

Vnitřní pnutí při galvanickém pokovení

Ing., Michal, Pakosta

Vedoucí práce: doc.Ing., Viktor, Kreibich, CSc.

Abstrakt

Příspěvek se zabývá rozbořem problematiky vnitřního pnutí při galvanických procesech, ukázkou matematických simulací snímacího prvku pro měření vnitřního pnutí přímo v galvanické lázni při vylučování silných vrstev. Snímací prvek výrazně pomůže oboru galvanoplastiky při vytváření kvalitních galvan a zkvalitnění výroby silných vrstev.

Klíčová slova

Vnitřní pnutí, galvanické pokovení, galvanická lázeň, galvanoplastika.

1 Úvod do problematiky vnitřního pnutí

Vnitřní pnutí jsou charakteristická pro převážnou většinu galvanických povlaků. Příčinou jejich existence jsou deformace v krystalické mřížce vylučovaného kovu.

1.1 Rozdělení vnitřního pnutí

Podle rozsahu, v němž působí, jsou rozdělována do tří skupin:

- Prvního druhu – makroskopické, vliv pnutí přesahuje 1mm
- Druhého druhu – mikroskopické, vliv pnutí je od 0,5 do 1μm
- Třetího druhu – submikroskopické, vliv pnutí dosahuje 0,5 μm

1.2 Pnutí prvního druhu:

Pnutí 1. druhu jsou označována jako makropnutí, jež působí v celém objemu vzorku nebo jeho části, tedy ve velkém počtu krystalů. Tato pnutí mají svůj původ v mikroskopických nebo makroskopických nehomogenitách. V mikroskopickém rozsahu mohou makropnutí vycházet např. z hranic zrn, na kterých se přednostně vylučují cizí částice a kde jsou nahromaděny dislokace.

Pnutí prvního druhu vznikají více nebo méně nepravidelným, zčásti anizotropním uspořádáním zmíněných mikroskopických růstových forem s jejich vrstvením a cizími vměstky.

Tahové nebo tlakové pnutí 1. druhu vzniká v galvanických povlacích. V důsledku vnitřního pnutí (snaha povlaku o zvětšení nebo zmenšení objemu) vzniká při vytváření povlaků orientované působení výsledného namáhání v celém výrobku (obr. 1., obr. 2.). Je příčinou praskání a odlupování povlaku, vzniku trhlin, může vyvolat i tvarovou deformaci výrobku (jednostranně pokovené vzorky). Zjištěné vnitřní pnutí umožňuje odhadnout některé mechanické vlastnosti povlaku a usuzovat na očekávanou funkční účinnost, může charakterizovat strukturu povlaku.

Převládající tahové pnutí zvyšuje odolnost proti oděru, převládající tlakový charakter zvyšuje pevnost povlaku. Velké vnitřní pnutí ovlivňuje křehkost. Vnitřní pnutí není u všech galvanických povlaků stejné:

Tabulka 1. – přehled vnitřních pnutí vybraných prvků [1]

Kov	Rh	Pd	Cr	Ni	Mn	Cu	Zn
Vnitřní pnutí [MPa]	1372	686	549	412	294	147	-98

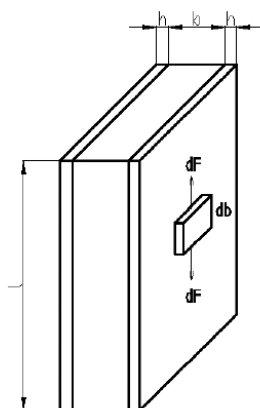
U většiny kovů má vnitřní pnutí charakter tahový (Cr, Ni, Co, Cu, Pd), u některých tlakový (Zn, Pb, Cd). Pokud deformace vznikající při vylučování překračují mez pevnosti materiálu povlaku, dochází již v lázni k jeho trhání. Vnitřní pnutí je ovlivněno pracovními podmínkami (např.: teplota, proudová hustota, složení lázně, její míchání). Měření v průběhu procesu může být charakteristickým ukazatelem dějů probíhajících při pokovování.



