

Tribologické vlastnosti galvanicky vyloučených kompozitních povlaků Zn-PTFE

Bc. Petr Rožkanin

Vedoucí: Ing. Jan Kudláček, Ph.D.

Abstrakt

V současné době vlastnosti čistých kovů nevyhovují náročným tribologickým požadavkům povrchových vrstev. Do popředí se tak dostávají kompozitní povlaky. Kompozitní povlak je takový povlak, který je složen ze dvou či více fyzikálně odlišných složek. Výsledkem pak je, že fyzikální a mechanické vlastnosti kompozitního povlaku jsou lepší než vlastnosti samotných jednotlivých složek. Galvanické kompozitní povlaky mají galvanicky vyloučenou kovovou matici, ve které je rozptýlena určitá část práškových disperzních částic. Takto je pak možné vylučovat povlaky s různými vlastnostmi: tvrdé, otěruvzdorné, kluzné a samomazné, antiadhezivní, s tepelnou odolností a další varianty vlastností včetně jejich kombinací. Tato práce se dále zabývá kluznými vlastnostmi kompozitu Zn-PTFE s důrazem kladeným na výzkum vhodných technologických podmínek při výrobě tohoto kompozitu. Optimalizace technologických podmínek by měla pak vést ke snížení součinitele smykového tření a ke snížení opotřebení povlaku.

Klíčová slova

Tribologie, kompozitní povlaky, galvanické povlaky, koeficient tření, Zn-PTFE, opotřebení, funkční dvojice, tribometr

1. Úvod

Tato práce se zabývá výzkumem v oblasti tribologie kompozitních povlaků. Zejména se pak jedná o problematiku optimalizace kluzných vlastností a dále eliminaci současně probíhajícího procesu opotřebení. V běžné praxi se dnes hojně používají slitinové kompozitní povlaky na bázi NiP-PTFE. Výhodou těchto povlaků je přímá aplikace v oblastech výskytu vysokých teplot, při současně působícím vysokém namáhání, kdy při těchto podmínkách povlak disponuje výbornými kluznými vlastnostmi.

Vysoká rychlost technického rozvoje dnešního strojírenského průmyslu, zejména pak automobilového (kde důležitou roli dnes hraje snižování nákladů na dílčí strojní součásti – kalkulační jednice – snížení celkové ceny – tím vysoké postavení na trhu), s sebou přinesla potřebu vývoje nového kluzného povlaku, který by se od kompozitu NiP-PTFE měl odlišovat v těchto důležitých aspektech:

- nižší cena základní suroviny pro výrobu povlaku,
- ochrana základního (podkladového) materiálu proti korozi,
- zachování kvality kluzných vlastností jako u kompozitu NiP-PTFE.

Vývoj nového povlaku na bázi Zn-PTFE má velký přínos zejména v tom, že oproti kompozitu NiP-PTFE poskytuje základnímu materiálu ochranu před korozí – formou katodické ochrany. NiP-PTFE poskytuje základnímu materiálu ochranu před korozí pouze formou bariérové

ochrany. V případě porušení této vrstvy až k základnímu materiálu a vzájemně působícího okolního prostředí začne docházet k lokálnímu působení koroze, která se dále v čase bude rozšiřovat a znehodnocovat tím tak vlastní povlak, čímž dojde ke snížení výhodných kluzných vlastností.

2. Zaměření a přesný cíl práce

Uplatnění funkčních (kompozitních) povlaků je podmíněno zejména vyhledáváním a výzkumem vhodných materiálů, s čímž souvisí ověřování nových technologických postupů a sledování jejich vlastností. Další vývoj tohoto projektu a jeho úspěšné zavedení do praxe s sebou nese zejména další výzkum a experimentování s různými parametry zinkovací lázně, což jsou technologické parametry (podmínky) při výrobě povlaku. Tím se rozumí především stanovení optimální koncentrace disperzních částic PTFE v Zn lázni, stanovení optimální proudové hustoty, dále intenzita a způsob míchání lázně. Intenzita a způsob míchání Zn lázně je řešena z důvodu „homogenního“ zastoupení disperzních částic PTFE v lázni. Tato problematika s sebou přináší další experimentování v oblasti optimalizace tvaru galvanické vany pro zajištění příznivého víření lázně, aby bylo v lázni dosaženo rovnoměrné rozptýlení PTFE částic.

2.1 Obecný postup vedoucí k požadovaným výsledkům

Na základě již zhotovených zkušebních vzorků, kterým příslušely určité technologické podmínky, byly provedeny požadované tribologické testy a na základě výsledků těchto testů dochází vždy postupně k optimalizaci a úpravě technologických podmínek pro přípravu výroby dalších vzorků. Jedná se tedy o stanovení optimálního chemického složení zinkovací lázně, vhodného poměru disperzních částic PTFE v lázni, stanovení teploty lázně, vypořádání vhodné metody pro víření lázně (úprava geometrie vany) a dále pak určení proudové hustoty v závislosti na čase (což ovlivňuje výslednou tloušťku finální vrstvy).

