována v 5-10 % HCl za normální teploty po dobu 5-15 s. [6, 9, 10]

Princip pokovení je popsán v kapitole 3. 1. . Sušení se provádí okamžitě po galvanickém pokovení a to v proudu horkého a suchého vzduchu, čímž se dosahuje lesklého povrchu beze stop kapének. [11]

3.4. Nikl

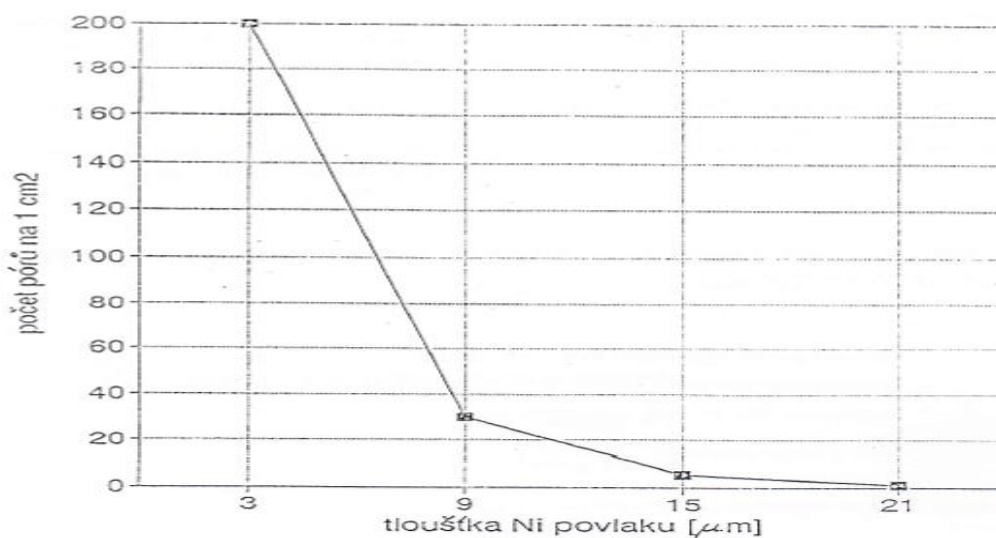
Základní vlastnosti niklu a niklových galvanických povlaků jsou popsány v Tabulce 3.

Tabulka 3: Základní vlastnosti niklu a galvanických niklových povlaků [13]

Základní vlastnosti niklu a galvanických niklových povlaků		
Poř. číslo	Vlastnosti	Parametry
1	Chemické označení kovu	Ni
2	Vzhled	bílý kov se slabě nažloutlým odstínem, podle drsnosti povrchu matný až zrcadlově lesklý
3	Atomové číslo	28
4	Atomová váha	58,71
5	Mocenství	převážně 2
6	Hustota	8,908 g / cm ³
7	Bod tání	1453 °C
8	Koef. tepelné roztažnosti	13,3 × 10 ⁶ 1 / K
9	Měrné teplo	0,5129 kJ/kg × K
10	Měrný elektrický odpor	0,09 Ω × mm ² / m
11	Tvrдость galvanicky vyloučeného lesklého niklu	350 až 550 HV
12	Pevnost v tahu	110 až 150 kp / mm ²
13	Tažnost	3 až 8 %

Nikl je stálý jak v atmosféře, tak ve vodě a to i ve slané (mořské) vodě. Je dobře teplotně odolný parám až do 450 °C. Má vynikající odolnost v alkalických prostředích. Je značně napadán v oxidických prostředích kyselin nebo roztoků solí. V neoxidických kyselinách je použitelný v případě nepřítomnosti kyslíku. Mezi nejpoužívanější slitiny niklu patří **monel**, obsahující 35 % Cu, který velmi dobře odolává agresivním atmosférám, neutrálním a kyselým roztokům solí. **Inconel**, obsahující 70 % Ni, 15 % Cr, 4 až 6 % Fe, má větší odolnost než monel v prostředí s oxidy a jeho použití je možné i v prostředí halogenů, sirovodíků a oxidů dusíku. **Nimonic** (NiCr), žárovečná a žáruvzdorná slitina s použitím pro vyšší teploty. [6]

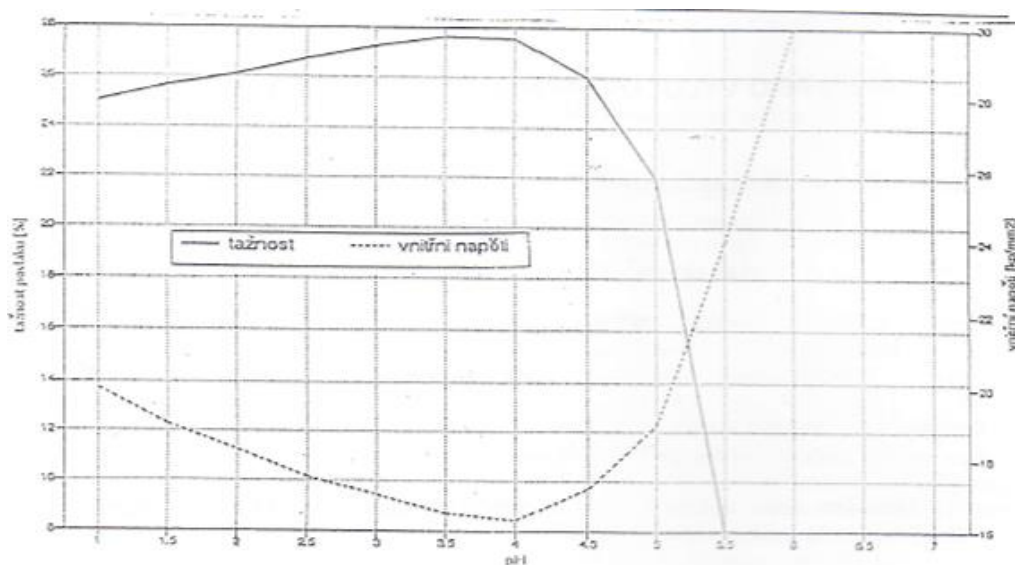
Korozní odolnost niklu, ale i galvanicky nanesených niklových povlaků je dobrá a je přímo závislá na četnosti pórů vyskytujících se v povlaku. Četnost pórů je primárně eliminována tloušťkou naneseného povlaku (viz Obr. č. 9). [13] V závislosti na četnosti pórů se u niklových povlaků může vyskytovat například důlková, bodová, šterbinová, ale i rovnoměrná korozie (odst. 5.1.4. této práce).



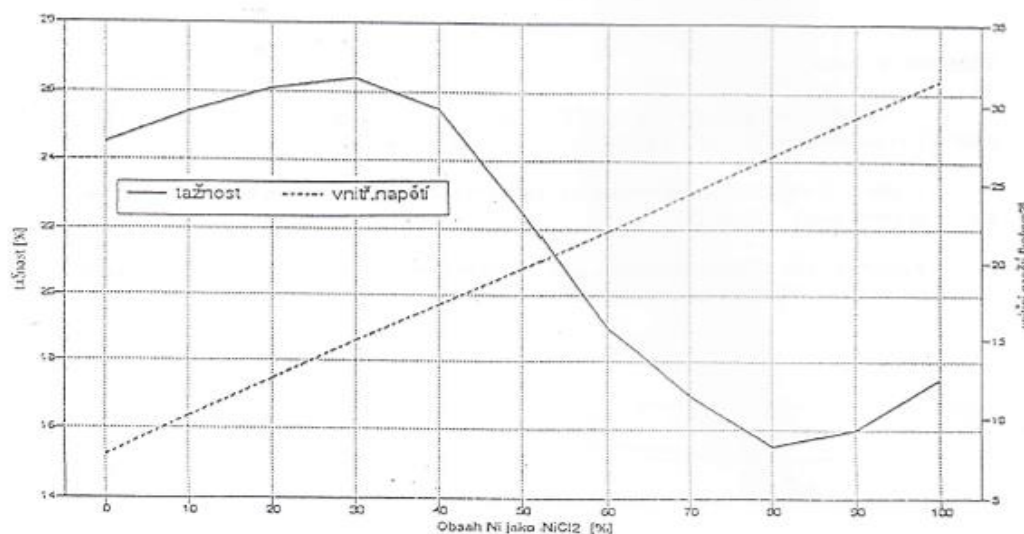
Obr. č. 9: Závislost pórovitosti na tloušťce povlaku [13]

3.5. Galvanické niklové povlaky

Galvanické niklování, technikou galvanizace, patří spolu s pokovováním drahými kovy mezi nejstarší způsoby pokovování. Princip a technologie galvanického pokovování je popsán v kapitolách 3. 1. až 3. 3. . První účinné galvanické lázně navrhl roku 1916 Watts, tzv. Wattsovy lázně (popis a složení těchto lázní v dnešní době je popsáno v kapitole 3. 5. 1, v Tabulce 4 a v Tabulce 5). Niklový povlak vyloučený těmito lázněmi měl matný lesk, který se pro dekorativní účely mechanicky leštil. Pro vylučování pololesklých povlaků se začaly přidávat leskutvorné přísady v podobě kovových solí (např. Pb, Zn, Cd). Tyto povlaky měly nevyhovující mechanické vlastnosti, žádnou vyrovnávací schopnost a hrozilo nebezpečí předávkování. Leskle pracující lázně, s přísadou organických látek, byly objeveny ve 30. letech Maxem Schlötterem. Dále bylo zjištěno, že vhodnou kombinací přísad je možné ovlivnit jak vzhled, tak fyzikálně-mechanické vlastnosti povlaků. Zásadní vliv na tažnost povlaku a vnitřní napětí v povlaku má pH lázně a obsah chloridů v lázni. Tyto závislosti jsou patrné z grafů na Obr. č. 10 a na Obr. č. 11. [13]



Obr. č. 10: Závislost tažnosti povlaku a vnitřního pnutí povlaku na pH [13]



Obr. č. 11: Závislost tažnosti povlaku a vnitřního pnutí povlaku na obsahu chloridu NiCl₂ [13]

Niklování se používá jako mezipovlak při chromování. Hliník a ocel lze niklovat přímo na základní materiál. Zinkové součásti se niklují na mezipovlak mědi. Z důvodů ekonomických a deficitních se při pokovování používá kombinace měď – nikl. V dnešní době se rozšířila aplikace tzv. duplexních anebo triplexních niklových povlaků. Principem je nanesení dvou až tří vrstev niklu rozdílných mechanických a korozních vlastností. U duplexních povlaků má první povlak dobrou přilnavost a vyrovnávací schopnosti povrchu materiálu. Je pololesklý a má sloupcovitou strukturu. Druhý povlak má vysoký lesk s laminární strukturou. Kombinací těchto dvou povlaků je docíleno menší celkové tloušťky povlaku a větší celkové odolnosti povlaku jako systému. Obdobně je tomu u triplexních vrstev. [6]

3.5.1. Typy galvanických niklovacích lázní

Síranové (Wattsovy) lázně. Hlavní složkou těchto lázní je síran nikelnatý NiSO₄ s přísadou malého množství chloridu nikelnatého NiCl₂. Pracovní proudová hustota je cca 2 až 6 A / dm² při teplotě cca 50 až 70 °C. Povlaky vyloučené z těchto lázní mohou být matné, jemnozrné, s malým vnitřním pnutím anebo mohou být vyloučené povlaky pololesklé až lesklé a to vlivem různých přísad, které můžeme rozdělit do čtyř skupin – základní leskutvorné přísady, vyrovnávací přísady, povrchově aktivní látky a komplexotvorné látky. Základní složení matně pracující lázně najdeme v Tabulce 4. Základní složení leskle pracující lázně najdeme v Tabulce 5. Výhodou těchto lázní je jejich jednoduchost, snadná údržba, nízká cena a jsou méně korozivní než lázně chloridové. [6, 13]

Tabulka 4: Složení matně pracující lázně [13]

Složení matně pracující niklovací lázně		
Poř. číslo	Vlastnosti	Parametry
1	NiSO ₄ × 7H ₂ O	250 až 300 g / l
2	NiCl ₂ × 6H ₂ O	40 až 60 g / l
3	H ₃ BO ₃	40 až 50 g / l
4	pH	3,8 až 4,2
5	Teplota	45 až 60 °C
6	Proudová hustota (J _k)	1 až 8 A / dm ²

Tabulka 5 : Složení leskle pracující lázně [13]

Složení leskle pracující niklovací lázně		
Poř. číslo	Vlastnosti	Parametry
1	$\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	100 g / l
2	$\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	200 g / l
3	H_3BO_3	50 g / l
4	pH	3,8 až 4,2
5	Teplota	45 až 60 °C
6	Proudová hustota (J_k)	1 až 8 A / dm ²

Chloridové lázně. Jejich použití je omezené, a to proto, že jimi vyloučené povlaky jsou křehké, a tím i mechanické vlastnosti povlaku jsou špatné, agresivita samotné lázně je vysoká. Výhodou je možnost práce s vyšší proudovou hustotou, až 15 A / dm², při teplotě 50 až 70 °C, dále mají vysokou vodivost, a tím i menší spotřebu elektrického proudu, obvykle mají i větší hloubkovou účinnost. [6]

Síranohořečnaté lázně. Zde je nositelem kovu kromě síranu nikelnatého i síran hořečnatý. Je to zastaralý typ niklovací lázně, pro provozy s nižším technickým vybavením. Povlaky mají nižší kvalitu, jsou matné jemnozrné. [6]

Fluoroboritanové a sulfamátové lázně. Tyto typy lázní jsou používány hlavně v galvanoplastice (tvorba silných povlaků v rádech několika mm, čímž je vytvářena skořepina, tzv. galvana, která slouží jako forma). [12] Nositelem kovu je v této lázni fluoroboritan nikelnatý $\text{Ni}(\text{HBF}_4)_2$ nebo niklsulfamát $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)$. Vodicí solí je kyselina fluoroboritá HBF_4 nebo chlorid nikelnatý NiCl_2 . Tyto lázně jsou vyznačovány vysokou koncentrací kovu, 120 g / l, kdy je možné pracovat s vysokými proudovými hustotami, až 20 A / dm². Lázně mají vysokou vodivost a vysokou vylučovací rychlost. Většímu rozšíření těchto lázní brání jejich vysoká cena, citlivost na znečištění a vysoké nároky na zařízení a na likvidaci. [6]

Ve speciálních zařízeních lze vylučovat ze základního elektrolytu i mechanicky nevodivé přísady (korund, diamant...), pro různé speciální typy povlaků (např. brusné povlaky), jako je například nikl - seal. [6]

4. Povrch

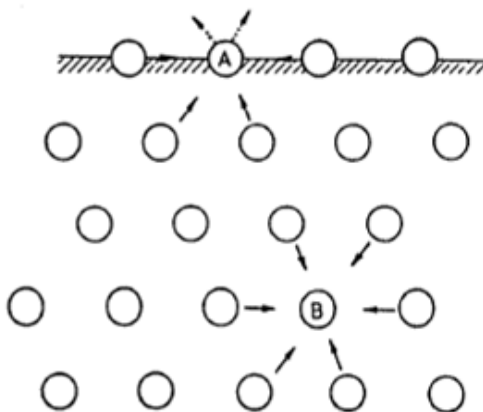
Povrchem rozumíme takový objem materiálu, který v interakci s okolním prostředím, působením vnějších podmínek, funguje jako prostředník, kdy dochází jednak ke změně vlastností, tak i ke změnám pod povrchem materiálu. Tento objem materiálu budeme nazývat povrchovou vrstvou, naopak povlak vzniká nebo se vytváří na povrchu kovu. [6]

4.1. Struktura povrchu

Volný povrch kovů si můžeme představit jako soubor velkého množství zrn, která tvoří rozhraní mezi pevnou fází a okolím. Charakteristickou vlastností každého povrchu pevné fáze je tzv. **skoková změna symetrie sil**. Síly, které působí na atomy kovu uvnitř objemu materiálu, jsou vzájemně vykompenzovány působením okolních atomů. V případě atomů kovu v povrchové vrstvě tomu tak není (viz Obr. č. 12), což má tyto důsledky:

1) relaxace povrchu, kdy vzdálenost povrchové vrstvy je jiná, než je vzdálenost ekvivalentních rovnoběžných rovin s povrchem v objemu materiálu,

- 2) rekonstrukce povrchu, kdy uspořádání atomů v rovině povrchu je jiné než v ekvivalentní rovině krystalu,
- 3) povrchová vrstva nemusí být rovinná,
- 4) neúplné nasycení povrchových vazeb, kdy dochází k hromadění molekul plynu v blízkosti povrchu, tzn., že dochází k adsorpci. [6]



Obr. č. 12: Schéma působení sil na atom uvnitř krystalu (B) a na povrchu (A) [6]

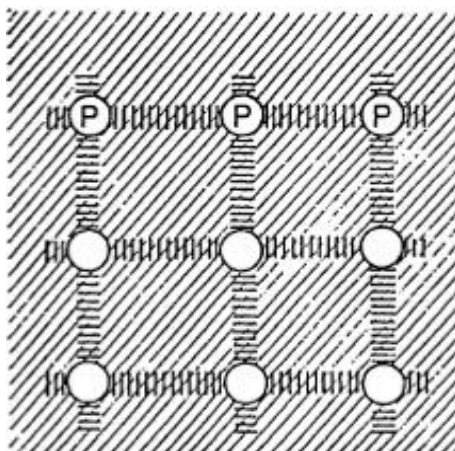
O vzniku nového povrchu rozhoduje **povrchová energie**, vyplývající z obecné podmínky o termodynamické rovnováze, která říká, že tato energie musí být minimální, pro vytvoření stabilní (jednotkové) plochy na povrchu. [6]

$$dG = dG_v + dG_s = 0 \quad (14)$$

dG_v – objemová složka energie,

dG_s – povrchová složka energie.

Se strukturou povrchu bezprostředně souvisí i **elektronová struktura**, kterou rozumíme jednak energetické spektrum elektronů a jednak prostorové rozložení elektronových hustot. Elektronová struktura rozhoduje o **chemické reaktivitě povrchu kovu**. O chemické reaktivitě rozhodují **lokalizované elektrony**, tj. oblasti se zvýšenou elektronovou hustotou v krystalové mřížce. **Delokalizované elektrony** odpovídají stavu mezi izolovaným atomem a atomem uvnitř krystalu, viz Obr. č. 13. [6]



Obr. č. 13: Schéma rozložení elektronových hustot (prostě šrafování oblast delokalizovaných elektronů, hustší šrafování oblast lokalizovaných elektronů) [6]

Delokalizované elektrony slouží jako zásobník elektronů pro zachycování částic v plynné fázi a zároveň odvádí přebytečnou energii molekul plynu.

Interakci plynu s pevnými částicemi popisuje veličina **počet nárazů molekul** vztahem:

$$Z = 10^{18} \times p \quad (15)$$

p – tlak (Pa).

Doba potřebná k úplnému pokrytí povrchu je popsána vztahem:

$$\tau = 10^{15} / Z = 10^{-4} / p \quad (16)$$

Koeficient pravděpodobnosti ulpění plynu s povrchem je popsán vztahem:

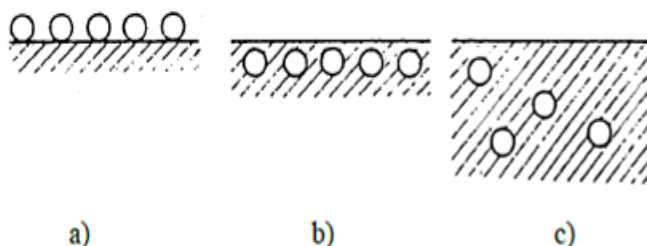
$$S = (d_n / d_t) / Z \times A \quad (17)$$

d_n / d_t – rychlost adsorpce.

Koeficient pravděpodobnosti ulpění závisí na teplotě a míře pokrytí povrchu adsorbátem. Samotná doba pokrytí povrchu je ca 10^{-9} s.

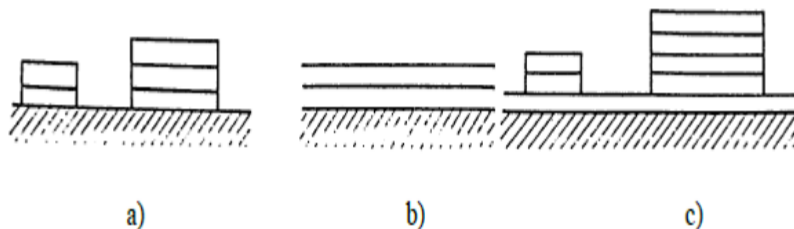
Adsorpci můžeme rozdělit na: 1) **chemisorpci**, kdy molekuly adsorbátu jsou k povrchu vázány chemicky a 2) **fyzikální adsorpci**, kdy se uplatňují síly podobné silám při kondenzaci plynů.

Při interakci plynů s povrchy pevných látek vznikají různé jevy: 1) tvorba jedné vrstvy adsorbovaných částic (chemisorpce), 2) vytvoření více vrstev (fyzikální adsorpce), 3) pronikání částic do povrchové vrstvy (inkorporace) a 4) pronikání částic do větších hloubek, viz Obr. č. 14 [6]



Obr. č. 14: Umístění částic při sorpci na rozhraní pevné a plynné fáze; a) chemisorpce, b) inkorporace, c) adsorpce [6]

Při vzniku vrstev na povrchu se uplatňují různé mechanismy a to: 1) tvorba vícevrstevých objemových ostrůvků, Volmer-Weberův mechanismus, 2) postupná tvorba úplných monovrstev, Frankův-van der Mervův mechanismus a 3) po vzniku první monovrstvy vznikají prostorové ostrůvky, Stranskiho-Krastanův mechanismus, viz Obr. č. 15. [6]

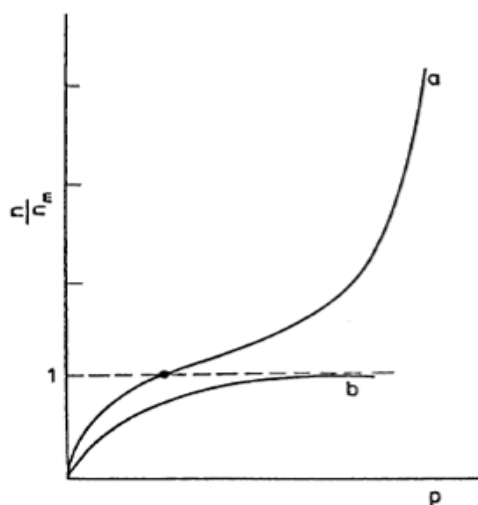


Obr. č. 15: Mechanismy vzniku povrchových vrstev; a) Volmer-Weberův, b) Frankův-van der Mervův, c) Stranskiho-Krastanova [6]

Při kontaktu molekul plynu s povrchem se mění jednak povrchová vrstva absorbentu, ale i samotné molekuly plynu. Při chemisorpci dochází u zachycených molekul plynu povrchem

k jejich disociaci, tj. k jejich rozpadu. Vznik „chemické sloučeniny“, tj. průběh chemisorpce, na povrchu krystalu je podmíněn daným strukturálním uspořádáním, tzn., že chemisorpce nevzniká na libovolném místě, ale např. nad jedním povrchovým atomem nebo nad dvěma povrchovými atomy adsorbentu v můstkové pozici atd. Potom mluvíme o tzv. lokalizované adsorpci. Jestliže jsou lokalizované adsorpce (místa adsorpce) navzájem ekvivalentní, pak hovoříme o tzv. ideálním (homogenním) povrchu, jestliže nejsou ekvivalentní, pak mluvíme o tzv. reálných (heterogenních) površích. [6]

Adsorbované množství molekul plynu povrchem krystalu při konstantní teplotě, závisí především na tlaku a nejlépe ho popisuje tzv. **adsorpční izoterma**. Nejznámějšími typy izoterm jsou Langmuirova izoterma, pro popis monomolekulární adsorpce a BET (Brunauer, Emmet, Teller) izoterma, pro popis polymolekulární adsorpce, viz Obr. č. 16. [6]



Obr. č. 16: Průběh izotermy BET; a) Langmuirova izoterma, b) n – počet adsorbovaných molekul, n_m – počet adsorpčních míst na povrchu, p – tlak v plynné fázi [6]

Při chemisorpci vyšší teplota podporuje zvýšení adsorbovaného množství látky (po překonání molekul plynu aktivační bariéry energie). Při fyzikální adsorpci vyšší teplota, kdy aktivační energie je nulová, podporuje zmenšení adsorbovaného množství látky povrchem a to proto, že střední doba životnosti částic zachycených povrchem se snižuje.

Střední doba života částic v adsorbované vrstvě, při stabilní chemisorbované vrstvě je, $\tau = 10^3$ až 10^{60} s, při dynamickém stavu je střední doba života částic, $\tau = 10^{-13}$ až 10^{-10} s. [6]

4.2. Chemické vlastnosti povrchu

Chemickými vlastnostmi povrchu chápeme změny oxidačního stavu nebo změny chemického složení prvků na mezifázovém rozhraní. Hlavní změny na mezifázovém rozhraní vznikají mezi krystalem a kapalinami nebo plyny. Změny povrchu kovového krystalu vznikají adsorpcí a chemisorpcí (viz kapitola 6. 1. této práce).

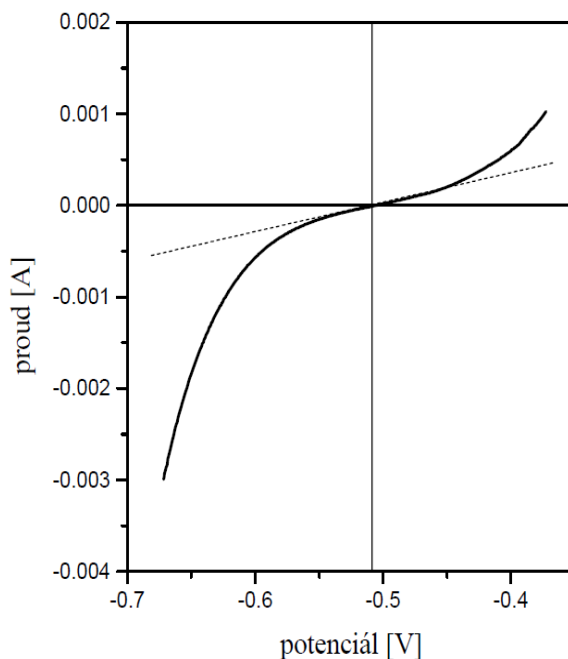
Změny povrchu krystalu v kapalném prostředí jsou charakterizovány kombinací dějů anodické oxidace (rozpuštění kovů) a katodické redukce (redukce kyslíku nebo vylučování vodíku). **Anodická oxidace**, anodické rozpouštění, vzniká ionizací atomu kovu na povrchu krystalu, který následně přechází do elektrolytu. Snadnost, s jakou atom kovu ztrácí elektrony, které přecházejí do elektricky vodivého roztoku, elektrolytu, nazýváme elektrodovou ušlechtilostí kovu, která je určena standardním elektrodovým potenciálem kovu, popsáném tzv. Beketovou řadou (viz kapitola 3.1., Obr. č. 3 této práce).

Iontová vodivost elektrolytu je způsobena dvěma druhy iontů, které se váží na molekuly vody, čímž vzniká reakce, které říkáme **hydratace**. Důsledkem hydratace je dipólové uspořádání molekul vody. Hydratace má dále vliv na změnu energie při přechodu kovových

iontů do roztoku. Průběh hydratace lze chápat jako chemickou reakci, která probíhá v těsné blízkosti povrchu kovu ponořeného do roztoku elektrolytu. Projevem této reakce je vznik určitého potenciálového rozdílu, tj. vzniku tzv. elektrodové dvojvrstvy.

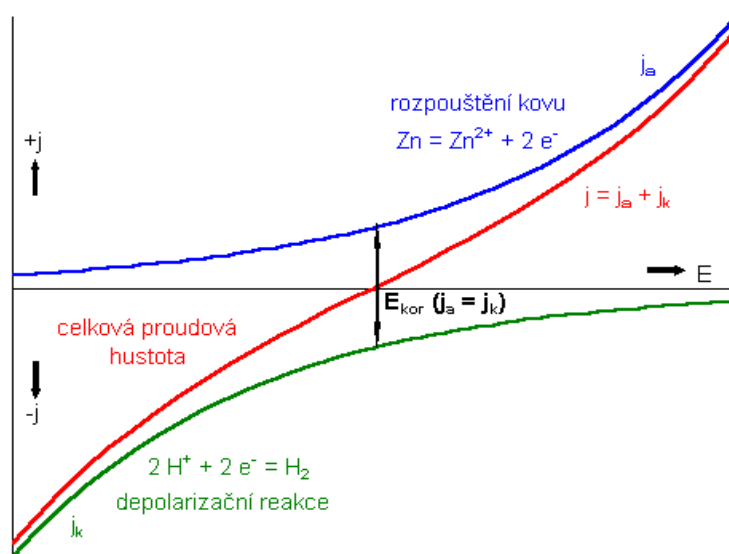
Rozdíl v elektrické vodivosti kovů a elektrolytů je způsoben tím, že nositeli elektrického náboje v elektrolytech jsou ionty a v kovech elektrony.

Rozpouštění kovu nejnázorněji popisují polarizační křivky, které vyjadřují závislost anodového proudu na elektrodovém potenciálu kovu, Obr. č. 17. [6]



Obr. č. 17: Lineární úsek na polarizační křivce v lineárních souřadnicích

Samotné rozpouštění kovu se dá nejlépe popsat elektrochemickou reakcí kovu ve vodivém prostředí, kterému obecně říkáme koroze kovů. Princip je popsán na případu ponoření kovové zinkové elektrody (anody) do kyseliny chlorovodíkové, kdy dochází k jejímu postupnému rozpouštění, tzn., že dochází ke korozní reakci a zároveň probíhá redukční, tzv. depolarizační reakce v kyselině vývojem vodíku. Oba děje, které probíhají při korozi současně, lze znázornit tzv. křivkou potenciál-proudová hustota, Obr. č. 18.

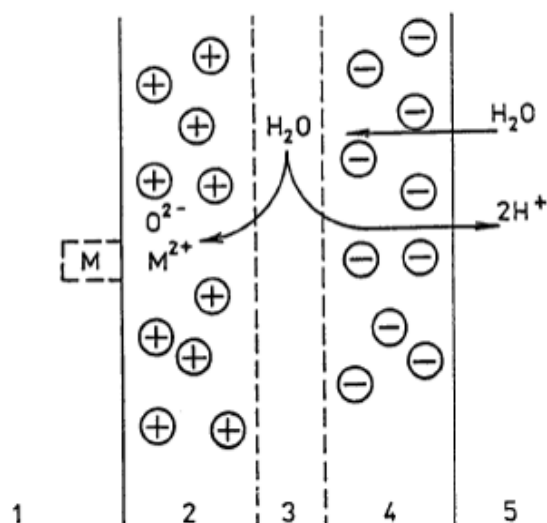


Obr. č. 18: Polarizační diagram pro korozi zinku s vodíkovou depolarizací [14]

Z Obr. č. 18 je patrné, že v kladné části diagramu, kde dochází k rozpouštění zinku, se se zvyšujícím se potenciálem E (mírou oxidační schopnosti korozního prostředí) exponenciálně roste i rychlost koroze. V záporné části diagramu naopak se zvětšujícím se potenciálem E rychlost koroze klesá. Potenciál se v laboratorních podmínkách mění přístrojem zvaným potenciostat. Jiným způsobem se změna potenciálu mění přidáváním látky, která snadno snižuje svůj oxidační stav do elektrolytu. Přímě měřitelná je celková proudová hustota j [A/mm^2], ($j = I / S$, kdy I - proud [A], S je průřez kolmý na plochu [mm^2]), jako součet dílčích proudových hustot, dle polarizační křivky, rozpustného kovu j_a a depolarizační reakce j_k ve vztahu $j = j_a + j_k$. V případě rovnosti proudových hustot $j_a = j_k$ se na povrchu zinku ustavuje tzv. samovolný korozní potenciál E_{kor} , kdy při E_{kor} je proudová hustota $j = 0$. Vychýlením potenciálu (polarizací) z hodnoty E_{kor} kladným směrem se rychlost anodického rozpouštění zinku exponenciálně zvyšuje. Polarizací záporným směrem se korozní rychlost snižuje.

Při elektrochemické reakci probíhají na povrchu kovu anodická oxidace kovu a katodická redukce korozního prostředí stejnou rychlostí a tato rychlost je rovna hodnotě korozního proudu, tzn. je rovna korozní rychlosti. Metody, které sledují závislost mezi elektrolytickým potenciálem kovu a procházejícím proudem, se nazývají elektrochemické metody (např. metoda polarizačního odporu). [14]

Pasivní stav je charakterizován vznikem filmu nerozpustných sloučenin na povrchu kovu v oblastech s velmi malou korozní rychlostí. Povrchové filmy z těchto sloučenin zabraňují přenosu kationtů kovu do roztoku a aniontů z roztoku na povrch kovu. Pasivní stav je nejúčinnější, pokud má vlastnosti tzv. bipolárního filmu, znázorněné na Obr. č. 19.



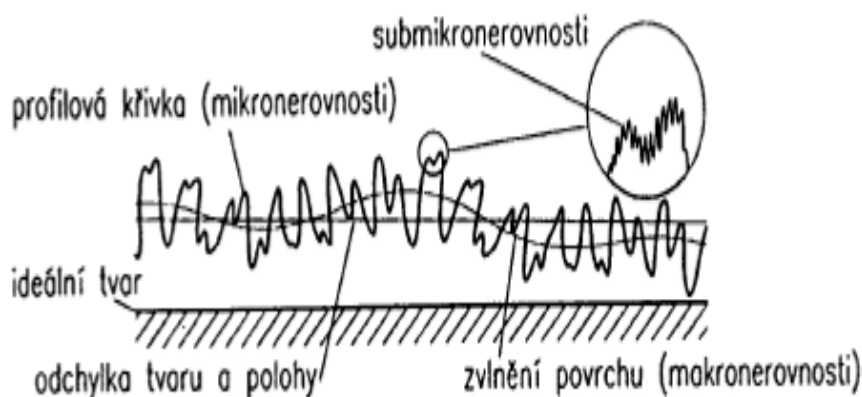
Obr. č. 19: Schéma bipolárního filmu; 1) kov, 2) vrstva citlivá na anionty, 3) vrstva citlivá na kationty, 4) vrstva neutrální, 5) elektrolyt [6]

Pasivní filmy mají velmi malou tloušťku od 1 do 10 nm. Nejlepší pasivitu u ocelí dosahují především (nejen) vysoce legované korozivzdorné oceli. Korozivzdorné oceli je možno rozdělit na oceli martenzitické, feritické, feriticko-austenitické a austenitické. Korozivzdorné oceli v sobě mohou, podle přísadových prvků, zahrnovat i další zlepšené vlastnosti v podobě vyšší odolnosti proti vysoké teplotě, žáruvzdornosti, vysoké teplotě při zaručené pevnosti, žáru pevnosti, odolnosti proti kyselinám a zásadám. Tato vlastnost je dosažena vytvořením ochranné, tzv. pasivní vrstvy daných přísadových prvků, která značně zpomaluje či zcela zamezuje korozi materiálu a to za předpokladu, že tato vrstva je po celém objemu materiálu nepoškozená a kompaktní a za předpokladu respektování podmínek stability pasivní vrstvy. [6, 14]

4.3. Mechanické a geometrické vlastnosti povrchu

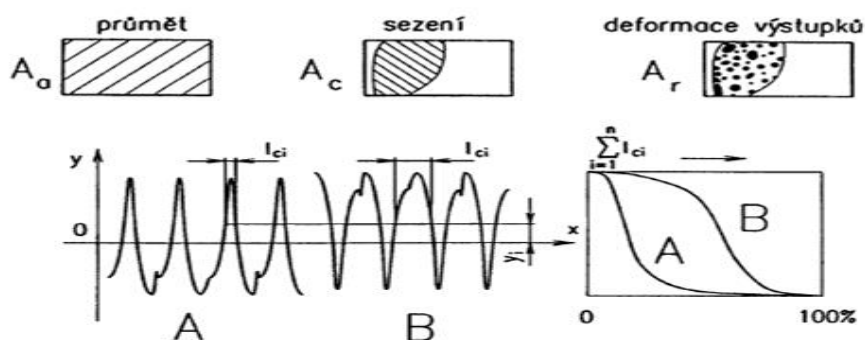
Geometrické vlastnosti povrchu nabývají na důležitosti z hlediska funkčních vlastností součástí například v optice anebo v případě styčných ploch dvou součástí, které jsou namáhány na tření, únavu atd. Není možné říct, že existuje dokonale rovinný povrch (ani u monokrystalů), kdy reálné povrchy polykrystalů jsou často „kontaminovány“ vznikem vrstev s odlišnými vlastnostmi, složením i strukturou.

Odchytky od ideální rovinnosti vznikají jako důsledek výroby součástí, kdy tyto součásti jsou zatíženy vnějšími silami anebo jsou vystaveny rozličným prostředím. Každý použitý nástroj při obrábění anebo dělení materiálu zanechává na povrchu materiálu charakteristické stopy, jako důsledek vzájemného pohybu mezi nástrojem a obráběným materiálem. Tyto stopy způsobují vznik makro a mikro nerovností, viz Obr. č. 20.



Obr. č. 20: Základní pojmy geometrie povrchu [6]

Tyto nerovnosti jsou ve výrobní dokumentaci ošetřeny přípustnými drsnostmi povrchu součástí, ev. danou odchylkou od geometrického tvaru a přesnosti součástí. Nerovnosti na povrchu součástí jsou vzájemným třením a opotřebením ploch ve styku dvou součástí namáhány na tuhost. Tuhost těchto výstupků je charakterizována tzv. nosnou šířkou profilu v dané výšce. Nosná šířka profilu je popsána tzv. Abbotovou křivkou profilu, viz Obr. č. 21.



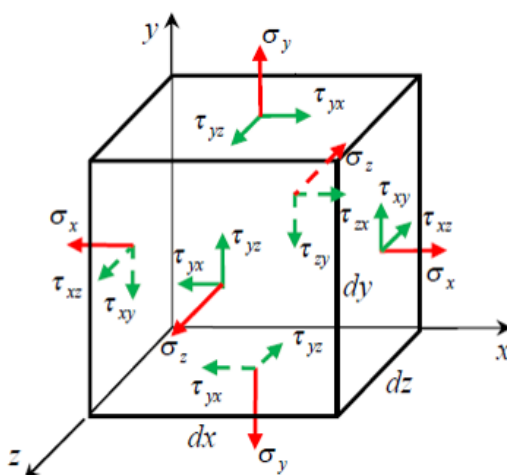
Obr. č. 21: Plochy kontaktu a nosná šířka profilu (Abbotovy křivky dvou profilů);
 A_r – reálná kontaktní plocha, A_c – obrysová plocha, část nominální plochy ve styku vlivem makronerovností plochy, A_a – nominální plocha, daná největšími rozměry [6]

Důležitými **mechanickými vlastnostmi** povrchu, které jsou vzájemně ovlivněny i výše danými funkčními vlastnostmi povrchu, jsou tvrdost povrchu a pnutí v povrchu materiálu.

Tvrdost, resp. mikrotvrdost povrchové vrstvy materiálu. Mikrotvrdost se měří daným tvarem indentoru, danou velikostí zatížení indentoru a je odvislá i od typu podkladového materiálu. Obtížnost měření mikrotvrdosti spočívá ve velikosti rozdílů vlastností podkladového materiálu a povrchové vrstvy a dále v tloušťce povrchové vrstvy. Jsou-li tyto rozdíly malé a

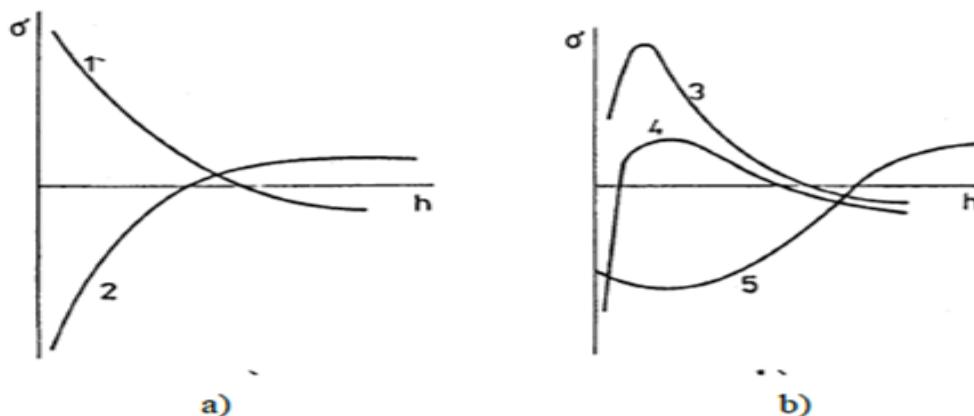
tloušťka povrchové vrstvy je také malá, je měření obtížnější a výsledky měření jsou nepřesnější. Hodnota měření mikrotvrlosti je souhrnnou informací o elastickém i plastickém chování materiálu v relativně malém objemu vtisku. Obecně se problémy s měřením mikrotvrlosti řeší velmi malým zatížením indentoru anebo je nutné uvažovat vliv podložky na změnu velikosti vtisku a to ze známé tvrdosti podložky a pak se z velikosti vtisku indentorem ovlivněné oblasti přepočítá naměřená hodnota tvrdosti povlaku.

Pnutí anebo také vznik mechanického napětí je stavem tělesa, kdy na něj působí nějaké vnější síly anebo je to míra rozložení vnitřních sil v tělese, způsobená působením vnějších sil na elementární plošku tělesa (viz Obr. č. 22). Výsledkem působení těchto sil může být vznik deformace, zdeformování, změna tvaru tělesa. Mechanickým napětím rozumíme fyzikální veličinu pomocí, které popisujeme namáhání těles působením vnějších sil. [15]



Obr. č. 22: Elementární krychle s orientovanými složkami napětí [15]

Vnějšími silami, které na materiál působí, mohou být nehomogenity elastických a plastických deformací, ale i fázové a nerovnovážné stavy vyvolané použitými technologickými způsoby zpracování materiálu, jako jsou: lití, tuhnutí, tváření, tepelné zpracování, svařování nebo obrábění. Zbytková pnutí se mění v hloubce pod povrchem materiálu podle příčin vzniku plastických deformací, rozhodující na průběh zbytkových pnutí (velikost, smysl a gradient) ale je vliv základního materiálu, velikosti samotného pnutí a jeho průběh a tloušťka povrchové vrstvy. Na Obr. č. 23 jsou znázorněny charakteristické průběhy zbytkových napětí.



Obr. č. 23: Typické průběhy zbytkových pnutí pod povrchem; a) zbytková pnutí způsobená tepelným nebo mechanickým účinkem, b) zbytková pnutí vyvolaná kombinací různých mechanismů [6]

5. Porušování povrchu

5. 1. Koroze povrchu

5.1.1. Vznik koroze kovů

Slovo koroze pochází z latinského slova *corrodere* a v překladu znamená ohlodávat či okusovat. Koroze je schopnost kovu přecházet do stabilnějšího sloučení, ve kterém se vyskytuje i v přírodě. Koroze je obecně chápána jako samovolná a postupná degradace materiálů. Koroze znehodnocuje jak kovové, tak nekovové organické i anorganické materiály, např. degradace plastů, horniny. Koroze probíhá v atmosféře i v plynech, ve vodě i v kapalinách, zeminách, půdách a v ostatních chemických prostředích, které jsou s materiálem ve styku. Tato postupná degradace materiálu se může projevovat rozdílně a to: změnou vzhledu až po úplný rozpad integrity materiálu. U kovů a slitin kovů, kovových předmětů, koroze začíná obvykle na povrchu předmětu a postupuje dovnitř materiálu. Dříve hladký povrch součásti je drsný. Schopnost odolávat korozi je daná povahou kovu nebo složením slitiny kovu, prostředím a jeho chemickým složením, teplotou, vlhkostí. [16]

5.1.2. Projevy koroze

Projevy koroze rozumíme změnu jakékoliv složky korozního systému, tzn. změnu kteréhokoliv z kovu nebo kovů tvořících korozní systém a jakékoliv složky korozního prostředí. Korozní projev obecně zhoršuje funkci kovu, zhoršuje prostředí nebo technický systém, jehož je kov součástí.

Viditelnými projevy koroze jsou korozní produkty (zplodiny), rez a okuje. Rez se převážně skládá z hydratovaných oxidů železa. Okuje vznikají za vysokých teplot jako vrstva korozních produktů usazená na povrchu materiálu.

Dalšími projevy koroze jsou hloubka průniku koroze a rychlost koroze. Hloubka průniku koroze je vzdálenost mezi původním povrchem kovu a bodem na povrchu kovu napadeného korozi. Rychlost koroze je přírůstek hloubky koroze za jednotku času anebo hmotnost kovu změněného na korozní zplodiny. [17]

5.1.3. Protikorozní ochrana materiálů volbou vhodného materiálu

Obecně se volí takový druh materiálu, který musí splnit kritéria konstrukce z hlediska funkce zařízení, vhodnosti konstrukce zařízení, pevnosti a tuhosti zařízení, z hlediska prostředí, v kterém bude zařízení použito, z hlediska ceny atd. Hlavním kritériem je pevnost konstrukce zařízení (tah, tlak, smyk, ohyb, krut), které je v zásadě dosaženo vhodnou volbou materiálu. Tento materiál musí splňovat podmínku přenesení tzv. maximálních nebo dovolených napětí, které se u staticky namáhaných materiálů dají vyjádřit vztahem:

$$\sigma = R / k \leq \sigma_{\max}, \quad (18)$$

R - pevnostní charakteristiky (R_e mez kluzu, $R_{0,2}$ smluvní mez kluzu, R_m mez pevnosti),
k - koeficient bezpečnosti.