Obr. 1 Důsledky tlakového pnutí



Obr. 2 Důsledky tahového pnutí



Obr. 3. Rozložení a označení deformačních sil v povlaku

1.3 Pnutí druhého druhu

působí v oblasti krystalitů a zrn, působí tedy v mnohem menším rozsahu.

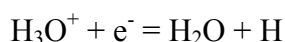
1.4 Pnutí třetího druhu

projevují se na úrovni atomových skupin.

1.5 Příčiny vnitřního pnutí

Hlavní příčiny pnutí v galvanicky vylučovaných vrstvách jsou následující:

- při elektrochemickém vylučování kovů elektronegativnějších než je vodík dochází k jeho paralelnímu vylučování. Tato elektrochemická redukce vodíkového iontu na atomární vodík je označována jako tzv. Volmerova reakce:[2]



Tento atomární vodík může tvořit s elektrolyticky vylučovaným kovem tuhý roztok. Vzniknou-li podmínky pro difúzi vodíku, která je vzhledem k rozměrům jeho atomu snadná, může tento difundovat např. podle dislokačních čar do aktivních center, kde dojde k jeho

přeměně na vodíkovou molekulu. Vzniklé objemové změny mohou způsobit vznik vnitřních pnutí.

Jestliže se kovový povlak vylučuje v oblasti přepětí, které je blízké difúznímu limitnímu proudu pro vodík, vznikne gradient hodnoty pH ve směru kolmém k povrchu katody. Přitom hodnota pH v bezprostřední blízkosti povrchu katody je tak velká, že umožňuje vznik hydroxidů v podobě koloidních zásaditých nerozpustných sloučenin, jež se absorbují a zarůstají do vyloučené vrstvy na hranicích zrn. Dalším rozkladem těchto sloučenin dochází v mřížce ke značným kontrakcím, vedoucím opět ke vzniku vnitřních pnutí.

Sledování vlastností a fyzikálních parametrů vylučovacího procesu

K hlavním fyzikálním parametrům, které je nutno sledovat pro zajištění správné funkce elektrolytu, zejména pro vylučování silných vrstev kovů, patří rychlost vylučování, katodická proudová účinnost, vnitřní pnutí ve vylučovaných vrstvách, adheze povlaku, hloubková účinnost a povrchové napětí elektrolytu. Pro sledování funkčních vlastností elektrolytu a elektrochemicky vyloučených povlaků se používají kvalitativní a kvantitativní metody měření.

1.6 Katodický proudový výtěžek, proudová účinnost

Jinak též nazývaná proudový výtěžek galvanické lázně, je určena pro dané pracovní podmínky jako poměr účinného proudu využitého na vyloučení povlaku a celkového množství prošlého náboje.

Tato hodnota je určována experimentálně jako poměr mezi skutečným množstvím vyloučeného kovu a teoretickým množstvím vypočteného dle prošlých $A \cdot h$, za předpokladu, že jedinou katodickou reakcí je vylučování kovu. Je zpravidla silně závislá na pH lázně, zejména v oblasti jeho nízkých hodnot.

1.7 Vnitřní pnutí povlaku a metody jeho měření

Používané metody pro stanovení vnitřního pnutí je možno rozdělit na metody rentgenografické, magnetické a metody mechanické:

Rentgenografické metody:

Jsou jedinou metodou umožňující stanovení všech tří druhů vnitřních pnutí. Zjišťují se změny mřížkové struktury v povlakovaném kovu vyvolané vnitřním pnutím. Nevýhodou metody je potřeba poměrně složitého zařízení pro záznam rentgenových difrakcí. Vzhledem ke složitosti jsou využitelné pouze pro výzkumné účely.

Magnetické metody:

Princip spočívá v tom, že vnitřní napětí galvanického povlaku vyloučeného na slitině vhodných magnetostričních vlastností v ní vyvolá tahová nebo tlaková pnutí. Ta mění její původní magnetické vlastnosti. Smysl a velikost těchto napětí jsou charakterizovány změnami průběhu hysterezní smyčky. Tyto metody jsou poměrně jednoduché. Nevýhodou je, že zkoumaný vzorek musí být zhotoven z určité slitiny.