3. Představení zkušebních vzorků

Zkušební vzorky jsou vyráběny z konstrukční oceli 11375.1 (S235JR). V následujících experimentech bude využito i vzorků zhotovených z oceli odpovídající materiálům vysokopevnostních šroubů třídy 10.9. a 12.9., k jejichž výrobě se používá ocelí typu 34Cr4, 41Cr4, 42CrMo4, atd. Tento kompozitní povlak by měl primárně v budoucnu sloužit pro určité aplikace těchto strojních součástí v automobilovém průmyslu.



Obr. 1. Zkušební vzorky. Na levé straně deska Zn-PTFE, napravo tablety (horní ZnPTFE, dolní bez povrchové úpravy).

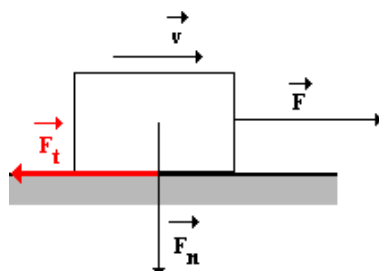
4. Vyhodnocovaná data - teorie

Cílem měření je vyhodnocení součinitele smykového tření a stanovení opotřebení povlaku.

4.1 Coulombův zákon

$$\mu = \frac{F_t}{F_N} \quad (-) \quad (1)$$

F_t	třecí síla	[N]
F_N	přítláčná síla působící kolmo na směr pohybu	[N]
μ	koeficient (součinitel) smykového tření	[1]
F	síla, kterou se snažíme uvést těleso do pohybu (smysl pohybu tělesa)	[N]



Obr. 2. Schéma smykového tření.

Coulombův zákon byl dále rozvíjen. Pro třecí sílu plynou tyto závislosti:

- velikost smykového tření (třecí síly) nezávisí na velikosti styčných ploch těles (podmínka: platí pro ideálně tuhá tělesa, nepodléhající deformacím a opotřebení),
- součinitel smykového tření za klidu je větší než součinitel smykového tření za pohybu,
- smykové tření (třecí síla) je závislé na drsnosti stýkajících se ploch a na materiálu, ze kterého jsou vyrobeny,
- smykové tření je pro poměrně velký rozsah rychlostí téměř konstantní,
- velikost třecí síly je přímo úměrná velikosti normálové síly kolmé k podložce, po níž se těleso pohybuje: $F_t = \mu \cdot F_N$ (N).

Z výše dvou uvedených závislostí plyne tvrzení, která se nazývá *Amontonsův zákon*:

Velikost smykového tření nezávisí na velikosti plochy styku obou těles. Třecí síla je úměrná velikosti normálové síly, přičemž součinitel smykového tření na této normálové síle nezávisí.

4.2 Druhy (součinitele) smykového tření

Smykové tření je pro relativně velký rozsah rychlostí téměř konstantní. Výsledky uskutečněných experimentů bylo dokázáno, že při uvádění tělesa do pohybu (při konstantních podmínkách) je tření větší než u tělesa, které se pohybuje. Na základě těchto výsledků je dělení smykového tření následující:

- smykové tření klidové (statické)
- smykové tření za pohybu (dynamické)

Stejný mechanismus dělení smykového tření platí i při dělení součinitelů smykového tření:

- statický součinitel smykového tření μ_0 (závisí na drsnosti funkčních dvojic)
- dynamický součinitel smykového tření μ (závisí na drsnosti funkčních dvojic)

závislost mezi součiniteli je následující: $\mu_0 > \mu$

5.1 Zkušební vzorek deska

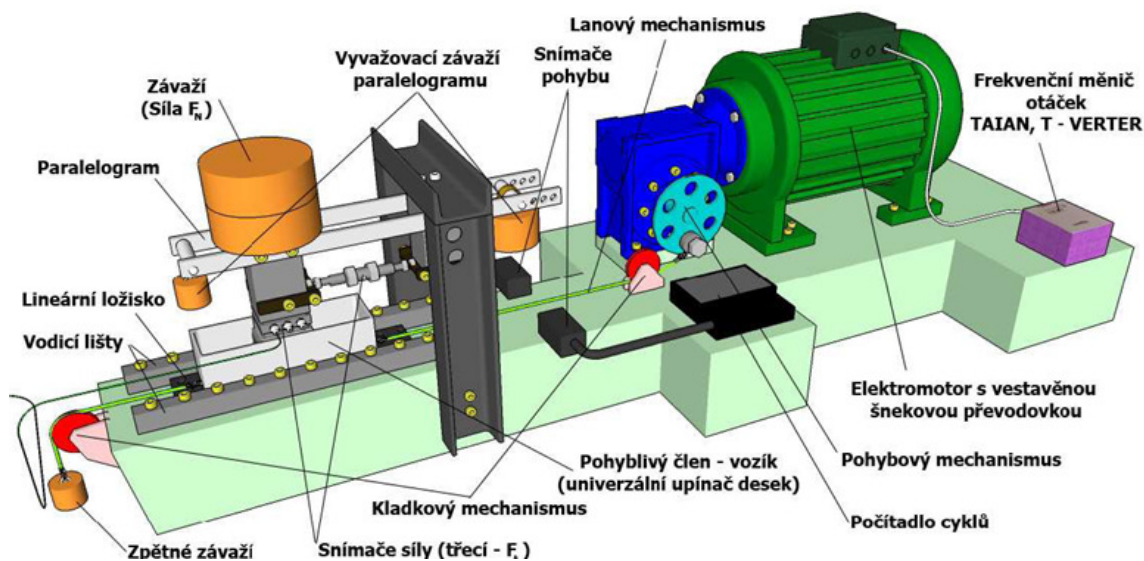
Na obr. 1 vlevo je zobrazena zkušební deska s rozměry 135 x 50 x 8 mm s průměrnou drsností $R_a = 0,5\mu\text{m}$.