Do volby materiálu zahrnujeme i stavy, kdy je materiál zatěžovaný proměnlivým napětím nebo pracuje za nízkých či vysokých teplot. [14]

5.1.3.1. Kovové materiály

Koroze a degradace postihuje prakticky všechny materiály. Mezi nejpoužívanější materiály se řadí zejména slitiny na bázi Fe a C, které jsou známy jako oceli a litiny. Nejvíce se obecně v technické praxi používají materiály na bázi Fe. Fe ve spojení s C tvoří slitiny známé jako ocel a litina. Oceli jsou slitiny Fe s C do 2,14 % podle metastabilního diagramu Fe-Fe₃C a litiny jsou slitiny Fe s C od 2,11% koncentrace uhlíku podle stabilního diagramu Fe-C. [18] Tato práce se bude dále zabývat v převážné míře korozi ocelí, kdy ostatní materiály, jako jsou neželezné kovy a jejich slitiny, nekovové anorganické materiály a polymerní materiály jsou uvedeny v odkazu. [14]

Nelegované a nízkolegované oceli

Mezi nelegované oceli patří oceli konstrukční, obvyklé jakosti, ušlechtilé, kam řadíme oceli třídy 10-12. Třidu 12 označujeme jako ocel uhlíkovou, kdy podle obsahu uhlíku tyto oceli dělíme na nízkouhlíkové do 0,25 %, středně uhlíkové od 0,25 % do 0,6 % a vysokouhlíkové nad 0,6 %. [18]

Mezi nízkolegované oceli patří oceli konstrukční, obvyklé jakosti, ušlechtilé, slitinové, kam řadíme oceli třídy 13-16, se součtem legovacích prvků do 2,5 % (středně legované součet legovacích prvků od 2,5 % do 5 %, výše legované součet legovacích prvků od 5 % do 10 % a vysoce legované součet legovacích prvků více než 10 %). [18]

Rychlost a intenzita postupu koroze je u těchto ocelí dána především agresivitou korozivního prostředí, kde se tyto materiály vyskytují. Tyto oceli je v převážné míře nutné chránit před stykem s korozivním prostředím a to prostřednictvím ochranných nátěrů, úpravou prostředí, v kterých se nalézají, katodickou ochranou, metalizací. Výjimkou jsou v tomto případě nízkolegované oceli třídy 15 (15217 Atmosfix A, 15127 Atmosfix B), které mají zvýšenou korozivzdornost dosaženou vhodnou kombinací přísad prvků mědi, chromu a niklu s vyšším obsahem fosforu. Základní specifickou vlastností těchto ocelí se zvýšenou odolností proti atmosférické korozi (tzv. patinujících ocelí) je jejich schopnost tvořit za vhodných atmosférických podmínek postupně na svém povrchu vrstvu oxidů (patiny), která významně zpomaluje rychlost koroze. Počáteční korozní rychlost patinujících ocelí je přibližně stejná jako u běžných konstrukčních uhlíkových ocelí, vyšší odolnost proti atmosférické korozi se projeví až po určité době. Tvorba ochranné vrstvy korozních produktů, patiny, je podmíněna cyklickým působením mokrých a suchých period. [14]

Vysoce legované korozivzdorné oceli

Korozivzdorné oceli je možno rozdělit na oceli martenzitické, feritické, feriticko-austenitické a austenitické. Korozivzdorné oceli v sobě mohou, podle přísadových prvků, zahrnovat i další zlepšené vlastnosti v podobě vyšší odolnosti proti vysoké teplotě, žáruvzdornosti, vysoké teplotě při zaručené pevnosti, žáru pevnosti, odolnosti proti kyselinám a zásadám. Tato vlastnost je dosažena vytvořením ochranné, tzv. pasivní vrstvy daných přísadových prvků, která značně zpomaluje či zcela zamezuje korozi materiálu a to za předpokladu, že tato vrstva je po celém objemu materiálu nepoškozená a kompaktní a za předpokladu respektování podmínek stability pasivní vrstvy.

Pro dosažení optimální **korozivzdornosti** jsou používány tyto přísadové prvky a jejich kombinace chrom, nikl, molybden, mangan.

Chrom je základním přídavným prvkem pro zabezpečení korozivzdorných vlastností materiálu a to vytvořením pasivní vrstvy na povrchu materiálu. Při obsahu chromu o větším množství než 12 %, se tyto slitiny považují již za korozivzdorné. Prakticky je aplikováno 17 až 20 % množství chromu, event. 29 % množství chromu, což vede ke zvýšení stability pasivní vrstvy, a tím ke zlepšení korozivzdornosti. Další zvyšování množství chromu vede ke zhoršení mechanických vlastností, ke zhoršení svařitelnosti, ke zhoršení obrobitelnosti. [14]

Nikl přispívá ke korozivzdornosti ocelí hlavně v redukujících se vodných prostředích, silných anorganických kyselinách. Pro spolehlivou odolnost proti porušení korozním praskáním se považuje množství niklu kolem 30 %. Zvyšuje mez kluzu, houževnatost a korozní odolnost v redukujících kyselinách. [14]

Molybden v kombinaci s chromem zlepšuje vlastnosti pasivující vrstvy a to hlavně u vodných roztoků typu chladicích směsí, obsahujících chloridové ionty. Vliv přísad molybdenu se projevuje zlepšením korozní ochrany proti bodové a štěrbinové korozi. Při větších množstvích molybdenu stoupá riziko vzniku heterogenních struktur, které vede ke snížení korozní odolnosti. Tuto negativní vlastnost částečně potlačujeme přísadou dusíku. [14]

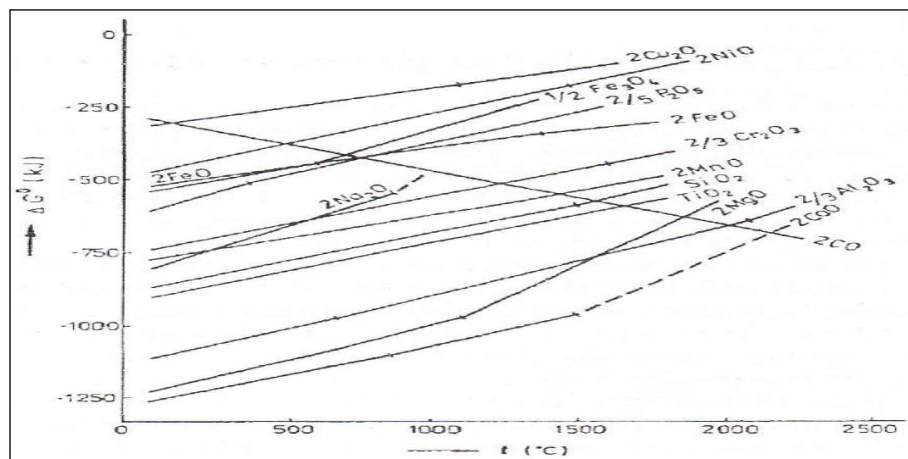
Mangan má při množství 5-10 % podobný účinek jako nikl, ale ve spojení se sírou vznikají nebezpečné sulfidy, které korozivzdornost naopak snižují. [14]

Dále existují protikorozní ochrany materiálů formou povlakování či aplikací ochranných nátěrů, úpravou prostředí, vhodnou úpravou konstrukce výrobku a pomocí elektrochemické ochrany.

5.1.4. Druhy koroze

5.1.4.1. Chemická koroze

Chemická koroze je schopnost kovového povrchu součástky vstupovat do přímé chemické reakce s elektricky nevodivým prostředím, v kterém se nalézá. U většiny kovů probíhá samovolně. K chemické korozi dochází v plynech a v atmosféře za normálních i zvýšených teplot a v elektricky nevodivých kapalných prostředích. Produkty koroze jsou přímo v místě, kde k chemické reakci došlo. O korozní chemické reakci, při které vznikají korozní produkty, nejnázorněji vypovídají tzv. Ellinghamovy diagramy, Obr. č. 24. Tyto diagramy jsou znázorněním změn volné entalpie ΔG (Gigsonova energie značená písmenem G, která popisuje chemické děje za podmínek konstantního tlaku, konstantní teploty a konstantních látkových množství) v závislosti na teplotě. [16]



Obr. č. 24: Ellinghamův diagram reakce vybraných kovů s 1 molem kyslíku [16]

Rychlost chemické koroze je dána především charakterem korozních zplodin a je poměrem mezi molárním objemem korozních zplodin V_M a atomovým objemem kovu V . Význam tohoto poměru je vyjádřen tzv. Pilling-Bedworthovým číslem (**PBC**), které stanoví ochranný účinek korozní vrstvy, tzn. zabránění přístupu korozní složky prostředí k povrchu součásti, Obr. č. 25. Pakliže: $PBC = V_M / V < 1$ vrstva nemá žádný ochranný charakter,

PBC = VM / V ≥ 1 vrstva má ochranný charakter, **PBC = VM / V >> 1** vrstva je nestabilní s vnitřním pnutím, v důsledku čehož dochází k popraskání ochranné vrstvy na povrchu součásti, a tím i k znehodnocení ochranné vrstvy.

Kov	Oxid	PB číslo	Kov	Oxid	PB číslo
Na	Na ₂ O	0,55	Ni	NiO	1,65
Li	Li ₂ O	0,58	Ti	TiO ₂	1,73
Al	Al ₂ O ₃	1,28	Fe	FeO	1,80
Pb	PbO	1,31	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Zn	ZnO	1,55	Cr	Cr ₂ O ₃	2,07
Cu	Cu ₂ O	1,64	Mo	MoO ₃	3,30

Obr. č. 25: Hodnoty Pilling-Betworthova čísla vybraných kovů [16]

V případě vzniku korozních produktů, které jsou plynné, kapalné anebo tuhé korozní produkty nemají ochrannou schopnost, pak koroze probíhá při konstantní teplotě a konstantní rychlosti. Tento děj můžeme vyjádřit vztahem:

$$m = k_1 \times \tau \quad (19)$$

m - korozní změna [mm/rok],

k_1 - teplotní konstanta

τ – čas [s].

V případě, že tuhé korozní vrstvy mají alespoň částečnou ochrannou schopnost, probíhá rychlost koroze za vyšších teplot podle vztahu:

$$m^n = k_2 \times \tau \quad (20)$$

$$n = 1,5 - 2,8.$$

V případě přechodu mezi korozi za vysokých teplot a nízkých teplot probíhá rychlost koroze podle vztahu:

$$m^3 = k_2 \times \tau \quad (21)$$

V případě nízkých teplot a vzniku tenkých vrstev reakčních produktů probíhá korozní rychlost podle logaritmického vztahu:

$$m = k_4 \times (\ln k_5 + k_6 \times \tau) \quad (22)$$

Konstanta k se určuje z tzv. Arrheniova vztahu, kdy:

$$k = A \cdot (-E / R \times T) \quad (23)$$

A - frekvenční faktor,

E - aktivační energie (obvykle konstantní).

Na rychlost koroze má tudíž rozhodující vliv korozní prostředí, v kterém se součástka nachází, kdy toto prostředí ovlivňuje charakter korozních zplodin. Dále má vliv na rychlost koroze stoupající teplota, která podporuje rychlost difuze a podporuje zvýšení vodivosti produktů koroze.

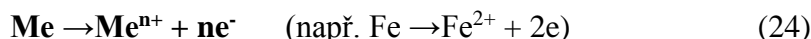
Chemickou korozi dále můžeme rozdělit na korozi mezi kovy a plynným prostředím (atmosférou) a to jako: A) korozi v oxidačně působících plynech (kyslík, vzduch, oxid sírový, oxid siřičitý aj.),

B) korozi v redukčně působících plynech (vodík, amoniak, metam aj.)

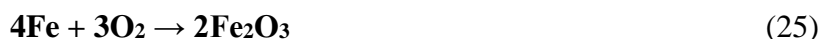
[16]

A) Koroze v oxidačně působících plynech

Při oxidaci látka elektrony uvolňuje a její oxidační číslo se zvyšuje, tzn., že je to děj, při kterém reaktant (např. kov Me) ztrácí valenční elektrony podle vztahu:



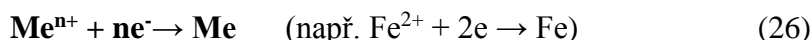
Pro samotné navození chemické reakce = koroze je potřeba tzv. oxidačního činidla, tj. látky, která při oxidačně-redukční reakci vyvolává oxidaci jiné látky a sama se při tom redukuje. Například v případě koroze železa podle chemické rovnice:



je oxidačním činidlem kyslík, který se redukuje v podobě oxidu železitého. V případě iontů kyslíku a železa, které mají vysokou difuzní pohyblivost a to hlavně při vysokých teplotách dochází u běžných konstrukčních ocelí k rychlé oxidaci povrchů součástí z této oceli. Pro zvýšení odolnosti proti oxidaci se do ocelí přidávají legovací prvky v podobě přísad a to hlavně přísad křemíku, hliníku a chromu. Koroze sirnými složkami je další příčinou degradace kovových materiálů, kdy kovy reagují s těmito složkami za vzniku sulfidů. K chemické korozi je přitom dostačující obsah těchto složek v plynném prostředí v řádu setin až desetin procent. Sulfidy mají horší ochranné vlastnosti než oxidy, s větším množstvím strukturních poruch a horší přilnavostí k povrchu kovového materiálu. Tento způsob koroze může být navíc urychlen degenerativními účinky uvolňujícího se vodíku v případě sloučení sirovodíku a kovu (př. $\text{Me} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MeS} + \text{H}_2$). [16]

B) korozi v redukčně působících plynech

Při redukci látka elektrony přijímá a její oxidační číslo se snižuje, tzn., že je to děj, při kterém reaktant (např. kov Me) přijímá valenční elektrony podle vztahu:



Pro samotné navození chemické reakce = koroze je potřeba tzv. redukčního činidla, tj. látky, která při oxidačně-redukční reakci vyvolává redukci jiné látky a sama se při tom oxiduje. Nejvíce rozšířená je vodíková koroze, která se vyskytuje v redukčních prostředích, kde je přítomen vodík. Při vysokých teplotách a tlacích dochází k chemické reakci vodíku s cementitickým uhlíkem za vzniku metanu podle chemických rovnic:



anebo

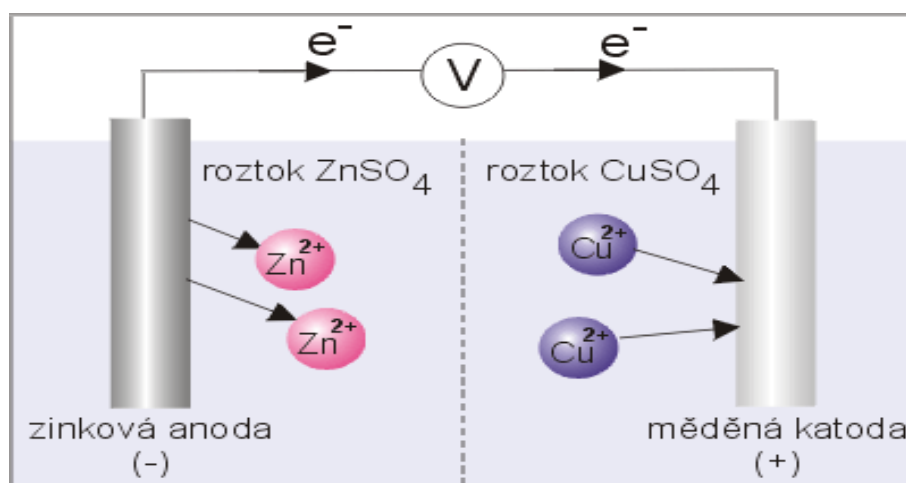


V důsledku čehož dojde k oduhličení materiálu a ke vzniku metanu. Tento metan v oceli nedifunduje a soustředí se po hranicích zrn materiálu. Metan vyvolává v těchto místech svým působením vysoké tlaky, které způsobují vysoká vnitřní pnutí. Z tohoto důvodu je materiál křehký s nebezpečím vzniku trhlin. Vodíkové korozi se nejčastěji zabraňuje legováním ocelí

pomocí chromu, molybdenu nebo vanadu, event. wolframem, titanem, niobem a zirkoniem, které tvoří karbidické struktury, které nereagují s vodíkem. [16]

5.1.4.2. Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze vzniká v důsledku tvorby elektrického proudu ve vodivém prostředí, elektrolytu (roztoky zásad, solí a kyselin). Je to chemická oxidačně-redukční reakce, která probíhá mezi anodou (oxidace) a katodou (redukce) a to podobně jako v galvanickém článku, tzn., že galvanický článek bude pracovat tak dlouho, dokud se zinková anoda úplně nerozpustí anebo koncentrace Cu^{2+} iontů nebude rovna nule, Obr. č. 26. Na podobném principu probíhá i elektrochemická koroze, tzn., že anoda je zdrojem elektronů a katoda tyto elektrony přijímá a to: 1. vybitím iontů vodíkem (depolarizace vodíková), 2. redukcí kyslíku, který je rozpuštěný v elektrolytu (depolarizace kyslíková). Obě reakce se podmiňují a probíhají současně, když kovem neprotéká elektrický proud. [16]



Obr. č. 26: Galvanický článek [5]

Základem elektrochemické koroze je tedy anodické rozpouštění, které můžeme vyjádřit chemickou rovnicí (24). Rovnovážný děj elektrochemické koroze lze vyjádřit pomocí Nerstovy rovnice, která charakterizuje tzv. rovnovážný potenciál E_R vztahem:

$$E_R = E_0 + \frac{RT}{Zf} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (29)$$

E_0 - standardní potenciál daného kovu (elektrody), který charakterizuje elektrochemickou ušlechtilost kovu,

F - Faradayova konstanta (96487 C/mol),

n - valence,

$a_{\text{Me}^{n+}}$ - aktivita iontu kovu,

z - počet elementárních nábojů na jednom kationtu.

Elektrochemická ušlechtilost kovu je dána tzv. **Beketovovou řadou kovů**, která řadí kovy podle hodnot jejich standardního elektrodového potenciálu (vztaženého k vodíkové elektrodě, platina sycená vodíkem), avšak skutečná korozní odolnost zcela neodpovídá elektrochemické ušlechtilosti kovů a to z různých příčin, např. vzniku na povrchu materiálu tuhých nerozpustných korozních zplodin, které brzdí oxidaci kovů, a tím zpomalují korozi, Obr. č. 27. [16]

Korozní ušlechtilost		Korozní odolnost	Korozní ušlechtilost		Korozní odolnost
E_0 [mV]	kov	kov	E_0 [mV]	kov	kov
+1,5	Au	Au	-0,403	Cd	Ni
+1,2	Pt	Pt	-0,440	Fe	Pb
+0,987	Pd	Pd	-0,740	Cr	Al
+0,799	Ag	Zr	-0,763	Zn	Sn
+0,337	Cu	Ti	-1,18	Mn	Fe
-0,126	Pb	Ag	-1,53	Zr	Cd
-0,136	Sn	Mo	-1,63	Ti	Zn
-0,20	Mo	Cr	-1,66	Al	Mg
-0,25	Ni	Cu	-2,37	Mg	Mn

Obr. č. 27: Elektrochemická ušlechtilost a korozní odolnost kovů ($T = 25^\circ\text{C}$) [14]

Elektrodový potenciál je významný z hlediska průběhu elektrodové reakce. Je-li potenciál elektrody E_0 roven rovnovážnému elektrodovému potenciálu E_R , je reakce v dynamické rovnováze a rovnice běží oběma směry totožnou rychlostí. Pokud je $E_R \neq E_0$, reakce probíhá ve směru oxidace ($\eta > 0$) nebo ve směru redukce ($\eta < 0$). Přepětí η je hnací silou elektrodové reakce vyjádřené rovnicí:

$$E_R - E_0 = 0 \neq \eta \quad (30)$$

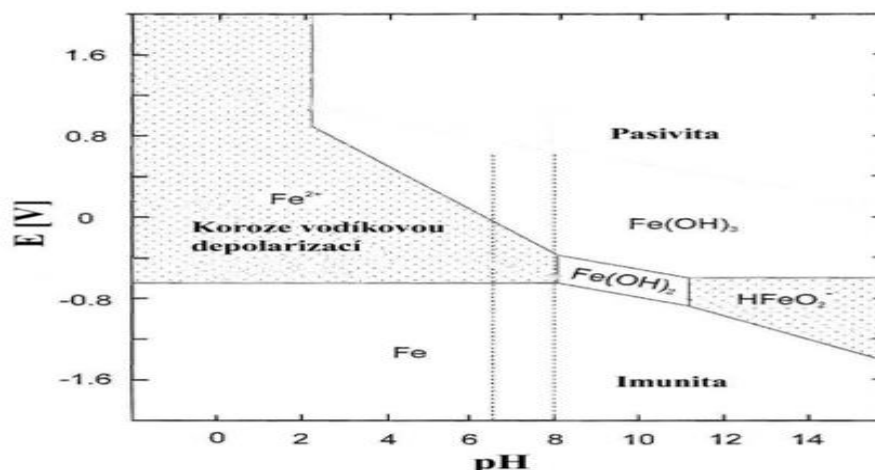
Přepětí η je úměrné změně Gibbsovy volné entalpie vyjádřené rovnicí:

$$\Delta G = n \times F \times (E_R - E) = n \times F \times \eta \quad (31)$$

F - Faradayovu konstantu,

n - počet přenesených elektronů.

Vliv pH na průběh korozních dějů nejlépe popisují diagramy, které poprvé zpracoval Marcel Pourbaix v roce 1938. Tyto mapy poukazují na oxidační sílu v elektrochemických polích rovnovážného potenciálu E_R a pH. Tyto diagramy ohraničují ty části mapy, v kterých se předpokládá koroze, pasivita anebo imunita materiálu, Obr. č. 28.



Obr. č. 28: Pourbaixův diagram pro Fe [22]

Diagram na Obr. č. 28 ukazuje, že koroze železa je možná ve velkém rozsahu pH. Při zvýšených hodnotách elektrodového rovnovážného potenciálu se vytváří pasivační vrstva $\text{Fe}(\text{OH})_2$, případně $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Vztah pro výpočet rychlosti probíhající reakce můžeme vyjádřit elektrickým proudem a je dán Faradayovým vztahem:

$$\mathbf{m} = \mathbf{A} \times \mathbf{Q} / \mathbf{n} \times \mathbf{F} = \mathbf{A} \times \mathbf{i} \times \mathbf{t} / \mathbf{n} \times \mathbf{F} \rightarrow \mathbf{m} / \mathbf{t} = \mathbf{A} \times \mathbf{i} / \mathbf{n} \times \mathbf{F} \quad (32)$$

m - množství zreagované látky,

A - relativní atomová nebo molekulová hmotnost reagované látky,

Q - prošlý elektrický náboj,

i - proud,

t - čas.

Rychlost reakce (\mathbf{m} / \mathbf{t}) je tedy přímo úměrná procházejícímu proudu.

Podle velikosti elektrod korozního článku rozlišujeme makročlánky, mikročlánky a submikročlánky. Makročlánky vznikají spojením dvou různě ušlechtilých kovů v korozním prostředí (rozpuští se ten méně ušlechtilý – anodová reakce, př. spoj hliníkové slitiny s bronzovým šroubem ve vodě). Mikročlánky vznikají nestejnorodostí kovů a slitin v chemickém složení a struktuře. Submikročlánky jsou vyvolané napěťovými poli v okolí dislokací, vakancí. Průběh korozních a tedy elektrochemických reakcí ovlivňuje řada vnějších i vnitřních faktorů. Vnější faktory jsou například pH elektrolytu, inhibitory, teplota. Vnitřní faktory jsou například stav povrchu materiálu, vnitřní pnutí v materiálu, chemické složení a mikrostruktura materiálu. [\[16, 14\]](#)

5.1.4.3. Rovnoměrná koroze

Při styku kovu a korozivního prostředí se začne na jednotlivých zvláště aktivních místech projevovat korozní děj. Tento děj se postupně rozšiřuje po celém povrchu materiálu a rovnoměrně rozpouští celý povrch materiálu stejnou rychlostí a při stejném úbytku kovu. Projevem je korozní úbytek materiálu a znehodnocení povrchu materiálu korozními zplodinami, Obr. č. 30. [\[16, 14\]](#)

5.1.4.4. Nerovnoměrná koroze

Vzniká jako důsledek nehomogenity materiálu nebo nehomogenity korozního prostředí. Vzniká na některých místech kovu anebo napadá jen některé struktury kovu. Průběh koroze v postižených místech a strukturách je většinou různou rychlostí. [\[16, 14\]](#)

5.1.4.5. Důlková koroze

Vzniká jako poškození pasivní vrstvy, u snadno pasivovatelných kovů nebo korozivzdorných ocelí, v určitém místě kovu, v důsledku čehož se toto poškození projeví vytvořením korozního epicentra. K tomuto poškození obvykle dochází v korozivním prostředí obsahujícím ionty Cl^- nebo oxidy kyslíku. Hloubka i šířka napadeného místa je přibližně stejná, Obr. č. 30. Důležitým ukazatelem protidůlkové koroze nerezové oceli v prostředí s chlorem je tzv. PRE, ev. PREN číslo. Velikost tohoto čísla je ovlivněna hlavně složením nerezové oceli. Důležitými legovacími prvky jsou chrom, molybden, dusík, ev. wolfram. Vztah pro výpočet PREN je:

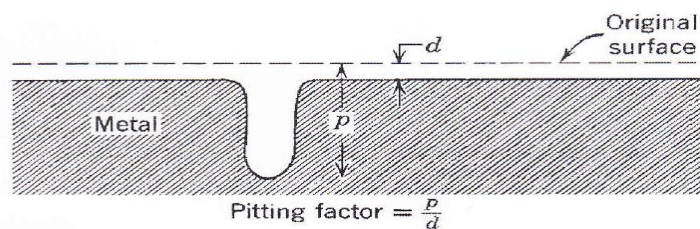
$$\text{PREN} = 1 \times \% \text{Cr} + 3,3 (\% \text{Mo} + 0,5 \% \text{W}) + 16 \times \% \text{N} \quad (33)$$

Dále obecně platí, že čím vyšší je číslo PREN, tím vyšší je odolnost nerezové oceli proti důlkové korozi. [\[16, 14, 21\]](#)

5.1.4.6. Bodová koroze (pitting)

Podobný proces vzniku jako u důlkové koroze, ale podstatnou odlišností je to, že hloubka korozního napadení je podstatně větší než šířka napadení. Z tohoto důvodu je tato koroze nebezpečnější. U bodové koroze se uvádí i tzv. činitel bodové koroze, což je poměr mezi nejhlubším místem napadení p ku průměrnému zeslabení d viz Obr. č. 29, Obr. č. 30. [16, 14, 20]

TYPES OF CORROSION DAMAGE



Obr. č. 29: Činitel bodové koroze [20]

5.1.4.7. Štěrbinová koroze

K štěrbinové korozi dochází v úzkých místech, štěrbinách a kapilárách kovových materiálů, kde je malé množství elektrolytu odděleno od vnějšího zbylého elektrolytu. Kyslík, který je obsažen v elektrolytu uzavřeném ve štěrbině, je depolarizační reakcí spotřebován, čímž se z povrchu štěrbin stává anoda, kde dochází k samotné oxidaci, korozi kovu. Štěrbinová koroze vzniká zpravidla nevhodným řešením šroubových spojů, u bodových svarů, u nýtových spojů, pod podložkami aj., Obr. č. 30. [16, 14]

5.1.4.8. Mezikrystalová koroze

Mezikrystalová koroze je nejvýraznějším příkladem vlivu strukturních změn kovu na jeho korozní odolnost. Její příčinou je strukturní a chemická heterogenita kovu na hranicích zrna, kdy hranice zrna korodují podstatně rychleji než samotné zrno. Materiál korodující mezikrystalově ztrácí mechanické vlastnosti, ztrácí soudržnost, aniž by došlo k pozorovatelné vzhledové změně. Mezikrystalová koroze se projevuje nejčastěji u korozivzdorných ocelí po tepelném zpracování (např. svařování). Příčiny mezikrystalové koroze se odvíjejí od charakteru korozních prostředí a jednotlivých slitin. Mezi tyto příčiny patří: vznik precipitátu na hranici zrn, který je chudší o složku odolávající korozi (např. chrom), vzniklý precipitát vytváří velké pnutí, které přenáší do okolního prostředí, vyloučená fáze na hranicích zrn má rozdílnou korozní odolnost než samotné zrno, Obr. č. 30. [16, 14]

5.1.4.9. Porušování korozi za napětí

Vzniká současným působením napětí a styku materiálu s korozivním prostředím. Původ napětí v materiálu může být různý: z vnějších příčin, zatížení prvku statickou silou či dynamickými silami, přičemž nás zajímá jen tahová složka napětí, z vnitřních příčin jako zbytková pnutí po tváření za studena, svařování, nevhodné tepelné zpracování aj. V případě kombinace působení korozivního prostředí a statického namáhání na materiál dochází k tzv. **koroznímu praskání**. V případě kombinace působení korozivního prostředí a dynamického namáhání na materiál dochází k tzv. **korozní únavě**.

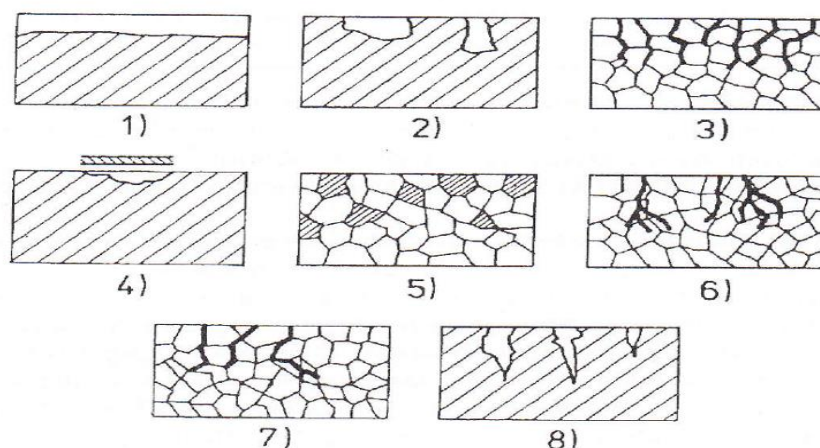
Korozní praskání je způsobeno napětím v materiálu, tím vznikou trhliny v materiálu, které vedou k porušení integrity materiálu, a tím k jeho prasknutí. Samotné trhliny působí jako koncentrátor napětí a ve spojení s korozivním prostředím dojde k šíření těchto trhlín, které

vedou po hranicích zrn, mezikrystalově a nebo přes jednotlivá zrna, transkrystalově, Obr. č. 30.

Korozní únava je způsobena dynamickým namáháním materiálu a to hlavně její tahovou složkou. Porucha celistvosti povrchu materiálu vede ke tvorbě trhlin, které se šíří transkrystalicky a to hlavně z nehomogenit na povrchu materiálu (vruby, vměšky, hranice zrn). Ze spojení korozního prostředí a dynamického namáhání nejde určit mez únavy materiálu, ale je možno určit pouze tzv. časovou mez únavy. [14]

5.1.4.10. Selektivní koroze

Selektivní koroze je spojena s přednostním rozpouštěním některé fáze nebo složky slitiny, Obr. č. 30. [16]



Obr. č. 30: Schéma typů koroze kovových materiálů (1 - rovnoměrná, 2 - bodová, důlková, 3 - mezikrystalová, 4 - štěrbinová, 5 - selektivní, 6 - transkrystalické korozní praskání, 7- interkrystalické korozní praskání, 8 - korozní únava [16]

5.2. Opotřebení povrchu

Opotřebení povrchu se projevuje přemísťováním anebo odstraňováním částic hmoty z povrchu materiálu a to hlavně z důvodu mechanického působení, které obvykle bývá doplněno chemickými, fyzikálními, ev. elektrickými jevy. Tyto jevy se na povrchu projevují:

- 1) vznikem oxidů,
- 2) změnou struktury,
- 3) únavou povrchových vrstev při opakovaných rázech,
- 4) mikroplastickou deformací vzniklou zatlačováním tvrdých částic do povrchu,
- 5) aktivací povrchových vrstev.

Tyto jevy (vyjma jevu 1)) se prakticky projevují vznikem trhlin v povrchu, a tím i vznikem nových povrchů, které se projevují oddělením částic povrchu. Hmotnostní úbytek materiálu z povrchu můžeme definovat jako **otěr**. Otěr můžeme obecně dělit na objemový a na lineární. Objemový otěr je úbytek objemu přepočtený na jednotku délky a lineární otěr je úbytek tloušťky přepočtený na jednotku délky. Rychlost otěru je stanovena derivací úbytku hmotnosti materiálu povrchu v závislosti na čase podle vztahu:

$$w = dW / dt \quad (34)$$

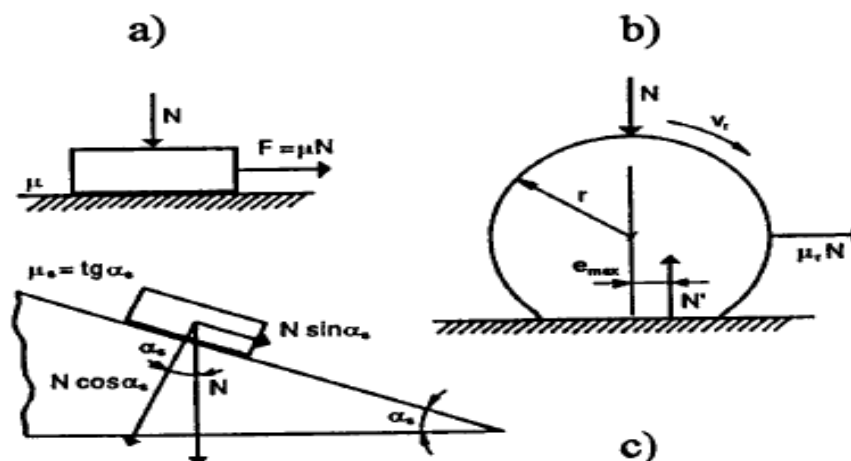
w- rychlost otěru [m^2 / s],

W – úbytek hmotnosti materiálu z povrchu [g],

t – čas otěru [s].

Rychlost otěru je závislá hlavně na tlakové síle, velikosti dotkových ploch dvou těles, drsnosti povrchů, vzájemné rychlosti dvou dotkových ploch, prostředí, v kterém k dotyku dochází a mechanismu opotřebení. V případě dotyku dvou styčných ploch těles a jejich vzájemnému pohybu v opačných směrech dochází mezi jejich styčnými plochami k jevu, kterému říkáme **tření**. Nauka, která se zabývá studiem závislostí a důsledků vznikajících z důvodu tření se jmenuje tribologie. Tribologie napodobuje, zejména v laboratorních podmínkách, procesy vznikající v důsledku třecích sil mezi dvěma stykovými plochami těles, a látkou, která je mezi těmito plochami a dále se snaží i zohledňovat podmínky okolí, kde v praxi k tření dochází. Jedním z projevů tření je i vznik částic z opotřebení povrchů. [6]

Tření jako jev můžeme studovat na mikro nebo makro modelu. Z hlediska **mikromodelu** rozeznáváme adhezi (přilnavost) a abrazi povrchu. Při **adhezi** dochází k difuzi atomů mezi dvěma styčnými plochami, a tím ke vzniku mikrosvarů mezi výstupky nerovností těchto povrchů. Při **abrazi** dochází ke zvýšenému otěru v důsledku mechanického působení neodvedených a nahromaděných částic z povrchu materiálu (produktů opotřebení), mezi dvěma styčnými plochami těles. Z hlediska **makromodelu** je tření chápáno jako odpor proti pohybu, který vzniká mezi dvěma tělesy v oblasti styku jejich povrchů v tečném směru k jejich povrchům. Toto tření je také možno pojmenovat jako vnější tření, které dále je možno rozdělit na valivé tření a kluzné tření, ev. statické tření, viz Obr. č. 31. [6]



Obr. č. 31: Vnější tření; a) kluzné, b) valivé, c) statické [6]

Podle přítomnosti množství maziva mezi styčnými plochami dále rozeznáváme suché, mezní, smíšené a kapalinové tření. **Suché tření** je stav, kdy vlivem maziva nedochází k oddělení nerovností dvou styčných ploch a dochází k jejich kontaktu. V místě přímého kontaktu může docházet k mikrosvarům jako projev adheze anebo k rytí výstupkem jedné plochy do druhé plochy jako projev abrazi. Tímto způsobem může docházet k rozvoji trhlin v povrchu, ke vzniku produktů opotřebení a k celkové změně tvaru, a tím i funkčnosti povrchu. **Mezní tření** v technické praxi vzniká na malých stykových plochách, které jsou zatíženy velkými tlaky, mezi drsnými povrchy a při malých smykových rychlostech. **Kapalinové tření** je takové, kdy dochází zcela, vlivem maziva, k oddělení dvou vzájemně se pohybujících styčných ploch a tím nedochází k opotřebení povrchu materiálu. Tento stav je ideální. **Třecí síla** je vyjádřena tečnými napětími v kapalině na povrchu tělesa a je dána vztahem:

$$F_t = A \times \tau \quad (35)$$

F_t – třecí síla [N],

A – plocha povrchu [m],

τ – tečné napětí [N / m²],

, kdy **tečné napětí τ** je podle Newtonova zákona:

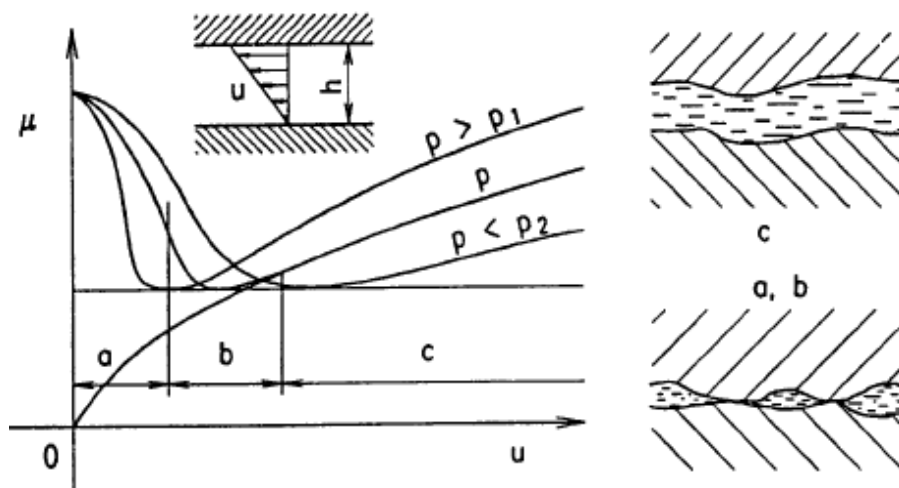
$$\tau = \eta \times (du / dy) \quad (36)$$

η – dynamická viskozita kapaliny [N× s / m², Pa × s],

u – rychlost proudění kapaliny v mazací vrstvě [m / s],

y – souřadnice kolmé k ploše, kde se určuje tečné napětí

Vliv součinitele tření, ve vztahu k rychlosti tření, je názorně popsán pomocí tzv. Stribeckových křivek, viz Obr. č. 32. [6]



Obr. č. 32: Stribeckovy křivky závislosti součinitele tření μ na rychlosti u ; a) suché tření, b) smíšené tření, c) kapalinové tření [6]

Na Obr. č. 35 si můžeme všimnout vzájemně oddělených oblastí výskytu suchého, smíšeného a kapalinového tření, které představují závislosti součinitele tření μ na rychlosti pohybu u dvou styčných ploch, při rovnoměrném rozložení měrného tlaku p . Z obrázku je patrné, že součinitel tření se zvyšuje s rychlostí vzájemného pohybu dvou styčných ploch a zmenšuje se s rostoucím tlakem mezi dvěma styčnými plochami! **Součinitel tření** je možné odvodit ze vztahu:

$$\mu = \eta \times (u / (h \times p)) \quad (37)$$

μ - součinitel tření,

η – dynamická viskozita [N× s / m², Pa × s],

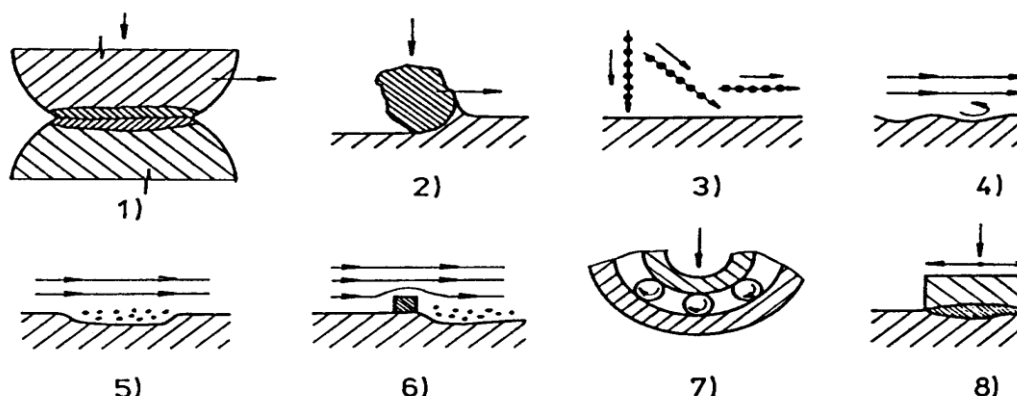
u - rychlost proudění kapaliny v mazací vrstvě [m / s],

h – tloušťka spáry, viz Obr. č. 32, [m]

p – měrný tlak [N / m²].

Smíšené tření je přechodem mezi ideálním stavem při kapalinovém tření a suchým třením, kdy dochází k občasným dotykům povrchů vlivem nerovností na těchto površích. V praxi se vyskytuje nejčastěji. [6]

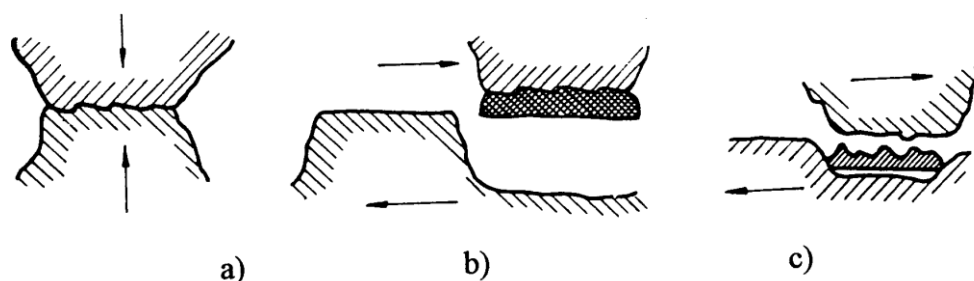
Podle vzniku opotřebení a podle působení vnějších podmínek opotřebení rozdělujeme opotřebení na, adhezivní, abrazivní, erozivní, kavitační, únavové a vibrační opotřebení, viz Obr. č. 33. [6]



Obr. č. 33: Rozdělení opotřebení podle poškození materiálu; 1) adhezivní, 2) abrazivní, 3) a 4) erozivní, 5) a 6) kavitační, 7) únavové, 8) vibrační [6]

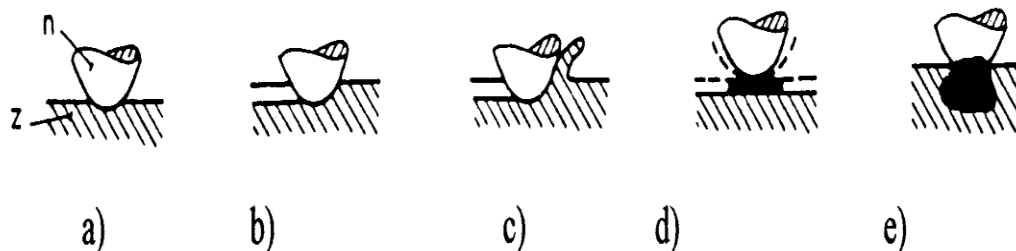
5.2.1. Adhezivní opotřebení

Adhezivní opotřebení (adheze = přilnavost) vzniká z důvodu snahy materiálu, na meziatomové úrovni, ke spojení materiálu, v místě třecích ploch, v jeden kompaktní celek. Vlivem působení těchto meziatomových sil dochází ke vzájemnému vytrhávání částíček povrchu, tj. ke vzniku produktů opotřebení, které odpadnou anebo se přenáší z jednoho povrchu třecí plochy na druhý. Existuje několik hypotéz vzniku tohoto druhu opotřebení, kdy mezi nejčastěji citované hypotézy patří hypotéza podle Fenga, které je názorně popsána na Obr. č. 34. [6, 23, 24]



Obr. č. 34: Adheze podle Fenga; a) styk mikronerovností, b) přenos materiálu, c) tvorba volných částic [6]

Další citovaná hypotéza je hypotéza podle Kregelského, které je názorně popsána na Obr. č. 35.