Mechanické metody:

Vnitřní pnutí prvního druhu vylučovaných vrstev má pro aplikace elektrolytického vylučování při vytváření vrstev kovů zásadní význam. Hodnoty vnitřního pnutí umožňují odhadnout některé mechanické vlastnosti povlaku. Zvýšený tahový charakter zvyšuje

odolnost proti oděru, tlakový pak pevnost. Makropnutí, na rozdíl od pnutí druhého a třetího druhu, lze určovat měřením deformací, které vznikají vlivem axiálních sil.

Mezi nejstarší způsoby měření makropnutí patří průhyb katody. Jedná se o měření deformací jednostranně pokoveného pásu, který je na jednom konci upevněn. Tahové pnutí se projevuje odklonem od podložky, tlakové pnutí se projeví ohybem pásu směrem k anodě. Průhyb pásu se zjišťuje:

- **opticky** (je odečítána výchylka paprsku odraženého od pokovovaného vzorku na měřicí stupnici).

- **pneumaticky** (je měřena změna tlaku odvozená při deformaci vzorku uloženého při pokovování v horizontální poloze).

- **elektricky** (vzorek je udržován v elektromagnetickém poli v konstantní poloze, proud tekoucí budícími cívkami pole nezbytný ke kompenzaci výchylky vzorku je ovládán ze snímače vychýlení a je měřítkem vnitřního pnutí).

Přesnější metodou je měření spirálním kontraktometrem popsáným Brennerem a Senderoffem. Princip je totožný jako u metody průhybu katody, pouze pásek je stočen do spirály. Vlivem makropnutí se mění poloměr zakřivení spirály, volný konec se pak, dle orientace makropnutí, pootočí o úhel odpovídající síle vyvolané velikostí vnitřního pnutí v povlaku. Obě tyto metody mají tu nevýhodu, že je nutno nátěrem izolovat jednu stranu pásu. Z ochranného laku se však mohou dostat do lázně organické látky, které mohou výrazně ovlivnit výsledky měření.

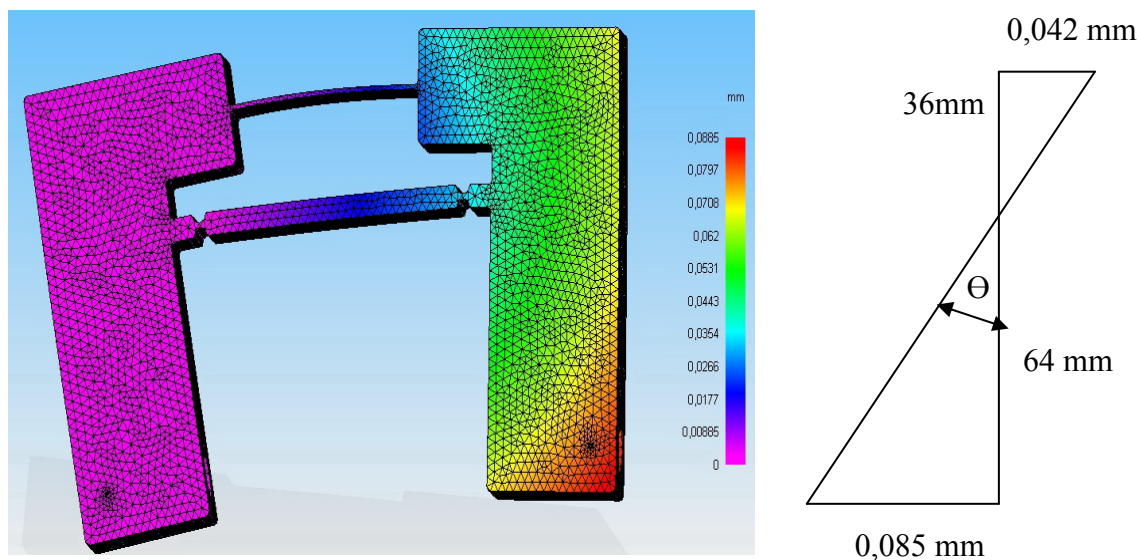
Proto je používána dilatometrická metoda založená na principu měření délkových změn předepjatého, oboustranně pokoveného pásu např. z nízkouhlíkaté oceli. Toto měření se provádí na přístroji nazvaném IS-metr. Během měření jsou registrovány délkové změny pásu a z nich jsou vypočítány hodnoty pnutí. Tato metoda je vhodná pro hodnocení makropnutí ve vrstvách pro účely elektroformování. Zkušenosti ukazují, že silné vrstvy kovů skupiny železa vylučované s pnutím do 100 MPa zpravidla vyhovují pro náročné aplikace i na tvarově složitějších modelech. Vyšší makropnutí již mohou způsobit deformace, resp. praskání povlaku.