5.2 Zkušební vzorek tableta

Na obr. 1 vpravo je zobrazena zkušební tableta o průměru $d = 20 \text{ h } 11 \text{ mm}$, výšky 8mm. Zkosení hran $0,5 \times 45^\circ$.

6. Představení zkušebního zařízení

Pro měření součinitele tření byl použit tribometr TOP3 (viz obr. 3) provozovaný na Ústavu strojírenské technologie (Ú12133) Fakulty strojní ČVUT. Mezi funkčními dvojicemi dochází k translačně oscilačnímu pohybu (TOP). Tento tribometr je určený především pro měření adhezivního tření a opotřebení materiálů nebo povrchových vrstev funkční dvojice.



Obr. 3. Sestava tribologického zařízení

6.1 Popis průběhu měření

Translačně oscilační pohyb je odvozen od elektromotoru se šnekovou převodovkou a klikovým mechanismem (jedná se tedy o nerovnoměrně zrychlený pohyb). Frekvenční měnič zde slouží pro nastavení otáček, resp. počtu cyklů, které budou vykonány během jedné minuty.

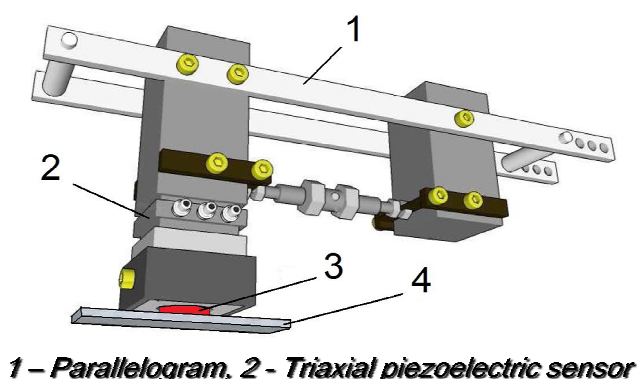
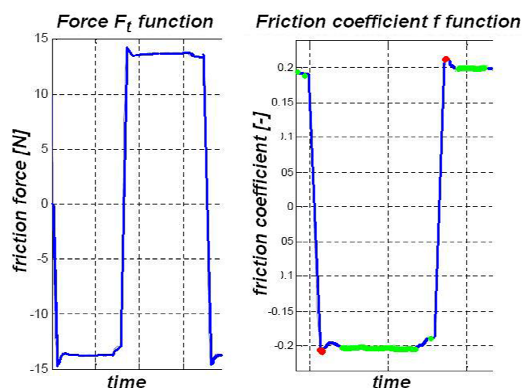
Třecí dvojice může být „plocha-plocha“ nebo „plocha-koule“. Normálové zatížení je vyvíjeno pákovým mechanismem paralelogramu. Velikost normálového zatížení lze libovolně měnit

v rozsahu 0 – 250N. Pohyblivý člen zde reprezentuje deska upnutá ve valivě uloženém vozíku.

Zkušební tableta (kulička) je přitlačována definovanou silou na zkušební desku, která osciluje stanovenou rychlostí. Průměrná rychlost vratného pohybu může být 0 – 0,192 m/s (opt: $v = 0,111$ m/s).

6.2 Princip snímání třecí síly

Na obr. 4 je zobrazeno uspořádání funkční dvojice v zařízení tribometr TOP3. V levé části na obr.4 je možné pozorovat výřez z naměřené třecí síly v závislosti na čase. Pro zjišťování velikosti třecí síly slouží piezokrystalický snímač Kistler 9251, který je umístěn v zatěžovacím sloupku. Třecí síla, jež vzniká od normálového zatížení ve funkční dvojici, je přenášena na tento piezoelektrický prvek a v závislosti na velikosti jeho deformace dochází ke generování elektrického náboje (řádově v jednotkách [pC]). Tento elektrický signál je následně veden pomocí koaxiálního kabelu do vyhodnocovací jednotky Kistler 5015 (obr. 6) a zde dochází dle kalibrační křivky k převádění elektrického signálu na sílu v jednotkách [N].