Obr. č. 35: Adheze podle Kregelského; a) elastický dotyk, b) plastický dotyk, c) rýhování, d) porušování povrchových povlaků, e) vytrhávání základního materiálu [6]

Velikost **objemového otěru W_o** můžeme určit například ze vztahu:

$$W_o = K \times N \times L / 3 \times p_m \quad (38)$$

K – součinitel adhezního opotřebení,

N – zatížení [N],

L – délka třecí dráhy [m],

p_m – tlak potřebný k dosažení plastické deformace [N / m²].

Velikost **normalizovaného opotřebení W_n** můžeme určit ze vztahu:

$$W_n = W_o / A_n = k_A \times N_n \quad (39)$$

A_n – kontaktní plocha [m²],

N_n – normalizovaná tlaková síla [N],

k_A – bezrozměrná Archardova konstanta adhezního opotřebení.

Obecně při nízkých vzájemných třecích rychlostech styčných ploch dochází k zplastisování povrchových vrstev a následně k jejich oddělení, tj. delaminaci. Při vysokých vzájemných třecích rychlostech a vysokých měrných tlacích mezi styčnými plochami dochází k natavování povrchových vrstev a k jejich svaření, tzn., že dojde k zadírání. **Zadírání** je intenzivní formou adhezivního opotřebení, které je spojeno i s vývinem vysokých teplot v důsledku tření ve styčných plochách. Z důvodu vysokých teplot se začínají měnit vlastnosti materiálu a dochází k postupnému zvětšování svarových spojů a to i s nárůstem produktů opotřebení, spojených s procesy abrazivního opotřebení. Odolnost materiálu proti zadírání je definována pomocí tzv. **Pécletova čísla P_e** ve vztahu:

$$P_e = u \times d \times \rho \times c_p / 4 \times \lambda \quad (40)$$

u – rychlost [m / s],

d – délka [m],

ρ – hustota [kg / m³],

c_p – specifická tepelná kapacita [J / K],

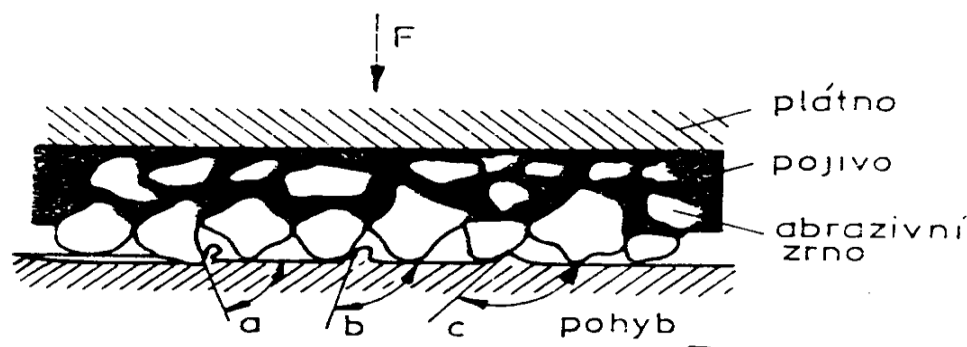
λ – tepelná vodivost [W / m / K] [6, 23, 24]

5.2.2. Abrazivní opotřebení

Abrazivní opotřebení vzniká ulpíváním anebo hromaděním produktů opotřebení v místě třecích styčných ploch, které se vůči sobě vzájemně pohybují. Na tento druh opotřebení má vliv délka kluzné dráhy, velikost zatížení, vzájemná tvrdost třecích ploch a produktů opotřebení a dále množství, velikost a tvar produktů opotřebení, kluzná rychlost apod. Rozdílný abrazivní účinek mají i částice, které jsou pevně vázané anebo volné. Podle Chruščeva existují tři základní mechanismy vzniku abrazivního opotřebení a to:

- 1) částice vzniklé opotřebením jen rýhují a vytvářejí „val“,
- 2) nebo při rýhování dojde ke vzniku „třísky“,
- 3) nebo při vzájemném pohybu třecích ploch dochází k tvorbě „nárůstku“.

Tyto mechanismy jsou dobře patrné z Obr. č. 36.



Obr. č. 36: Schéma oddělování částic; a) podoba třísky, b) vznik nárůstku, c) vznik valu [6]

Velikost **normalizovaného opotřebení** W_n můžeme určit ze vztahu:

$$W_n = k_{ab} \times N_n \quad (41)$$

A_n – kontaktní plocha [m²],

N_n – normalizovaná tlaková síla [N],

k_{ab} – bezrozměrná Archardova konstanta abrasivního opotřebení.

Velikost **objemového otěru** W můžeme určit například ze vztahu:

$$W = K \times \log (H_a / H_0) \quad (42)$$

K – konstanta pro neměnné podmínky abrasivního opotřebení,

H_a – tvrdost abrasiva,

H_0 – tvrdost funkční části materiálu.

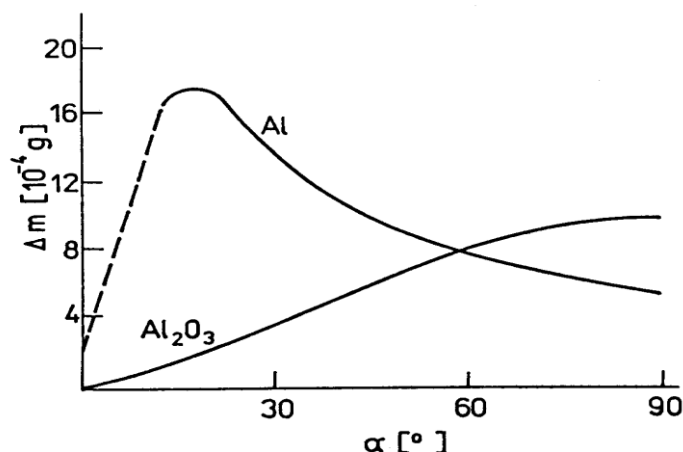
Pro usnadnění porovnávání materiálů vůči abrasivnímu opotřebení byl zaveden kovový etalon (např. 12050) i etalonová abrasiva a zároveň vznikl pojem tzv. poměrné odolnosti proti opotřebení. [6, 23, 24]

5.2.3. Erozivní opotřebení

Erozivní opotřebení je založené na principu rozrušování povrchu materiálu dopadajícími abrasivními částicemi, které jsou k povrchu materiálu unášeny plynem nebo kapalinou. Na průběh erozivního opotřebení mají vliv zejména tyto faktory:

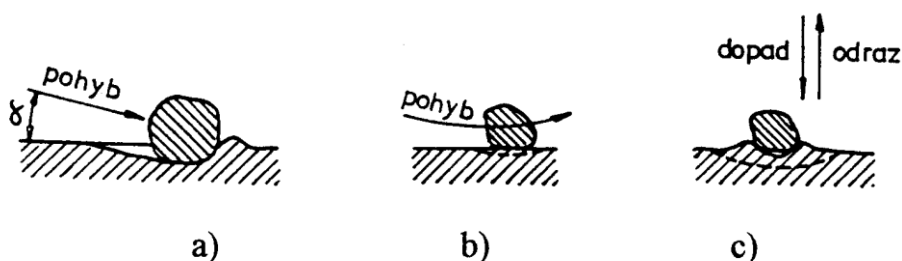
- 1) vlastnosti opotřebovávaného materiálu,
- 2) vlastnosti unášecího média (druh, teplota a chemické složení) a abrasivních částic (tvar, tvrdost, velikost, množství částic v médiu),
- 3) podmínky interakce povrchu materiálu a abrasivní částice (úhel a rychlost dopadu abrasivní částice).

Při dopadu abrasivních částic je jejich kinetická energie přeměněna na deformační práci a teplo. V důsledku deformační práce zanechává abrasivní částice v povrchu materiálu stopu anebo dojde k oddělení malého objemu materiálu z povrchové vrstvy. Opakovanými nárazy abrasivních částic dochází k únavovému zatěžování, v jehož důsledku dochází ke zpevňování povrchové vrstvy materiálu a to nárůstem dislokací v povrchové vrstvě. V konečném důsledku zpevňovacích procesů dochází v povrchové vrstvě k tvorbě mikrotrhlin z cyklického zatěžování. Vliv dopadu abrasivních částic SiC na houževnatý materiál (čistý hliník) a na křehký materiál (oxid hlinitý) je patrný z Obr. č. 37. [6, 23, 24]



Obr. č. 37: Závislost erozivního opotřebení na úhlu nárazu dvou odlišných materiálů, úbytek Δm [6]

Vznik mechanismu erozivního opotřebení podle úhlu dopadu erozivních částic je patrný z Obr. č. 38.



Obr. č. 38: Situace při dopadu částic na povrch; a) šikmý dopad, b) dopad rovnoběžný s povrchem, c) dopad kolmý k povrchu [6]

K erozivnímu opotřebení může docházet i vlivem proudící kapaliny bez abrazivních částic, ale to jen v takovém případě, že pevnost povrchu materiálu je menší než tlak na povrch materiálu způsobený samotnou proudící kapalinou. Velikost **tlaku proudící kapaliny p** na povrch materiálu je dána vztahem:

$$p = \rho \times c_0 \times v \times (1 + (k \times (v / c_0))) \quad (43)$$

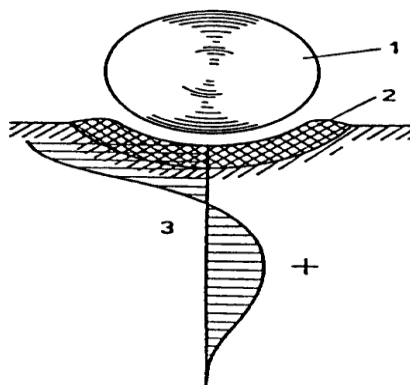
ρ – měrná hmotnost kapaliny [kg / m³],
 c_0 – akustická rychlost dopadající kapaliny [m / s],
 v – rychlost proudící kapaliny [m / s],
 k – konstanta.

Z výše uvedeného vyplývá, že dobrou erozivní odolnost mají tvrdé a křehké materiály (např. kalená ocel, slinuté karbidy) při malých úhlech dopadu abrazivních částic. Při velkých úhlech dopadu abrazivních částic mají dobrou erozivní odolnost naopak houževnaté materiály anebo materiály s velkou pružnou deformací (např. pryž), které dokáží dobře absorbovat kinetickou energii dopadajících abrazivních částic. [6, 23, 24]

5.2.4. Kavitační opotřebení

Kavitační opotřebení je charakterizováno vznikem a zánikem kavitačních bublin v kapalině. Tyto kavitační bubliny jsou naplněné sytou parou. Mechanismus zániku kavitačních bublin je dán poklesem tlaku pod tlak syté páry a zpětný vznik kavitační bubliny je dán zvýšením tlaku na tlak syté páry. Tento proces vzniku a zániku, změnou tlaku, kavitační bubliny se střídavě opakuje. Proces vzniku a zániku kavitační bubliny se projevuje dynamickými účinky přenesenými do kapaliny a kapalinou na své okolí.

Existuje několik teorií (dle Rayleigha, viz Obr. č. 39, dle Kornfelda a Suvorova) vysvětlující mechanismus kavitačního opotřebení, ale obecně se předpokládá, že kavitační opotřebení je ve své podstatě mechanickým jevem.



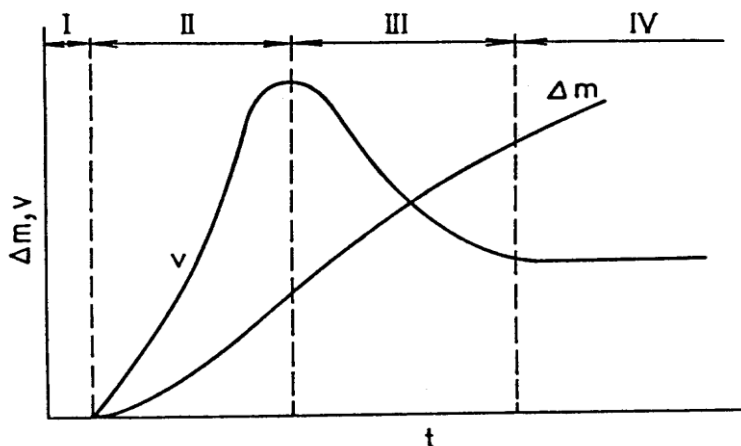
Obr. č. 39: Působení rázové vlny při zániku bubliny; 1) bublina, 2) plastická deformace, 3) průběh napětí [6]

Působením vzniku a zániku bublin na materiál se povrch zdrsňuje a objevuje se jeho reliéf. Reliéf se podle doby působení a podle i lokálních vlastností materiálu mění, kdy vznikají nerovnosti a prohlubeniny. S rostoucí deformací se mění pevnost a plastičnost materiálu. Podle přenosu energie a velikosti energie přenesené do materiálu při vzniku a zániku bublin můžeme rozlišit tyto stavy:

- 1) vzniklá napětí jsou pod hodnotou opotřebení (nedochází k mechanickému opotřebení),
- 2) napětí je nižší než mez kluzu (opotřebení v důsledku únavových dějů),
- 3) napětí vyšší než mez kluzu (dochází k plastické deformaci povrchu a k jeho zpevnění),
- 4) překročena pevnost materiálu (vznik mechanického lomu). [6, 23, 24]

Časový průběh kavitačního opotřebení je popsán na Obr. č. 40, kdy vidíme obrázek rozdělený na celkem čtyři fáze, které je možno interpretovat takto:

- I) inkubační doba, kdy nedochází k měřitelnému úbytku materiálu, ale je zde možnost vzniku zpevnění povrchu materiálu a vznik mikrotrhlin,
- II) nastává značný vzrůst rychlosti opotřebení spolu s pozvolným nárůstem úbytku hmotnosti materiálu,
- III) dochází k poklesu rychlosti opotřebení, ale se značným nárůstem úbytku hmotnosti materiálu,
- IV) stabilizovaná fáze, kdy dojde k překročení meze pevnosti materiálu.



Obr. č. 40: Časový průběh kavitačního opotřebení; I) počáteční stadium, II) vzrůst rychlosti, III) snížení rychlosti, IV) ustálený stav; (v-rychlost opotřebení, Δm -hmotnostní úbytek) [6]

Možnost vzniku kavitačních bublin se posuzuje podle tzv. **Thomova součinitele Th**:

$$\mathbf{Th} = (\mathbf{p} - \mathbf{p}_p) / (0,5 \times \mathbf{q} \times \mathbf{v}^2) \quad (44)$$

\mathbf{p} – tlak proudící kapaliny [Pa],

\mathbf{p}_p – tlak nasycených par kapaliny [Pa],

\mathbf{q} – měrná hmotnost [kg / m^3],

\mathbf{v} – rychlost proudící kapaliny [m / s].

Na velikost kavitačního opotřebení mají hlavní vliv vlastnosti materiálu, jako je tvrdost, ale i schopnost materiálu pohltit deformační energii ($R_m^2 / 2E$), a tím v konečném důsledku zamezit vzniku mikrotrhlin.

Působením kavitačních bublin v kapalině, ve které se vyskytují i tvrdé částice, vede k tzv. **kombinovanému opotřebení**, které je tedy kombinací erozivního a kavitačního opotřebení. [\[6, 23, 24\]](#)

5.2.5. Únavové opotřebení

Únavové opotřebení se nejčastěji projevuje v místě styku dvou těles, kde dochází k působení vysokých normálových a smykových sil, čímž může docházet k porušování struktury povrchu, uvolňování částic z povrchu a ke změně samotné geometrie tělesa. Nejběžnější výskyt únavového opotřebení je ve styku dvou zakřivených povrchů (např. odvalování boků zubů ozubených kol) a pak mluvíme o tzv. **kontaktní únavě**. Kontaktní únava je dále charakterizována vývinem velkých třecích sil kombinovaných s adhezivním opotřebením. V průběhu zatěžování na zakřiveném povrchu se mění velikost složek napětí, kdy hlavně kombinace velikost smykového napětí a orientace roviny, ve které tato složka napětí působí, mohou vést ke vzniku únavového porušení. Normálové cyklické napětí může způsobovat plastickou deformaci zakřivené plochy, a tím způsobuje kontaktní deformaci.

Působením těchto složek napětí dochází na boku zubu k postupnému zdrsnění povrchu, vzniku trhlin (při velkých zatíženích až do hloubky 0,35 mm), které způsobují odlupování částic kovu a k vývinu tzv. pittingu na povrchu boku zubu.

Na rozdíl od klasické únavy neexistuje při únavovém opotřebením zjištělná mez únavy! Tato skutečnost znamená, že k porušení povrchu únavovým opotřebením může dojít i při relativně malých hodnotách napětí. [\[6, 23, 24\]](#)

5.2.6. Vibrační opotřebení

Vibrační opotřebení vzniká vzájemným kmitavým pohybem mezi dvěma třecími plochami, avšak je podmíněno frekvencí kmitání o velikosti amplitudy pohybu max. 0,075 mm, proměnlivým zatížením a výskytem oxidačního prostředí. Významnou roli hrají i malé částice, které vlivem opotřebení vznikají, kdy dochází jejich působením k abrazivnímu opotřebením. Vibrační opotřebení je tedy kombinací adhezivního a abrazivního opotřebením s výskytem v oxidačním prostředí. Díky výskytu oxidačního prostředí je vibrační únava silně závislá na výšce teploty a reakční schopnosti materiálu. Vibrační opotřebení někdy také nazýváme třecí únavou nebo vibrační korozi. [\[6, 23, 24\]](#)

5.3. Porušování povlaku

Aplikace a volba vhodného typu povlaku se v průmyslu provádí primárně za účelem zlepšení užitečných vlastností povrchů součástí. Povlak je spolu s podkladovým materiálem vystaven teplotním změnám, a tedy i teplotním pnutím, vnějším mechanickým silám a působení okolního prostředí. Tyto okolnosti generují možná poškození (trhliny a odlupování) povlaku, a tím i snížení funkčních i ochranných schopností povlaku základního materiálu.

Odolnost povlaku je určena jeho složením a typem, ale i tloušťkou, velikostí pnutí, strukturou, kvalitou spojení s povrchem a způsobem namáhání povlaku spolu se základním materiálem.

[6]

Důležitým uvažovaným aspektem posuzování kvality naneseného povlaku na základním materiálu je **vliv rozhraní** mezi povlakem a základním materiálem, tělesem. Vlivem rozdílných plastických vlastností povlaku (nižší plasticita) a základního materiálu (vyšší plasticita) dochází právě v oblasti rozhraní k výrazně vyššímu výskytu vad a defektů a to v důsledku vnějších, výše uvedených, okolností, kterým je základní materiál s povlakem vystaven. Rozhodující vliv na výskyt vad a defektů v oblasti rozhraní má kvalita spojení a rozdíl roztažností mezi základním materiálem a povlakem. Popis elastického chování ostrého rozhraní mezi dvěma elasticky, ideálně, vázanými kontinui je prováděn **pomocí kompozitních parametrů α , β** :

$$\alpha, \beta = f(k, \nu) \quad (45)$$

ν – Poissonovo číslo,

kde,

$$k = G_2 / G_1 \quad (46)$$

G_1, G_2 – smykový modul pružnosti materiálu [N / m^2],

anebo je popisován pomocí **koeficientu K_t teplotně vyvolané intenzity napětí**.

$$K_t = \alpha_T \times E^+ / (4 \times (\sqrt{1 - \beta^2})) \quad (47)$$

α_T – rozdíl teplotních roztažností mezi povlakem a základním materiálem,

E^+ - efektivní modul pružnosti.

Koeficient K_t slouží k prvotní, rychlé orientaci při posuzování vlivů teplotních gradientů na napětí v rozhraní.

Pro hodnocení **adheze**, přilnavosti, povlaku k základnímu materiálu se používají metody lomové mechaniky, které popisují napětí na čele trhliny v rozhraní. V rozhraní v kořeni trhliny je přítomno vždy smíšené napětí, které vzniká jako důsledek zátěžové, geometrické, ale i materiálové asymetrie. Pro hodnocení se tedy využívá tzv. **komplexního faktoru intenzity napětí**, ve vztahu:

$$G = 1 - \beta^2 / (E \times (K_1^2 + K_2^2)) = 1 - \beta^2 / (E^+ \times |K^2|) \quad (48)$$

$|K^2|$ - komplexní faktor intenzity napětí [N / m^2],

$$K = (E^+ / (1 - \beta^2)) - G_c \quad (49)$$

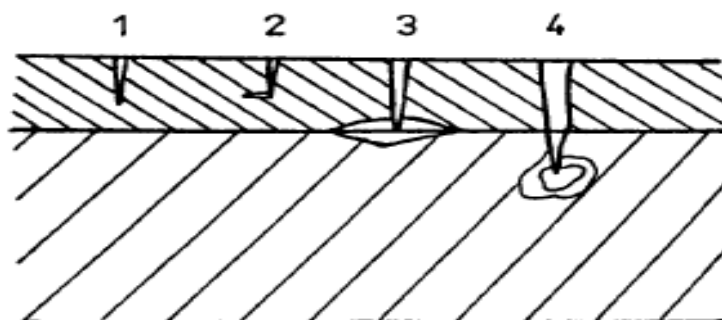
G_c - kritická hodnota hnací síly trhliny [N / m^2].

Adheze, která je popisována jako přilnavost mezi povlakem a povrchem základního materiálu, je výsledkem působení mechanických, fyzikálních (Van der Waalse) a chemických sil. **Koheze** je naproti tomu pevností spojení částic v samotném povlaku. [6]

Pnutí v povlacích mohou být i natolik velká, že jsou schopná vyvolat i plastickou deformaci nebo lom tělesa. Jestliže je plastická deformace u základního materiálu, kompaktní krystalické látky, vyvolána pohybem dislokací, pak průběh deformačních napětí u povlaků je mnohem intenzivnější a to v důsledku větší hustoty dislokací, nadbytku vakancí, jemnozrnnosti, ale i

vyšší koncentraci nečistot. Dále dochází i s klesající tloušťkou povlaků k nárůstu pevnosti a to vázáním dislokací na povrchu povlaku a v místě spojení povlaku a povrchu.

Z hlediska mechaniky můžeme povlaky ve spojení se základním materiálem chápat jako kompozitní materiál, který je složený ze dvou anebo více materiálů s odlišnými mechanickými vlastnostmi. Tento kompozit je zatěžován vnějšími silami, které vyvolávají rozdílné elasticko-plastické odezvy v povlaku a v základním materiálu. Překročením mezních podmínek pevnosti povlaku nebo základního materiálu mohou vznikat **trhliny** (viz Obr. č. 41) kolmé na povrch anebo trhliny v ploše spojení se základním materiálem. Trhliny vzniklé mechanickým zatěžováním jsou většinou kolmé a rovnoběžné se směrem zatěžující síly, trhliny vzniklé teplotním pnutím jsou rozvětvené, s nepravidelným průběhem, připomínající hranice zrn. [6]



Obr. č. 41: Schéma šíření trhlin v povlacích; 1) ukončení v povlaku, 2) šíření v povlaku, 3) šíření v rozhraní, 4) ukončení v základním materiálu [6]

Odlupování povlaku anebo částečné odlupování povlaku je při jednoosém tahovém napětí (kolmo na směr působení síly) způsobeno rozdílnou velikostí Poissonových konstant mezi povlakem a základním materiálem. Kritická hodnota pro odloupení povlaku je silně závislá na tloušťce povlaku a je dána tzv. **dekohezním bezrozměrným číslem Ω** , ve tvaru:

$$\Omega = - K_c / \sigma_0 \times h \quad (50)$$

K_c – hodnota odolnosti lomu proti vrubové houževnatosti,

σ_0 – napětí povlaku [N / m^2],

h – tloušťka povlaku [např. μm]. [6]

6. Kompozitní materiály

Kompozitní materiály (kompozity) se skládají ze dvou anebo více složek či fází. Tyto složky jsou fyzikálně, ale i chemicky odlišné. Jednou ze složek v kompozitním materiálu je tzv. **výztuž**, která je obvykle tvrdší, tužší a pevnější nespojitou složkou a slouží, v daném směru, pro přenos zatížení. Další složkou v kompozitním materiálu je tzv. **matrice**, která je poddajnější a slouží jako pojivo výztuže. Podmínky pro zařazení vícesložkového materiálu mezi kompozitní materiály jsou tyto:

1) kompozit musí vzniknout smícháním,

2) podíl výztuže musí být větší než 5 %,

3) vlastnosti výztuže a matrice (fyzikální, chemické i mechanické) se liší, kdy výztuž je významně pevnější v tahu a obvykle i tužší než matrice.

Kompozit splňující všechny tři podmínky je například kov, který je disperzně zpevněný částicemi oxidů (hliník zpevněný částicemi Al_2O_3). [25]

Významnou vlastností kompozitů je tzv. **synergický efekt**, kdy výsledné vlastnosti kompozitů jsou výrazně lepší, než by odpovídalo prostému součtu vlastností samostatných složek. Například kompozit složený z keramické matrice (Al_2O_3), který je vyztužen

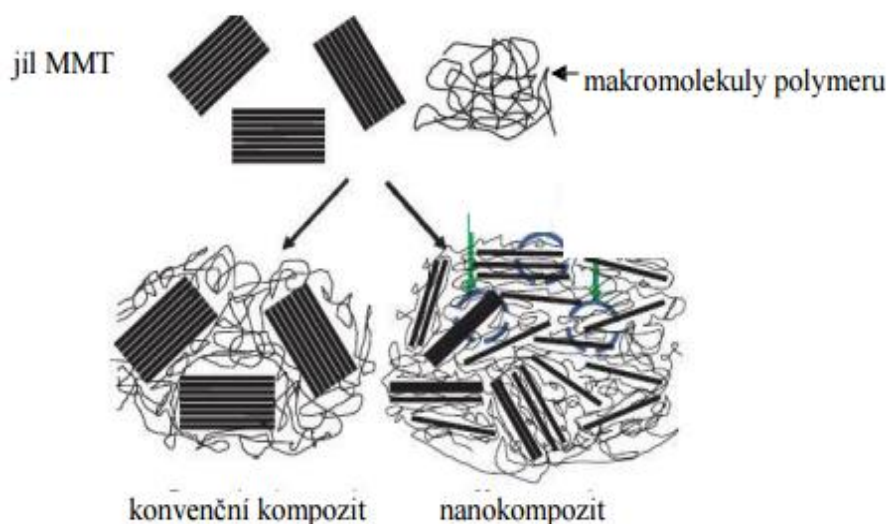
keramickými vlákny (SiC). Takto vzniklý kompozit má zvýšenou lomovou houževnatost, tedy odolnost proti vzniku křehkého lomu, kdy šíření čela trhliny je účinně brzděno na rozhraní matrice a vlákna. Šíření trhliny je navíc spojeno s odkláněním směru šíření čela trhliny a se vzniklým třením mezi maticí a vlákny. [26]

Podle velikosti vyztužujících složek můžeme kompozity dělit na:

1) **Makrokompozity**, kdy velikost vyztužujících složek je v příčném směru o rozměru 10^0 až 10^2 mm. Nejznámějším představitelem makrokompozitu je ve stavebnictví používaný železobeton, tj. beton vyztužený průběžnou ocelovou armaturou nebo předepjatými ocelovými lany, ev. rozptýlenými ocelovými drátky nebo rozptýlenými skelnými vlákny.

2) **Mikrokompozity**, kdy velikost vyztužujících složek je v příčném směru o rozměru 10^0 až 10^2 μm . V průmyslu mají největší využití, kdy oproti kovům a slitinám těchto kovů mají menší hustotu s lepším poměrem pevnosti v tahu a modulu pružnosti k hustotě, tj. dosahují velké měrné pevnosti (σ_{pt} / ρ) a měrného modulu (E / ρ).

3) **Nanokompozit**, kdy velikost vyztužujících složek je v řádu nanometrů. Rozdíl mezi mikrokompozitem a nanokompozitem s výztuží na základě destičkových částic jílu (montmorillonit, MMT) dokumentuje Obr. č. 42.



Obr. č. 42: : Rozdíl mezi mikrokompozitem a nanokompozitem s výztuží na bázi destičkovitých částic jílu – montmorillonitu (MMT) [25]

6.1. Matrice

Matrice je pojivem, které se skládá z vláken a partikulárních komponent, kdy po zpracování vznikne tvarově stálý výrobek. Výrobek se označuje jako kompozit. Samotná matrice zajišťuje geometriji kompozitu, zavedení, přenos a ochranu vláken v kompozitu, tzn., že:

- 1) ochraňuje vlákna před vlivy okolního prostředí,
- 2) přenáší zatížení na vlákna,
- 3) převádí zatížení z vláken na vlákno,
- 4) zajišťuje geometrické polohy vláken a tvarovou stálost výrobku.

Pro kvalitu kompozitu je důležité zajištění adheze, přilnavosti mezi maticí a vláknem. Pro lepší přilnavost je možné na vlákno nanést vhodnou vrstvu ke zvýšení přilnavosti, tzv. apretační vrstvu. Matrice musí mít vhodnou viskozitu a vhodné povrchové napětí, pro dokonalou smáčivost vláken bez tvorby bublin. [27]

Smáčivost je charakterizována tzv. kontaktním **úhlem smáčení Θ** , který je dán vztahem:

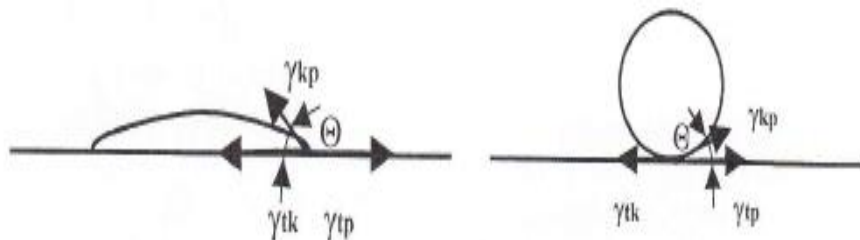
$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{tp} - \gamma_{tk}}{\gamma_{kp}} \quad (51)$$

γ_{tp} – povrchová energie napětí na rozhraní tuhé a plynné fáze

γ_{tk} - povrchová energie rozhraní tuhé a kapalné fáze

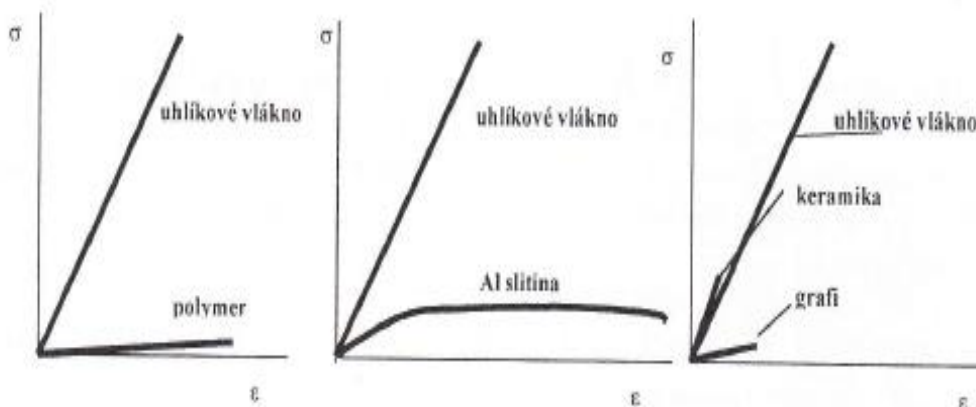
γ_{kp} - povrchová energie rozhraní kapaliny a plynu.

Ze vztahu (40) vyplývá, že při vysoké energii volného povrchu výztuže by měla mít kapalná matrice co nejmenší povrchovou energii. Na Obr. č. 43 je znázorněn tvar kapky matrice na tuhém povrchu. [16]



Obr. č. 43: Znázornění povrchových energií a kontaktního úhlu smáčivosti Θ u kapky kapalné matrice na tuhém povrchu; vlevo dobrá smáčivost, vpravo špatná smáčivost [16]

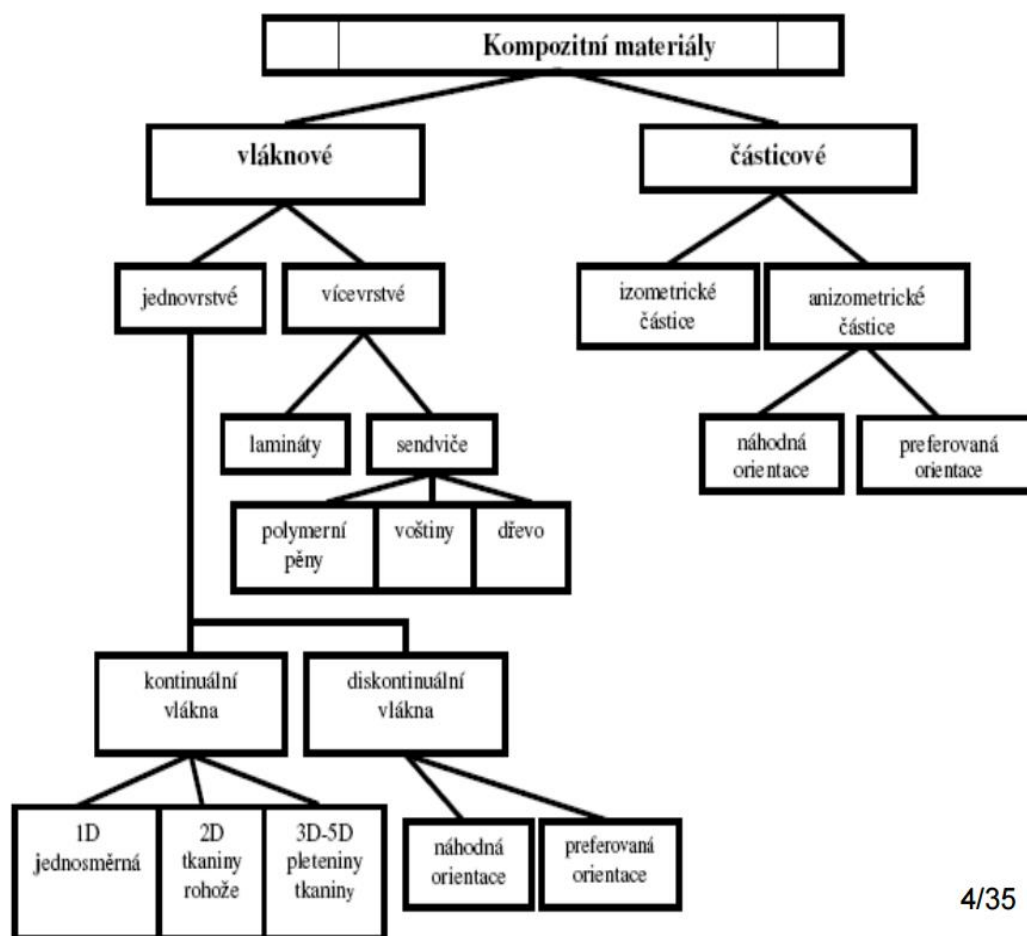
Matrice by si funkci pojiva měla udržet i při poruchách výztuže, kdy její poměrné prodloužení je větší než poměrné prodloužení výztuže, viz Obr. č 44. Tento požadavek splňují jen polymerní a kovové matrice. Keramické a uhlíkové matrice mají poměrné prodloužení při zatížení menší než uhlíkové vlákno. Matrice může být polymerní, kovová, keramická, uhlíková, skleněná nebo sklokeramická. [16]



Obr. č. 44: Porovnání křivek poměrného prodloužení ϵ při různých napětích σ pro vybrané druhy matic vůči uhlíkovému vláknu [16]

6.2. Výztuž

Výztuž, jejímž hlavním úkolem je přenos zatížení, kterým je na kompozit působeno, můžeme rozdělit na výztuž vláknovou a výztuž částicovou a to podle Obr. č. 45.



4/35

Obr. č. 45: Rozdělení výztuže [25]

6.2.1 Vláknová výztuž

V technické praxi je vláknová výztuž významnější a obecně je můžeme dělit na **kompozity s krátkými vlákny**, kdy vlákna jsou výrazně kratší než je rozměr samotného výrobku a **kompozity s dlouhými (kontinuálními) vlákny**, kdy délka vláken je srovnatelná s velikostí výrobku.

Pro samotná vlákna smíšených s matricí v kompozit jsou typické tyto vlastnosti:

1) jejich pevnost je větší než pevnost stejného materiálu v kompaktní formě (desky, tyče...) toto je způsobeno:

- pevné vazby jsou orientovány ve směru osy vlákna,
- defekty jsou orientovány ve směru osy vlákna,
- zároveň s průměrem vlákna klesá i velikost a výskyt defektů ve vláknu.

2) mají **anizotropické vlastnosti**, tzn., že mají vzájemně i diametrálně odlišné vlastnosti (pevnost a modul pružnosti) ve směru podélném a ve směru kolmém k ose vlákna. Proto mají vláknové kompozity největší pevnost a modul pružnosti, tj. tuhost ve směru výztuže!

Podle geometrie a orientace výztuže se vláknové kompozity obvykle dělí na jednovrstvé a vícevrstvé. [26]

A) jednovrstvé kompozity se pak tvoří z:

1) kontinuálních vláken jako:

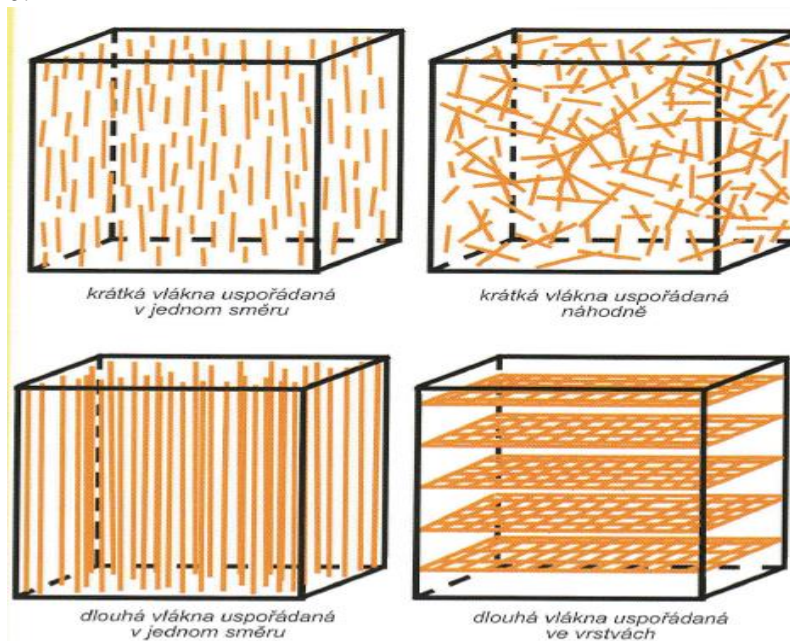
a) jednosměrné (prepregy...)

b) dvou až pětidimenzionální (tkaniny, rohože...)

2) diskontinuálních vláken (cca 5–50 mm dlouhých) s náhodnou nebo preferovanou orientací (rouna, netkané textilie)

B) mezi vícevrstvé kompozity patří lamináty, sendviče, voštiny.

Možnosti uspořádání vláken, a s tím i související všesměrová celková pevnost kompozitu, je vidět z Obr. č. 46.



Obr. č. 46: Možnosti uspořádání vláken v kompozitních materiálech [26]

Mezi nejčastěji používaná vlákna patří skleněná vlákna (GF - Glass Fiber), aramidová vlákna (AF - Aramid Fiber), uhlíková vlákna (CF – Carbon Fiber), přírodní vlákna a dále kovová vlákna a keramická vlákna. [27,16]

6.2.2. Částicová výztuž

Částicové kompozity se rozdělují podle typu matrice, s jakou jsou smíchány na:

1) **Částicové kompozity s polymerní matricí**, se vyznačují větším modulem pružnosti v tahu, větší tepelnou vodivostí a větší tvarovou stálostí než polymer a naopak menším smrštěním při chladnutí a menší tepelnou roztazností než polymer. Částice tedy významně zlepšují vlastnosti samotného polymeru a nejedná se tedy o pouhé plnidlo, které šetří dražší polymer. Částice jsou většinou vyrobeny mletím (mstek, kaolin, slídy, vápenec, těživec) nebo se používá práškový kov nebo cement. Pro lepší kluzné vlastnosti se aplikují částice bronzu s grafitem, sulfidu molybdenu nebo polytetrafluorethylenu. [16]

2) **Částicové kompozity s kovovou nebo keramickou matricí**, se vyznačují v přítomnosti malých (menší než 0,1 mm) tvrdých částic zvýšenou tvrdostí, zvýšenou pevností a zvýšenou mezí pevnosti. Disperzně zpevněný hliník (SAP - Sintered Aluminium Powder) se vyrábí pomocí technologie práškové metalurgie, smícháním prášků Al a Al_2O_3 (hmotnostní podíl Al_2O_3 až 14 %) a následným jejich lisováním a spékáním, které účinně brání pohybu dislokací.

Hliník je možno zpevňovat i částicemi Zr_2O nebo SiC. Pro zvýšení žárupevnosti se kovové slitiny niklu a wolframu disperzně zpevňují pomocí částic ThO_2 nebo Y_2O_3 . Pro keramické matrice se používají tzv. acikulární částice (částice jehlicovitého nebo deskovitého tvaru),

kteří tvrdou, ale křehkou matici zpevňují, avšak mnohem vhodnější jsou pro zpevnění keramické matrice vlákna keramická, kovová a whiskery, tj. velmi tenké monokrystaly o průměru menším 1 μm a délce 10 až 80 μm , založené na bázi například SiC, Si₃N₄, Al₂O₃. [16, 28]

7. Kompozitní galvanické povlaky (ECC)

Vývoj technologie kompozitního galvanického nanášení povlaku je v současné době jedním z nejprogresivnějších směrů vývoje galvanizační techniky, ev. technologie. Ve světové literatuře se technologie aplikace kompozitních galvanických povlaků označuje zkratkou ECC (Electrodeposited Composite Coating) [38], ale je možné nalézt i označení CEC (Composite Electrochemical Coatings) [36]. První publikace týkající se kompozitních galvanických povlaků byla vydána roku 1929 v USA, další souvislý výzkum těchto typů a technologií kompozitních galvanických povlaků probíhal od roku 1960 v bývalém Sovětském svazu (Saifiullin, Antropov, Gur'yanov, Polukarov). [37]

Princip vylučování kompozitních galvanických povlaků je takový, že přidáním částic vhodného materiálu o vhodné velikosti, formou suspenze, do vhodného typu elektrolytu dojde během depozičního procesu k zabudování částic do vyloučeného povlaku. Vlivem takto vyloučených částic získávají povlaky lepší vlastnosti (tvrdost, ořezuvzdornost, korozní odolnost), ale i nové vlastnosti (katalitické vlastnosti, magnetismus). Takto vytvořené povlaky získávají široké uplatnění například v lékařských nástrojích a pomůckách, ve strojírenství, v chemickém a automobilovém průmyslu, aj. [37, 38]

Kompozitní materiály se obecně skládají z matrice (vazby, pojiva) a z výztuže (plniva). [36] V případě aplikace ECC se jako matrice nejčastěji používají nikl, chrom, zinek, cín, měď, železo, ale i vzácné kovy. V případě bezproudé aplikace se jako matrice nejčastěji používají slitiny Ni-P, Ni-P, Cu-P atd.). Jako výztuž se nejčastěji používají částice o velikosti 3 až 5 μm . Mezi používané materiály patří: oxidy (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂), binární sloučeniny d-prvků (TiN, TiB₂, WC, Cr₂C₃, MoS₂, ZrC), kovové i nekovové prášky (Cr, W, Si, Mo, fulereny, grafit, diamant), soli (CaF₂, BaSO₄) a vysokomolekulární sloučeniny (kaprolaktam, polytetrafluorethelen). V poslední době dochází i k studování kompozitních povlaků na základě nanomateriálů. [36, 37, 1]

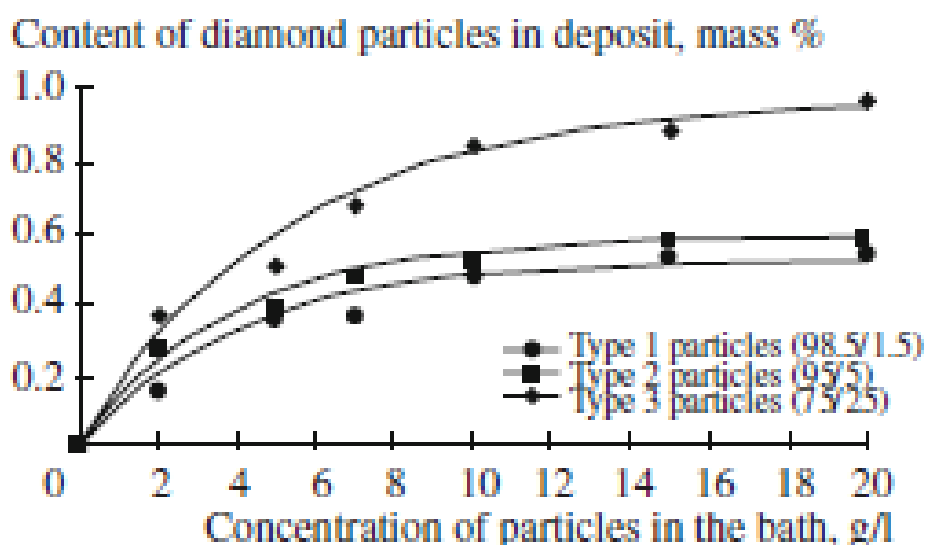
Kinetika tvorby ECC se skládá z přenosu z rozptýlených částic výztuže na katodu a překrytí těchto částic matričním kovem. Částice se na katodu (na povrch materiálu) přenáší formou adsorpce s kationty vylučovaného kovu, mícháním, brownovým pohybem, gravitací. Částice, které se uchytí na povrchu katody, podněcují v místě dotyku s povrchem nukleaci, a tím podporují vlastní obalení kovem. Podle velikosti částic výztuže a podle různých parametrů pokovování se v povlaku vytváří dané reliéfy. [36, 37, 1]

Jedním z nejhodnotnějších ECC povlaků je povlak založený na **bázi niklu**. Forma vzniku ECC s niklovým povlakem se vyznačuje vysokou tvrdostí, odolností proti opotřebení, stabilitou v žiravinách, dobrým vzhledem a snadným přenosem různých druhů částic a jejich bezproblémovým uchycením v niklové matici. V poslední době nabývá na důležitosti aplikace nanomateriálu, jako jsou UDD ev. UDDG, viz 2. UDD je nanodiamant vzniklý detonační syntézou, viz 2. 1. UDD se v elektrolytu dobře slučuje s kyslíkem a koaguluje, z tohoto důvodu se elektrolyt čistí pomocí iontoměničové pryskyřice nebo dochází k promíchávání elektrolytu pomocí ultrazvuku. Podle popisu pokusů z UDD je v článku Tseluikina [37] aplikováno UDD v síranových lázních (viz 3.5.1.) formou suspenze při koncentraci až 30 g / l. Různými chemickými způsoby úpravy a syntézy UDD existují tři typy UDD (dále označených jako typ1, typ2, typ3), které se liší svými vlastnostmi i barvou, viz Tabulka 6. [37]

Tabulka 6: Vlastnosti různých částic, typů UDD [37]

Typy částic	Vlastnosti částic			Vzhled částic
	Hmotnostní poměr diamantu ku jiné formě diamantu [%]	Specifický povrch [m ² /g]	Adsorpční potenciál iontů (H ⁺ nebo OH ⁻) [g]	
1	98,5 / 1,5	323	0,3 až 0,6	šedý
2	95 / 5	287	2,1	tmavě šedý
3	75 / 25	265	4,5	černý

Obsah UDD v povlaku se pohyboval od 0,2 do 1,0 % hmotnosti částic UDD v závislosti na typu UDD a koncentraci v elektrolytu, viz Obr. č. 47. [37]



Obr. č. 47: Koncentrace UDD v niklovací lázni v závislosti hmotnosti částic daného typu UDD [37]

Nejvíce částic bylo včleněno do UDD typ 3 a to 20 g / l a zároveň tyto částice vykazovaly nejlepší vlastnosti, kdy se ve srovnání s čistým niklovým povlakem snížil koeficient opotřebení z 0,43 na 0,33 a mikrotvrдость stoupla z 250 na 440 kg / m², při proudové hustotě C = 5 A / dm². Dále Tseluikin poukazuje na to, že jiní autoři dochází i k odlišným hodnotám při koncentraci UDD 20 g / l a to, že mikrotvrдость se zvýšila až na 560 kg / mm² a odolnost proti opotřebení stoupla až 5,8násobně, při proudové hustotě C = 1 A / dm². [37]
Dále existuje ECC s niklovou maticí a s výztuží částicemi ve formě uhlíkových nanotrubic, nano SiC i mikro SiC, TiO₂, fulerenů C60, La₂O₃, nano i mikro Cr₃, aj. [38]

8. Kontrola jakosti povlaků

Mezi hlavní příčiny znehodnocování jakosti kovových povlaků patří porušení celistvosti povlaku, porušení pasivní ochrany povlaku, koroze základního materiálu, koroze podkladu, obnažení podkladu nebo rozrušení ochranné vrstvy. Znehodnocením povlaků dochází k negativnímu ovlivňování funkčnosti, životnosti a ekonomičnosti provozu strojních zařízení. Pro zamezení znehodnocování povlaků a výrobků byly stanoveny oblasti kontroly a nastaveny sledované parametry jakosti povlaků, viz Tabulka 7.