2 Měřicí zařízení

Pro měření vnitřních pnutí 1. druhu byl při experimentální činnosti vyroben nově navržený přístroj založený na dilatometrické metodě

2.1 Výpočet úhlu natočení

Úhel natočení θ stanovíme z deformace paralelogramu Obr. 4., z tabulky 2. vyplývá, že průhyb paralelogramu bude lineární, proto lze provést tento výpočet.



Obr. 4. Deformace modelu MKP při zatížení 100N

Pro úhel natočení platí vztah:

$$\theta = \arctg \frac{0,085}{64} \Rightarrow \theta = 0,076^\circ \quad (1)$$

2.2 Výpočet sil

Síly v jednotlivých bodech pružného kloubu určíme ze vztahu:

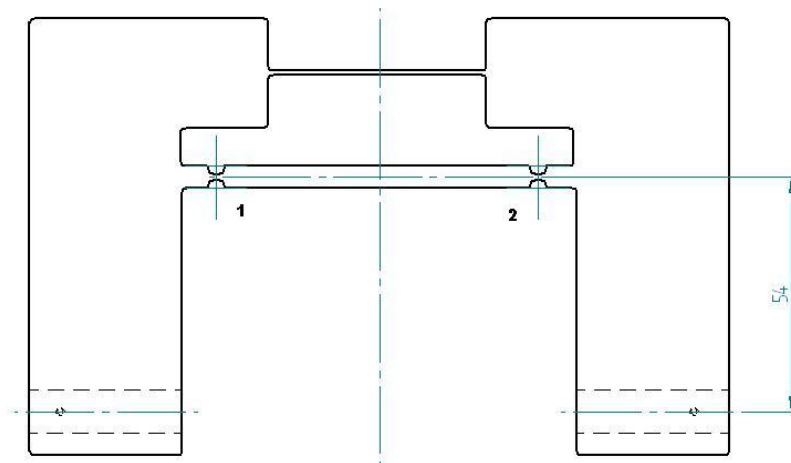
$$Q = \frac{M}{l} [N] \quad (2)$$

kde Q – síla v bodě 1 ÷ 2 [N]

M – moment v bodě 1 ÷ 2 [Nmm]

l – rameno působení síly [mm]

Velikosti jednotlivých ramen jsou zakótovány na obr. 5.



Obr. 5. Velikosti ramen pro výpočet síly

$$Q_1 = \frac{M_1}{l_1} = \frac{123,5}{54} = 2,29 N$$

$$Q_2 = Q_1$$

Výsledná síla kterou působí pružný kloub na nanášený vzorek je dána vztahem:

$$Q_v = \sum_{n=1}^2 Q_n = 4,58 N$$

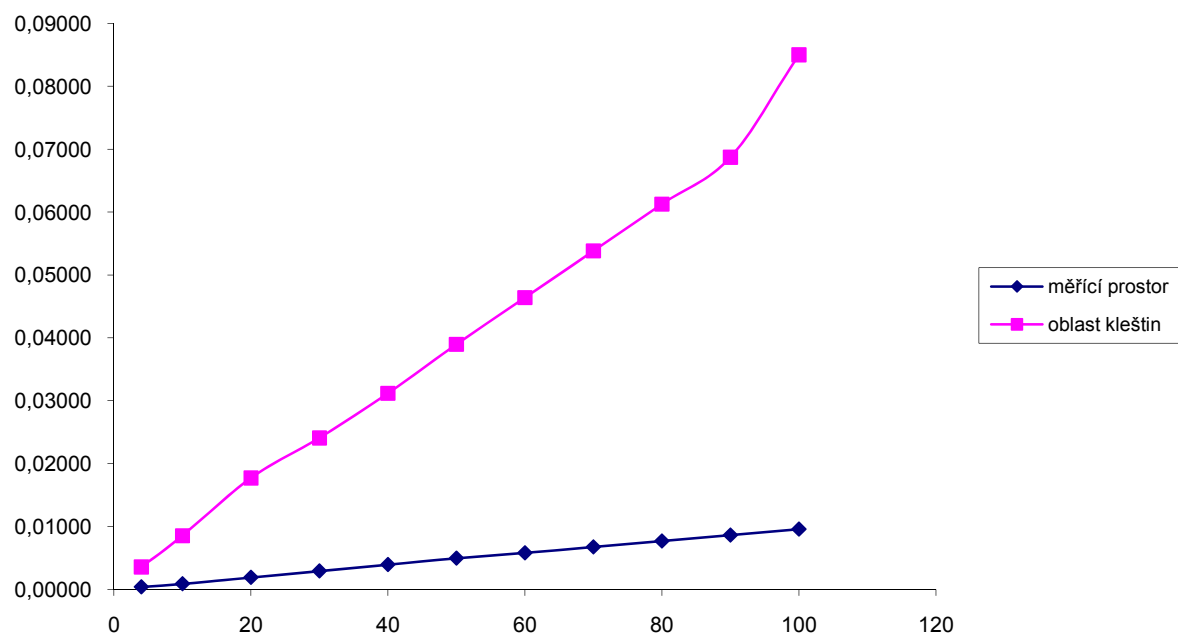
3 Výsledky simulace navrženého mechanismu:

Simulace byla provedena pomocí školní verze programu Femap v. 9.1. MKP následný jeden z výpočtů byl proveden pomocí řešiče Nastran. Model byl zasítován čtyřstěnnou sítí, počet řešených elementů byl 67 633, počet uzlů 109 502, z obr. 4. je zřejmá celková deformace měřicího mechanismu. Mechanismus byl zatěžován silou 4 - 100N v oblasti uchycení pokovovaného vzorku. Z tabulky 2. a obr. 6. je zřejmé, že deformace je lineární a to jak v oblasti měřicího prostoru, tak v oblasti uchycovacích kleštin.

Z analýzy napětí vyplývá, že k deformaci měřicího zařízení dochází jenom v místech pružného kloubu a v oblasti měřicího prostoru, což je požadováno při návrhu měřidla.

Tabulka 2. - Hodnoty zatěžování měřicího zařízení – MKP

Síla [N]	posuv v mm	
	oblast kleštin	oblast měřicího prostoru
4	0,004	0,00035
10	0,009	0,00085
20	0,018	0,00187
30	0,024	0,00289
40	0,031	0,00391
50	0,039	0,00493
60	0,046	0,00578
70	0,054	0,00672
80	0,061	0,00767
90	0,069	0,00861
100	0,085	0,00956



Obr. 6. Průběh zatěžování měřicího zařízení

Seznam symbolů

Θ	úhel natočení	[°]
Q	síla	[N]
M	ohybový moment	[Nmm]
l	rameno působení síly	[mm]

Seznam použité literatury:

- [1] Průšek, J.: Hodnocení jakosti a účinnosti protikorozních ochran strojírenských výrobků, SNTL, Praha 1983.
- [2] Raub, E., Müller, K.: Fundamentals of Metal Deposition, Elsevier, 1967.
- [3] Pakosta, M.: Metodika měření vnitřního pnutí galvanických povlaků, diplomová práce, ČVUT v Praze, 2008.