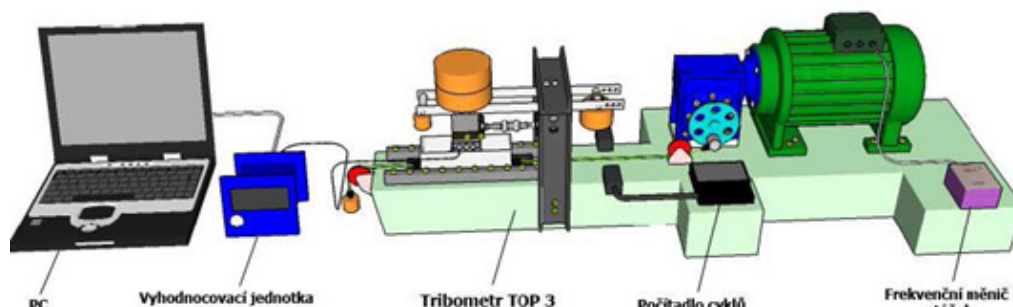
1 – Parallelogram, 2 - Triaxial piezoelectric sensor

Kistler 9251, 3 – tablet sample, 4 – desk sample

Obr. 4. Detailní pohled na funkční dvojici – tribometr TOP3.



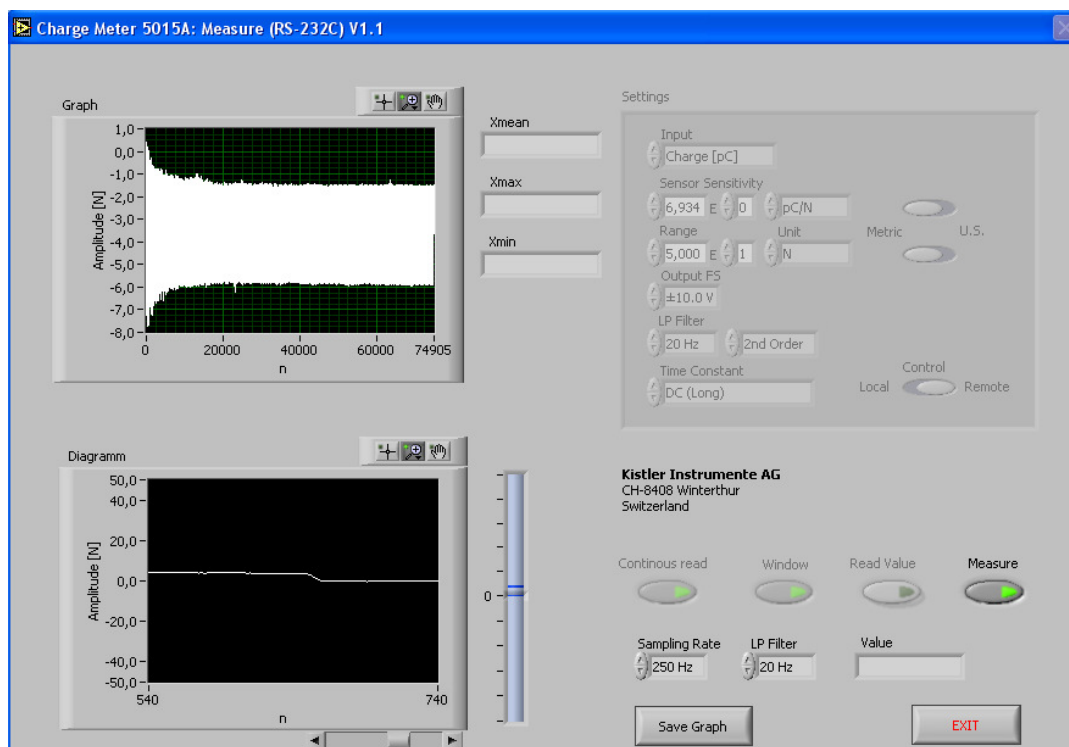
Obr. 5. Piezoelektrický tříosý snímač Kistler 9251 v zatěžovacím sloupku.



Obr. 6. Tribologické zařízení v propojení k vyhodnocovací jednotce a napojení na NB.