Tabulka 7: Parametry jakostí povlakových systémů [6]

OBLAST KONTROLY	PARAMETRY JAKOSTI
Vstupní a mezioperační kontroly	***
	Stupeň odmaštění povrchu
	Čistota a drsnost povrchu
	Kvalita konverzních vrstev
	Tloušťka nezaschlého nátěru
Konečné (celkové) kontroly	***
Vzhledové vlastnosti	Celkový vzhled
	Lesk, zobrazivost, matnost
	Barva
Funkční vlastnosti	Přilnavost
	Drsnost
	Tvrdost, pevnost
	Tažnost, odolnost proti deformaci
	Odolnost proti otěru
	Vnitřní pnutí
	Složení a struktura povlaku
	Elektrické vlastnosti
	Nasákavost
	Pájitelnost
Ochranné vlastnosti	Tloušťka
	Pórovitost
	Odolnost proti korozi

Z Tabulky 7, v souladu s touto diplomovou prací, budou pravděpodobně prováděny tyto vybrané zkoušky funkčních vlastností měřením těchto parametrů jakosti:

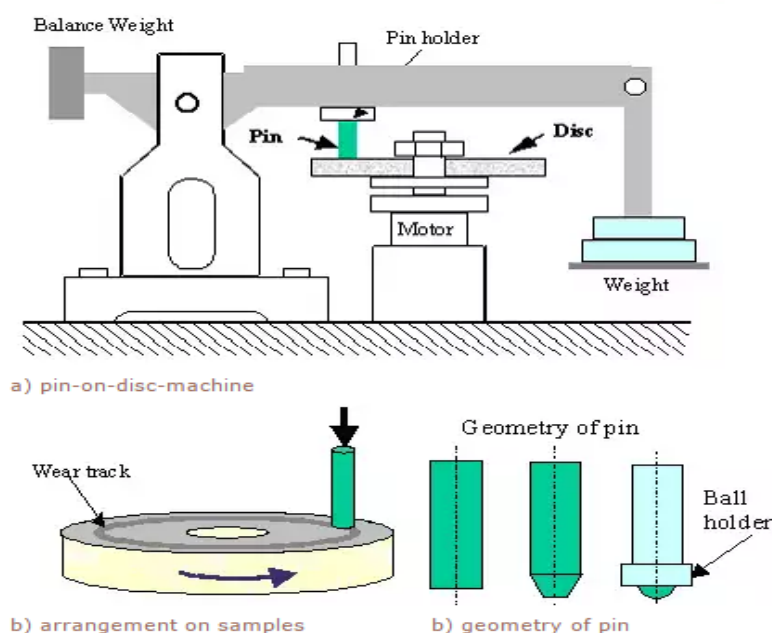
- 1) přilnavosti povlaků (Mercedes test),
- 2) měření drsnosti povlaku,
- 3) měření odolnosti proti otěru povlaku (analýza Pin – On – Disc),
- 4) měření tloušťky povlaku,
- 5) určení odolnosti proti korozi.

8.1. Vybrané zkoušky jakosti povlaků

8.1.1 Tribologická analýza Pin – on – Disc

Tribologie je vědní obor, který se zabývá vzájemnou interakcí dotýkajících se povrchů (povlaků, materiálů) ve vzájemném pohybu, nebo při pokusu o vzájemný pohyb. Tento pohyb může být obecně valivý, nárazový, kluzný nebo kmitavý. V praxi se uplatňuje více pohybů najednou. Tribologický proces je rozdělen na:

- 1) procesy kontaktní,
- 2) procesy tření,
- 3) procesy opotřebení,
- 4) procesy mazání.



Obr. č. 48: Tribologická analýza metodou Pin – on – Disc; a) tribometr Pin – on – Disc, b) tvar a umístění tělíska „pinu“ na vzorku [29]

Metoda zkoumání tribologických procesů je založená na otáčení zkoumaného vzorku, a na přitlačování, zvolenou silou, zkušebního tělíska „pinu“ na tento otáčející se vzorek, se nazývá Pin – on – Disc, viz Obr. č. 48. Zkouška metodou Pin - on - Disc se provádí podle normy ASTM G99. Tvary i materiály (např. kalená ocel, keramika, Al_2O_3 tj. korund) zkušebních tělísek mohou být různé, ale v případě, že „pinem“ je kulička, může se tato metoda nazývat Ball – on – Disc. Pomocí této metody je analyzováno abrazivní i adhezivní chování povlaků a dále zkouška ukazuje, jak jsou tyto povlaky odolné vůči opotřebení.

Mezi hledanými parametry z této tribologické analýzy jsou:

1) objemové ztráty materiálu V,

$$V = \pi \times r_d \times b^3 / 6 \times r_k \quad (52)$$

V – objemové ztráty materiálu [mm^3 , ev. μm^3],

r_d – poloměr dráhy stopy kuličky [mm],

b – \varnothing šířka stopy kuličky [mm],

r_k – poloměr kuličky [mm].

2) koeficient opotřebení materiálu w

$$w = V / F \times O \times n \quad (53)$$

w – koeficient opotřebení [mm³/Nm],
V – objemová ztráta materiálu [mm³, ev. μm³],
F – zatěžující síla [N],
O – obvod stopy [m],
n – počet cyklů, v průběhu kuličky stoupou.

Fungování tribometru je založeno na principu výkyvného ramene, v kterém je přes držák uchyceno „pin“ tělísko. Rameno je zatěžováno zvolenou silou a výchylky ramene, vznikající z důvodu interakce mezi „pinem“ a otáčejícím se diskem uchyceným ve sklíčidle, jsou zaznamenávány čidlem tření, tím dochází k automatickému určení koeficientu tření. V případě, že se porovnává mezi sebou více vzorků, je potřebné zajistit i konstantní provozní podmínky testu, jako jsou:

- volba materiálu pinu,
- parametry okolního prostředí,
- použití či nepoužití lubrikantu,
- počet cyklů,
- zatěžující síla,
- rychlost otáčení. [29, 30]

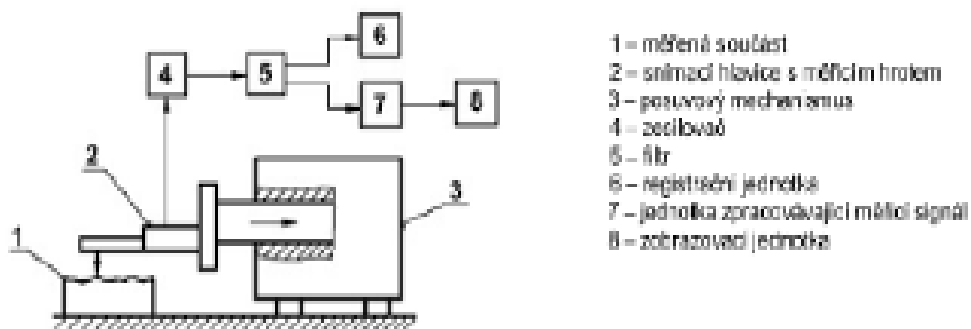
8.1.2. Měření drsnosti povlaku

Drsnost je soubor nerovností povrchu s relativně malou vzdáleností, které vznikají při výrobě, nepočítají se do ní vady povrchu. K hodnocení struktury povrchu se používají normalizované parametry, které jsou stanoveny pro dvourozměrné metody měření. Terminologie hodnocení drsnosti povrchu je dále upravena normou ČSN EN ISO 4287.

V praxi se používá několik způsobů měření drsnosti povrchu, jako jsou bezkontaktní metody, například metoda světelného řezu, metoda s využitím interference světla anebo kontaktní metody. Tyto metody jsou stále velmi rozšířené hlavně v oblasti strojírenství, a proto budou použity i v této práci. [34]

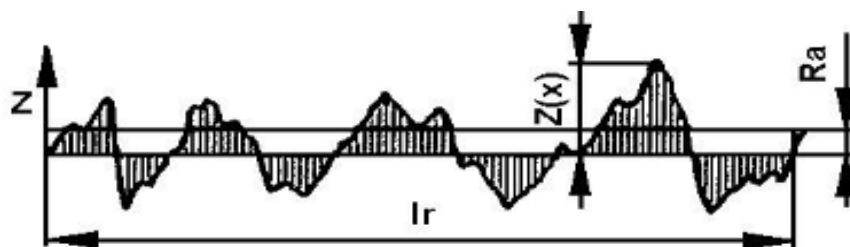
Měření drsnosti povlaku dotykovými profilometry

Při tomto způsobu měření se porovnává kontrolovaná plocha etalonem komparačními měřidly. Výsledkem je rozdíl drsností porovnávaných povrchů. Do této skupiny měřidel patří mechanické komparátory, pneumatické komparátory, elektrické komparátory a fotoelektrické komparátory. Metoda umožňuje zjišťování číselných hodnot jednotlivých parametrů drsnosti a lze ji využít pro nejmodernější statistická a spektrální hodnocení nerovnosti povrchu. Princip měření drsnosti povlaku je patrný z Obr. č. 49. [34]



Obr. č. 49: Schéma dotykového profilometru [34]

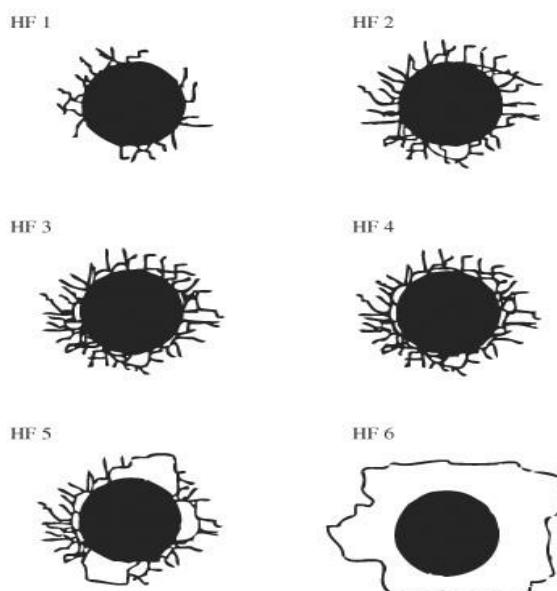
Výsledkem tohoto měření je například tzv. střední aritmetická úchylka profilu R_a , která je nejpoužívanější metodou pro hodnocení drsnosti povrchu v České republice (Obr. č. 50). K měření drsnosti se využívá kritérium středního prvku, tzv. střední čáry profilu – čáry nejmenších čtverců. Jedná se o aritmetický průměr absolutních hodnot pořadnic $Z(x)$ v rozsahu základní délky. Hodnotu střední aritmetické úchylky R_a , se udávají v μm a je možné je určit integrální nebo statistickou metodou. [34]



Obr. č. 50: Střední aritmetická úchylka profilu R_a [34]

8.1.3. Mercedes test

Mercedes test je jednou z velmi rozšířených vznikacích zkoušek pomocí, které se zkoumá adheze, přilnavost, mezi základní vrstvou a povlakem. Principem testu je vnikání formou vtisku kuželového diamantového indentoru. Indentor je identický s indentorem pro měření tvrdosti podle Rockwella, a proto je tento test označován někdy jako Rockwell test či jinak Daimler test. Obvyklé zatížení indentoru je 1 500 N. Interakcí povrchu s indentorem dochází k iniciaci napětí, v jehož důsledku vznikají v povlaku trhliny, které se šíří povlakem k jeho povrchu. Vyhodnocení vtisků se provádí přiřazením vtisků k jednotlivým třídám s adhezním číslem, které charakterizuje stupeň popraskání či delaminace vrstvy, viz Obr. č. 51. Mercedes test je normován podle normy DIN 50103/1. [35]



Obr. č. 51: Okolí vtisku Rockwellovým indentorem při zatížení 1 500 N; HF1 až HF4 – je přípustné, HF5 až HF 6 – je nepřípustné [35]

8.1.4. Korozní zkoušky

V současné době existuje mnoho způsobů zkoušení korozní odolnosti materiálů. Množství těchto zkoušek je poplatné množství druhů existujících, zkoušených materiálů, kdy tyto materiály se primárně zkoušejí na korozní odolnost aplikovaných povrchových nátěrů a povlaků. Mezi tyto zkoušky korozní odolnosti patří například potenciodynamické nebo potenciostatické zkoušky, galvanostatické zkoušky, elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS), metoda polarizačního odporu, zkouška úplným ponorem (Bac Ford Test), zkouška v kondenzační komoře, zkouška v solné komoře, aj.

Nejlepší vypovídající hodnotu o korozním chování materiálů mají zkoušky prováděné dlouhodobým provozem za reálných podmínek a to bez jakéhokoliv urychlení, tzv. **provozní zkoušky**. Z důvodu časové deprivace je standardním postupem provádění, převážně v laboratořích, tzv. **zrychlených zkoušek**. Zrychlené zkoušky jsou zkoušky, kdy simulujeme, tzn. nejméně napodobíme provozní zkoušky a to upravením, zesílením hlavních vlivů na průběh korozního děje, čímž tento děj v čase urychlíme. Zkouškou uplatněnou v této práci bude zkouška v solné komoře.

Zkouška v solné komoře

Parametry zkoušky v solné komoře jsou upraveny normou ČSN EN ISO 9227 Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou. Zkouška se provádí v korozním prostředí, v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného (NSS), v mlze okyseleného roztoku chloridu sodného (AASS) a v mlze okyseleného chloridu sodného a chloridu měďnatého (CASS). Pro zkoušku jsou navrženy speciální korozní komory (Obr. č. 52), které musejí zajistit podmínky homogenity a rovnoměrného rozložení solné mlhy a to tak, aby kapky rozprašovaného roztoku, které kondenzují na povrchu zkoušeného vzorku, nestékaly zpět na ostatní zkoušené vzorky. [33]



Obr. č. 52: Korozní komora Q-FOG, model CCT

9. Experiment

Účelem experimentu je vytvoření takového kompozitního povlaku na podkladovém materiálu, metodou ECC, který svými mechanickými vlastnostmi vylepší mechanické vlastnosti samotného kovového (niklového) podkladu anebo tyto vlastnosti alespoň vyrovná. Mezi hlavní sledované vlastnosti patří otěruvzdornost. A mezi doplňkově sledované vlastnosti patří drsnost, přilnavost a doplňkově korozivzdornost. Mezi ty vlastnosti, kde si experiment klade za cíl jejich zvýšení, je otěruvzdornost. Mezi ty vlastnosti, kdy si experiment klade za cíl jejich vyrovnání, patří drsnost, přilnavost a korozivzdornost.

9.1. Úvod do experimentu

9.1.1. Vzorky

Za vzorky, na které byl aplikován povlak, byla zvolena běžně dostupná ocel S235 (dle ČSN 411375). Tato ocel je vhodná ke svařování, dá se i cementovat. Její chemické složení bylo ověřeno měřením, viz Tabulka 12, a je v souladu s normou. Ocel je součástí konstrukcí a strojů středních tloušťek, které jsou tavně svařované, namáhané staticky i dynamicky. Dále pro součásti vyráběné z plechů, podélně svařovaných dutých profilů a součásti kované pro tepelná energetická zařízení a tlakové nádoby pracující s omezeným přetlakem a teplotou do 300 °C, pro vtokové objekty vodních turbín, spirální skříně vodních turbín, vrata plavidlových komor, klapky uzávěrů, svařované kulové uzávěry a pro spojky a podvozky vagónů. [40] [41]

Vzorky jsou plechy o rozměrech 100 x 50 x 1,5 mm. Na těchto vzorcích byla, pomocí lepicí pásky, definována konstantní plocha o rozměrech 75 x 50 x 1,5 mm, a to proto, že velikost plochy je přímo úměrná velikosti procházejícího proudu, a tím i výsledné požadované konstantní proudové hustoty (viz vztah: $j = I / S$).

Samotný experiment, povlakování vzorků, je možné rozdělit do několika fází, které se od sebe liší především množstvím použitého UDDG v niklovací lázni a složením niklovací lázně (viz 9. 1 .2.). Označení vzorku lze interpretovat na modelu označení X/Y, kdy X znamená pořadové číslo vzorku, Y znamená množství UDDG v niklovací lázni [ml/l], použité písmeno u Y znamená odchylku od běžného složení niklovací lázně. Přehledné uspořádání experimentu podle výše zmíněných kritérií je uvedeno v Tabulce 8.

Tabulka 8: Uspořádání experimentu podle množství UDDG v niklovací lázni a podle složení niklovací lázně

Uspořádání experimentu podle množství UDDG v niklovací lázni a podle složení niklovací lázně					
Počet vzorků	Označení vzorku	Množství UDDG v niklovací lázni [ml/l]	Doba povlakování [min]	Označení niklovací lázně č.*	
1	1/0	0	15	1	
2	2/0	0			
3	3/0	0			
4	4/0	0			
5	5/0	0	20		2
6	6/0	0			
7	1/1	10			
8	2/1	10			
9	3/1	10			
10	4/1	10			

11	1/3	25		
12	2/3	25		
13	3/3	25		
14	4/3	25		
15	1/5	50		
16	2/5	50		
17	3/5	50		
18	4/5	50		
19	1/5A	50		
20	2/5A	50		
21	1/10	100	3	
22	2/10	100		
23	1/10B	100	4	
24	2/10B	100		

Poznámky: * viz Tabulka 9

Doba povlakování je odvozena z předpokladu, že při proudové hustotě $5 \text{ A} / \text{dm}^2$ je vylučovací rychlost niklovací lázně ca $1 \mu\text{m} / \text{min.}$, tj. za 10 minut by měl být vyloučen povlak o tloušťce $10 \mu\text{m}$. Proto v případě našeho experimentu byla odborným odhadem zvolena doba povlakování 20 minut při proudové hustotě ca $3,8 \text{ A}/\text{dm}^2$. Tloušťka povlaku $10 \mu\text{m}$ byla zvolena jako dostatečně masivní pro vyhodnocení ošetrivostnosti samotného povlaku bez působení vlivu podkladového materiálu.

9.1.2. Galvanické lázně

Podle obsahu UDDG v niklovací lázni byly měněny některé složky, které obsahovala galvanická lázeň. Podle této skutečnosti byly tyto lázně označeny č. 1 až 4. Přehled a složení těchto lázní jsou uvedeny v Tabulce 9.

Tabulka 9: Složení a označení jednotlivých typů galvanických lázní použitých v experimentu

Složení a označení jednotlivých typů galvanických lázní použitých v experimentu					
Číslo položky / parametru lázně	Složky lázně	Označení niklovací lázně č.			
		1	2	3	4
1	Síran nikelnatý [kg/l]	0,3			
2	Chlorid nikelnatý [kg/l]	0,05			
3	Kyselina boritá [kg/l]	0,04			
4	Pragopal Ni 163* [ml/l]	2,0			
5	Pragopal Ni165* [ml/l]	1,0			
6	Kationtový 1% tenzid* [ml/l]	0	2,0	10,0	15,0
7	pH lázně	3 až 4			
8	Teplota lázně [°C]	42 až 59			
9	Anodický proud[A]	1,29 až 1,36			
10	Anodická proudová hustota[A/dm ²]	3,69 až 3,89			

Poznámky: * dodávka firmy Pragochema spol. s.r.o., Přátelství 550, 104 00 Praha 10

Složka galvanické lázně Pragopal Ni 163 je přísada niklovací lázně, jejímž účelem je snížení tahového vnitřního pnutí matné galvanické lázně (Wattsova typu), kdy je možno toto tahové napětí změnit množstvím přísady i na tlakové napětí. Složka galvanické lázně Pragopal Ni 165 je smáčedlo a zabraňuje vzniku tzv. vodíkového pittingu. Smáčedlo má aniont aktivní charakter obdobně jako uhlík či diamant. Tato negativní charakteristika podporuje shlukování částic UDDG. Přísadou s opačnou charakteristikou, která zabraňuje

shlukování částic UDDG, a tím podporuje jejich rovnoměrnější rozložení v objemu vyloučeného povlaku, je kationtový 1% tenzid.

9.1.3. Použitý typ UDDG

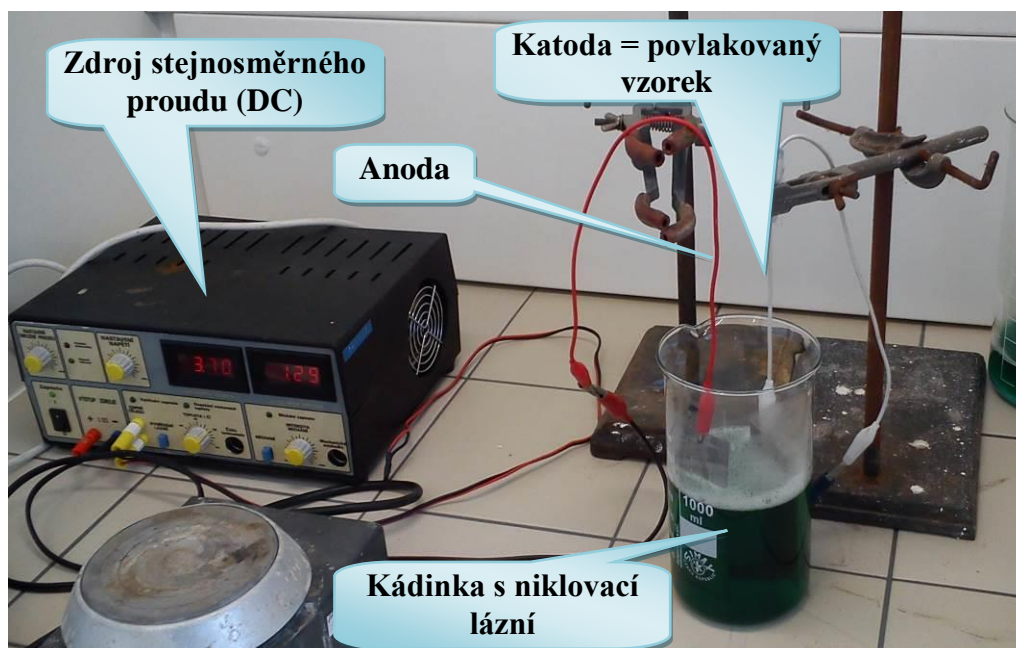
V experimentu byl použit UDDG dodaný firmou Poličské strojírny a.s., Bořany 1145, Horní Předměstí, 572 01 Polička. Materiál byl dodán v 5 kg nádobě v podobě suspenze. Suspenze obsahovala 10 hm. % sušiny, tj. v 10 ml suspenze se nachází 1 g UDDG. Parametry použitého UDDG jsou uvedeny v Tabulce 10.

Tabulka 10: Parametry použitého UDDG

Parametry použitého UDDG	
Obsah diamantu [hm.%]	45 až 55
Nečistoty (Fe, Cu, Al, Si, Ti, Mn, Mg) [hm.%]	max. 3
Velikost primárních částic UDDG [nm]	2 až 10
Cena UDDG (sušiny) [Kč/kg]	15 000

9.1.4. Pokovovací zařízení

Pokovovací zařízení bylo pro laboratorní účely složeno ze zdroje stejnosměrného proudu (DC), nevodivé kádinky z laboratorního skla, z elektrolytu, tj. z niklovací lázně a z kladné, rozpustné anody a ze záporné katody, tj. z povlakovaného vzorku, viz Obr. č. 53. Lázeň byla míchána pomocí magnetického míchadla, které bylo poměřené v elektrolytu.



Obr. č. 53 : Složení pokovovacího zařízení

9.1.5. Postup při ECC

Při aplikaci kovového povlaku niklu anebo kompozitního povlaku nikl / UDDG byl zvolen vždy shodný postup přípravy vzorku i samotného procesu nanášení povlaku. Tento postup lze shrnout v těchto, níže popsanych, bodech:

1. vzorek byl odmaštěn pomocí acetonu,
2. odmaštěný vzorek byl očištěn skelným papírem o zrnitosti 800 od hrubých nečistot a byl mořen v kyselině chlorovodíkové,

3. vzorek byl opět očištěn a odmaštěn pomocí acetomu a poté ehtanolu,
4. vzorek byl označen,
5. vzorek byl zvážen na laboratorní váze RADWAG AS220/C/2 (Obr. č. 54) a výsledná hmotnost zaznamenána,
6. na vzorku byla vytvořena konstantní plocha 50 x 70 mm pomocí lepicí pásky,
7. vzorek byl po dobu 15 minut ponořen do kyseliny chlorovodíkové (HCl) o koncentraci 1:2,
8. vzorek byl opláchnut ve vodě,
9. ihned po opláchnutí ve vodě byl vzorek povlakován v galvanické lázni (1litr) po dobu 20 minut,
10. po povlakování byl vzorek opláchnut ve vodě a poté, po sejmutí lepicí pásky, byl očištěn v ethanolu a usušen proudem horkého vzduchu,
11. vzorek byl opět zvážen na laboratorní váze RADWAG AS220/C/2 (Obr. č. 54) a výsledná hmotnost zaznamenána.

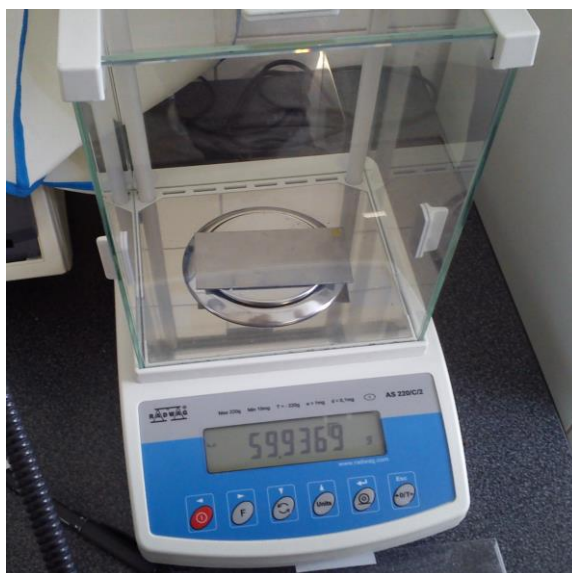
Všechny tyto úkony byly prováděné v gumových pracovních rukavicích a to jednak z bezpečnostních důvodů a jednak kvůli zabránění nechtěné kontaminace vzorku.

Vlastní příprava galvanické lázně ze složek uvedených v Tabulce 9 se prováděla při teplotě cca 50 až 60 °C a to z důvodu rychlejšího rozpouštění jednotlivých složek lázně. Tato příprava trvala cca 3 až 4 hodiny. Lázeň se vždy kompletně měnila po aplikaci na 3 vzorcích.

9.2. Měření hmotnosti vzorků

Měření hmotnosti jednotlivých vzorků bylo provedeno před a po aplikaci povlaku. Smyslem tohoto měření bylo orientačně zjistit vylučovací schopnost lázně z hmotnostních nárůstů před a po povlakování a z toho následně stanovit optimální počet povlakovaných vzorků do kompletní výměny lázně. Měření hmotností bylo provedeno na laboratorní váze RADWAG AS220/C/2 (Obr. č. 54) a výsledné hmotnosti (spolu s dalšími ukazateli) jsou zaznamenány v Tabulce 11.

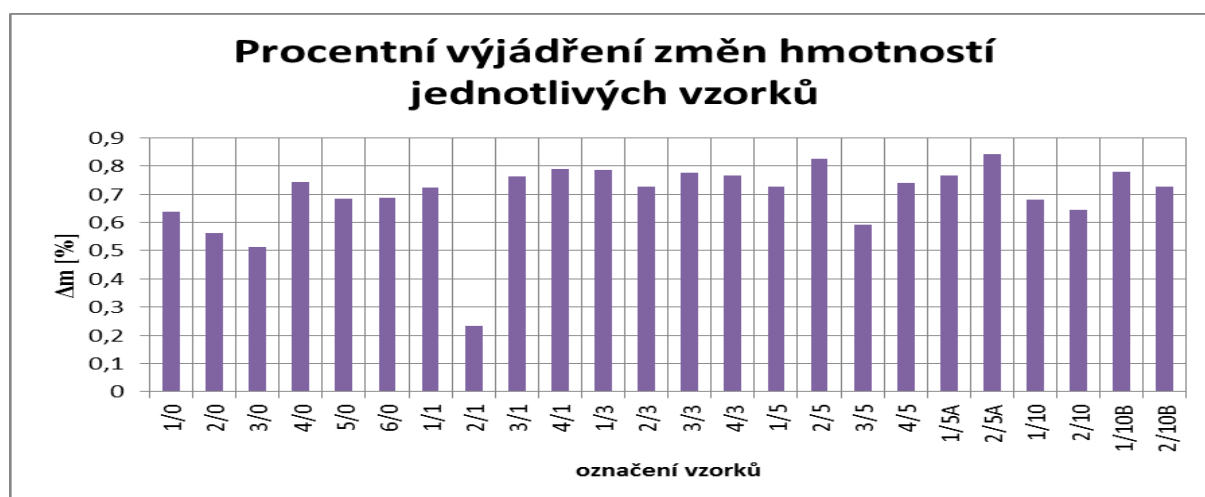
Procentuální vyjádření změn hmotností před a po povlakování je dobře vidět na Obr. č. 55.



Obr. č. 54: Laboratorní váha RADWAG AS220/C/2

Tabulka 11: Hmotnosti vzorků bez / s povlakem a jejich procentní změna hmotností

Počet vzorků	Označení vzorků	Množství UDDG v niklovací lázni [ml/l]	Hmotnost vzorku m_1 bez povlaku [g]	Hmotnost vzorku m_2 s povlakem [g]	$\Delta m = m_2/m_1 * 100$ [%]	Teplota lázně [°C]
1	1/0	0	60,5622	60,9493	0,639177573	52
2	2/0		59,5964	59,9318	0,562785672	45
3	3/0		59,8926	60,2008	0,514587779	52
4	4/0		60,0576	60,5039	0,743119938	53
5	5/0		59,7678	60,1774	0,685318851	45
6	6/0		60,5443	60,9603	0,687100189	52
7	1/1	10	63,9811	64,4448	0,724745276	52
8	2/1		61,8738	62,0177	0,232570167	42
9	3/1		59,0184	59,468	0,761796321	52
10	4/1	25	59,1956	59,6638	0,790937164	44
11	1/3		58,3984	58,8583	0,787521576	54
12	2/3		59,3063	59,7384	0,728590386	53
13	3/3		59,4577	59,9192	0,776182059	52
14	4/3		59,1381	59,5912	0,766172738	53
15	1/5	50	59,0612	59,4912	0,728058353	53
16	2/5		57,9187	58,3968	0,825467422	53
17	3/5		60,1013	60,4575	0,592666049	52
18	4/5		59,0555	59,4928	0,740489878	53
19	1/5A		58,5037	58,9519	0,766105392	55
20	2/5A	100	58,8605	59,3569	0,843349955	55
21	1/10		58,5318	58,9304	0,680997338	46
22	2/10		58,7113	59,0899	0,64485031	55
23	1/10B		60,2812	60,7507	0,778849791	59
24	2/10B	59,3372	59,7683	0,726525687	55	
Průměrná teplota lázně je:						51,54



Obr. č. 55: Graf - Procentní výjádření změn hmotností jednotlivých vzorků

Hodnocení hmotnostních změn jednotlivých vzorků

Z Tabulky 11 a z grafu na Obr. č. 55 je patrný různý procentní přírůstek hmotností vzorků a to vlivem deponovaného kovového či kompozitního povlaku na podklad. Tato nerovnoměrnost je způsobena jednak rozdílnou koncentrací UDDG v niklovací lázni

(0 až 100 ml/l) a jednak použitím celkem čtyř složení niklovací lázně. Podrobnější diskuze výsledků měření je uvedena v odstavci [10. 1.](#) této práce.

9.3. Měření chemického složení povlaků

Měření chemického složení povlaků proběhlo na přístroji GDOES Leco SDP 750 (viz obdobný ilustrační snímek na Obr. č. 55. 1.). Tento přístroj k měření chemického složení oceli využívá tzv. metodu GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy).

Metoda GD-OES je modifikací optické emisní spektroskopie, která jako budící zdroj využívá Grimmovu lampu pracující v režimu doutnavého výboje. Výboj vzniká za nízkého tlaku a laboratorní teploty. Vzorek je katodou. Aparatura je evakuována a naplněna argonem o nízkém tlaku. Přivedením napětí řádově několik set voltů dojde k zažehnutí doutnavého elektrického výboje, který hoří v dutině anody. Napětí na elektrodách způsobí, že se elektrony pohybují s vysokou energií od povrchu vzorku k anodě. Excitací atomů se získá záření o vlnové délce typické pro daný prvek, které je po výstupu z lampy analyzováno optickým spektrometrem. Při postupném odprašování vzorku vstupují do výboje atomy z jednotlivých hloubkových vrstev. Je tedy možno sledovat závislost koncentrace prvků na analyzované hloubce. [1]



Obr. č. 55.1.: GDOES Leco SDP - 500A_ ilustrační snímek

Chemické složení vrstvy povlakovaných vzorků 1/0 až 2/10B je vidět v Tabulce 12. V Tabulce 12 je uvedena také chemická analýza oceli S235.

Tabulka 12: Chemické složení vzorků 1/0 až 2/10B a oceli S235

Chemické složení vzorků 1/0 až 2/10B a oceli S235																		
Označení vzorků	1/0	2/0	3/0	4/0	5/0	6/0	1/1	2/1	3/1	4/1	1/3	2/3	3/3	4/3	1/5	2/5		
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	W	Mo	V	Cu	Ti	Nb	Co	Al	N	Zr	B	Fe
0,0549	0,0008	0,0000	0,0021	0,1300	0,0661	0,0661	0,1311	0,2632	0,1971	0,2301	0,2136	0,2136	0,2191	0,0070	0,0000	0,0000	0,0099	14,4000
0,0435	0,0332	0,0000	0,0005	0,0959	0,0482	0,0482	0,0962	0,1926	0,1444	0,3369	0,2406	0,2406	0,2727	0,0064	0,0000	0,0000	0,0061	14,3000
0,0811	0,0232	0,0046	0,0006	0,1080	0,0566	0,0551	0,1098	0,2215	0,1657	0,3872	0,2764	0,2764	0,3133	0,0091	0,0000	0,0000	0,0079	18,8000
0,0646	0,0518	0,0000	0,0012	0,0863	0,0292	0,0389	0,0772	0,1452	0,1112	0,1282	0,1197	0,1197	0,1225	0,0124	0,0000	0,0000	0,0073	17,8000
0,0482	0,0339	0,0000	0,0017	0,1160	0,0589	0,0589	0,1169	0,2346	0,1757	0,2051	0,1904	0,1904	0,1953	0,0070	0,0000	0,0000	0,0125	18,6000
0,0610	0,0318	0,0000	0,0108	0,1440	0,0516	0,0553	0,1322	0,0842	0,1082	0,0962	0,1022	0,1022	0,1002	0,0088	0,0403	0,0165	0,0369	35,0000
0,0580	0,0212	0,0000	0,0025	0,1080	0,0553	0,0553	0,1093	0,2198	0,1645	0,1921	0,1783	0,1783	0,1829	0,0086	0,0000	0,0000	0,0167	22,6000
0,0343	0,0304	0,0000	0,0019	0,1040	0,0530	0,0530	0,1050	0,2109	0,1579	0,3688	0,2633	0,2633	0,2985	0,0046	0,0000	0,0000	0,0078	12,1000
0,0589	0,4135	0,0356	0,0190	0,0110	0,0219	0,0577	0,0167	0,0186	0,0177	0,0181	0,0179	0,0179	0,0180	0,0355	0,0177	0,0173	0,0035	97,1000
0,0538	0,0308	0,0000	0,0014	0,1140	0,0577	0,0577	0,1147	0,2301	0,1724	0,2013	0,1868	0,1868	0,1916	0,0063	0,0000	0,0000	0,0152	14,8000
0,0784	0,0335	0,0000	0,0055	0,1370	0,0713	0,0713	0,1398	0,2823	0,2110	0,2466	0,2288	0,2288	0,2348	0,0058	0,0000	0,0098	0,0240	25,7000
0,0379	0,0286	0,0000	0,0030	0,1190	0,0610	0,0610	0,1205	0,2425	0,1815	0,2120	0,1968	0,1968	0,2018	0,0053	0,0000	0,0011	0,0126	15,4000
0,0684	0,0418	0,0000	0,0012	0,0653	0,0222	0,0296	0,0585	0,1102	0,0844	0,0973	0,0908	0,0908	0,0930	0,0114	0,0000	0,0046	0,0233	26,9000
0,0551	0,0175	0,0000	0,0035	0,1190	0,0613	0,0613	0,1208	0,2433	0,1820	0,2126	0,1973	0,1973	0,2024	0,0046	0,0000	0,0077	0,0172	26,6000
0,0872	0,0132	0,0000	0,0049	0,1130	0,0590	0,0590	0,1155	0,2334	0,1744	0,2039	0,1891	0,1891	0,1941	0,0059	0,0000	0,0354	0,0311	27,7000
0,1200	0,0912	0,0000	0,0022	0,0790	0,0271	0,0361	0,0474	0,0553	0,0513	0,0533	0,0523	0,0523	0,0526	0,0129	0,0000	0,0225	0,0088	27,6000

Průměrná hodnota chem. složení oceli S235	S235_5	S235_4	S235_3	S235_2	S235_1	S235	Označení oceli	2/10B	1/10B	2/10	1/10	2/5A	1/5A	4/5	3/5
0,0490	0,0717	0,0544	0,0769	0,0442	0,0277	0,0193	C	0,2100	0,1120	0,1140	0,0758	0,0891	0,0683	0,0438	0,0735
0,2896	0,3100	0,3713	0,4078	0,1562	0,1706	0,3220	Mn	0,0442	0,0471	0,0290	0,0176	0,0172	0,0007	0,0334	0,0352
0,0145	0,0177	0,0074	0,0169	0,0108	0,0196	0,0145	Si	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0132	0,0085	0,0081	0,0116	0,0168	0,0215	0,0125	P	0,0063	0,0043	0,0036	0,0085	0,0036	0,0033	0,0024	0,0054
0,0105	0,0083	0,0176	0,0172	0,0040	0,0059	0,0099	S	0,1140	0,0916	0,0970	0,1190	0,1090	0,1200	0,1500	0,0932
0,0175	0,0115	0,0110	0,0152	0,0316	0,0235	0,0123	Cr	0,0602	0,0480	0,0503	0,0638	0,0563	0,0617	0,0762	0,0329
0,0155	0,0142	0,0184	0,0147	0,0175	0,0170	0,0116	Ni	0,0602	0,0480	0,0503	0,0638	0,0563	0,0617	0,0762	0,0438
0,0257	0,0170	0,0470	0,0236	0,0265	0,0232	0,0169	W	0,1172	0,0938	0,0988	0,1233	0,1108	0,1217	0,1512	0,0566
0,0229	0,0213	0,0382	0,0178	0,0252	0,0212	0,0136	Mo	0,1187	0,1897	0,1994	0,1254	0,2234	0,2450	0,3036	0,0667
0,0243	0,0191	0,0426	0,0207	0,0259	0,0222	0,0152	V	0,1179	0,1417	0,1491	0,1243	0,1671	0,1833	0,2274	0,0616
0,0236	0,0202	0,0404	0,0193	0,0255	0,0217	0,0144	Cu	0,1183	0,1657	0,1743	0,1248	0,1953	0,2141	0,2655	0,0642
0,0309	0,0197	0,0830	0,0200	0,0257	0,0220	0,0148	Ti	0,2363	0,1537	0,1617	0,1246	0,1812	0,1987	0,2465	0,0629
0,0262	0,0197	0,0553	0,0200	0,0257	0,0220	0,0148	Nb	0,1575	0,1537	0,1617	0,1246	0,1812	0,1987	0,2465	0,0629
0,0340	0,0199	0,0894	0,0197	0,0385	0,0219	0,0147	Co	0,1707	0,1577	0,1659	0,1247	0,1859	0,2039	0,2528	0,0633
0,0355	0,0363	0,0411	0,0400	0,0332	0,0306	0,0318	Al	0,0060	0,0045	0,0052	0,0062	0,0052	0,0050	0,0058	0,0109
0,0145	0,0000	0,0000	0,0000	0,0257	0,0555	0,0056	N	0,0131	0,0054	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0250
0,0204	0,0021	0,0535	0,0546	0,0000	0,0000	0,0119	Zr	0,1490	0,0861	0,0961	0,0000	0,0517	0,0088	0,0024	0,0132
0,0032	0,0027	0,0047	0,0049	0,0019	0,0020	0,0031	B	0,0155	0,0205	0,0092	0,0108	0,0086	0,0073	0,0114	0,0119
99,3167	99,4000	99,1000	98,9000	99,7000	99,5000	99,3000	Fe	20,8000	31,1000	18,8000	23,7000	18,7000	14,4000	18,0000	24,4000

Hodnocení chemického složení povlaků

Z Tabulky 12 vyplývá chemické složení povlaků nanesených na celkem 24 vzorků. Toto chemické složení se měřilo pomocí GD-OES metody. Z tabulky je dále patrné i chemické složení podkladového materiálu, oceli S235. U vzorků s „čistým“ niklovým povlakem se pro účely dalších testů vybíraly vzorky s nejvyšším obsahem niklu v povlaku. U vzorků s kompozitním povlakem se pro účely dalších testů vybíraly vzorky s nejvyšším obsahem uhlíku v povlaku. Podrobnější diskuze výsledků měření je uvedena v odstavci [10. 2.](#) této práce.

9.4. Měření tloušťky povlaků vybraných vzorků

Ze vzorků označených jako 4/0, 4/1, 4/3, 1/5, 2/5A, 2/10 a 2/10B byla odebrána malá část o velikosti cca 10 x 20 mm pomocí kotoučové metalografické pily Strues Discotom 6 (Obr. č. 56) a tato část se zalila do multifast směsi s názvem Duroplast schwarz, na přístroji Strues CitoPress 10 (Obr. č. 57). Po zalití vzorků se vzorky brousily a leštily na automatické brusce/leštiče Strues Tegramin 20 (Obr. č. 58). Broušení a leštění se provádělo pomocí přednastaveného programu uvedeném na Obr. č. 59. Po očištění vzorků ethanolem a osušení se leptali v roztoku 3% Nitalu po dobu 5 sekund. Tloušťka povlaku se měřila za pomoci světelného mikroskopu Zeiss Observer.Z1m (Obr. č. 60), vybaveným softwarem Axio Vision Rel. 4.8.2. Tloušťka povlaku se měřila z jedné strany vzorku, při zvětšení 500x, a to ze strany přivrácené k anodě! Toto měření je dokumentováno na snímcích ze světelného mikroskopu Obr. č. 61 až 63. Ostatní snímky z měření jsou uvedeny v Příloze č. 1. Snímky byly ze vzorku pořízeny na třech místech, na snímcích označených A, B a C. Tato místa přibližně odpovídají krajům vzorku (A a C) a středu vzorku (B). V každém místě vzorku byla provedena tři až pět měření tloušťky povlaku. Výsledky měření, včetně průměrné hodnoty z jednotlivých náměrů, jsou přehledně uvedeny v Tabulce 13. Vývoj průměrných hodnot tloušťky povlaků u jednotlivých vzorků je dokumentován grafem na Obr. č. 64.



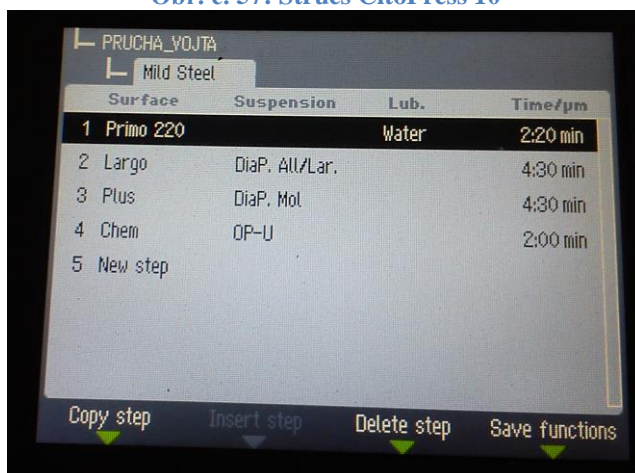
Obr. č. 56: Kotoučová pila Struers Discotom 6



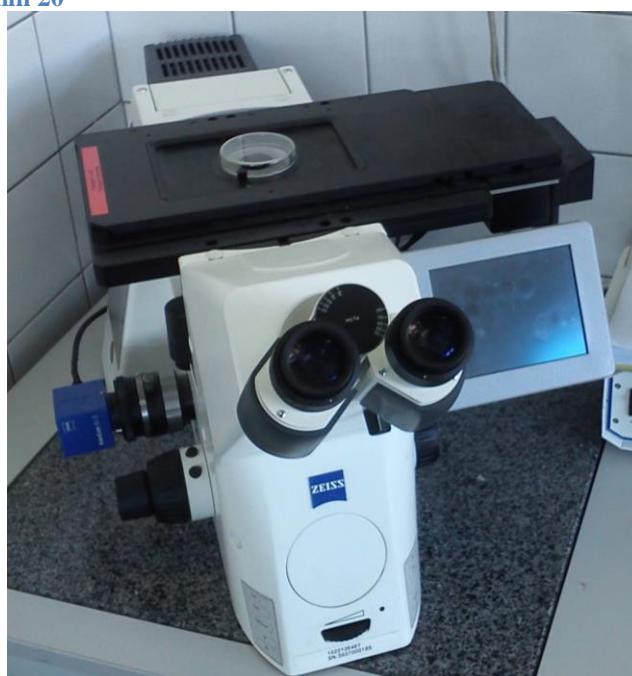
Obr. č. 57: Struers CitoPress 10



Obr. č. 58: Automatická bruska / leštička Struers
Tegramin 20



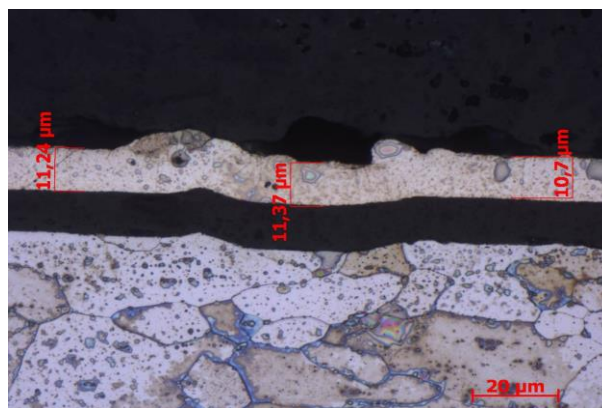
Obr. č. 59: Program broušení / leštění vzorků



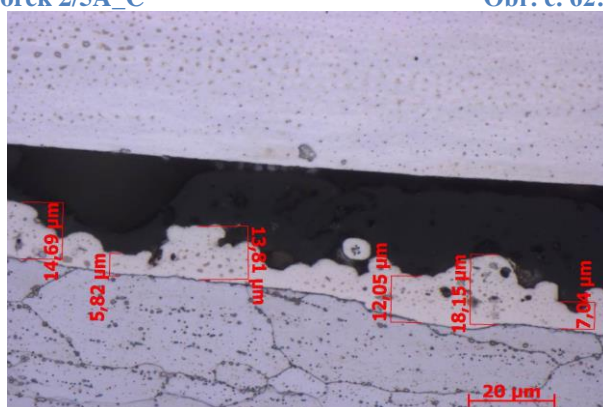
Obr. č. 60: Světelný mikroskop Zeiss Observer.Z1m



Obr. č. 61: Vzorek 2/5A_C



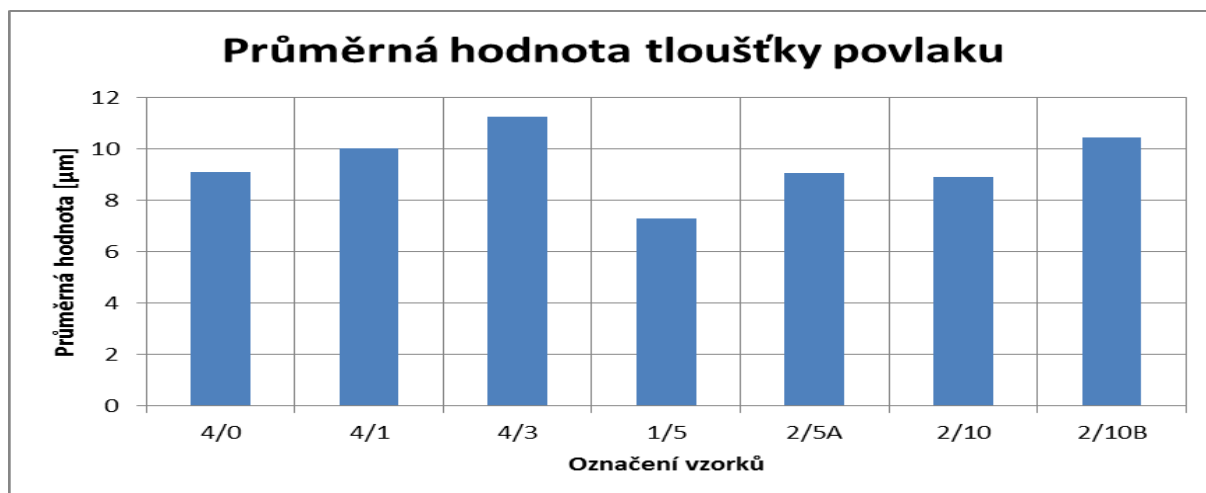
Obr. č. 62: Vzorek 4/3_B



Obr. č. 63: Vzorek 2/10B_A

Tabulka 13: Naměřené hodnoty tloušťky povlaků

Naměřené hodnoty tloušťky povlaků daných vzorků [μm]																	
Označení vzorků	Místo měření A					Místo měření B					Místo měření C					Průměrná hodnota tloušťky povlaku	Směrodatná odchylka
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V		
4/0	8,40	8,36	9,24	*	*	9,84	10,32	9,07	*	*	8,80	8,59	9,27	*	*	9,10	0,66
4/1	9,60	10,09	9,41	*	*	9,75	9,80	9,48	*	*	10,63	11,04	10,29	*	*	10,01	0,55
4/3	9,07	8,80	9,48	*	*	11,24	11,37	10,70	*	*	12,05	15,23	13,47	*	*	11,27	2,11
1/5	6,84	6,93	6,52	*	*	7,65	6,46	7,10	*	*	8,67	7,45	7,87	*	*	7,28	0,71
2/5A	9,14	9,16	8,57	*	*	8,67	8,58	8,21	*	*	9,56	9,91	9,67	*	*	9,05	0,58
2/10	9,21	8,19	8,33	*	*	8,26	9,07	8,80	*	*	9,14	9,95	9,14	*	*	8,90	0,57
2/10B	14,69	5,82	13,81	12,05	18,2	12,46	9,21	6,84	6,50	13,54	10,29	5,28	8,87	13,47	5,82	10,45	3,93



Obr. č. 64: Graf – průměrná hodnota tloušťky povlaku

Hodnocení a interpretace tloušťky povlaku

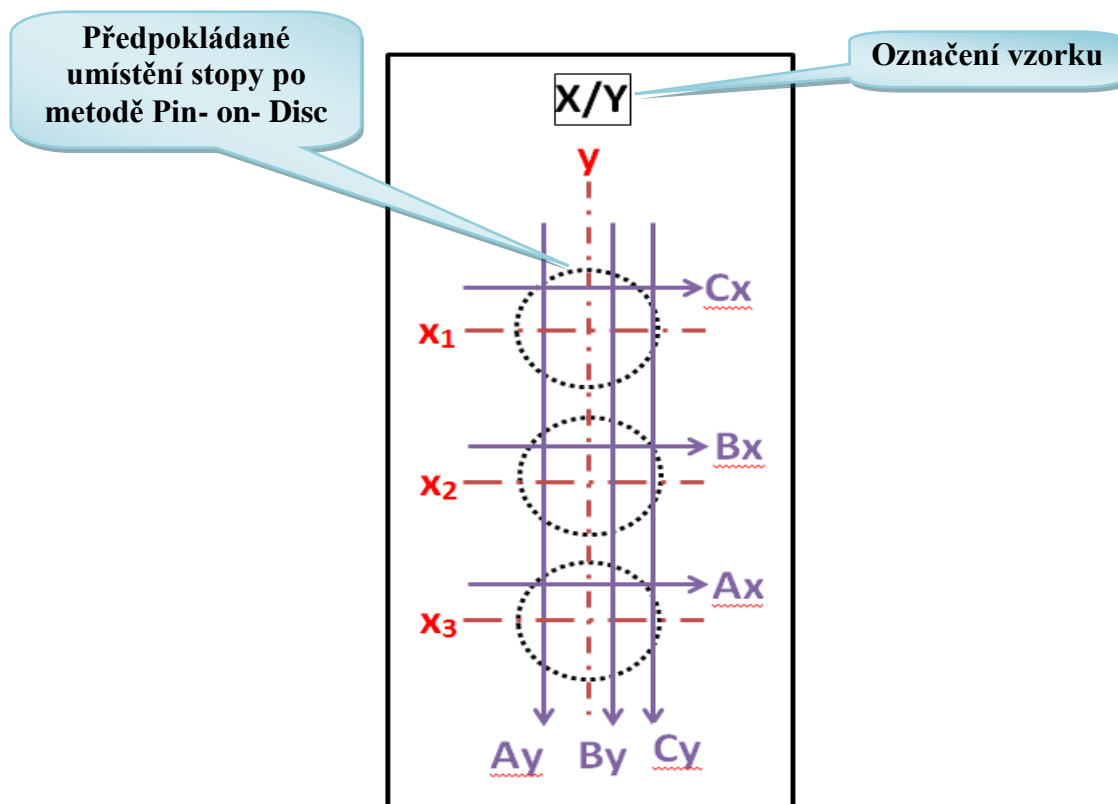
Z Tabulky 13 a z grafu na Obr. č. 64 jsou patrné výsledné průměrné hodnoty tloušťky měřených povlaků. Pro zpřesnění interpretace jednotlivých výsledků jsou tyto výsledky opatřeny směrodatnou odchylkou. Je nepochybné, že na deponované, a tím i na měřené tloušťky povlaků měly vliv jednak rozdílná koncentrace UDDG v niklovací lázni (0 až 100 ml/l) a jednak použití celkem čtyř složení niklovacích lázní. Na grafu je vidět u vzorků 4/0 až 4/3 zvyšující se tloušťka povlaku v závislosti na koncentraci UDDG v niklovací lázni. Dále je z grafu vidět i jistý vzestupný trend tloušťky povlaku u vzorků 1/5 až 2/10B. Do dalších úvah je však nutné zakomponovat i vliv směrodatných odchylek, vliv koncentrací UDDG v niklovací lázni a vliv složení niklovacích lázní pro daný vzorek. Podrobnější diskuze výsledků měření je uvedena v odstavci [10.3.](#) této práce.

9.5. Měření drsnosti povlaků vybraných vzorků

Měření drsnosti bylo provedeno na dotykovém profilometru MarSurf M300, (Obr. č. 65). Přesnost měření drsnosti tímto přístrojem je $R_a = 0,01 \mu\text{m}$. Smyslem měření bylo ověření drsnosti povlaků a to v přibližném místě aplikace stopy metodou Pin-on-Disc a výsledky tohoto měření poté interpretovat v souvislostech s ostatními provedenými měřeními. Postup měření a umístění jednotlivých náměrů jsou popsány na Obr. č. 66. Výsledné hodnoty provedených měření a jejich průměrné hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 14, dále jsou tyto průměrné hodnoty vyneseny v grafu, dokumentovaném v Obr. č. 67.



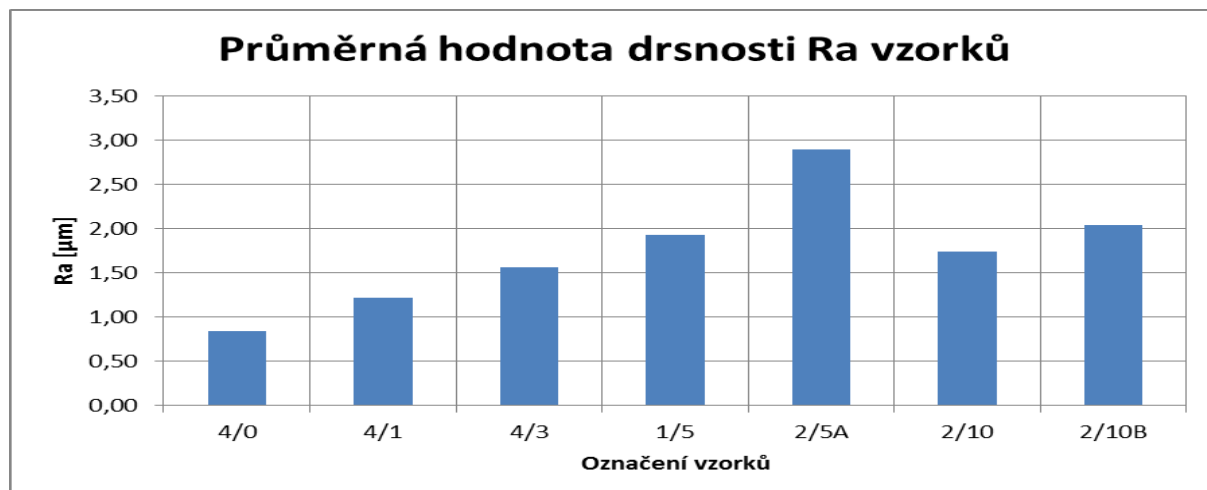
Obr. č. 65: Dotykový profilometr MarSurf M300



Obr. č. 66: Schéma průběhu měření drsnosti povlaku ve stopách Ay až Cx na vzorku X/Y

Tabulka 14: Hodnocení drsnosti povrchů Ra daných vzorků

Hodnocení drsnosti povrchů Ra daných vzorků [μm]								
Označení vzorků	Ax	Bx	Cx	Ay	By	Cy	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka
4/0	0,783	0,745	0,810	0,952	0,919	0,841	0,842	0,080
4/1	1,192	1,084	0,952	1,415	1,354	1,309	1,218	0,176
4/3	1,473	1,651	1,759	1,813	1,374	1,345	1,569	0,200
1/5	1,969	2,546	1,639	1,310	2,120	2,018	1,934	0,423
2/5A	3,350	3,093	3,092	3,633	1,896	2,339	2,901	0,654
2/10	1,850	1,605	1,656	1,766	1,651	1,930	1,743	0,128
2/10B	2,212	2,017	1,968	1,975	2,014	2,095	2,047	0,093



Obr. č. 67: Graf – vývoj průměrných hodnot drsnosti Ra vzorků

Hodnocení a interpretace drsnosti povlaků

Z Tabulky 14 a z grafu, uvedeném na Obr. č. 67, je u vzorků 4/0 až 1/5 patrný vzestupný trend měřené drsnosti povlaku v závislosti na koncentraci UDDG v niklovací lázni. U vzorků 2/5A až 2/10 je patrný sestupný trend a u vzorků 2/10 až 2/10B je opět patrný vzestupný trend měřené drsnosti povlaku v závislosti na koncentraci UDDG v niklovací lázni. Pro další hodnocení je však opět nutné vzít v úvahu kromě uvedené koncentrace UDDG v niklovací lázni i vliv složení niklovací lázně a vliv směrodatné odchylky na přesnost interpretace výsledných hodnot měřených drsností. Podrobnější diskuze výsledků měření je uvedena v odstavci [10.4.](#) této práce.

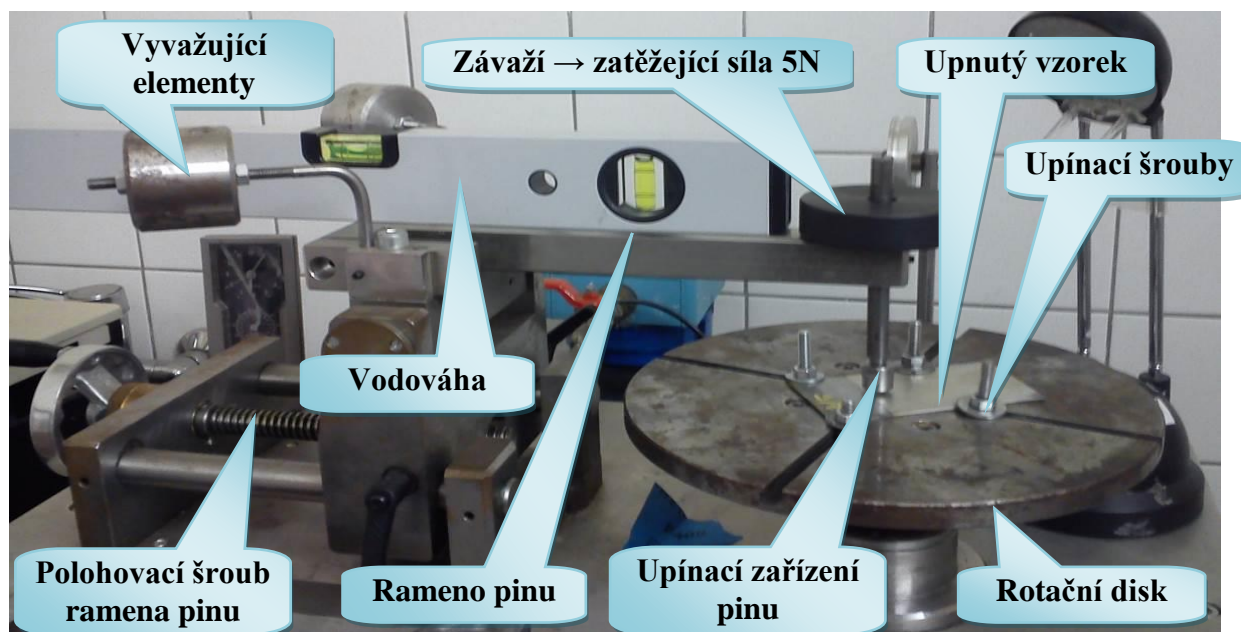
9.6. Zkoumání otěruvzdornosti povlaku metodou Pin-on-Disc

Metoda Pin-on-Disc je teoreticky popsána v odst. 8.1.1 této Diplomové práce (dále jen DP). Součástí tohoto odstavce jsou i vzorce (52) a (53), kterých bylo použito k výpočtu porovnávací deskriptory opotřebení na daných povlacích vzorků. Tyto výpočty jsou uvedeny v Tabulce 18. Naměřené hodnoty, z kterých výpočty vycházejí, jsou uvedeny v Tabulkách 16 a 17. Mezi hodnocené deskriptory opotřebení patří objemové ztráty materiálu (tj. úběr materiálu) V [mm^3], vzorec (52), a koeficient opotřebení materiálu w [mm^3/Nm], vzorec (53). Dalším deskriptorem, který bude hodnocen, je průměrná hodnota šířky stopy [μm], kdy tato hodnota je hlavní hodnotou pro výpočet objemových ztrát materiálu V . Výsledné hodnoty objemových ztrát V se používají k výpočtu koeficientu opotřebení w .

9.6.1. Postup provádění tribologické zkoušky metodu Pin-on-Disc

Postup provádění tribologické zkoušky bude dokumentován pomocí Obr. č. 68 a uveden v několika následných bodech. Pořadí těchto bodů je možné logicky měnit. Tyto body jsou:

1. vždy odmaštěný vzorek upneme pomocí upínacích šroubů, v požadovaném místě vzorku, k rotačnímu disku a to tak, aby se vzorek nehýbal,
2. pomocí polohovacího šroubu ramena pinu nastavíme příslušný poloměr stopy,
3. rameno nastavíme pomocí vodováhy a vyvažovacích elementů do rovnovážné, tj. vyvážené polohy,
4. upínací zařízení pinu opatříme vhodným pinem, pin odmastíme a před každou další stopou vždy pootočíme a opět odmastíme,
5. po vyvážení ramena pinu, rameno pinu zatížíme vhodným závažím,
6. přístroj uvedeme do chodu podle předem vybraných a v PC nastavených parametrů testu, viz Obr. č. 69,
7. zkouška se automaticky ukončí po uplynutí nastavené doby zkoušky,
8. po ukončení zkoušky se vzorek vyjme z přístroje, očistí, a pomocí světelného mikroskopu se v několika měřicích polohách (měřicích místech) změří šířka pinem vytvořené kruhové stopy,
9. takto změřené hodnoty šířky stopy se dále používají podle potřeby,
10. na závěr se na několika stopách, pomocí stereo lupy, změří poloměr stopy.



Obr. č. 68: Tribologický přístroj; metoda Pin-on-Disc

Poloha spínače	ot/min.	Trvání - testu - cyklů / čas																												
		100		500		1000		1500		5000		10000		15000		20000		30000		50000		100000								
		min	sec	min	sec	min	sec	min	sec	hod	min	sec	hod	min	sec	hod	min	sec	hod	min	sec	hod	min	sec						
3	56	1	47	8	56	17	51	26	47	1	29	17	2	58	34	4	27	51	5	57	9	8	55	43	14	52	51	29	45	43
5	154	0	39	3	15	6	30	9	44		32	28	1	4	56	1	37	24	2	9	52	3	14	48	5	24	41	10	49	21
8	252	0	24	1	59	3	58	5	57		19	50		39	41		59	31	1	19	22	1	59	3	3	18	25	6	36	50
10	308	0	19	1	37	3	15	4	52		16	14		32	28		48	42	1	4	56	1	37	24	2	42	20	5	24	41
12	504	0	12	0	60	1	59	2	59		9	55		19	50		29	46		39	41		59	31	1	39	12	3	18	25
14	1008	0	6	0	30	0	60	1	29		4	58		9	55		14	53		19	50		29	46		49	36	1	39	12
15	1344	0	4	0	22	0	45	1	7		3	43		7	26		11	10		14	53		22	19		37	12	1	14	24

Obr. č. 69: Nastavovací parametry tribologických testů

V případě této DP se k měření šířky stopy využíval světelný mikroskop Nikon OPMPHOT – 100 vybavený softwarem NIS - Elements AR, viz Obr. č. 70. Stopy se na povlak provedly celkem tři a jsou schematicky vidět na Obr. č. 72. Označeny jako stopa č. 1 až č. 3. Měření šířky stopy se provádělo v měřicích polohách, které jsou na Obr. č. 72 označeny jako 0, 90, 180 a 270. Tyto měřicí polohy jsou vždy na každé stopě orientovány ve stejném smyslu. V těchto měřicích polohách se prováděla tři až šest měření šířky stopy a to z důvodu nejasné či nerovnoměrné šířky stopy. Měřených měřicích poloh bylo dohromady 84.

Poloměr stopy se měřil pomocí stereo lupy Nikon SMZ800 (Obr. č. 71), vybavené softwarem Axio Vision Rel. 4.8.2. Poloměr stopy se měřil na celkem dvou stopách a to na vzorcích 4/0 a 1/5. Jejich průměrná hodnota je 3184,755 μm , tj. po zaokrouhlení 3,2 mm. S touto zaokrouhlenou hodnotou je dále v příslušných, vztažných výpočtech uvažováno.

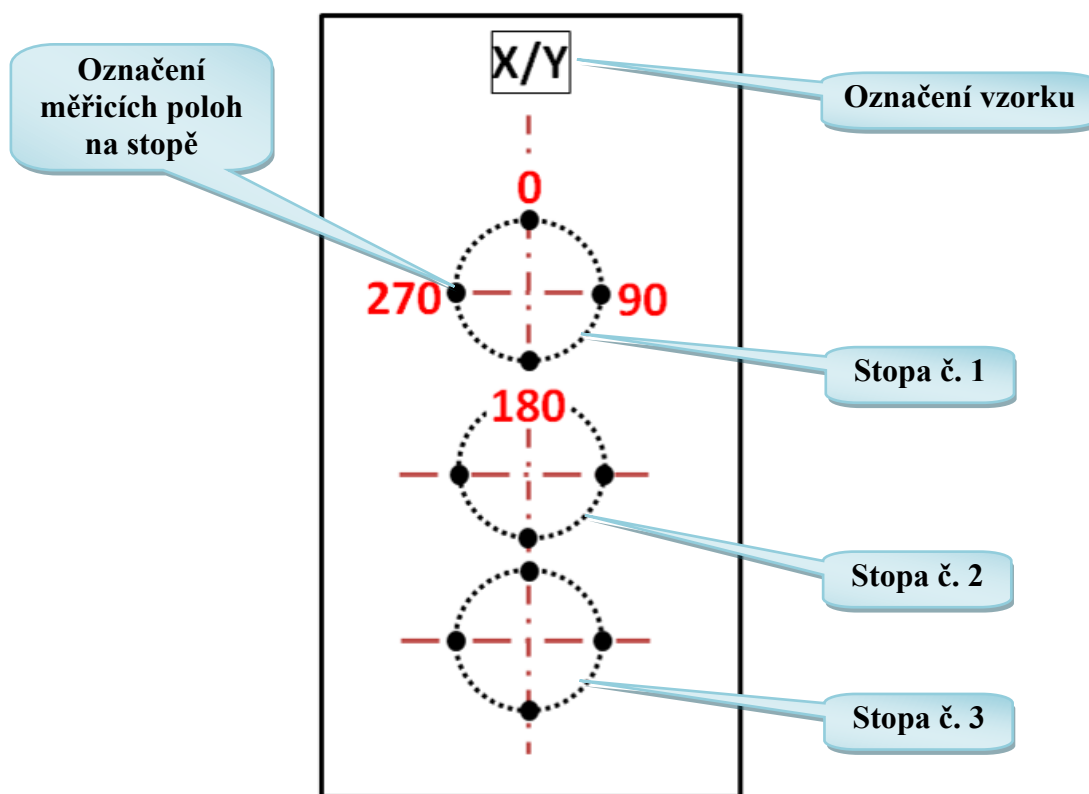
Měření šířky stop je dokumentováno na snímcích označených jako Obr. č. 73 až 75. Ostatní snímky poloh, s šířkami stop, jsou uvedeny v Příloze 2 této DP. Výsledné hodnoty měřených šířek stop, s příslušnými počty jednotlivých náměrů v daných měřicích polohách, jsou vidět v Tabulkách 16 a 17. Měření poloměru stop je dokumentováno na snímcích označených jako Obr. č. 76 a 77.



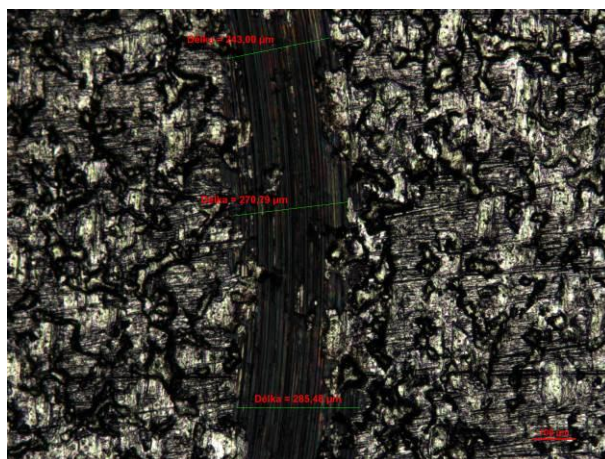
Obr. č. 70: Světelný mikroskop Nikon OPMPHOT-100



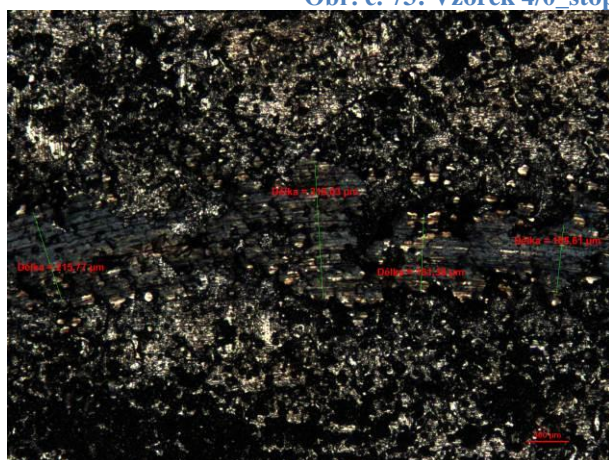
Obr. č. 71: Stereo lupa Nikon SMZ800



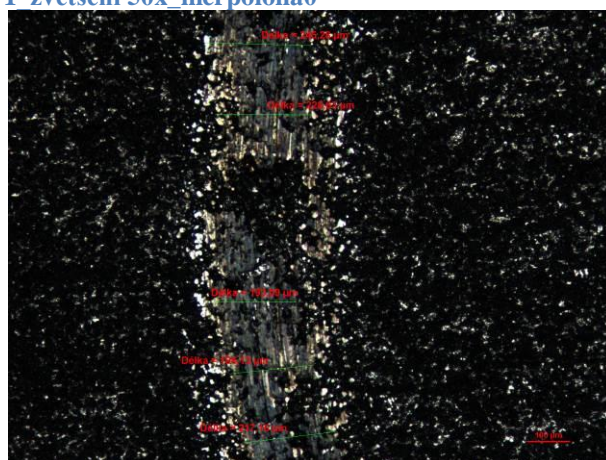
Obr. č. 72: Umístění stop na vzorku a označení měřících poloh na vzorku



Obr. č. 73: Vzorek 4/0 stopa 1 zvětšení 50x_merpoloha0



Obr. č. 74: Vzorek 2/5A stopa 2 zvětšení 50x_merpoloha270



Obr. č. 75: Vzorek 2/10B stopa 2 zvětšení 50x_merpoloha180



Obr. č. 76: Vzorek 4/0 – stopa 1



Obr. č. 77: Vzorek 1/5 – stopa 2

9.6.2. Nastavení parametrů pro metodu Pin-on-Disc

Hledanými parametry pro tribologickou analýzu metodou Pin-on-Disc byly zatěžující síla, rychlost otáčení disku, počet cyklů pinu a doba testu. Parametry byly nastaveny celkem ve čtyřech testech uvedených v Tabulce 15 a to tak, aby nedošlo k „probroušení“ tělískem pinu nejmenší naměřené tloušťky (7,28 μm) povlaku do podkladového materiálu a zároveň, aby tyto parametry odpovídaly rozdílným obsahům UDDG ve vzorcích. Testování hledaných parametrů bylo provedeno na dvou náhradních vzorcích označených jako 5/0 a 2/5. Nejmenší naměřenou tloušťku povlaku měl vzorek 1/5. Tomuto vzorku typově odpovídal náhradní vzorek 2/5, který byl povlakován za stejných podmínek a zároveň obsahoval podíl UDDG (50

ml/l). Dalším vzorkem pro nastavení parametrů testu byl vzorek 5/0, kterému typově odpovídal vzorek 4/0 s nulovým podílem UDDG, tzn. „čistý“ niklový povlak. Jako vyhovující test byl zvolen 4. test z Tabulky 15.

Tabulka 15: Nastavení parametrů testu metodou Pin-on-Disc

Nastavení parametrů testu metodou Pin-on-Disc					
Číslo testu	Zatěžující síla [N]	Rychlost otáčení [ot/min]	Počet cyklů	Doba zkoušky [s]	Označení testovaného vzorku
1. test	5	56	500	636	2/5
2. test		154	500	195	
3. test		154	1 500	584	
4. test		154	2 500	974	
4. test	5	154	2 500	974	5/0

Pinem, který byl použit pro nalezení vhodných parametrů nastavení metody Pin-on-Disc, byla kulička z Al₂O₃ o průměru 6,0 mm. Tento pin byl dále použit i pro ostatní měření touto metodou.

9.6.3. Měřené hodnoty

Měřené hodnoty šířky stopy a z těchto hodnot vypočtené hodnotící deskriptory ořezvzdornosti jsou uvedeny níže v Tabulkách 16 až 18.

Tabulka 16: Metoda Pin-on-Disc – měření šířky stop v měřicích polohách 0 a 90

Metoda Pin-on-Disc - měření šířky stop v měřicích polohách 0 a 90														
Označení vzorku	Označení stopy č.	Označení měřicích polohy												Průměrná hodnota šířky stopy pro polohy ozn. 0 a 90 [μm]
		0						90						
		Hodnoty šířky stopy [μm]												
		Počet provedených měření pro danou stopu						Počet provedených měření pro danou stopu						
		I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI	
4/0	1	243,00	270,79	285,48	**	**	**	248,30	254,80	255,79	**	**	**	259,69
	2	305,18	185,47	297,44	**	**	**	272,26	245,35	297,76	**	**	**	267,24
	3	279,08	325,92	262,86	**	**	**	291,98	237,27	275,60	**	**	**	278,79
4/1	1	167,85	244,11	190,95	184,80	184,36	141,56	191,48	196,26	199,01	201,88	213,96	219,34	194,63
	2	252,87	253,51	228,63	219,38	**	**	224,98	161,31	232,25	237,58	180,75	**	221,25
	3	225,12	192,33	197,91	193,14	218,08	**	209,14	210,87	196,87	208,82	**	**	205,81
4/3	1	261,18	262,01	247,64	**	**	**	276,23	248,71	289,58	**	**	**	264,23
	2	226,33	280,74	259,02	**	**	**	239,22	259,55	210,71	**	**	**	245,93
	3	233,77	254,92	239,28	**	**	**	271,23	267,72	258,60	**	**	**	254,25
1/5	1	219,32	263,35	171,08	213,70	253,50	316,28	168,20	169,87	202,58	259,95	226,50	**	224,03
	2	261,85	339,25	258,51	201,60	212,05	199,01	210,41	189,59	247,59	264,84	252,52	306,91	245,34
	3	386,48	372,64	262,01	283,12	**	**	199,24	161,26	201,79	225,38	271,57	291,16	265,47
2/5A	1	257,90	300,41	224,50	312,81	135,04	**	214,29	177,72	236,92	177,39	208,03	132,47	216,13
	2	311,48	268,38	196,81	**	**	**	133,99	180,15	205,05	214,88	170,70	**	210,18
	3	262,71	222,13	270,25	174,23	213,78	**	227,26	358,94	182,61	215,86	217,46	**	234,52
2/10	1	250,66	348,34	258,25	**	**	**	307,57	285,28	251,68	**	**	**	283,63
	2	242,08	268,03	297,34	**	**	**	227,49	291,73	232,61	287,15	212,61	264,68	258,19

	3	165,27	270,29	162,50	213,30	186,01	244,44	193,66	211,12	240,89	161,04	228,45	226,97	208,66
2/10B	1	266,20	173,30	211,75	235,74	221,63	**	198,90	225,87	266,62	168,63	122,70	**	209,13
	2	184,71	134,19	168,31	206,88	190,73	**	228,85	216,81	221,90	219,96	182,29	152,48	191,56
	3	184,81	219,51	221,97	216,81	197,40	**	210,74	202,91	183,70	187,34	**	**	202,80

Tabulka 17: Metoda Pin-on-Disc – měření šířky stop v měřicích polohách 180 a 270

Metoda Pin-on-Disc - měření šířky stop v měřicích polohách 180 a 270														
Označení vzorku	Označení stopy č.	Označení měřicí polohy												Průměrná hodnota šířky stopy pro polohy ozn. 180 a 270 [μm]
		180						270						
		Hodnoty šířky stopy [μm]												
		Počet provedených měření pro danou stopu						Počet provedených měření pro danou stopu						
		I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI	
4/0	1	259,53	243,32	290,21	**	**	**	220,49	289,04	251,69	**	**	**	259,05
	2	267,72	291,21	283,43	**	**	**	264,77	297,86	287,99	**	**	**	282,16
	3	297,67	287,55	265,24	**	**	**	297,19	296,20	244,61	**	**	**	281,41
4/1	1	221,51	209,67	236,88	211,92	192,66	**	197,49	275,11	249,48	199,04	232,08	**	222,58
	2	182,98	198,52	208,70	219,86	191,67	189,18	219,54	213,78	240,49	198,73	224,88	**	208,03
	3	251,53	272,47	243,77	253,47	194,50	**	115,00	167,63	193,80	249,94	144,04	**	208,62
4/3	1	304,89	340,57	287,29	**	**	**	295,23	285,28	300,16	**	**	**	302,24
	2	276,16	164,16	238,83	**	**	**	260,44	297,34	225,97	**	**	**	243,82
	3	275,39	225,10	235,54	**	**	**	189,18	250,12	252,98	**	**	**	238,05
1/5	1	208,48	383,50	329,48	364,86	**	**	210,87	225,32	208,48	261,39	159,15	157,44	250,90
	2	271,27	247,12	210,52	287,99	281,13	**	151,31	223,33	161,48	253,77	144,50	214,44	222,44
	3	298,51	234,56	235,86	205,10	253,42	172,84	238,12	192,33	217,96	215,75	172,26	146,78	215,29
2/5A	1	265,72	180,09	206,89	298,57	**	**	203,74	247,62	210,52	**	**	**	230,45
	2	167,13	202,59	235,74	214,17	139,16	**	215,77	318,03	181,38	165,61	**	**	204,40
	3	183,67	150,61	216,29	236,74	**	**	198,90	173,15	182,52	217,71	349,29	290,20	219,91
2/10	1	239,58	239,32	249,66	**	**	**	199,91	285,49	278,93	**	**	**	248,82
	2	248,07	196,51	266,99	216,64	306,07	230,04	182,29	237,58	164,54	240,49	254,15	196,34	228,31
	3	207,79	268,94	169,89	236,26	285,05	166,39	212,86	244,37	219,16	194,68	279,48	221,40	225,52
2/10B	1	248,76	177,94	216,13	211,75	258,56	**	154,29	227,55	233,44	256,54	162,83	197,49	213,21
	2	245,28	228,63	193,09	194,13	217,16	**	166,39	265,56	229,81	202,55	188,64	**	213,12
	3	208,06	188,44	196,81	194,33	168,22	**	204,85	205,26	199,36	221,72	209,57	158,83	195,95

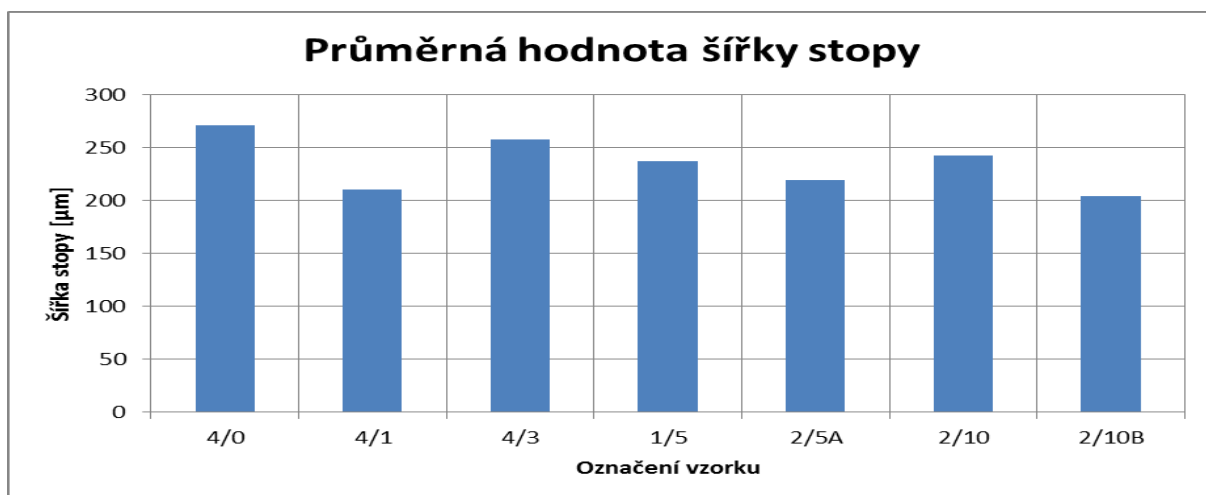
Vyhodnocené deskriptory otěruvzdornosti povlaku jsou uvedeny v Tabulce 18.