6.3 Způsob vyhodnocení naměřených dat

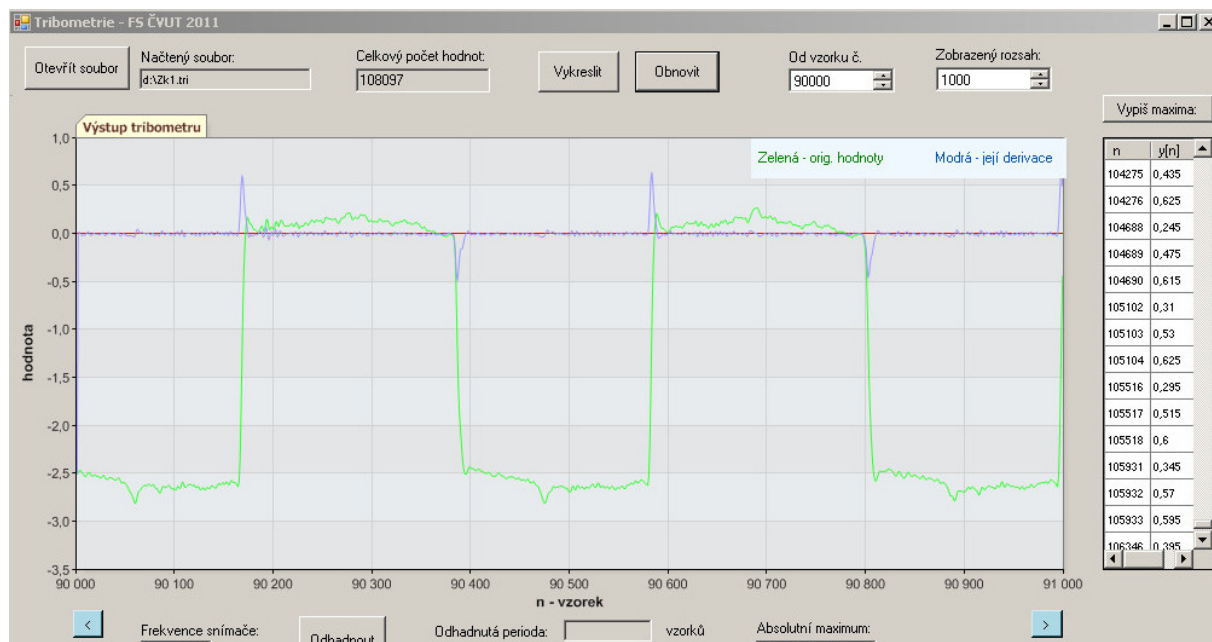
Velikosti třecích sil jsou v čase posílány z vyhodnocovací jednotky (převodník Kistler) přes sériový kabel RS 232 do počítače. Pomocí programu Charge Meter 5015A jsou data zaznamenávána do grafu (velikost třecí síly a počet nasbíraných dat) viz obr. 7.



Obr. 7. Záznamový software Charge Meter 5015A, průběh třecí síly a počet nasbíraných dat.

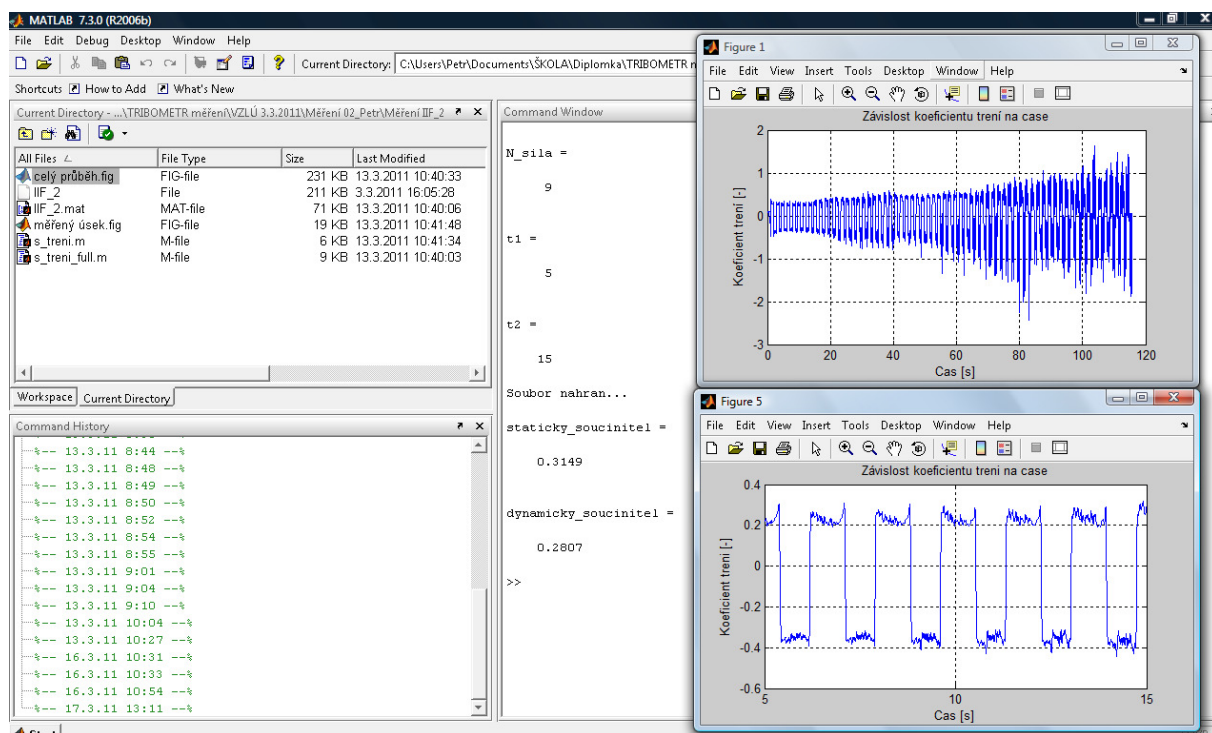
Takto nasbíraná data jsou ukládána jako textový soubor a každé toto měření pak reprezentuje jednu proměřenou stopu. Data každé stopy jsou následně vyhodnocena v prostředí programu Matlab. Tento program byl sestaven speciálně pro účely stanovení součinitele tření z dat získaných tribometrem TOP3. V současné době je rozpracovaný nový vyhodnocovací program, obohacený o zdokonalený algoritmus vyhodnocování. Prostředí nového programu bude Microsoft NET Framework a software pro vývoj Microsoft Visual Studio, konkrétně jazyk Visual Basic.