Tabulka 18: Metoda Pin-on-Disc - vyhodnocení deskriptorů měření (průměrné šířky stop, objemové ztráty materiálu a koeficientu opotřebení)

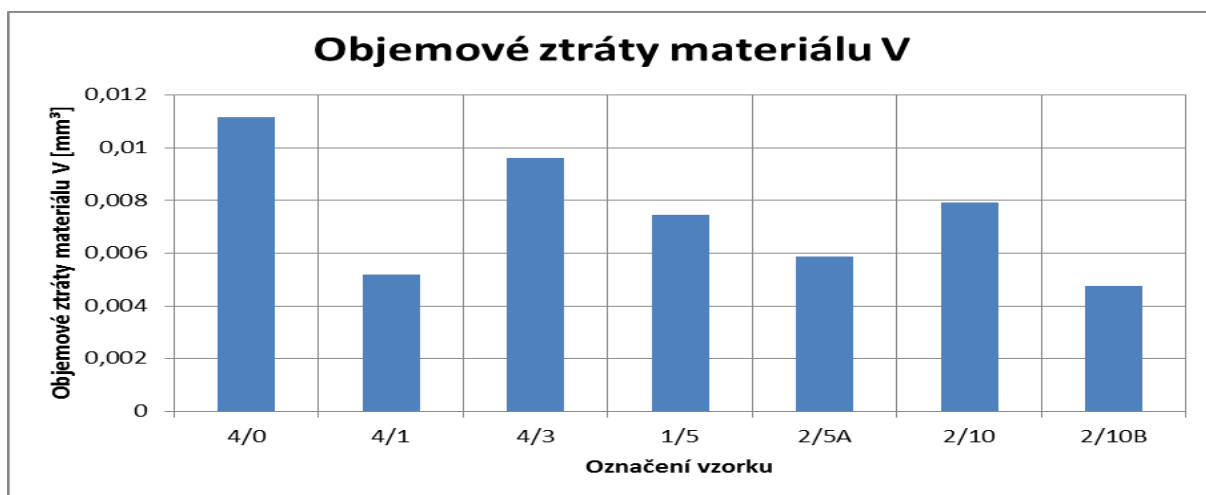
Metoda Pin-on-Disc - vyhodnocení deskriptorů měření (průměrné šířky stop, objemové ztráty materiálu a koeficientu opotřebení)							
Označení vzorku	Průměrná hodnota šířky stopy pro polohy ozn. 0 a 90 [μm]	Průměrná hodnota šířky stopy pro polohy ozn. 180 a 270 [μm]	Průměrná hodnota šířky stopy pro polohy ozn. 0 a 270 [μm]	Směrodatná odchylka	Procentní rozdíl v šířce stopy mezi vzorkem 4/0 a ostatními vzorky [%]	Objemové ztráty materiálu V [mm^3] ¹⁾	Koeficient opotřebení materiálu w [mm^3/Nm] ²⁾
4/0	259,69	259,05	271,39	10,75	0,00	0,01116	0,0000000759
	267,24	282,16					
	278,79	281,41					
4/1	194,63	222,58	210,15	10,43	29,14	0,00518	0,0000000353
	221,25	208,03					
	205,81	208,62					
4/3	264,23	302,24	258,09	23,47	5,16	0,00960	0,0000000653
	245,93	243,82					
	254,25	238,05					
1/5	224,03	250,90	237,24	19,62	14,39	0,00745	0,0000000507
	245,34	222,44					
	265,47	215,29					
2/5A	216,13	230,45	219,27	11,59	23,77	0,00588	0,0000000400
	210,18	204,40					
	234,52	219,91					
2/10	283,63	248,82	242,19	26,88	12,06	0,00793	0,0000000540
	258,19	228,31					
	208,66	225,52					
2/10B	209,13	213,21	204,29	9,11	32,84	0,00476	0,0000000324
	191,56	213,12					
	202,80	195,95					

Poznámky: ¹⁾ viz odst. 8.1.1 této DP podle vzorce (52), ²⁾ viz odst. 8.1.1 této DP podle vzorce (53)

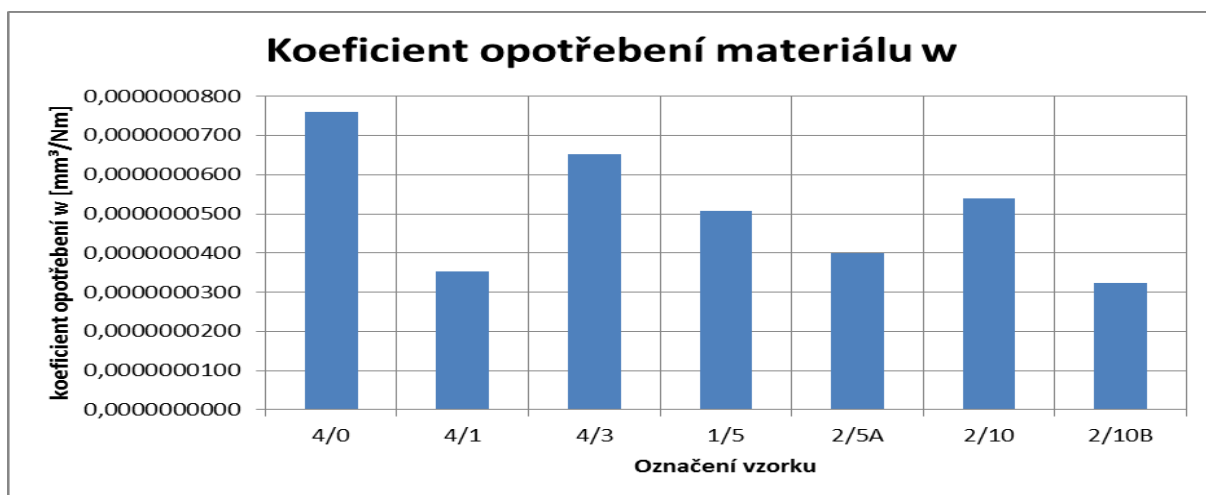
Z Tabulky 18 vyplývají vypočtené deskriptory měření a to průměrná šířka stop, objemové ztráty materiálu V a koeficientu opotřebení w. Tyto deskriptory jsou názorně zobrazeny v grafech na Obr. č. 78 až 80. K těmto deskriptorům je formou grafu na Obr. č. 81 názorně zobrazen i rozdíl v šířce stop mezi čistě niklovým povlakem vzorku 4/0 a kompozitními povlaky vzorků 4/1, 4/3, 1/5, 2/5A, 1/10 a 2/10B. Tento rozdíl je uveden v %, tj. uvádí jasnou dosaženou hodnotu otěruvzdornosti povlaku, a tím coreluje se zadaným cílem této DP, viz odstavec 1. Obr. č. 81 má podle autora této DP pravděpodobně nejnázornější vypovídající hodnotu na vliv UDDG v niklové matici oproti samotnému niklovému povlaku. (uvést tuto větu v tomto místě či ne)



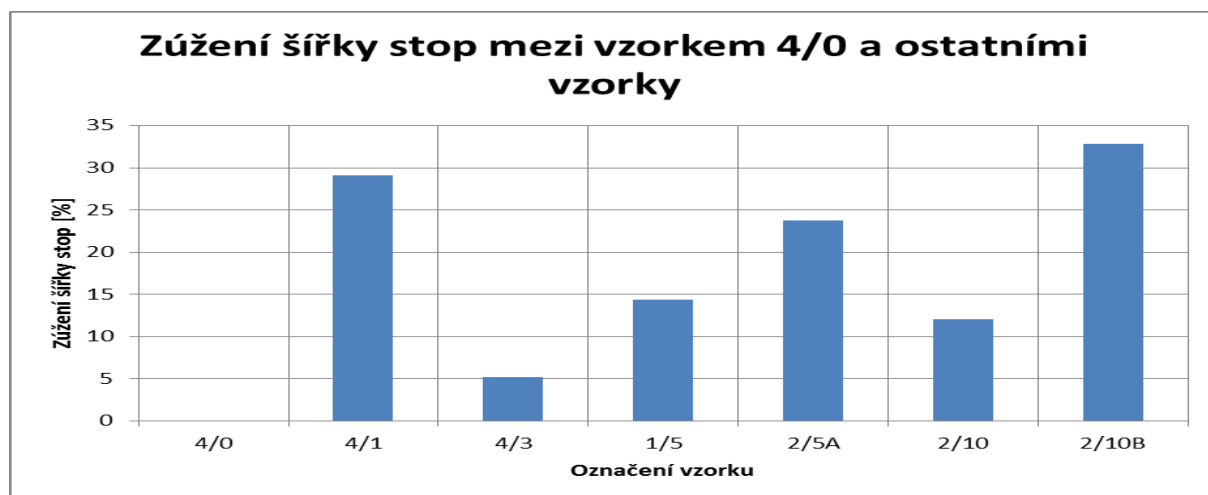
Obr. č. 78: Graf – průměrná šířka stopy



Obr. č. 79: Graf – objemové ztráty materiálu V



Obr. č. 80: Graf – koeficient opotřebení materiálu w



Obr. č. 81: Graf – zúžení šířky stopy mezi vzorkem 4/0 a ostatními vzorky

Hodnocení otěruvzdornosti, metodou Pin-on-Disc

Z Tabulky 18 a z grafu, uvedených na Obr. č. 78 až 81, vyplývá porovnání otěruvzdornosti kompozitních povlaků deponovaných na vzorcích 4/1 až 2/10B oproti povlaku s „čistým“ niklem deponovaném na vzorku 4/0. Pro další srovnání bude použito grafu o Obr. č. 81, protože má, podle autora této DP, největší ilustrační hodnotu. Z grafu, uvedeném na Obr. č. 81, na první pohled nevyplývá žádná závislost. V tomto případě je do dalších úvah nutné zahrnout, vyjma vlivu koncentrace UDDG v niklovací lázni, vliv složení niklovací lázně, vliv směrodatných odchylek na přesnost deskriptorů otěruvzdornosti (Tabulka 18) i vliv drsnosti povlaku, na otěruvzdornost povlaku. Podrobnější diskuze výsledků měření je uvedena v odstavci [10.5](#) této práce.

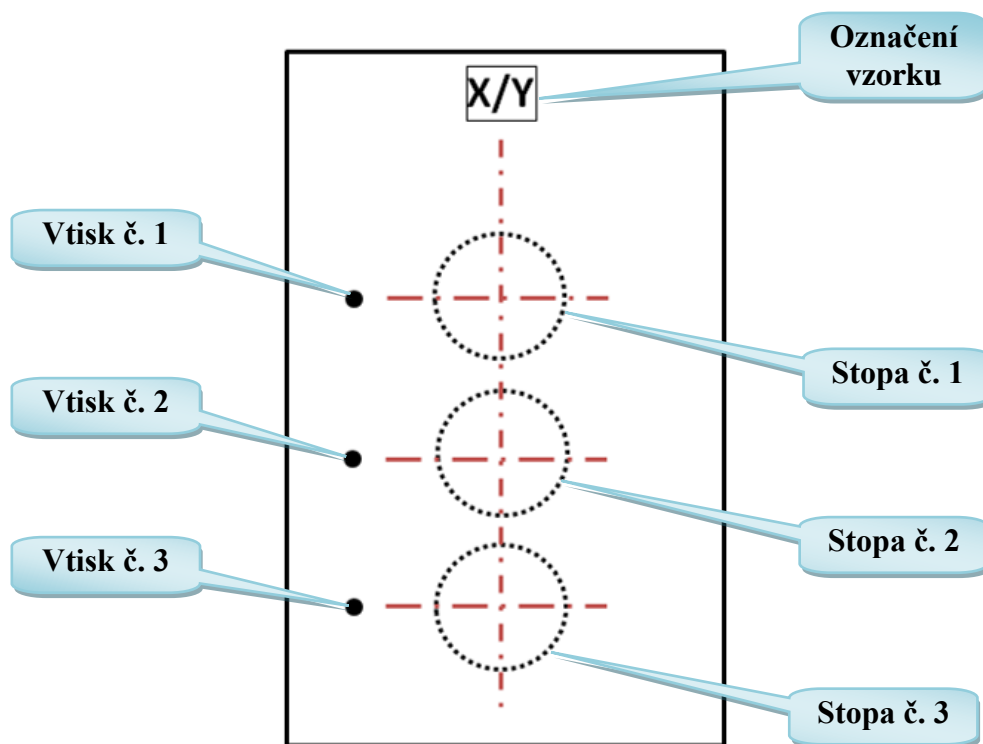
9.7. Zkoumání přilnavosti povlaku; Mercedes test

Mercedes test je vnikací zkouškou, která se provádí na Rockwellově tvrdoměru, viz Obr. č. 82, a slouží k prozkoumání přilnavosti mezi povlakem a podkladem. Teoreticky je tento test popsán v odst. [8.1.3](#) této DP.



Obr. č. 82: Tvrdoměr Rockwell HRC HP 250

V době provádění testu bylo na tvrdoměru nastaveno zatížení 1 500 N a byly provedeny celkem tři vtisky, jejichž hodnocení je uvedeno v Tabulce 19 a jsou označené jako 1 až 3. Hodnocení přilnavosti povlaku k podkladu je prováděno podle obrazového vzoru viz Obr. č. 51. Schéma umístění vtisků na vzorku je patrné z Obr. č. 83. Snímkování vtisků bylo provedeno na světelném mikroskopu Zeiss Observer.Z1m, vybaveným softwarem Axio Vision Rel. 4.8.2 (viz Obr. č. 60). Dokumentování vtisků je patrné z Obr. č. 84 a 85. Z důvodů jasného hodnocení přilnavosti povlaku k podkladu u vzorků bude upuštěno od prezentace ostatních snímků vtisků v této DP.

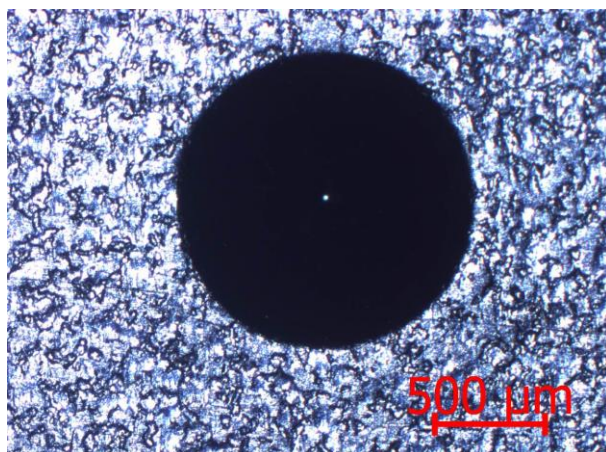


Obr. č. 83: Schéma umístění vtisků na vzorku

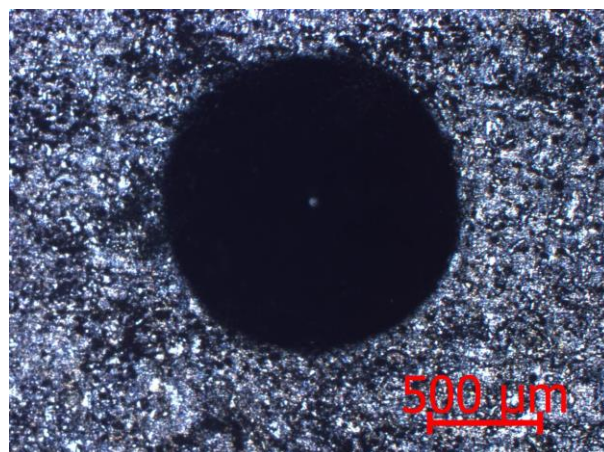
Tabulka 19: Hodnocení přilnavosti povlaku k podkladu

Hodnocení přilnavosti povlaku k podkladu; Mercedes test			
Označení vzorků	Vtisk č.		
	1	2	3
4/0	HF1	HF1	HF1
4/1	HF1	HF1	HF1
4/3	HF1	HF1	HF1
1/5	HF1	HF1	HF1
2/5A	HF1	HF1	HF1
2/10	HF1	HF1	HF1
2/10B	HF1	HF1	HF1

Poznámky: HF1 až HF4 – je přípustné, HF5 až HF 6 – je nepřípustné



Obr. č. 84: Vzorek 4/0_zvětšení 25x_vtisk č. 2



Obr. č. 85: Vzorek 2/5A_zvětšení 25x_vtisk č. 3

Hodnocení a interpretace zkoušky přilnavosti povlaku k povrchu, Mercedes test

Z Tabulky 19 je uvedeno jednoznačné hodnocení přilnavosti všech vzorků HF1. Podrobnější diskuze výsledků měření je uvedena v odstavci [10. 6.](#) této práce.

Posledním plánovaným testem v této DP byla zkouška korozní odolnosti. Z důvodu nedostatku času, byla zkouška ukončena po 200 hodinách, a proto budou výsledky korozní zkoušky uvedeny pouze orientačně a nebudou v DP podrobněji rozebírány.

Korozní test byl prováděn v korozní komoře typu Q-FOG, model CCT, podle normy ČSN EN ISO 9227 Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou [\[43\]](#). Vzorky byly vystaveny koroznímu prostředí o parametrech uvedených v Tabulce 20. Stanovení korozního napadení bylo hodnoceno s přihlédnutím k normě ČSN EN ISO 10289 (Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech-Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám) [\[44\]](#). Výsledkem tohoto hodnocení byl nulový procentní rozsah koroze na zkoumané ploše a to u všech zkoumaných vzorků. Dále nebyly zjištěny žádné korozní produkty ani v místě stop provedené metodou Pin-on-Disc. Naopak korozní produkty byly patrné v místě vtisků provedené metodou Mercedes test u všech zkoumaných vzorků.

Tabulka 20: Parametry korozního prostředí v kondenzační komoře

Parametry korozního prostředí v korozní komoře	
Koncentrace solného roztoku	5±1%
Hodnota pH solného roztoku	6,5 až 7,2
Teplota ve zkušební komoře	35±2°C
Spad roztoku (sběrač 80 cm ²)	1,5 ml/h
Doba testu	200 h

10. Diskuze výsledků

10.1. Interpretace výsledků měření hmotnostních změn jednotlivých vzorků

Z Obr. č. 55 je dobře patrné, že vylučovací schopnost lázně, u vzorků s nulovou koncentrací UDDG, je dostatečná pro tři vzorky, viz vzorky 4/0 až 6/0. Vzorky 1/0 až 3/0 nebyly uvažovány, protože doba jejich povlakování byla kratší než doba povlakování u ostatních vzorků. Při koncentraci 1 % UDDG v lázni je vylučovací schopnost lázně dostatečná také pro tři vzorky, viz vzorky 1/1, 3/1 a 4/1. Na vzorku 2/1 je patrná chyba technologie povlakování. Při koncentraci 3 % UDDG v lázni je vylučovací schopnost lázně dostatečná až pro čtyři vzorky, viz vzorky 1/3 až 4/3. Při koncentracích 5 až 10 % UDDG v lázni je vylučovací schopnost lázně více rozkolísána a je dostatečná pro dva až tři vzorky. Tato rozkolísanost měřených hmotností mohla být například způsobena jednak větší koncentrací UDDG v lázni, testováním odlišného složení niklovací lázně anebo i chybou měření hmotností jednotlivých vzorků.

Z výše uvedeného bylo usouzeno, že v jedné lázni o koncentraci UDDG 0 až 3 % je možné povlakovat cca 3 až 4 vzorky a poté lázeň kompletně vyměnit a pro koncentraci UDDG 5 až 10 % je možné povlakovat cca 2 až 3 vzorky a poté lázeň kompletně vyměnit.

Dále bylo z testu, zaznamenaného v Tabulce 11, patrné, že dochází k nárůstu hmotností jednotlivých vzorků a proto bylo pravděpodobné, že na vzorcích povlak vzniká, avšak teoretický (orientační) výpočet tloušťky vrstvy na jednotlivých vzorcích byl znemožněn neznalostí naprosto přesných rozměrů šířky vzorku, kdy jednotlivé vzorky byly připravovány na pákových nůžkách a jejich šířka nebyla měřena.

10.2. Interpretace výsledků měření chemického složení povlaků

Pro další, níže uvedené testy, bylo na základě chemického složení povlaku, provedeného metodou GD-OES, vybráno několik vzorků, které se od sebe vzájemně liší koncentrací UDDG v lázni a složením samotné niklovací lázně. U vzorků povlakovaných v niklovacím roztoku s koncentrací 0 % UDDG, byla jako orientační hodnota pro výběr dále testovaného vzorku zvolena hodnota nejvyšší koncentrace niklu v povlaku. Z Tabulky 12 vyplývá, že nejvyšší měřená hodnota parametru niklu přísluší vzorku 5/0. Vzorek 5/0 byl ale z dalších testů vyloučen a to z důvodu mechanického poškození povlaku vzorku. Jako náhradní vzorek byl proto vybrán vzorek 4/0, který měl jako druhý v pořadí nejvyšší obsah niklu v povlaku. Stejným způsobem byly vybrány i další vzorky, k níže prováděným testům, avšak se změnou, kdy hledaným nejvyšším měřeným parametrem v povlaku vzorků byl obsah uhlíku, při dané koncentraci UDDG v niklovací lázni. Tyto nejvyšší měřené hodnoty uhlíku přísluší vzorkům 4/1, 4/3, 1/5, 2/5A, 2/10 a 2/10B. Vzorky vybrané k testům jsou v Tabulce 12 označeny červeně.

Při dalším bližším zkoumání chemického složení jednotlivých povlaků si můžeme v Tabulce 12 povšimnout „rozkolísaných“ hodnot hledaných chemických prvků typických pro daný povlak. Tato skutečnost by mohla ukazovat na nerovnoměrnou vylučovací schopnost dané niklovací lázně.

U vybraných vzorků budou, níže v diplomové práci, provedeny další testy a to tak, že vlastnosti kompozitních povlaků u vzorků 4/1, 4/3, 1/5, 2/5A, 2/10 a 2/10B budou porovnávány s vlastnostmi niklového povlaku vzorku 4/0!

10.3. Interpretace výsledků měření tloušťky povlaku

Z Tabulky 13 jsou patrné jednotlivé vypočtené průměrné hodnoty tloušťky povlaků. Tyto hodnoty jsou doplněné i o směrodatnou odchylku, která svojí hodnotou vypovídá o přesnosti vypočtené průměrné hodnoty tloušťky povlaku. Největší hodnotu směrodatné odchylky v Tabulce 13 vidíme u vzorků 2/10B a 4/3, u ostatních vzorků jsou hodnoty směrodatných odchylek téměř vyrovnané. Vyloučením vzorků 2/10B a 4/3, na základě hodnot směrodatné odchylky, pak celková průměrná dosažená tloušťka povlaku, při konstantním čase povlakování, ale při rozdílném složení niklovací lázně, je po zaokrouhlení 8,9 μm . Při pohledu na graf vývoje průměrných hodnot tloušťky povlaků (Obr. č. 64) a to i při vyloučení vzorků 4/3 a 2/10B z našeho uvažování, nelze vyvodit trend vývoje tloušťky povlaku na základě, koncentrace UDDG v niklovací lázni, protože v průběhu povlakování docházelo i ke změně složení v niklovací lázni.

Dále bylo z pozorování tloušťky vrstvy na světelném mikroskopu, na vzorku 4/3 (Obr. č. 62) patrné, že došlo k oddělení povlaku od podkladu. Příčinou tohoto jevu mohla být například snížená přilnavost povlaku k podkladu anebo chyba ve způsobu odebrání vzorku pro zkoumání na světelném mikroskopu. Na základě tohoto pozorování bylo, u všech vzorků, provedeno i hodnocení přilnavosti povlaků k podkladu metodou Mercedes test (9.7.). Při měření tloušťky na světelném mikroskopu vzorku 2/10B (Obr. č. 63) byla pozorována i patrná proměnlivost tloušťky povlaku a z toho plynoucí i patrně značný nárůst drsnosti povlaku. Na základě tohoto pozorování bylo, u všech vzorků, provedeno i měření drsnosti povlaků (9.5.) a přistoupeno i k provedení korozního testu povlaků (9.8.).

10.4. Interpretace výsledků měření drsnosti povlaků

Při hodnocení drsnosti podle grafu na Obr. č. 67 je třeba vzít v úvahu dvě proměnné, při kterých docházelo k povlakování jednotlivých vzorků. Těmito proměnnými jsou rozdílná koncentrace UDDG v niklovací lázni a rozdílné složení niklovací lázně. Vzorky 4/0 až 1/5 jsou povlakovány v niklovací lázni o shodném složení, ale o různé koncentraci UDDG v této lázni. Na těchto vzorcích je jednoznačně patrný vzestupný trend hodnot drsnosti povlaků.

Vzorky 1/5 a 2/5A jsou povlakovány v niklovací lázni o rozdílném složení, ale o shodné koncentraci UDDG v této lázni. Z Tabulky 14 vyplývá, že nejvyšší vypočtená hodnota směrodatné odchylky je právě pro tyto dva vzorky a tudíž i vypočtená průměrná hodnota drsnosti je touto odchylkou zatížena. Odborným odhadem se však dá usoudit, že trend vývoje stoupajících hodnot drsnosti vzorků bude platit i pro vzorek 2/5A. Na základě tohoto předpokladu je možno uvést, že složení niklovací lázně má pravděpodobně přímý vliv na velikost výsledné hodnoty drsnosti povlaku vzorku 2/5A.

Při zkoumání vzorků 2/5A a 2/10, stejné složení niklovací lázně, ale rozdílná koncentrace UDDG v niklovací lázni, vidíme klesající trend, pravděpodobně vlivem koncentrace UDDG v lázni. Vzhledem k malému množství vzorků a vzhledem k vysoké směrodatné odchylce vypočtené u vzorku 2/5A, toto nelze zcela potvrdit.

Při zkoumání vzorků 2/10 a 2/10B, rozdílné složení niklovací lázně, ale stejná koncentrace UDDG v niklovací lázni, vidíme rostoucí trend vlivem, pravděpodobně, složení lázně. Vzhledem k malému množství vzorků toto nelze zcela potvrdit.

10.5. Interpretace výsledků měření otěruvzdornosti povlaku, metodou Pin-on-Disc

Při hodnocení otěruvzdornosti povlaku podle grafu uvedeném na Obr. č. 81 je třeba vzít v úvahu rozdílné koncentrace UDDG v lázni, rozdílné složení lázni, směrodatné odchylky výsledných hodnot, ale i výsledky předchozích měření a to především drsnosti povlaku. Z výše uvedeného je patrné, že jakákoliv interpretace naměřených výsledků bude velmi obtížná. Relevantní ověření výsledných hodnot je v tomto případě možné provést pouze vyhotovením většího množství jednotlivých typů vzorků a tím ověřit i níže uvedenou interpretaci. Z výsledků testování vzorků se nedá jednoznačně určit, že by existovala přímá paralela například mezi koncentrací UDDG v lázni a drsností povlaku anebo mezi složením lázně a drsností povlaku. Avšak zdá se, že největší vliv na výsledné hodnoty má především vliv grafitu v UDDG, pevnost uchycení částic UDDG v povlaku a rozložení částic UDDG v objemu matričního kovu. Dále je pravděpodobné, že pevnost takto uchycených částic UDDG v povlaku, nebude u všech zkoumaných vzorků stejná a to i vlivem jejich rozdílné koncentraci v matici. Pravděpodobně lze také konstatovat, že rozložení částic UDDG v celém objemu povlaku nebude zcela rovnoměrné a proto, i tímto jevem, by mohli být výsledky zkoumání vzorků ovlivněné, viz odstavec 9.1.2 (kationtový 1% tenzid).

Na základě teorie popsané v odstavci 5. 2., ev. v odstavci 8. 1. 1., této DP, lze pravděpodobně konstatovat, že mohlo dojít, při styku pinu a povlaku v jejich vzájemném pohybu, ke kombinaci různých typů tření, kdy hlavní podíl na snížení tření měl pravděpodobně lubrikační účinek grafitu přítomného v UDDG. Tento lubrikační efekt grafitu měl pravděpodobně i hlavní podíl na eliminaci vlivu velkých drsností povlaku vyskytujících se u některých vzorků. Dále lze pravděpodobně konstatovat toto:

1. Ke kontaktu povrchu pinu a povlaku, při jejich vzájemném pohybu, dochází pouze výčnělky povlaků a to z důvodu drsnosti povlaků. Skutečná plocha styku je, se vzrůstající drsností, tedy velmi malá a tlaky v místě styku ploch jsou dosti velké. Toto může způsobovat elastické až plastické deformace povlaku (primárně).

2. Z bodu 1., tohoto odstavce, se dá tudíž dovodit, že při parametrech nastavených v tribologickém testu, popsaným v této DP, pravděpodobně nedošlo k uvolňování částic UDDG z matričního materiálu vlivem tření mezi pinem a povlakem. Z tohoto důvodu pravděpodobně nedocházelo, ve větším rozsahu, k abrazivnímu působení uvolněných částic UDDG na povlak.

3. Jestliže nedochází k oddělování částic UDDG z matrice, tak tyto částice mohou, za určitých okolností, pravděpodobně zvyšovat i jakousi „plošnou“ tvrdost povlaku a to za předpokladu jejich vyhovujících fyzikálně mechanických vlastností.

Z pozorování grafů na Obr. č. 81 (zúžení šířky stopy mezi vzorkem 4/0 a ostatními vzorky) a na Obr. č. 67 (vývoj průměrných hodnot drsnosti Ra), docházíme k těmto závěrům:

1. v případě všech vzorků (4/1 až 2/10B) došlo ke zvýšení otěruvzdornosti v porovnání v čistě niklovém povlakem vzorku 4/0, kdy u vzorků 4/1, 2/5A a 2/10B došlo k razantnímu zvýšení otěruvzdornosti (o ca 24 až 35%). V žádném místě stopy po pinu, u žádného vzorku, nedošlo k delaminaci povlaku od podkladu.

2. vzorek 4/1 má otěruvzdornost deklarovanou zúžením šířky stopy oproti vzorku 4/0 o 29,14 % a drsnost Ra = 1,218 μm . Tato drsnost je z měřených vzorků nejnižší (s výjimkou vzorku 4/0). Hodnota otěruvzdornosti je z měřených vzorků druhá největší. U tohoto vzorku se můžeme domnívat, že k razantnímu zvýšení otěruvzdornosti došlo hlavně vlivem lubrikačních vlastností grafitu, který je součástí UDDG (nano diamant grafit), kdy pravděpodobně vhodnou volbou koncentrace kationtového 1% tenzidu ku koncentraci UDDG v lázni došlo k relativně optimálnímu rozmístění částic UDDG v matici. U tohoto vzorku

pravděpodobně nepřevládá anebo vůbec nenastal abrazivní efekt částic UDDG a to z důvodu jejich malého množství v povlaku.

3. vzorek 4/3 má otěruvzdornost deklarovanou zúžením šířky stopy oproti vzorku 4/0 o 5,16 % a drsnost $R_a = 1,569 \mu\text{m}$. Tato drsnost je z měřených vzorků pátá nejmenší. Hodnota otěruvzdornosti je z měřených vzorků nejnižší. U tohoto vzorku pravděpodobně mohlo dojít k nerovnoměrnému rozložení částic UDDG v matrici a to vlivem nevhodného množství kationtového 1% tenzidu ku koncentraci UDDG v lázni. Tím mohlo dojít ke shlukování částic UDDG v matrici a vlivem jejich relativně malého množství se nemusel projevit ani lubrikační efekt grafitu v částicích UDDG.

4. vzorek 1/5 má otěruvzdornost deklarovanou zúžením šířky stopy oproti vzorku 4/0 o 14,39 % a drsnost $R_a = 1,934 \mu\text{m}$. Tato drsnost je z měřených vzorků čtvrtá nejmenší. Hodnota otěruvzdornosti je z měřených vzorků třetí nejnižší. U tohoto vzorku pravděpodobně mohlo dojít k nerovnoměrnému rozložení částic UDDG v matrici a to vlivem nevhodného množství kationtového 1% tenzidu ku koncentraci UDDG v lázni. Tím mohlo dojít ke shlukování částic UDDG v matrici, ale vlivem jejich relativně většího množství se již mohl projevit lubrikační efekt grafitu v částicích UDDG.

5. vzorek 2/5A má otěruvzdornost deklarovanou zúžením šířky stopy oproti vzorku 4/0 o 23,77 % a drsnost $R_a = 2,901 \mu\text{m}$. Tato drsnost je z měřených vzorků nevyšší. Hodnota otěruvzdornosti je z měřených vzorků třetí nejvyšší. U tohoto vzorku mohlo pravděpodobně dojít vhodnou volbou koncentrace kationtového 1% tenzidu ku koncentraci UDDG v lázni k relativně optimálnímu rozmístění částic UDDG v matrici, čímž se projevil lubrikační efekt grafitu v částicích UDDG v matrici, ale je zároveň i pravděpodobné, že vlivem složení lázně došlo i ke zhoršení drsnosti povlaku. Dále je pravděpodobné, že nedošlo k abrazi částic UDDG, která by zhoršila otěruvzdornost povlaku.

6. vzorek 2/10 má otěruvzdornost deklarovanou zúžením šířky stopy oproti vzorku 4/0 o 12,06 % a drsnost $R_a = 1,743 \mu\text{m}$. Tato drsnost je z měřených vzorků třetí nejmenší. Hodnota otěruvzdornosti je z měřených vzorků druhá nejmenší. U tohoto vzorku pravděpodobně mohlo dojít k nerovnoměrnému rozložení částic UDDG v matrici a to vlivem nevhodného množství kationtového 1% tenzidu ku koncentraci UDDG v lázni. Tím mohlo dojít ke shlukování částic UDDG v matrici, ale vlivem jejich většího množství se již projevil lubrikační efekt grafitu v částicích UDDG.

5. vzorek 2/10B má otěruvzdornost deklarovanou zúžením šířky stopy oproti vzorku 4/0 o 32,84 % a drsnost $R_a = 2,047 \mu\text{m}$. Tato drsnost je z měřených vzorků druhá nevyšší. Hodnota otěruvzdornosti je z měřených vzorků nejvyšší. U tohoto vzorku mohlo pravděpodobně dojít vhodnou volbou koncentrace kationtového 1% tenzidu ku koncentraci UDDG v lázni k relativně optimálnímu rozmístění částic UDDG v matrici, čímž se projevil lubrikační efekt grafitu v částicích UDDG v matrici, ale je zároveň i pravděpodobné, že vlivem složení lázně došlo i ke zhoršení drsnosti povlaku. Dále je pravděpodobné, že nedošlo k abrazi částic UDDG, která by zhoršila otěruvzdornost povlaku.

Konečnou interpretaci přesnosti výsledků a jednotlivých deskriptorů otěruvzdornosti, pro dané vzorky, je ještě nutné posoudit z hlediska velikosti směrodatné odchylky, kdy největší směrodatnou odchylku měření měl vzorek 2/10 a 4/3 a nejmenší měl vzorek 2/10B.

10.6. Interpretace výsledků zkoušky přilnavosti povlaku k povrchu, Mercedes test

Na základě provedených měření vyplývajících z Tabulky 19 je možné konstatovat, že na přilnavost povlaku k povrchu nemá vliv ani koncentrace částic UDDG v lázni a ani použité složení niklovacích lázní. Všechny vzorky s danými povlaky byly hodnoceny stupněm HF1, tzn. přípustné.

11. Závěr

Na základě výsledků experimentů a po provedené diskuzi výsledků experimentů, můžeme konstatovat, že většina cílů této DP, uvedených jednak v odstavci [1. Úvod](#) a jednak na začátku odstavce [9. Experiment](#), bylo dosaženo. Tyto cíle jsou shrnuty v níže uvedených bodech:

1. U všech testovaných vzorků, tj. 4/1 až 2/10B, bylo v různé míře dosaženo zvýšení otěruvzdornosti kompozitního povlaku, oproti vzorku opatřenému povlakem s obsahem 0 % UDDG v niklové matrici, tj. vzorku 4/0. Z hlediska otěruvzdornosti se nejlépe jevíly vzorky označené jako 4/1, 2/5A a 2/10B. Vzorek 4/1 obsahoval 10 ml/l UDDG a 2 ml/l kationtového 1% tenzidu v pokovovací lázni. Vzorek 2/5A obsahoval 50 ml/l UDDG a 10 ml/l kationtového 1% tenzidu v pokovovací lázni. Vzorek 2/10B obsahoval 100 ml/l UDDG a 15 ml/l kationtového 1% tenzidu v pokovovací lázni.
2. Všechny vzorky s kompozitním povlakem (4/1 až 2/10B) se přilnavostí povlaku k povrchu vyrovnají vzorku s „čistým“ niklovým povlakem (4/0). U vzorku 4/3 se neprokázala (Mercedes test) nevyhovující přilnavost povlaku k podkladu. K delaminaci povlaku od podkladu s největší pravděpodobností proto došlo z důvodu nesprávně provedeného dělení materiálu pomocí metalografické pily.
3. Průměrná tloušťka povlaku byla u vzorků, po zvážení vlivu směrodatné odchylky a tudíž vyloučením z uvažování vzorků 4/3 a 2/10B, vypočtena na průměrné hodnotě 8,9 μm . Tato hodnota tloušťky povlaku odpovídá předpokladu, že při době niklování 20 minut a proudové hustotě 3,8 A/dm^2 , bude dosaženo tloušťky povlaku 10 μm , tzn., že nastavené parametry galvanického niklování byly téměř optimální. Avšak při bližším zkoumání chemického složení jednotlivých povlaků si můžeme povšimnout „rozkolísaných“ hodnot hledaných chemických prvků typických pro daný povlak. Tato skutečnost by mohla ukazovat na nerovnoměrnou vylučovací schopnost dané niklovací lázně.
4. Z prvotního pozorování pomocí světelného mikroskopu, při měření tloušťky povlaku, ale také vyplynuly i některé rozdíly mezi kompozitními povlaky a „čistým“ niklovým povlakem, a tím byla rozdílná drsnost povlaku. Tento rozdíl se skutečně potvrdil po měření drsnosti pomocí profilometru. Nejnižší drsnost měl vzorek s „čistým“ niklovým povlakem. U kompozitních povlaků drsnost vzrůstala, avšak nenašla se zcela jednoznačná odpověď, z jakého důvodu k nárůstu drsností docházelo, protože u zkoumaných vzorků se kromě koncentrace UDDG v niklovacích lázních měnilo i složení niklovacích lázní.
5. Pozdějším vyhodnocováním otěruvzdornosti jednotlivých kompozitních povlaků, oproti „čistému“ niklovému povlaku, při kterém se při vyhodnocování otěruvzdornosti, vzala také v úvahu i drsnost povlaků zkoumaných vzorků, se nepodařilo jednoznačně prokázat to, že drsnost povlaku, při daných parametrech tribologické analýzy, má negativní účinek na otěruvzdornost povlaku. Naopak se z výsledků některých měření spíše jevil opačný trend (viz vzorky 2/5A a 2/10B).

Výsledky této DP ale také přináší i některá doporučení, kterými by se mohl ubírat další výzkum kompozitních povlaků aplikovaných metodou ECC. Mezi tato doporučení patří například:

1. Pro ověření a potvrzení výše uvedených závěrů je potřebné analyzovat větší množství vzorků 4/1, 2/5A a 2/10B, jejichž otěruvzdornost se jevila jako nejlepší.

2. Po zlepšení technického vybavení laboratoře, čímž je předpokládána nižší časová náročnost vzniku kompozitních povlaků, je možné na základě výsledků této DP provést další pokusy, vytvořením většího množství vzorků 4/1 (nízká drsnost povlaku) a vzorků 2/5A a 2/10B (vysoká drsnost povlaku), a tím ověřit či vyloučit hypotézy a výsledky této práce.

3. Změnou parametrů tribologické analýzy, získat hraniční hodnoty zkoumaných deskriptorů otěruvzdornosti daných vzorků.

4. Dalším možným směrem je stanovení hraničních hodnot koncentrace UDDG v dané niklovací lázni a následným nastavením nových parametrů složení dané lázně upravovat koncentraci UDDG v lázni, a tím získat povlaky s mnohem hodnotnějšími vlastnostmi, než se povedlo v této DP.

5. K vytváření niklových povlaků (ale i jiných kovových povlaků) používat průmyslově vyrobenou niklovací lázeň, kdy je předpoklad konstantního složení této lázně a předpoklad obecně lepších vlastností této lázně a dále snížení časové náročnosti přípravy niklovací lázně než z k tomu určených solí.

6. atd.

Seznam použitých zdrojů:

- [1] CHOCHOLATÝ, O. *Vlastnosti, zkoušení a vývoj kompozitních cr povlaků pro pístní kroužky. Disertační práce.* Plzeň: ZČU KMM, 2012.
- [2] <http://www.nanogroup.cz> [2016-09-18]
- [3] SUCHÝ, Č. *Kompozitní bezproudé Ni povlaky. Diplomová práce.* Plzeň: ZČU KMM 2014/2015.
- [4] GALVANICKÉ POKOVOVÁNÍ [ONLINE]. Dostupné z < https://cs.wikipedia.org/wiki/Galvanické_pokovování > [2016-09-22]
- [5] GALVANICKÝ ČLÁNEK [ONLINE]. Dostupné z < <https://www.google.cz/search?q=galvanický+článek&client=opera&hs=pFz&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwj38ZTV053PAhVICsAKHTTfAHgQsAQISw&biw=1920&bih=970> > [2016-09-22]
- [6] VÁCLAV KRAUS: *Povrchy a jejich úpravy*, ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI 2009
- [7] BEKETOVA ŘADA KOVŮ [ONLINE]. Dostupné z < <https://www.google.cz/search?q=galvanický+článek&client=opera&hs=pFz&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwj38ZTV053PAhVICsAKHTTfAHgQsAQISw&biw=1920&bih=970#tbm=isch&q=beketova+%C5%99ada+kov%C5%AF&imgcr=WFbiYnu09Y1BM%3A> > [2016-09-22]
- [8] KOLOID [ONLINE]. Dostupné z < <https://cs.wikipedia.org/wiki/Koloid> > [2016-09-22]
- [9] CYRUS Z., CHOCHOLOUŠEK J., KRISTOFORY F., VÍTEK J., *Kurz galvanizérů 1*, VŠB – TU OSTRAVA 1998.
- [10] GALVANICKÉ POKOVENÍ [ONLINE]. Dostupné z < https://vscht.cz/kat/download/lab_galvanicke_pokoveni.pdf > [2016-09-24]
- [11] GALVANICKÉ POKOVENÍ [ONLINE]. Dostupné z < <http://www.galvanovnaomega.cz/pokov/pokoveni.html> > [2016-09-24]
- [12] ELEKTROLÝZA A JEJÍ APLIKACE [ONLINE]. Dostupné z < <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2285> > [2016-09-25]
- [13] SZELAG PETR, CYRUS ZÁVIŠ, PŘIKRYL ZDENĚK, VÍTEK JAROMÍR, KRISTOFORY FRANTIŠEK: *Kurz galvanizérů 3*, VŠB – TU OSTRAVA 1999.
- [14] KOROZE [ONLINE]. Dostupné z < http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/s_iproje.htm > [2016-10-01]
- [15] R. HALAMA, L. ADÁMKOVÁ, F. FOJTÍK, K. FRYDRÝŠEK, M. ŠOFER, J. ROJÍČEK, M. FUSEK: *Pružnost a pevnost*; VYSOKÁ ŠKOLA BĀŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA A ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
- [16] LUDĚK PTÁČEK A KOLEKTIV: *Nauka o materiálu II*, CERM 202
- [17] ONDŘEJ CHOCHOLATÝ, *Zkoušení korozních vlastností prezentace*
- [18] ING. MIROSLAV HLUCHÝ A KOLEKTIV, *Nauka o materiálu*, 1976
- [20] KOROZE MATERIÁLU [ONLINE]. Dostupné z < http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu/koroze_materialu_doplnek_prednasek.pdf > [2016-10-02]
- [21] PITTING RESISTANCE EQUIVALENT NUMBER [ONLINE]. Dostupné z < <http://www.corrosionpedia.com/definition/885/pitting-resistance-equivalent-number-pren> > [2016-01-02]
- [22] POURBAIX DIAGRAM IRON [ONLINE]. Dostupné z < https://www.google.cz/search?q=pourbaix+diagram+iron&client=opera&hs=JM2&biw=1920&bih=970&tbm=isch&imgil=tgAvPO66tFbC0M%253A%253BoHrrBLQkWRWnTM%253Bhttps%25253A%25252F%25252Fcommons.wikimedia.org%25252Fwiki%25252Ffile%25253APourbaix_Diagram_of_Iron.svg&source=iu&pf=m&fir=tgAvPO66tFbC0M%253A%25 >

[2CoHrrBLQkWRWnTM%252C &usg=__g-OagBHCGLISSULmpgRFBpCvmQqs%3D&ved=0ahUKEwiCgJSnh7zPAhWBWBQKHQuJB M4QyjcIKA&ei=5vTwV4L1KYGxUYuSkvAM#imgsrc=lgAvPO66tFbC0M%3A](https://www.researchgate.net/publication/312522822) >

[2016-10-02]

[23] VOCEL, M., DUFEK, V. A KOL., *Tření a opotřebení strojních součástí*, PRAHA, SNTL – NAKLADATELSTVÍ TECHNICKÉ LITERATURY, 1976

[24] PLUHAŘ, J., KORYTA, J., *Strojírenské materiály, druhé, přepracované vydání*, PRAHA, SNTL, NAKLADATELSTVÍ TECHNICKÉ LITERATURY, 1977

[25] HISTORIE A POUŽITÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ U LODÍ, LETADEL AUTOMOBILŮ A V KOSMICKÉ TECHNICE [ONLINE]. Dostupné z < <http://mujweb.cz/zkorinek/historie.pdf> > [2016-10-13]

[26] DALIBOR VOJTĚCH, *Materiály a jejich mezní stavy*, VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ V PRAZE, PRAHA 2010

[27] GOTTFRIED W. EHRENSTEIN, *Polymerní kompozitní materiály*, NAKLADATELSTVÍ SCIENTIA, 2009

[28] VLADIMÍR HANYKÝŘ, JAROSLAV KUTYENDÖRFER, *Technologie keramiky*, SILIS VEGA S.R.O., ZÁŘÍ 2002

[29] WEAR TESTING AND WEAR MEASUREMENT, AUTHOR> C.W.LI, THE UNIVERSITZ OF BIRMINGHAM, UK [ONLINE]. Dostupné z < http://emrtk.unimiskolc.hu/projektek/adveng/home/kurzus/korsz_anyagtech/1_konzultacio_elemei/wear_testing_measurement.htm > [2016-10-14]

[30] JIŘÍ HÁJEK, ANTONÍN KRŽÍŽ, TRIBOLOGICKÁ ANALÝZA „PIN – on - DISC“, METAL 2005 [ONLINE]. Dostupné z < <http://konference.tanger.cz/data/metal2005/sbornik/papers/70.pdf> > [2016-10-14]

[31] Zkoušky tvrdosti [ONLINE]. Dostupné z <http://www.ateam.zcu.cz/Zkousky_tvrlosti.pdf> [2016-10-15]

[32] MIROSLAV HLUCHÝ A KOLEKTIV, *Nauka o materiálu*, SNTL, 1976

[33] ONDŘEJ CHOCHOLATÝ: *Zkoušení korozních vlastností prezentace*

[34] TICHÁ, ŠÁRKA. *Strojírenská metrologie část 1: měření drsnosti povrchu dotykovými profilometry*. Ostrava, 2004, s. 8

[35] 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.

[36] V. N. TSELUIKIN, *On the structure and properties of composite electrochemical coatings. A REVIEW, PROTECTION OF METALS AND PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACES*, 2016, VOL. 52, NO. 2, PP. 254–266.,ISSN 2070-2051.

[37] TSELUIKIN, V. N., *Composite electrochemical coatings: preparation, structure, Properties, protection of metals and physical chemistry of surfaces*, PLEIADES PUBLISHING, LTD., 2009, VOL. 45, NO. 3, PP. 312-326, ISSN 2070-2051.

[38] BENEŠOVÁ D., KOMPOZITNÍ GALVANICKÉ POVLAKY [ONLINE]. Dostupné z <<http://www.digitovarna.cz/clanek-84/kompozitni-galvanicke-povlaky.html>> [2016-10-16]

[39] ALDEBARAN BULLETIN, [ONLINE]. Dostupné z <http://www.aldebaran.cz/bulletin/2015_30_dia.php> [2016-11-12]

[40] PLASMA ENHANCED CVD, [ONLINE]. Dostupné z <http://integrita.zcu.cz/download/skola1/kosalin_prez2.pdf> [2016-11-12]

[41] Feromat Brno, s.r.o., [ONLINE]. Dostupné z <http://www.feromat.cz/jakosti_oceli> [2017-03-15]

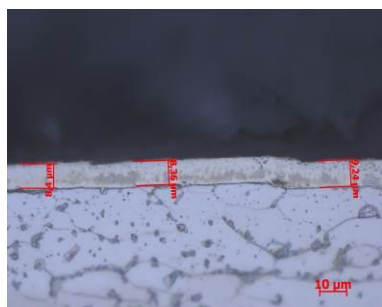
[42] CZ FERRO - STEEL, spol. s r.o., [ONLINE]. Dostupné z <<http://www.czferrosteel.cz/pdf/tyce-11375.pdf>> [2017-03-15]

[43] ČSN EN ISO 9227 *Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou*

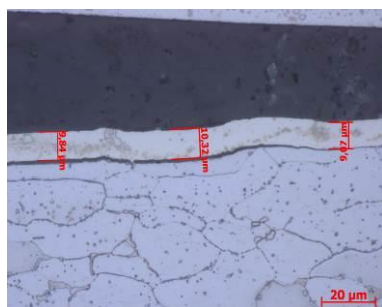
[44] ČSN EN ISO 10289 *Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech – Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám*

Přílohy:

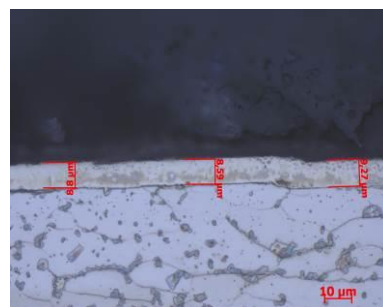
Příloha č. 1: Snímky tloušťky povlaků vzorku 4/0, 4/1, 4/3, 1/5, 2/5A, 2/10, a 2/10B (odst. 9. 4. této DP)



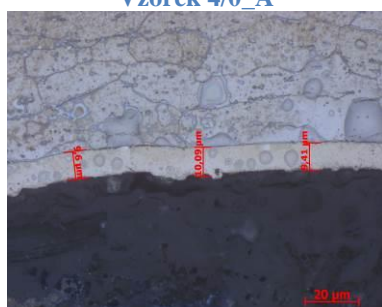
Vzorek 4/0_A



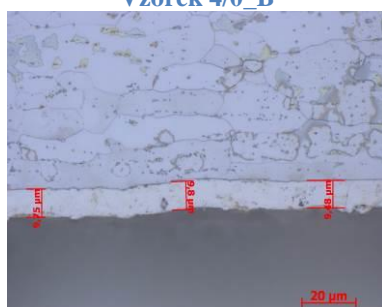
Vzorek 4/0_B



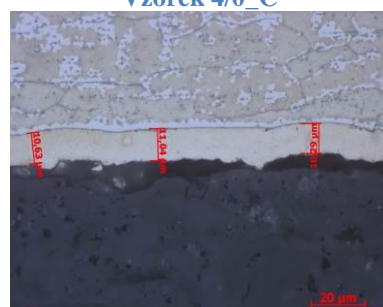
Vzorek 4/0_C



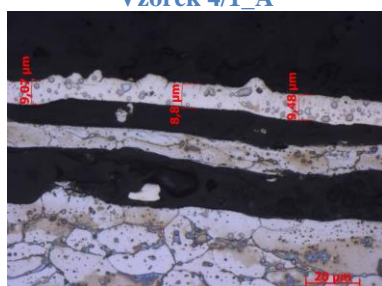
Vzorek 4/1_A



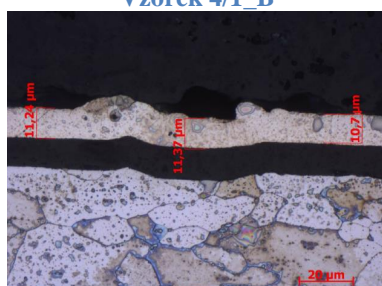
Vzorek 4/1_B



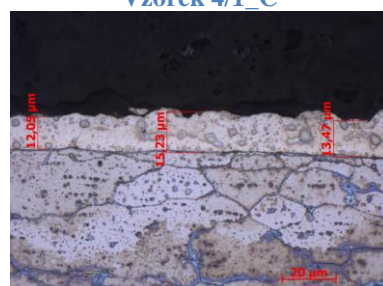
Vzorek 4/1_C



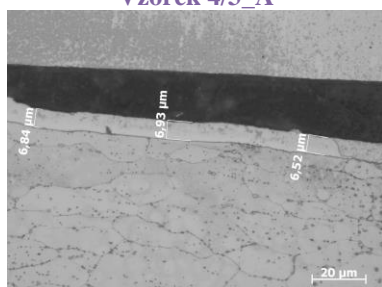
Vzorek 4/3_A



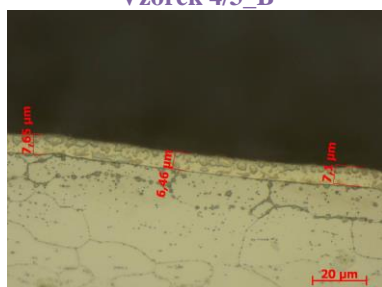
Vzorek 4/3_B



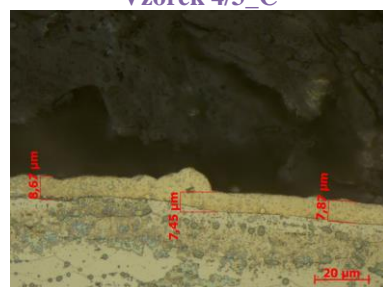
Vzorek 4/3_C



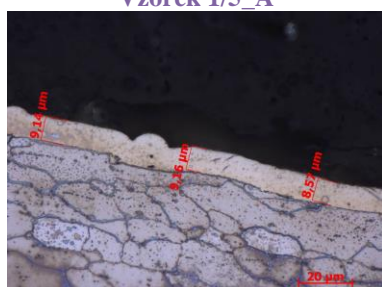
Vzorek 1/5_A



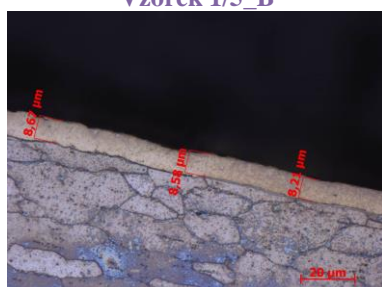
Vzorek 1/5_B



Vzorek 1/5_C



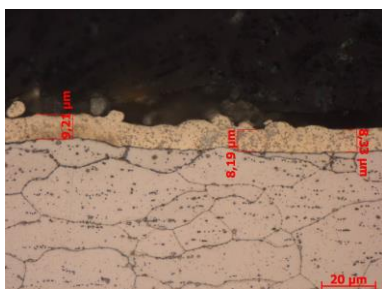
Vzorek 2/5A_A



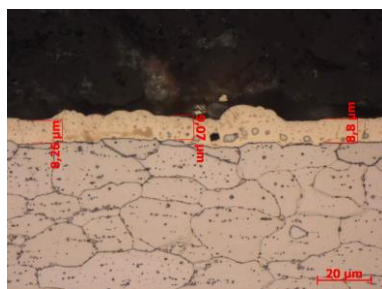
Vzorek 2/5A_B



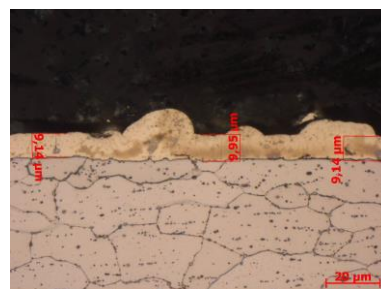
Vzorek 2/5A_C



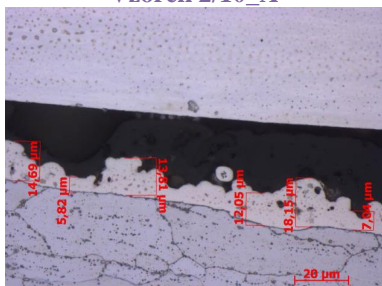
Vzorek 2/10_A



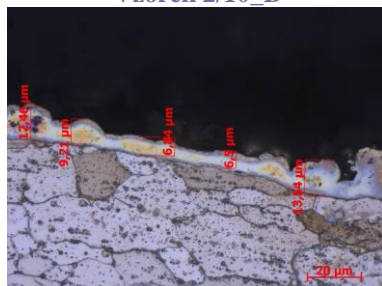
Vzorek 2/10_B



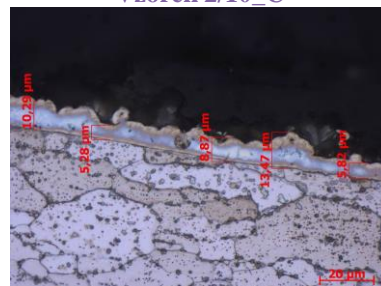
Vzorek 2/10_C



Vzorek 2/10B_A

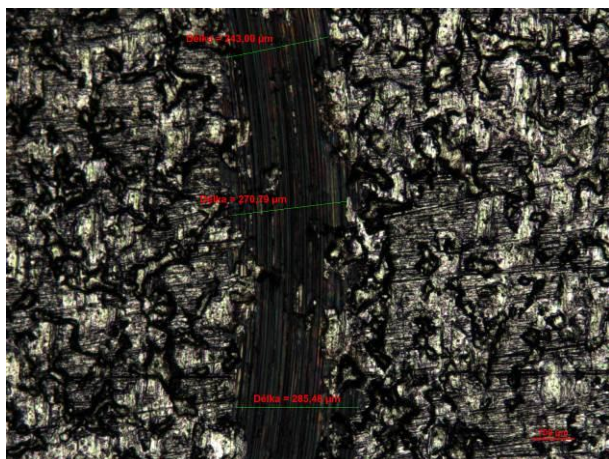


Vzorek 2/10B_B

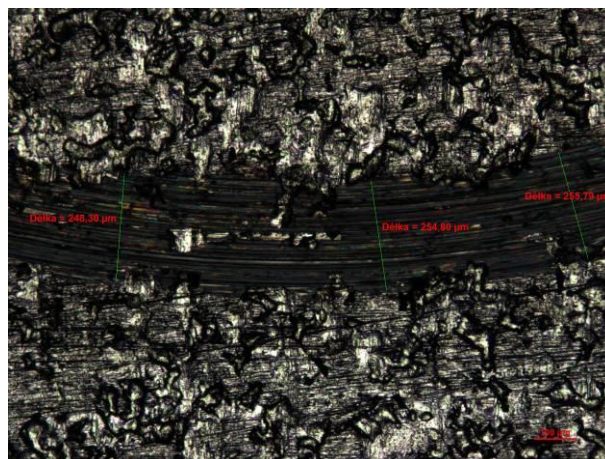


Vzorek 2/10B_C

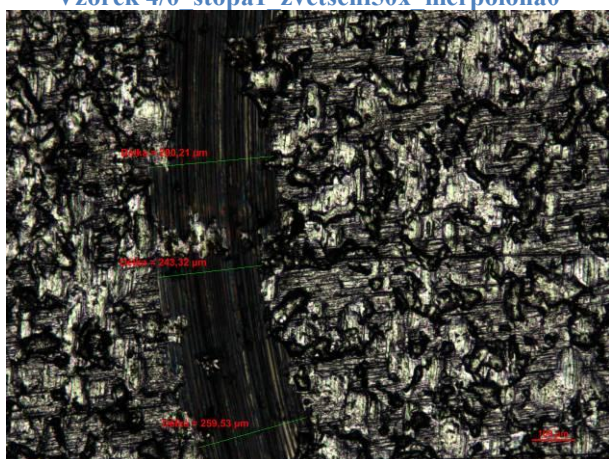
Příloha č. 2: Snímky měřených šířek stop v daných měřicích polohách pro vzorky 4/0, 4/1, 4/3, 1/5, 2/5A, 2/10, a 2/10B (odst. 9. 6. 1. této DP)



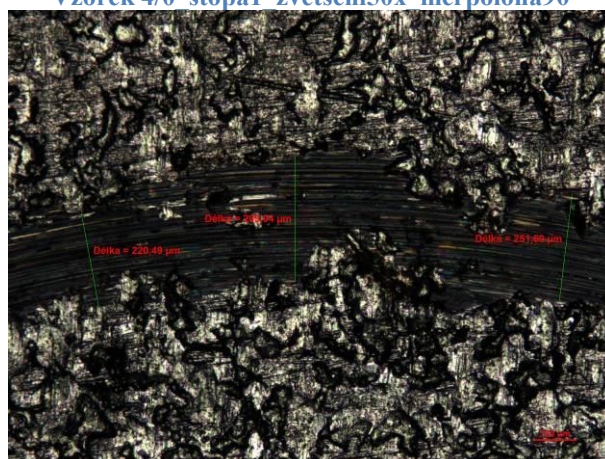
Vzorek 4/0 stopa1 zvětšení50x merspoloha0



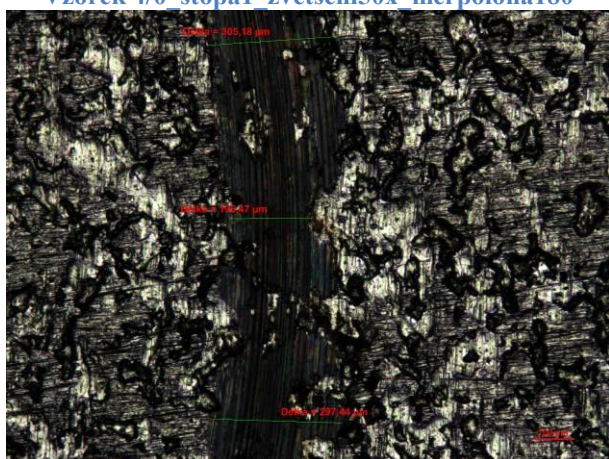
Vzorek 4/0 stopa1 zvětšení50x merspoloha90



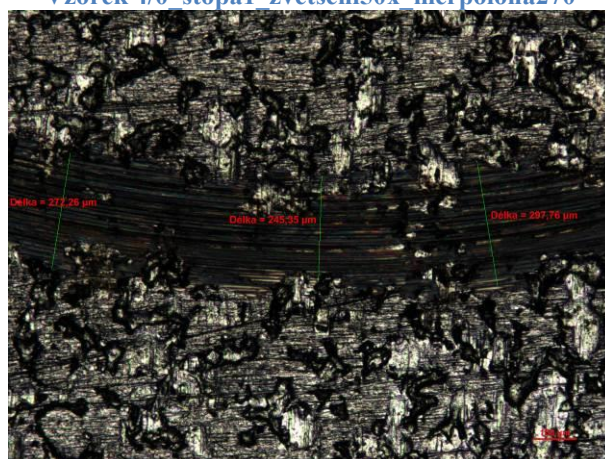
Vzorek 4/0 stopa1 zvětšení50x merspoloha180



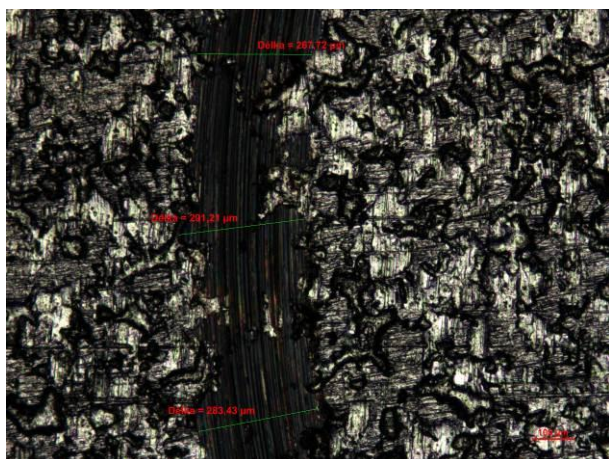
Vzorek 4/0 stopa1 zvětšení50x merspoloha270



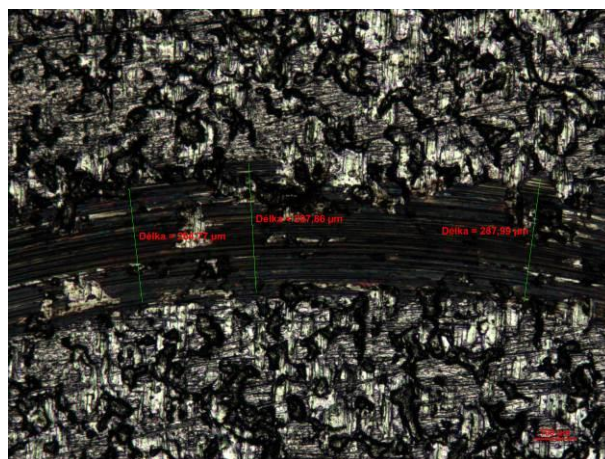
Vzorek 4/0 stopa2 zvětšení50x merspoloha0



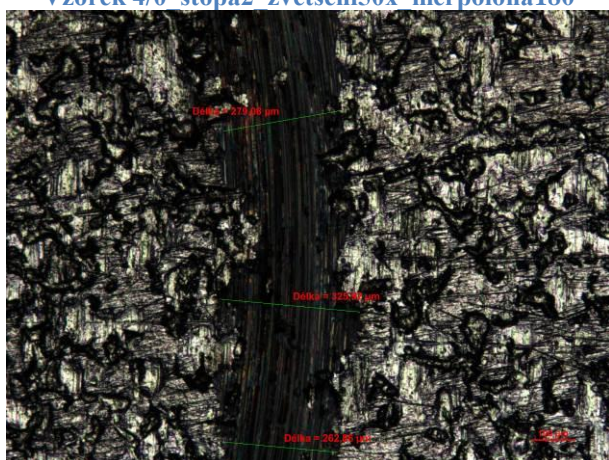
Vzorek 4/0 stopa2 zvětšení50x merspoloha90



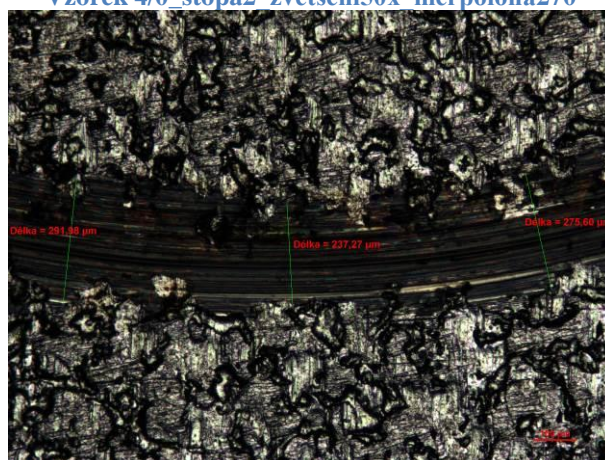
Vzorek 4/0_stopa2_zvětšení50x_merpoloha180



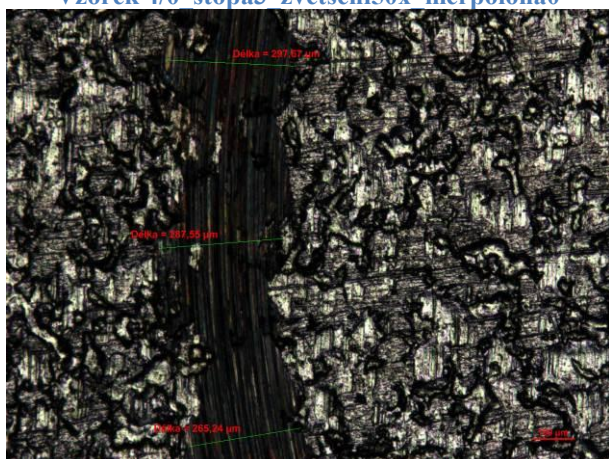
Vzorek 4/0_stopa2_zvětšení50x_merpoloha270



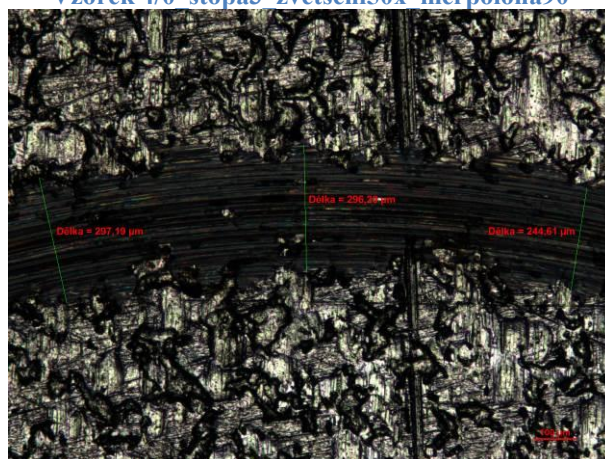
Vzorek 4/0_stopa3_zvětšení50x_merpoloha0



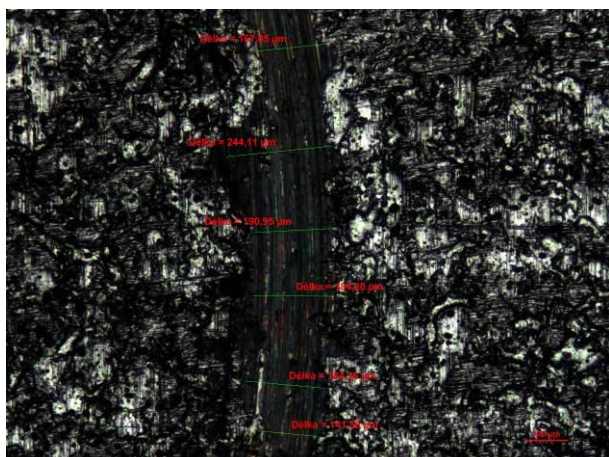
Vzorek 4/0_stopa3_zvětšení50x_merpoloha90



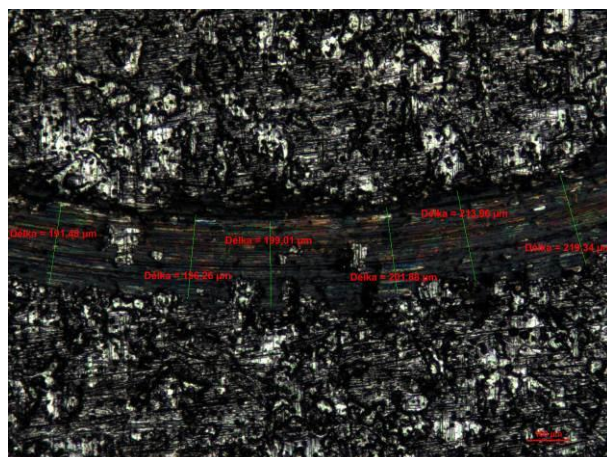
Vzorek 4/0_stopa3_zvětšení50x_merpoloha180



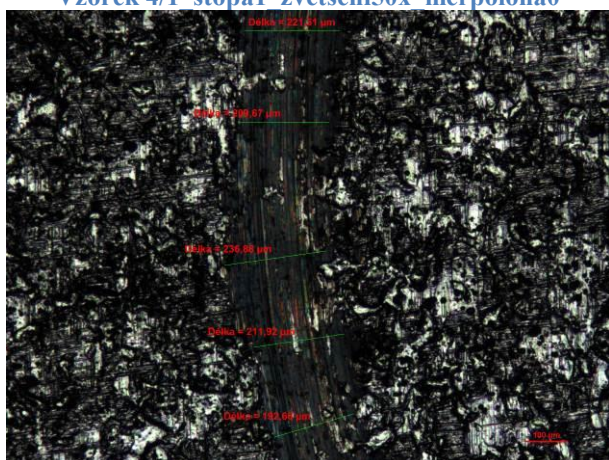
Vzorek 4/0_stopa3_zvětšení50x_merpoloha270



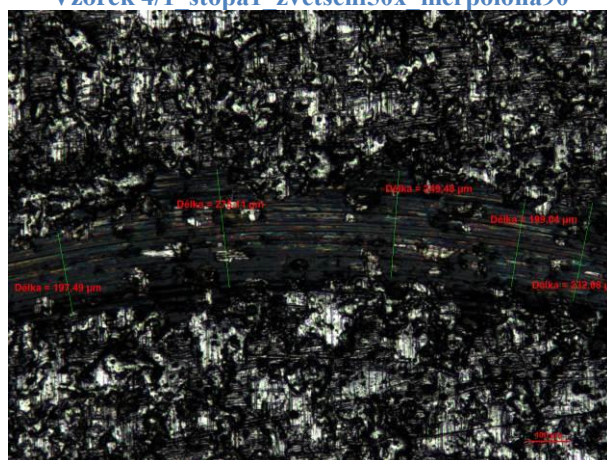
Vzorek 4/1 stopa1 zvětšení50x merpoloha0



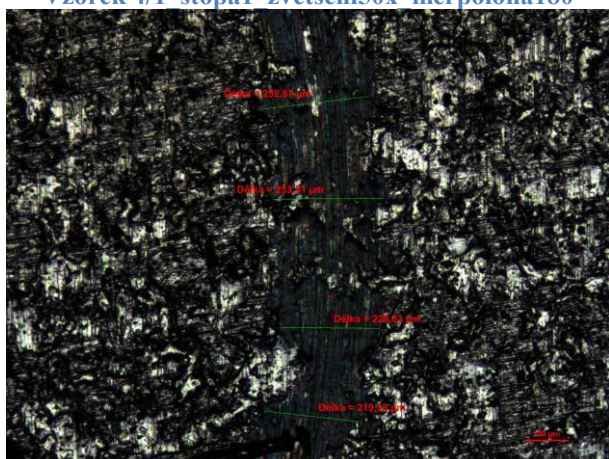
Vzorek 4/1 stopa1 zvětšení50x merpoloha90



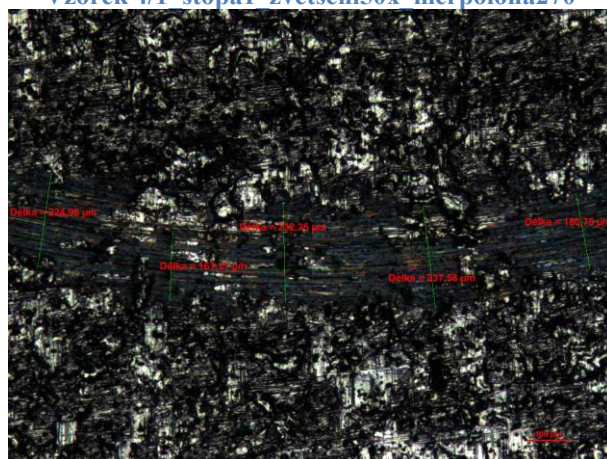
Vzorek 4/1 stopa1 zvětšení50x merpoloha180



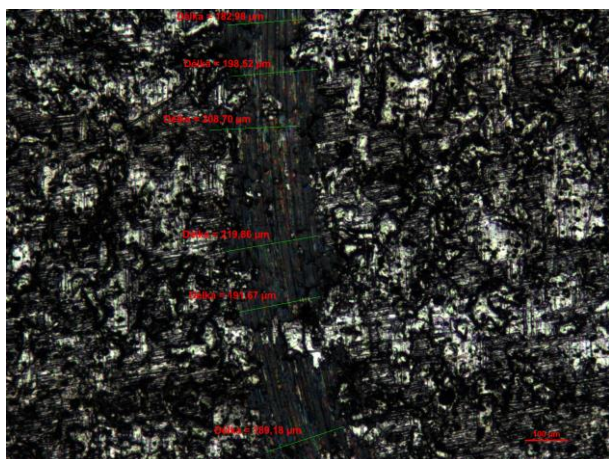
Vzorek 4/1 stopa1 zvětšení50x merpoloha270



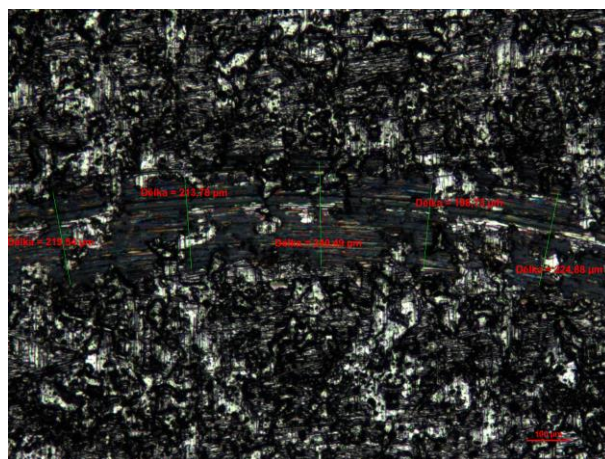
Vzorek 4/1_stopa2_zvětšení50x_merpoloha0



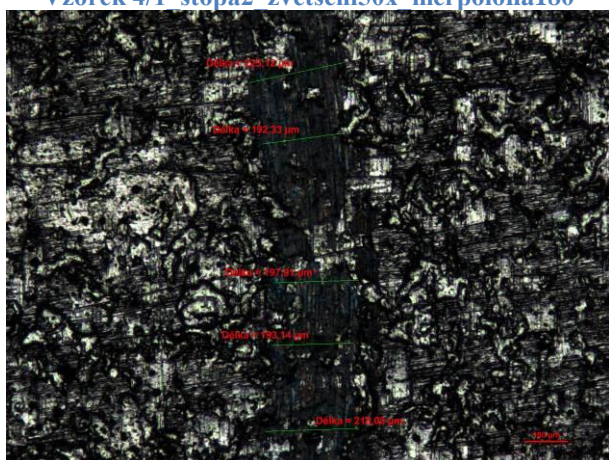
Vzorek 4/1_stopa2_zvětšení50x_merpoloha90



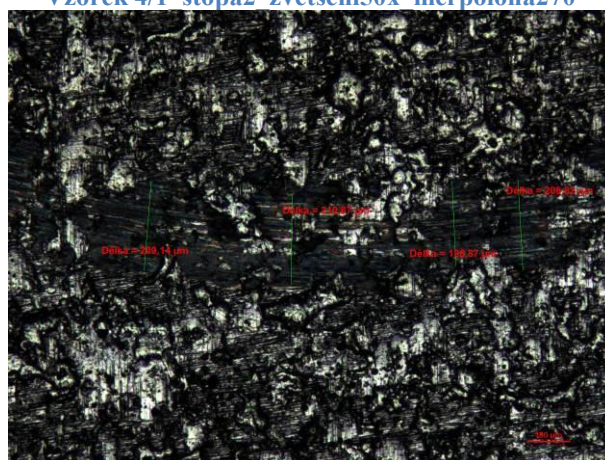
Vzorek 4/1 stopa2 zvětšení50x merrpoloha180



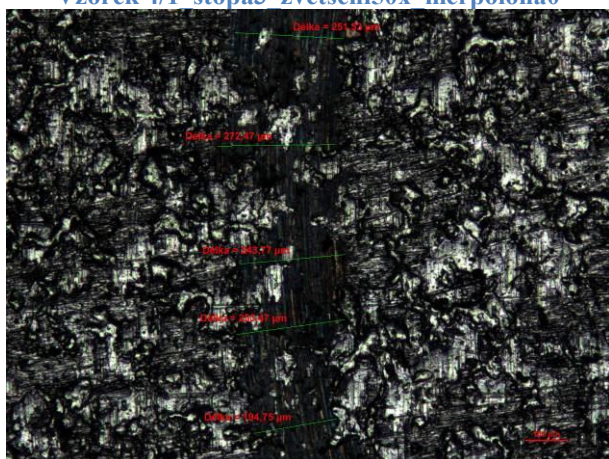
Vzorek 4/1 stopa2 zvětšení50x merrpoloha270



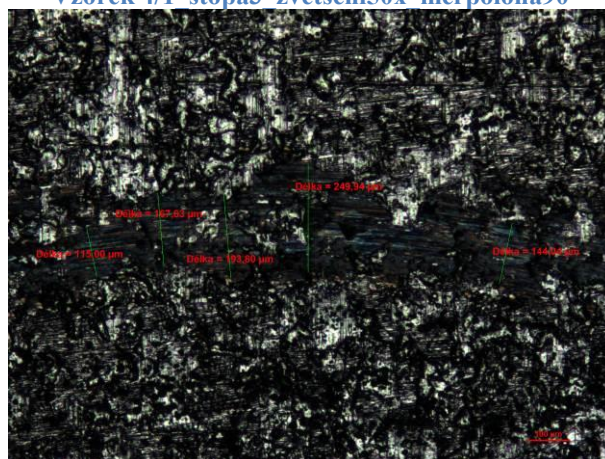
Vzorek 4/1 stopa3 zvětšení50x merrpoloha0



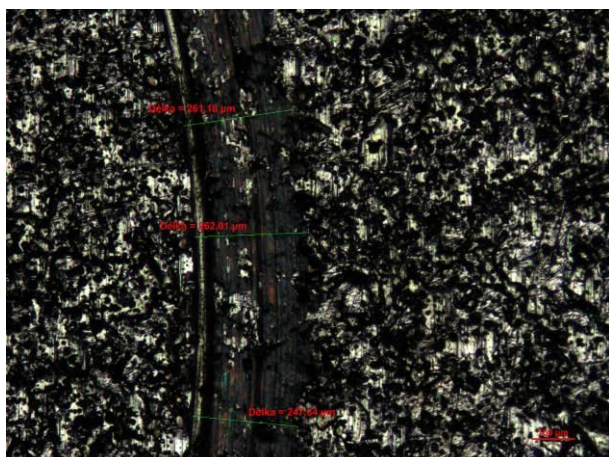
Vzorek 4/1 stopa3 zvětšení50x merrpoloha90



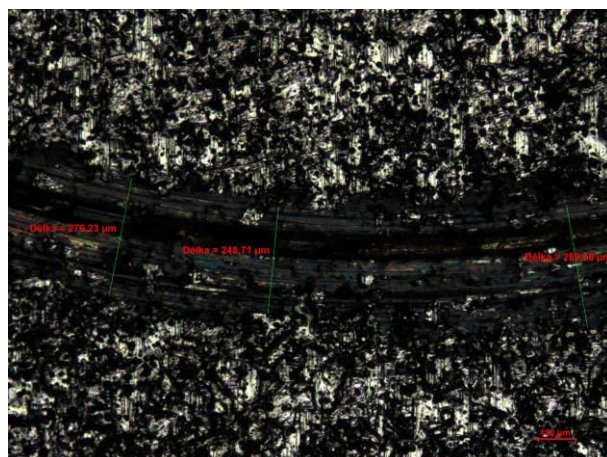
Vzorek 4/1 stopa3 zvětšení50x merrpoloha180



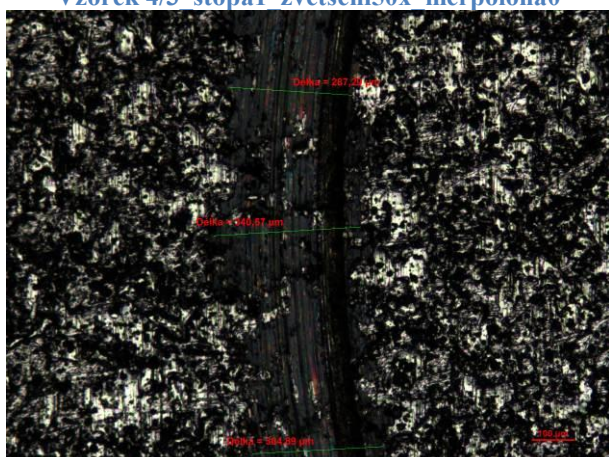
Vzorek 4/1 stopa3 zvětšení50x merrpoloha270



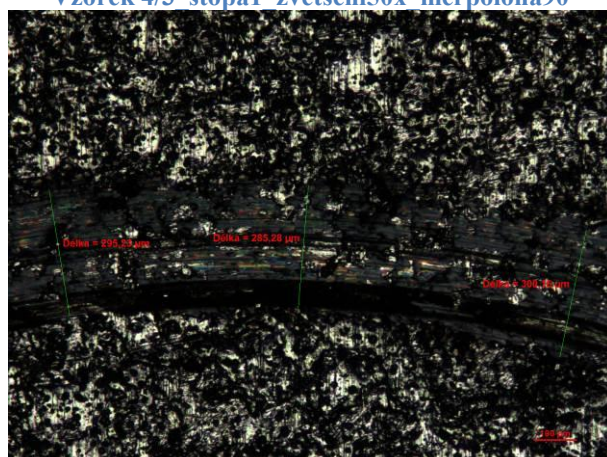
Vzorek 4/3 stopa1 zvětšení50x merrpoloha0



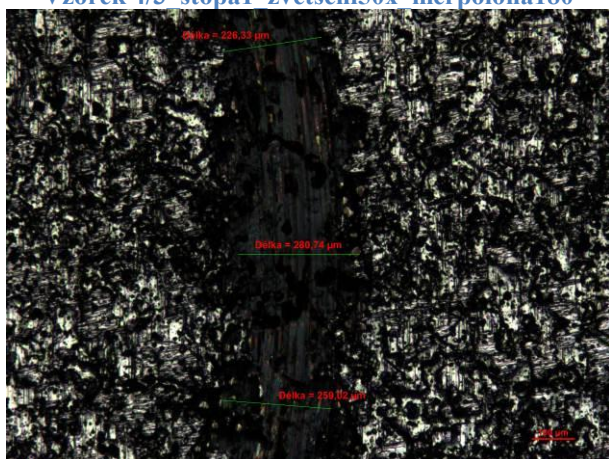
Vzorek 4/3 stopa1 zvětšení50x merrpoloha90



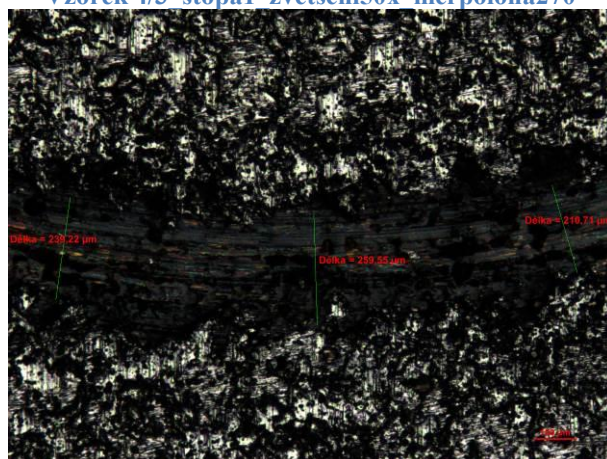
Vzorek 4/3 stopa1 zvětšení50x merrpoloha180



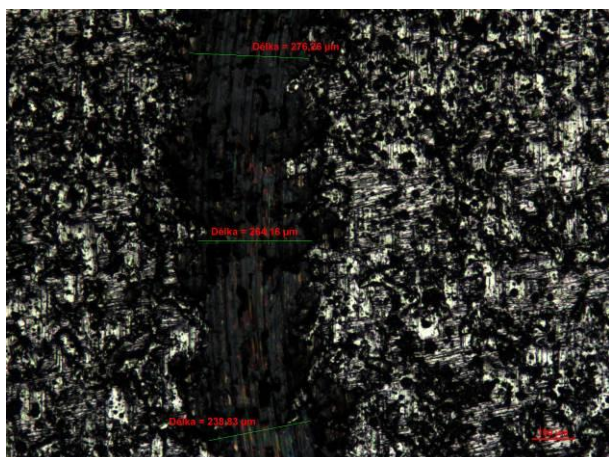
Vzorek 4/3 stopa1 zvětšení50x merrpoloha270



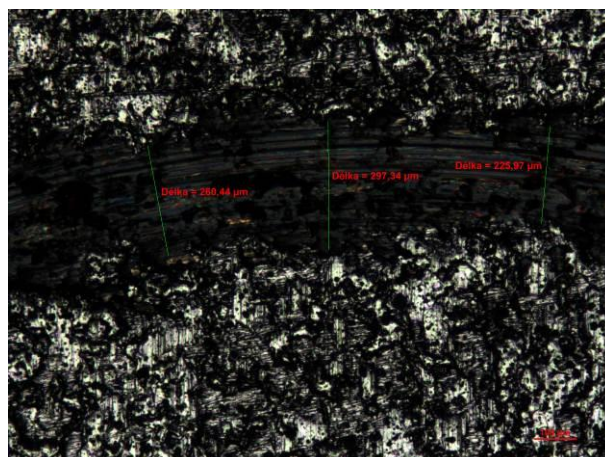
Vzorek 4/3_stopa2_zvětšení50x_merrpoloha0



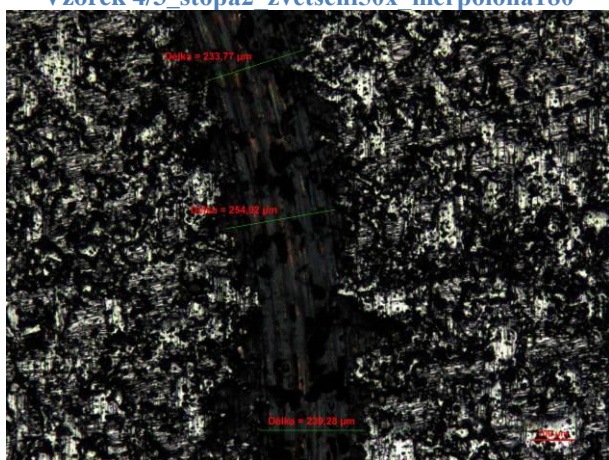
Vzorek 4/3_stopa2_zvětšení50x_merrpoloha90



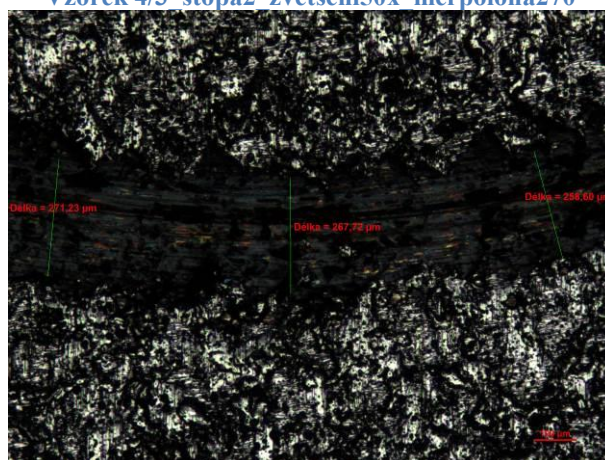
Vzorek 4/3_stopa2_zvětšení50x_merpoloha180



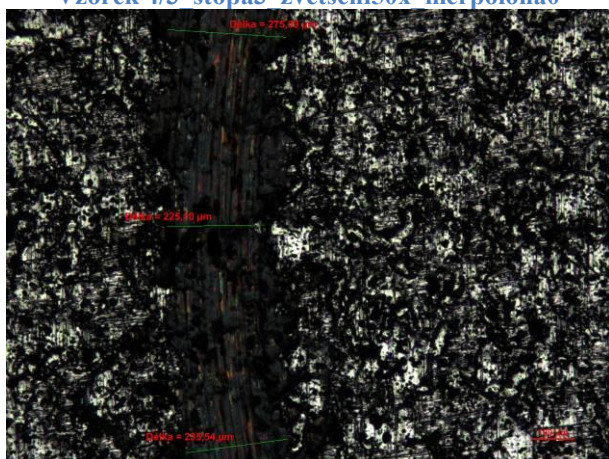
Vzorek 4/3_stopa2_zvětšení50x_merpoloha270



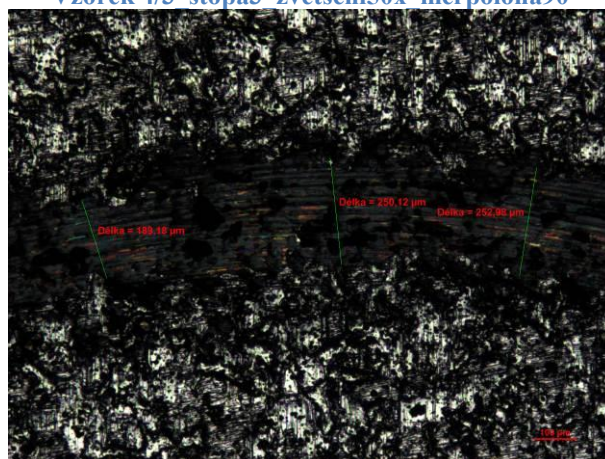
Vzorek 4/3_stopa3_zvětšení50x_merpoloha0



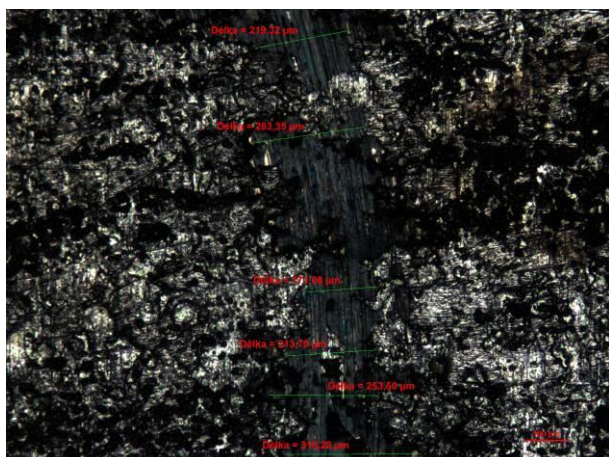
Vzorek 4/3_stopa3_zvětšení50x_merpoloha90