Výhodou bude možnost spuštění programu na jakémkoliv počítači i s absencí programu Matlab a program se tak stane uživatelsky příjemnějším a rychlejším (viz obr. 8).



Obr. 8. Ukázka prototypu nového vyhodnocovacího programu v prostředí Microsoft NET Framework

Na obr. 9 je ukázka praktického vyhodnocování naměřených dat v prostředí programu Matlab.



Obr. 9. Praktická ukázka stanovení součinitele sm. tření v prostředí Matlab.

7. Parametry měření

- $F_n = 9,81N$,
- Počet cyklů za minutu 35,
- Suché tření,
- Kinematická dvojice: deska/tableta, v přípravě deska/koule,

- Teplota při měření 20°C,
- Měřený úsek 1 až 2 minuty dle odolnosti povlaku.

8. Dodatečné úkony potřebné pro stanovení opotřebení povlaku

8.1 Zjišťování hmotnosti

Před samotným tribologickým měřením je nutné zvážit zkušební vzorky s přesností 0,01 mg, k čemuž slouží analytické váhy. Další vážení následuje až po vytvoření otěrové stopy na vzorku. Rozdíl hodnot je hmotnostní úbytek povlaku při určitém koeficientu sm. tření.

8.2 Zjišťování drsnosti

Před samotným tribologickým měřením je nutností změřit hodnotu drsnosti Ra u zkušebních vzorků. Další měření hodnoty drsnosti Ra následuje až po vytvoření otěrové stopy na vzorku. Rozdíl hodnot značí změnu drsností, což má za určitých podmínek potřebnou vypovídací schopnost.

9. Současný stav technologických podmínek pro přípravu povlaku

9.1 Disperze PTFE (polytetrafluoretylen)

PTFE jsou částice obvykle menší než 0,5μm, které jsou rovnoměrně rozptýleny ve vyloučeném povlaku. Tyto částice tvoří disperzi v galvanicky vyloučené zinkové matici. Tento povlak se pak vyznačuje nízkou hodnotou součinitele tření (menší než 0,2). Nízký součinitel tření je způsoben zejména přenosem částic PTFE na protikus funkční dvojice, tím dojde pak k vytvoření tuhého, suchého mazacího filmu.

9.2 Zinkovací lázně

Nejčastěji používané zinkovací lázně jsou lázně slabě kyselé. K jejich výhodám patří vysoká rychlost vylučování a dobrá hloubková účinnost. Tyto lázně obsahují další přísady (leštidla, smáčedla), nízkopěnicí povrchově aktivní tenzidy a disperganty. Složení lázně a koncentrace jednotlivých složek ovlivňují vylučovací schopnosti lázně. Hlavními složkami lázně jsou H_3BO_3 , KCl, $ZnCl_2$, ...

9.3 Technologické podmínky

- proudová hustota $1 A \cdot dm^{-2}$,
- pracovní teplota $19 \pm 2^\circ C$,
- doba pokovování cca 10 minut v závislosti na tloušťce povlaku,
- nízkopěnicí povrchově aktivní tenzidy a dispergátory v koncentraci 20ml/l,
- teflonová disperze SurTec 836T je přidávána v koncentracích 4, 8 a 10%,
- víření lázně pomocí čerpadla.

Rychlost vylučování povlaku odpovídá cca 0,45 μm / 1 minuta. V tabulce č. 1 je ukázka technologického postupu výroby povlaku o výsledné průměrné tloušťce povlaku 5 μm.

Tabulka 1. – Technologický postup výroby povlaku Zn-PTFE

Operace	Přípravek	Teplota [°C]	Doba [min]	Proudová hustota [A.dm ⁻²]
Ultrazvukové odmaštění	Simple Green	20 ± 2	15	-
Oplach	Voda	15 ± 5	1	-
Aktivace	HCl	20 ± 2	1	-
Oplach	Voda	15 ± 5	2	-
Zinkování-závěsové	Zn 3700	19 ± 2	10	1
Oplach dvoustupňový	Demi voda	20 ± 5	2	-
Sušení	Horký vzduch	50 ± 5	1	-

9.4 Měření tloušťky povlaku

Měření tloušťky povlaku je prováděno pomocí tloušťkoměru Elcometer 456. Průměrná tloušťka povlaku se pohybuje okolo 5 µm. Jsou vyhotoveny i vzorky s tloušťkou v rozmezí 10 až 20 µm. Tloušťka povlaku bude mít rozhodující vliv hlavně na trvanlivost funkční dvojice při tribologickém testu.