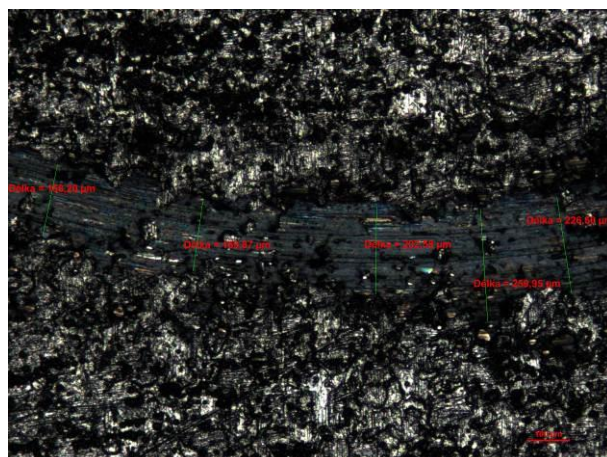
Vzorek 4/3_stopa3_zvětšení50x_merpoloha180



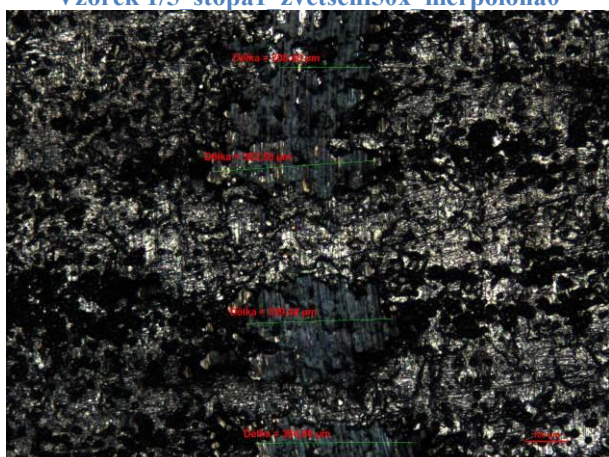
Vzorek 4/3_stopa3_zvětšení50x_merpoloha270



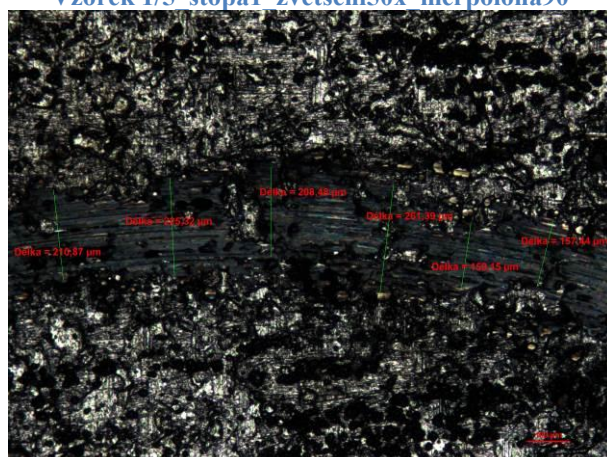
Vzorek 1/5 stopa1 zvětšení50x merpoloha0



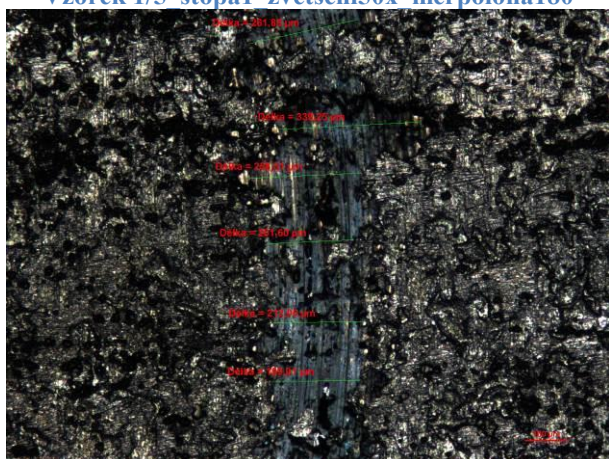
Vzorek 1/5 stopa1 zvětšení50x merpoloha90



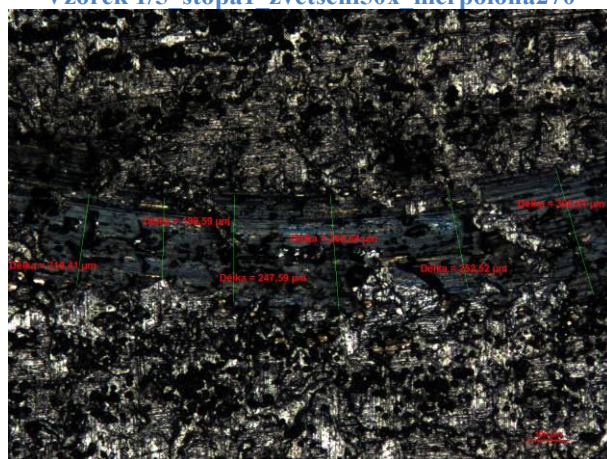
Vzorek 1/5 stopa1 zvětšení50x merpoloha180



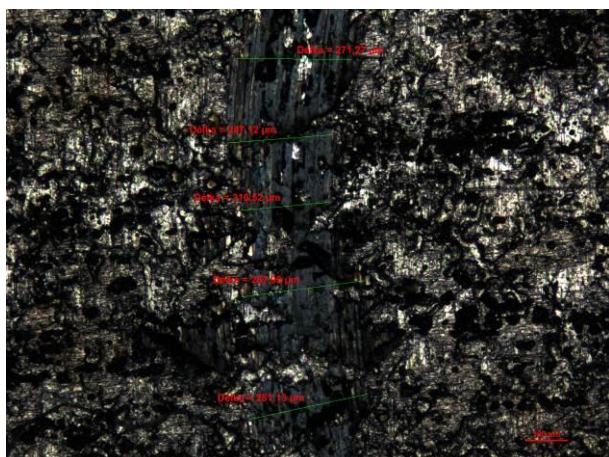
Vzorek 1/5 stopa1 zvětšení50x merpoloha270



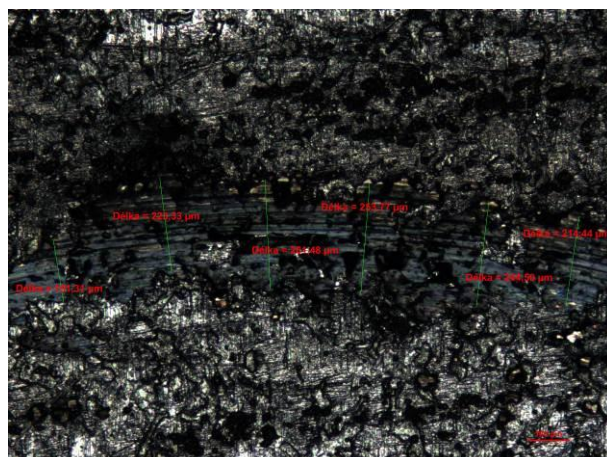
Vzorek 1/5_stopa2_zvětšení50x_merpoloha0



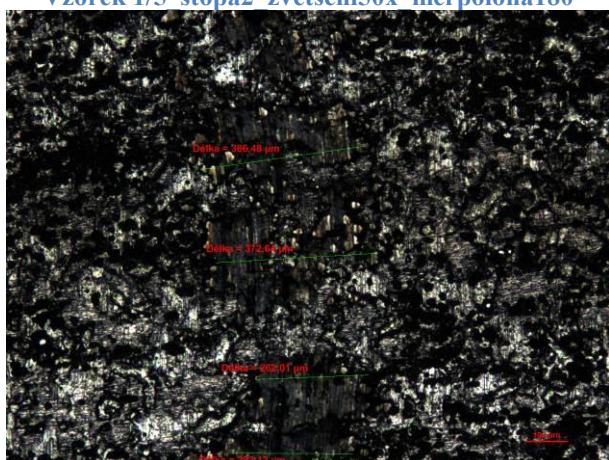
Vzorek 1/5_stopa2_zvětšení50x_merpoloha90



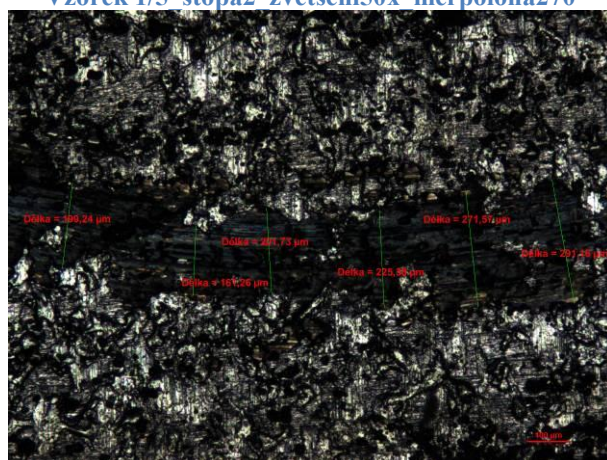
Vzorek 1/5 stopa2 zvětšení50x merpoloha180



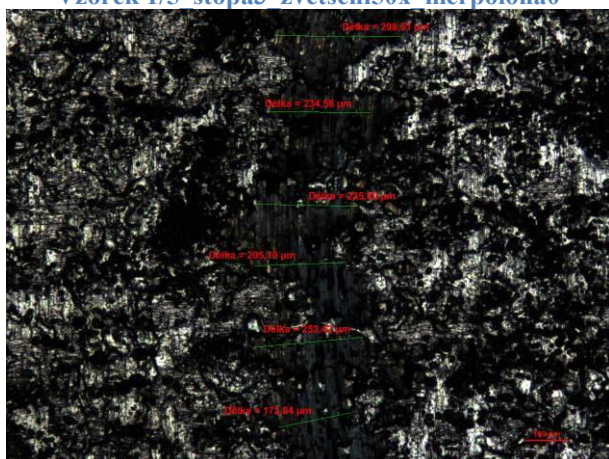
Vzorek 1/5 stopa2 zvětšení50x merpoloha270



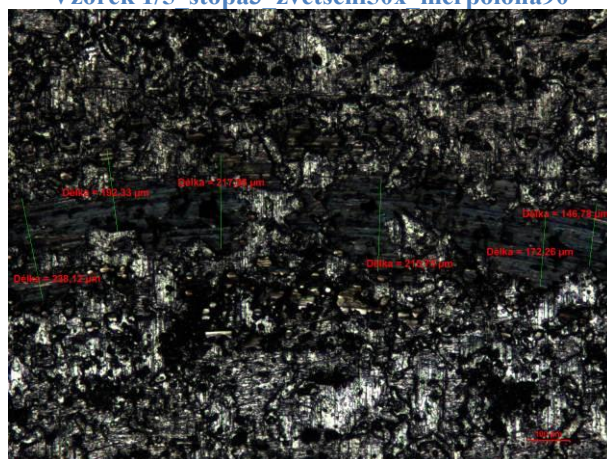
Vzorek 1/5 stopa3 zvětšení50x merpoloha0



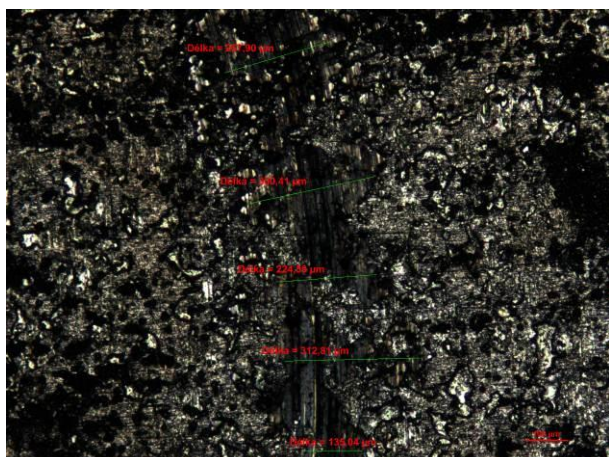
Vzorek 1/5 stopa3 zvětšení50x merpoloha90



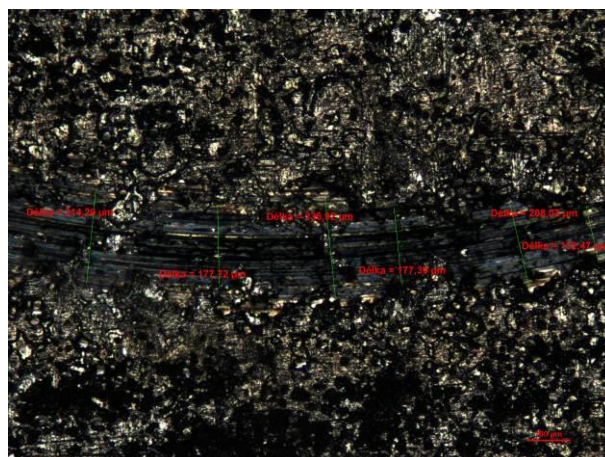
Vzorek 1/5_stopa3_zvětšení50x_merpoloha180



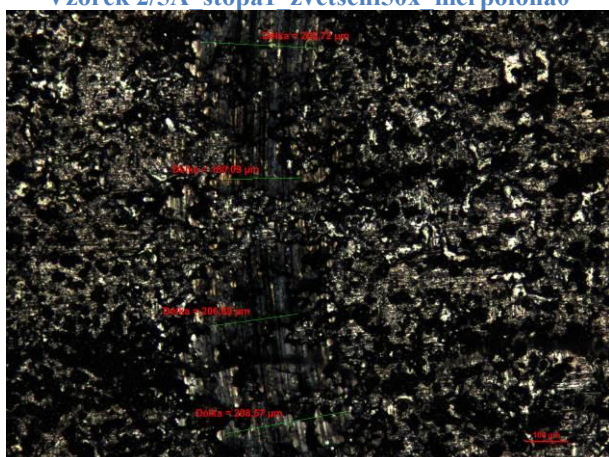
Vzorek 1/5_stopa3_zvětšení50x_merpoloha270



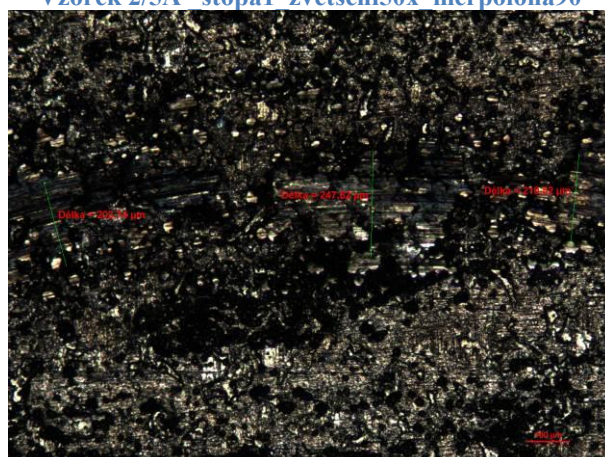
Vzorek 2/5A stopa1 zvětšení50x merrpoloha0



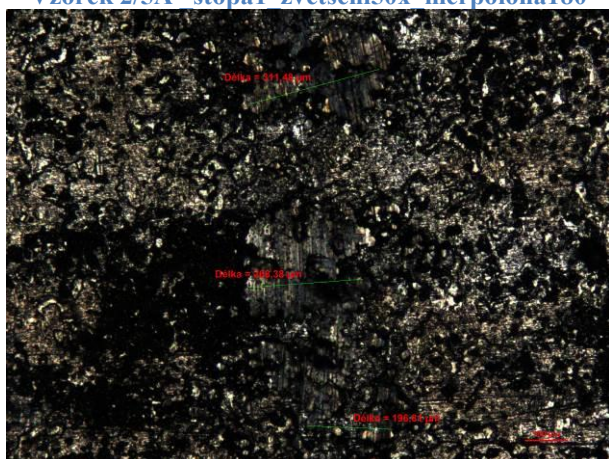
Vzorek 2/5A stopa1 zvětšení50x merrpoloha90



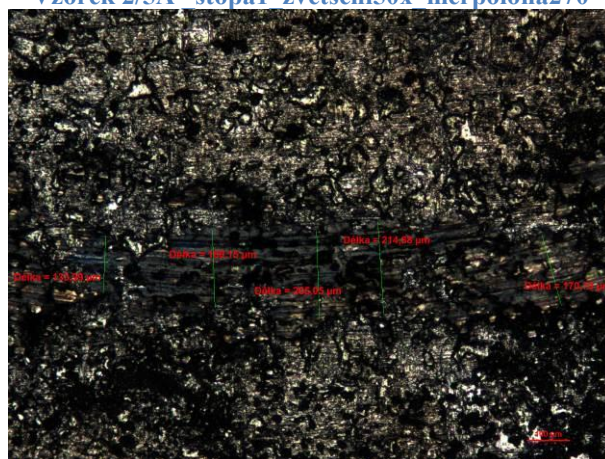
Vzorek 2/5A stopa1 zvětšení50x merrpoloha180



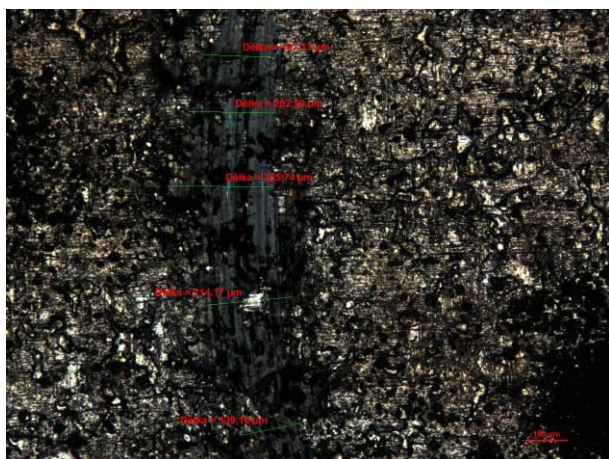
Vzorek 2/5A stopa1 zvětšení50x merrpoloha270



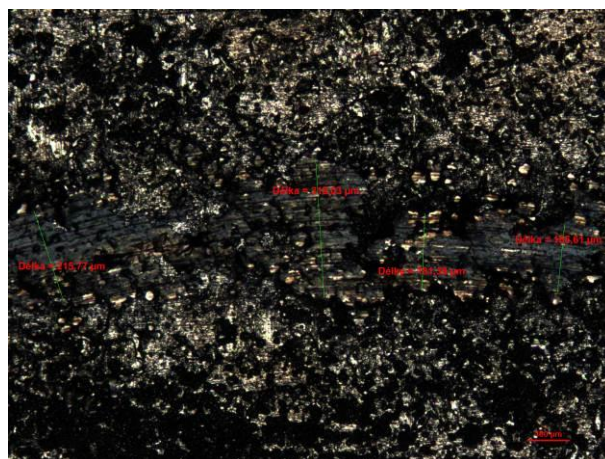
Vzorek 2/5A stopa2 zvětšení50x merrpoloha0



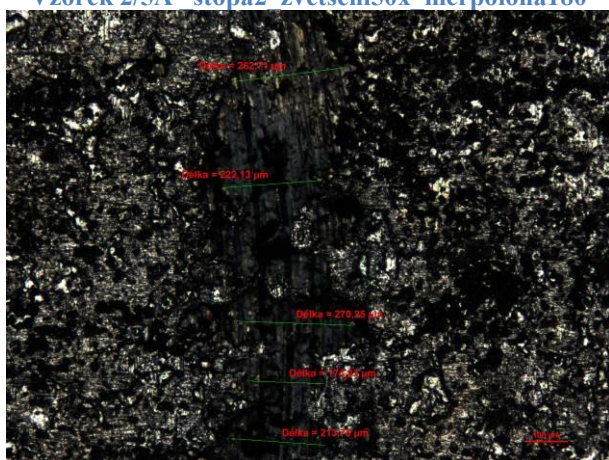
Vzorek 2/5A stopa2 zvětšení50x merrpoloha90



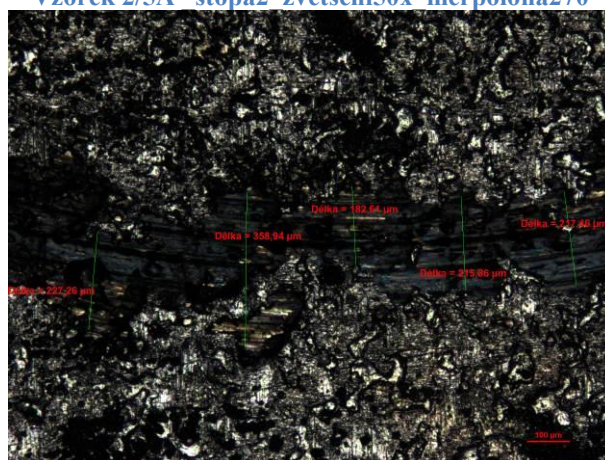
Vzorek 2/5A stopa2 zvětšení50x merspoloha180



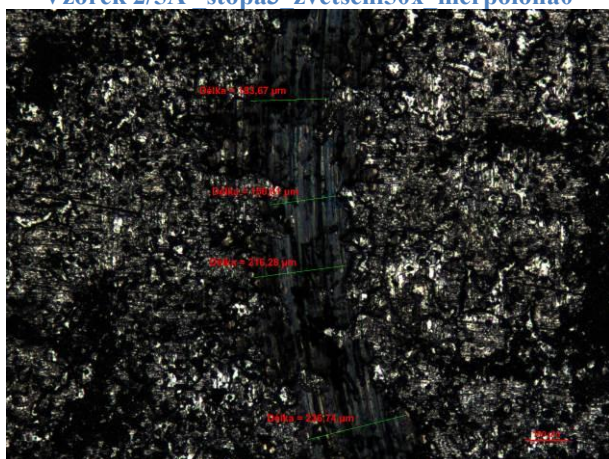
Vzorek 2/5A stopa2 zvětšení50x merspoloha270



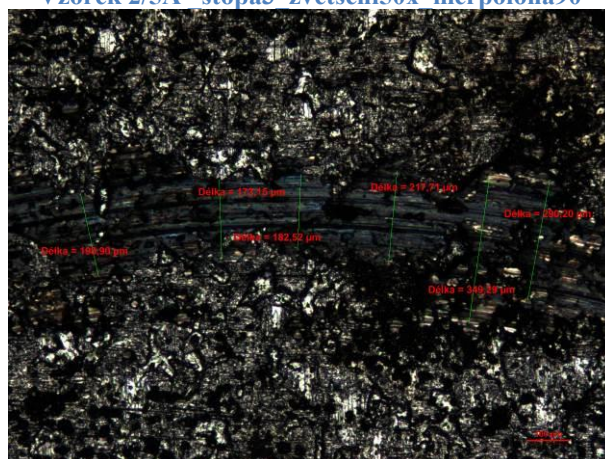
Vzorek 2/5A stopa3 zvětšení50x merspoloha180



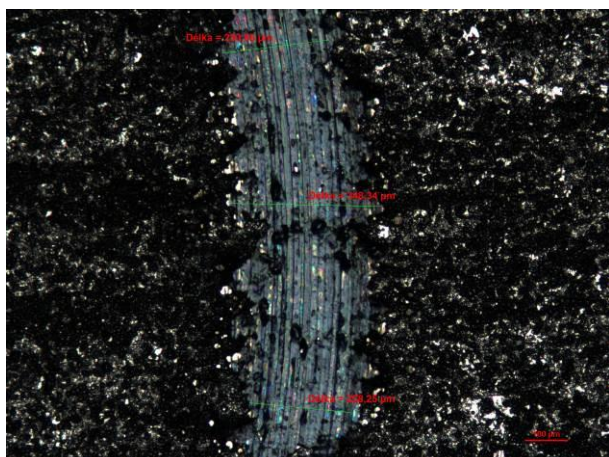
Vzorek 2/5A stopa3 zvětšení50x merspoloha90



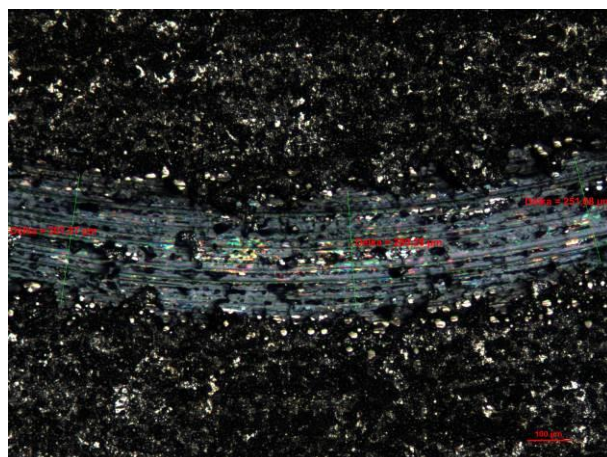
Vzorek 2/5A stopa3 zvětšení50x merspoloha180



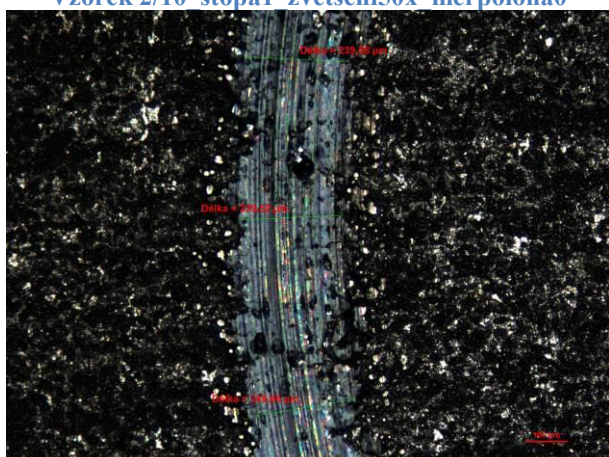
Vzorek 2/5A stopa3 zvětšení50x merspoloha270



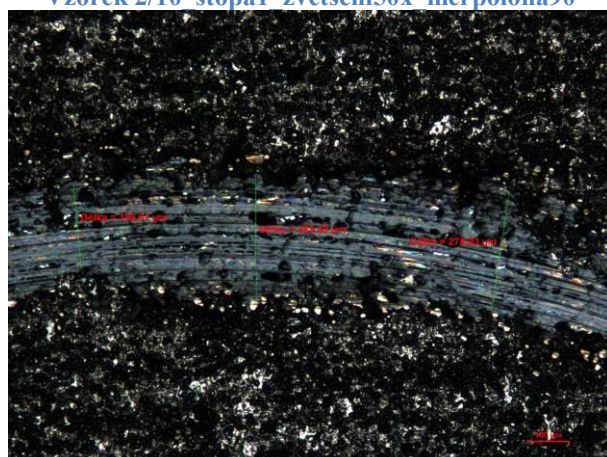
Vzorek 2/10 stopa1 zvětšení50x merpoloha0



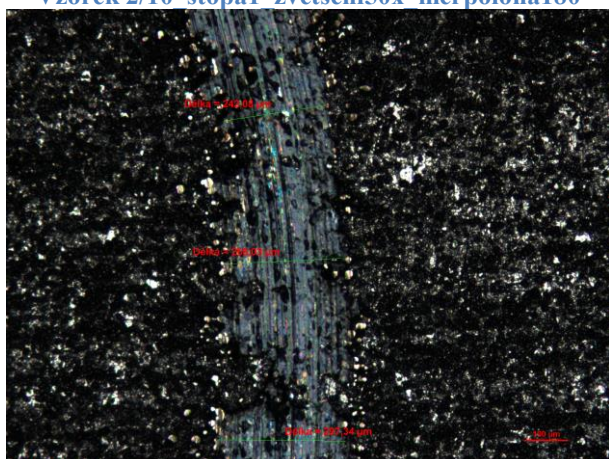
Vzorek 2/10 stopa1 zvětšení50x merpoloha90



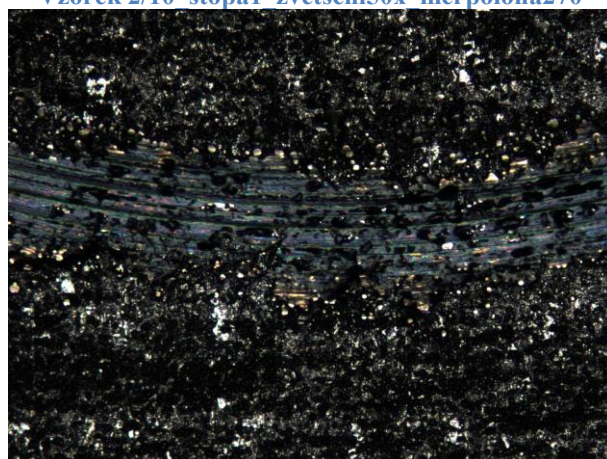
Vzorek 2/10 stopa1 zvětšení50x merpoloha180



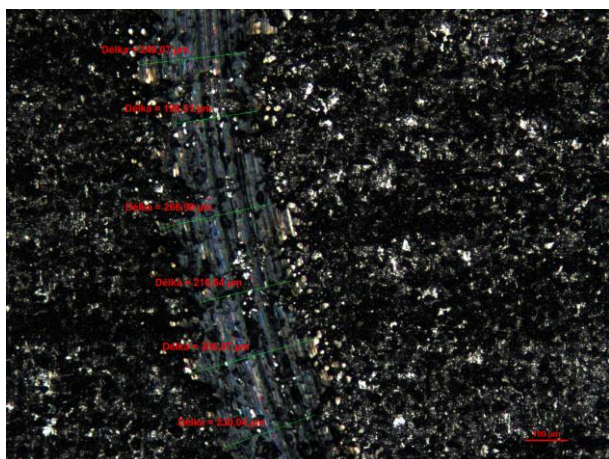
Vzorek 2/10 stopa1 zvětšení50x merpoloha270



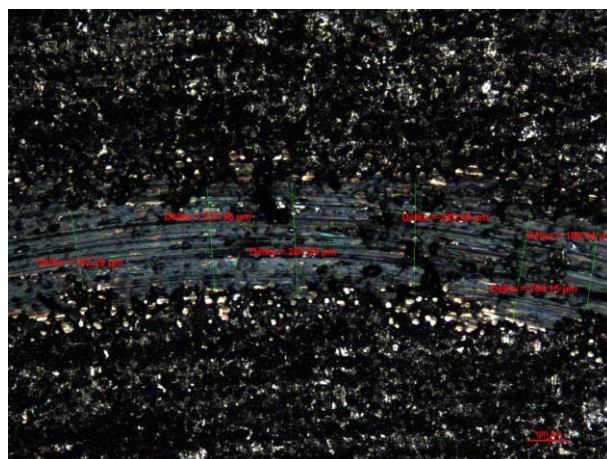
Vzorek 2/10 stopa2 zvětšení50x merpoloha0



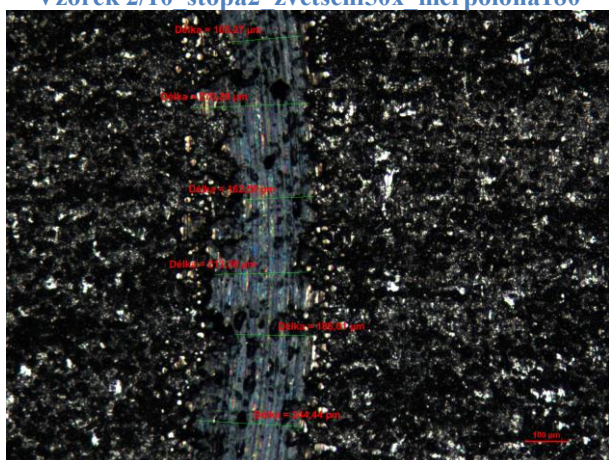
Vzorek 2/10 stopa2 zvětšení50x merpoloha90



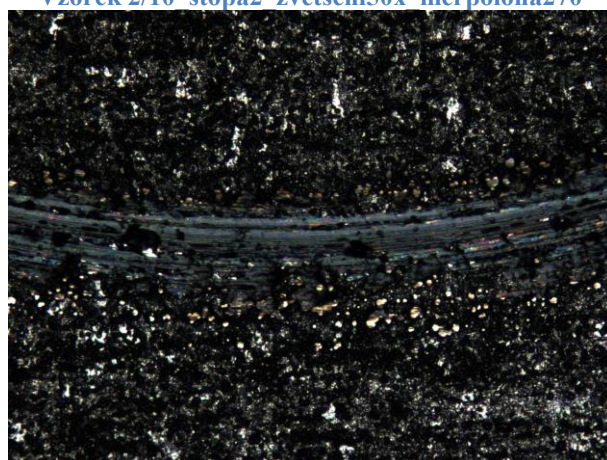
Vzorek 2/10 stopa2 zvětšení50x merpoloha180



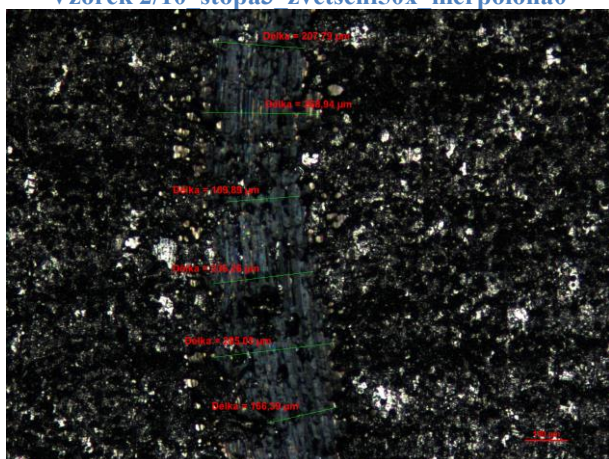
Vzorek 2/10 stopa2 zvětšení50x merpoloha270



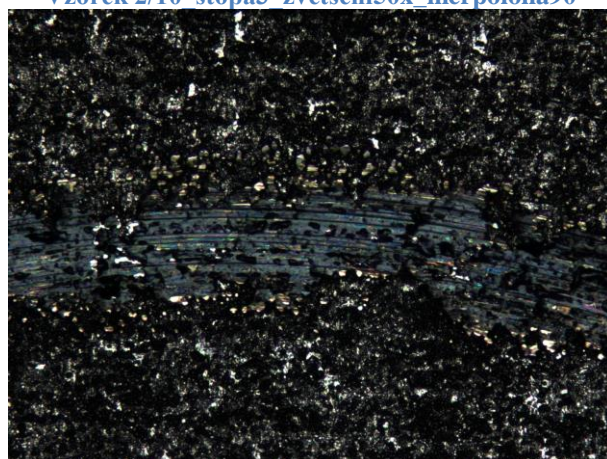
Vzorek 2/10 stopa3 zvětšení50x merpoloha0



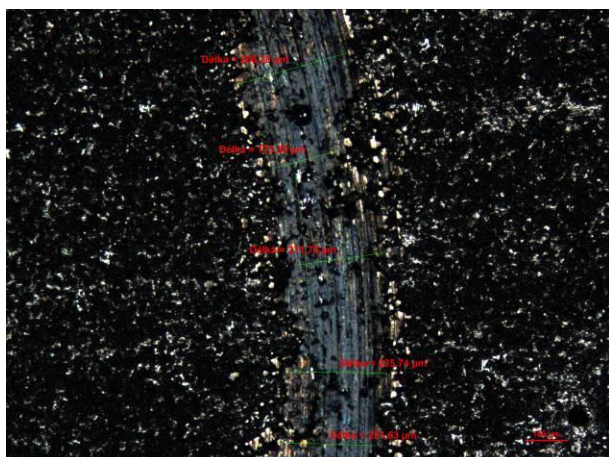
Vzorek 2/10 stopa3 zvětšení50x merpoloha90



Vzorek 2/10 stopa3 zvětšení50x merpoloha180



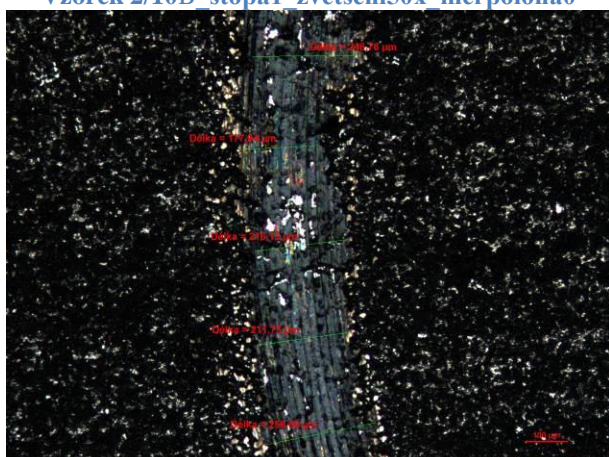
Vzorek 2/10 stopa3 zvětšení50x merpoloha270



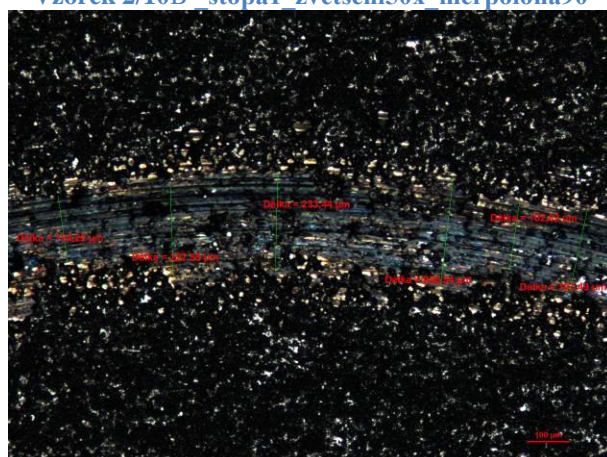
Vzorek 2/10B stopa1 zvětšení50x merrpoloha0



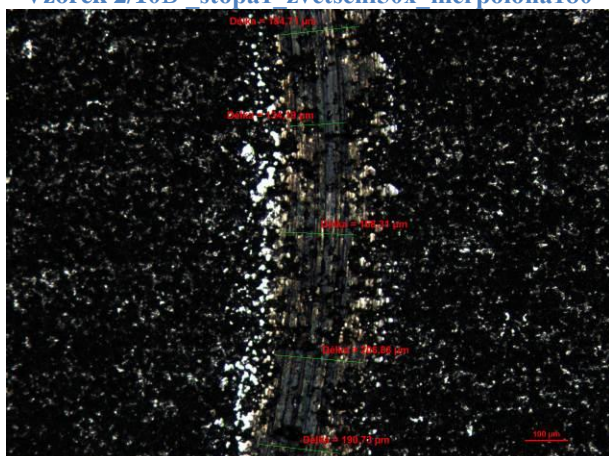
Vzorek 2/10B stopa1 zvětšení50x merrpoloha80



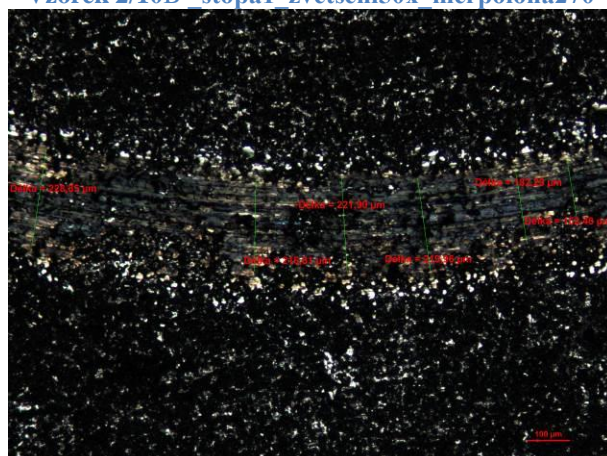
Vzorek 2/10B stopa1 zvětšení50x merrpoloha180



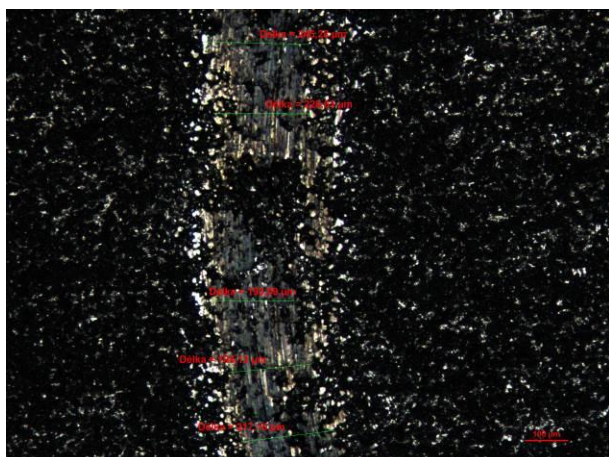
Vzorek 2/10B stopa1 zvětšení50x merrpoloha270



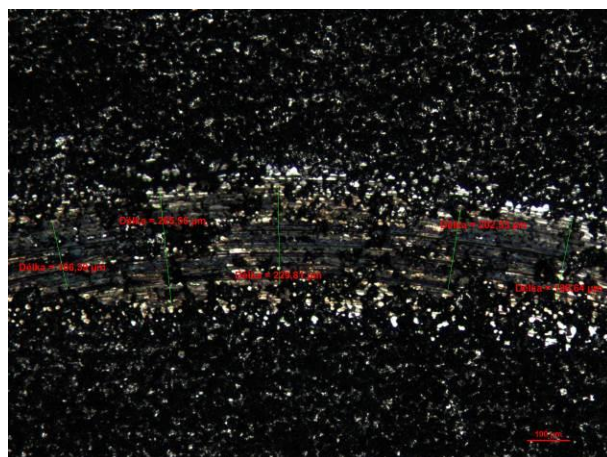
Vzorek 2/10B stopa2 zvětšení50x merrpoloha0



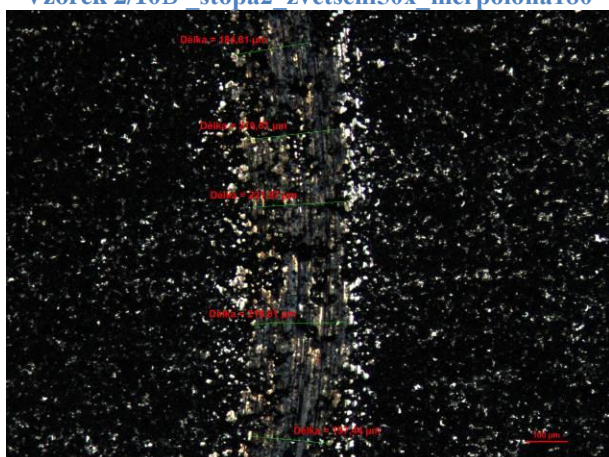
Vzorek 2/10B stopa2 zvětšení50x merrpoloha90



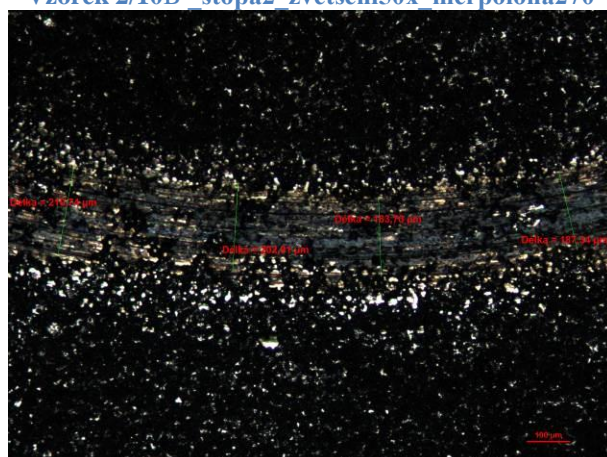
Vzorek 2/10B_stopa2_zvětšení50x_merpoloha180



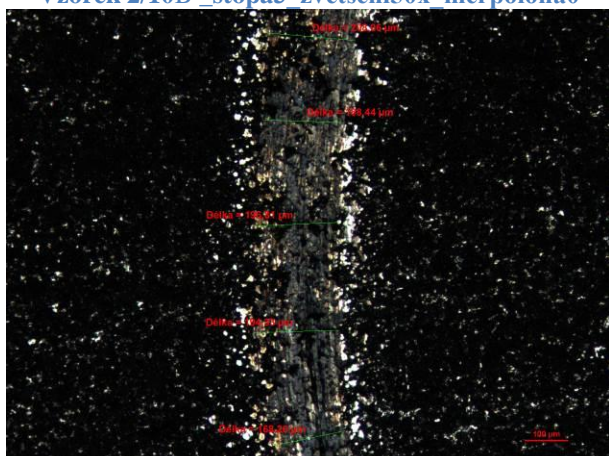
Vzorek 2/10B_stopa2_zvětšení50x_merpoloha270



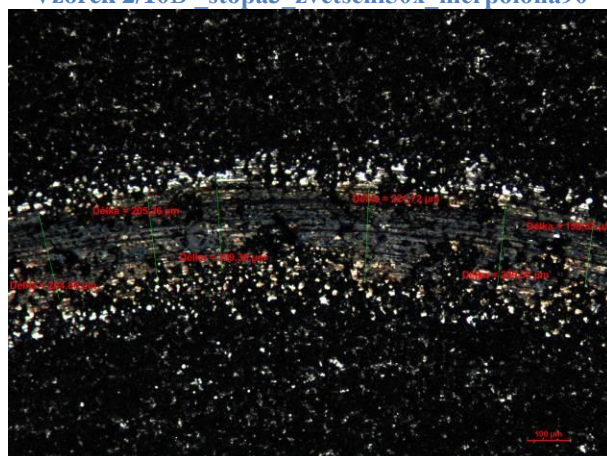
Vzorek 2/10B_stopa3_zvětšení50x_merpoloha180



Vzorek 2/10B_stopa3_zvětšení50x_merpoloha270



Vzorek 2/10B_stopa3_zvětšení50x_merpoloha180



Vzorek 2/10B_stopa3_zvětšení50x_merpoloha270