9.5 Analýza povlaku - zjišťování homogenity částic PTFE na povrchu povlaku

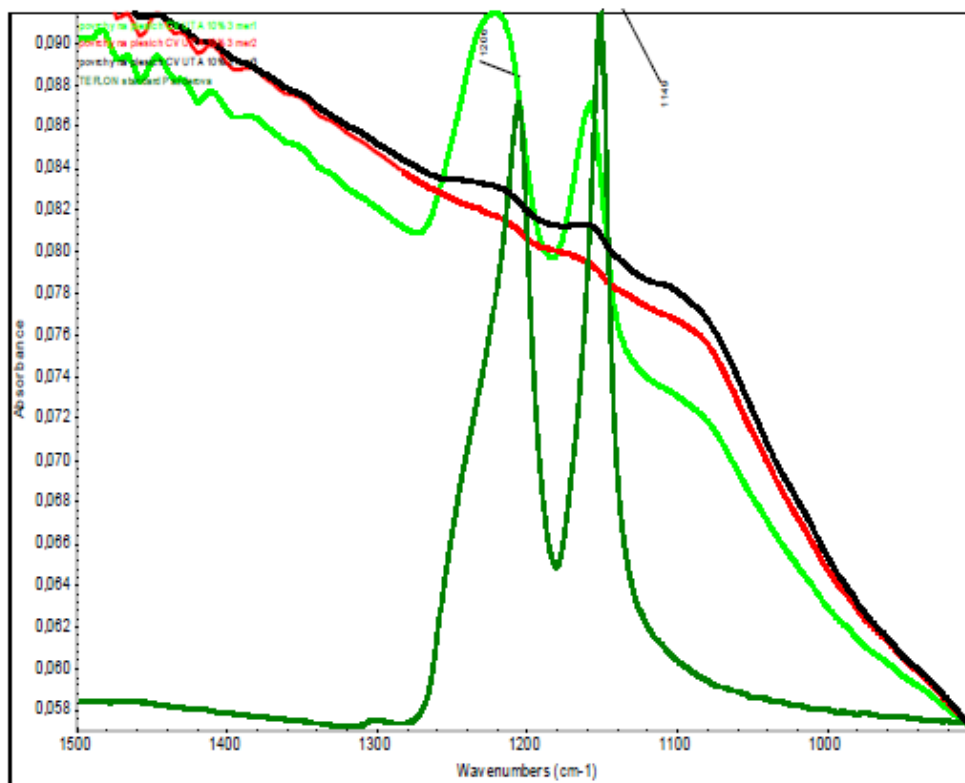
K analýze materiálu byla zvolena metoda infračervené mikrospektroskopie. IČ spektroskopie je absorpční spektroskopií. Každá chemická vazba mezi atomy ve vzorku pohlcuje (absorbuje) dopadající IČ záření v závislosti na energii svého vibračního pohybu. Pohlcená energie dopadajícího záření se pak ve spektru projeví absorpčním pásem, jehož poloha na ose vlnočtů (osa x) je specifická pro tento typ vazby, t.j. pro dané chemické složení vzorku. IČ spektroskopie je metodou srovnávací, tzn. že IČ spektrum je vyhodnocováno na základě komparace reálných spekter se spektry standardů uložených v knihovně spekter.

Analýza byla prováděna na FTIR spektrometru Nicolet 6700 v propojení s mikroskopem Continuum. Program pro vyhodnocování spekter byl Omnic 7.3. s použitím knihovny spekter VŠCHT Praha. Šířka měřicího paprsku byla 3 x 3 µm. Pro ilustraci je zde uveden snímek na obr. 10. Dle této analýzy byl identifikován teflon v povrchové vrstvě. Nepatrně větší koncentrace teflonu se nachází v horní části vzorku. Naměřená spektra jsou uvedena na obr. 10 včetně standardního spektra teflonu v spektrálním rozsahu 1500 – 900cm⁻¹.

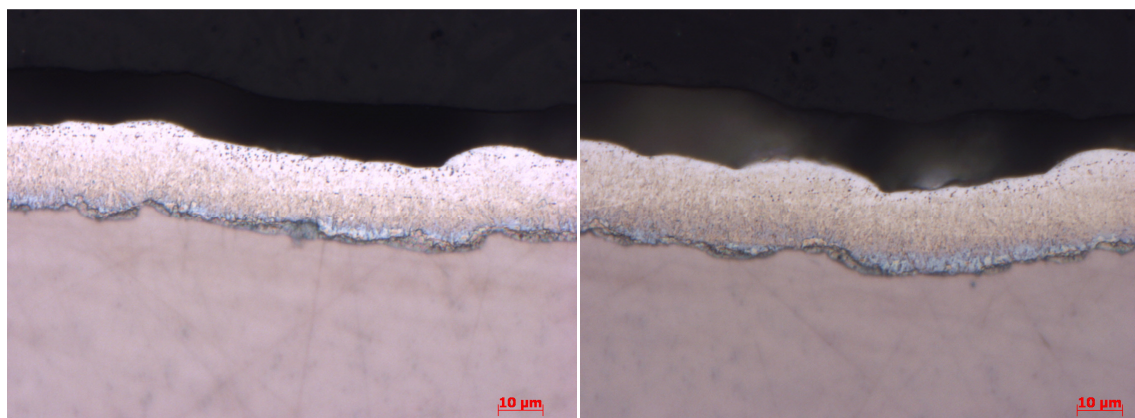
Z výše uvedeného vyplývá, že infračervenou spektroskopií je možné zjistit homogenitu teflonových částic pouze na povrchu vzorku. Touto metodou byla potvrzena (u již vyhotovených vzorků) přítomnost teflonu.

9.5.1 Analýza povlaku - zjišťování homogenity částic PTFE v matrici Zn

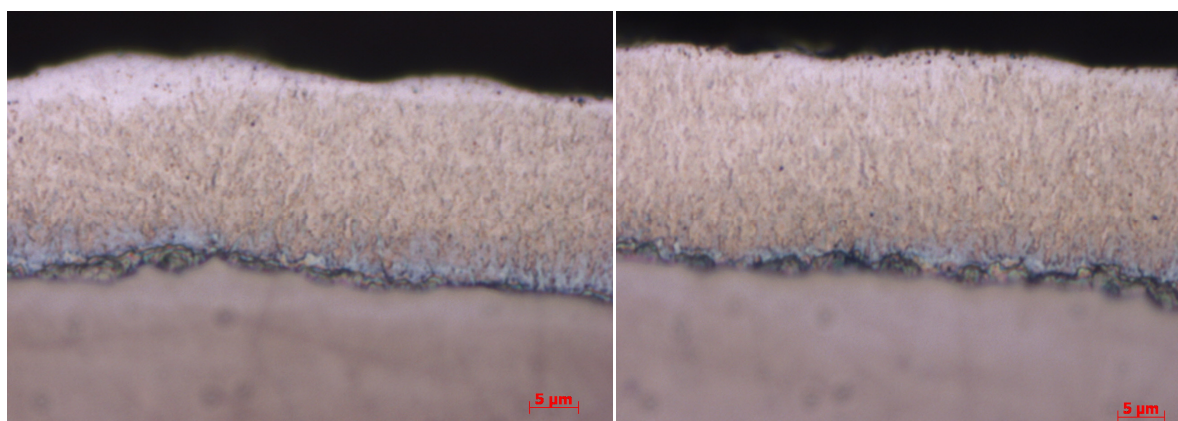
K analýze přítomnosti PTFE částic rovnoměrně rozptýlených v matrici zinku je nutné vzorky podstoupit metalografickému výbrusu (naleptání vzorků). Z metalografických výbrusů při různých zvětšeních (500x, 1000x) byly pořízeny snímky (obr. 11 - 12), ze kterých je patrné zastoupení PTFE i pod povrchem. Na snímcích je zobrazen povlak Zn4%PTFE.



Obr. 10. V povrchové vrstvě vzorku byl identifikován teflon - metoda IČS.



Obr. 11. Identifikace částic PTFE uvnitř povlaku. Zvětšeno 500x. Povlak Zn4PTFE.



Obr. 12. Identifikace částic PTFE uvnitř povlaku. Zvětšeno 1000x. Povlak Zn4PTFE.

10. Výsledky z měření tribologických vlastností

V současné době je projekt ve fázi vyhodnocování jednotlivých skupin vzorků. V níže uvedených tabulkách (tab. 1 a tab. 2) jsou uvedeny přehledy hmotnostních úbytků a přehledy výsledných součinitelů sm. tření již analyzovaných vzorků.

Tabulka 2. – Záznam hmotnostních úbytků u jednotlivých složení povlaků

lázeň	vzorek	tloušťka (μm)		úbytek hmot. (g) průměr úbytek "1 stopa"	úbytek drsnosti (Ra - μm)	
		1. stopa	2. stopa		průměr 1 stopa	průměr 1 stopa
					podélně - průměr	příčně - průměr
I. Zn 3701	I. A	10,0	x	-0,0009	-0,34	-0,23
	I. C	8,1	13,6			
II. Zn 3701 + MPE	II. C	8,6	14,0	-0,0005	-0,15	-0,05
	II. D	9,0	11,2			
	II. F	9,8	10,8			
III. Zn 3701 + 4% PTFE	III. A	10,4	10,2	-0,0006	-0,10	0,00
	III. B	11,0	8,4			
	III. E	8,4	7,2			
IV. Zn 3701 + 8% PTFE	IV. A	10,1	8,8	-0,0008	-0,41	-0,16
	IV. B	11,2	11,5			

Tabulka 3. – Záznam součinitelů sm. tření pro jednotlivé typy povlaků.

Měření: N= 9,81 N		Statický koeficient	Dynamický koeficient	Měřený úsek	Průměr - stat	Průměr - dyn
I	IA_1	0,3648	0,3387	10-25s	0,3731	0,3811
	IA_2	0,3692	0,3926	5-20s		
	IC_1	0,3589	0,3593	7-15s		
	IC_2	0,3996	0,4337	10-20s		
II	IIC_1	0,4317	0,3404	5-10s	0,3595	0,3280
	IIC_2	0,4079	0,3964	5-10s		
	IID_1	0,3201	0,2987	10-35s		
	IID_2	0,3228	0,3236	10-25s		
	IIF_2	0,3149	0,2807	5-15s		
III	IIIA_1	0,3457	0,3195	10-25s	0,3337	0,2794
	IIIA_2	0,4069	0,2745	18-25s		
	IIIB_1	0,3466	0,3239	4-10s		
	IIIB_2	0,2635	0,2047	4-18s		
	IIIE_1	0,3297	0,2743	5-20s		
	IIIE_2	0,3098	0,2792	7-20s		
IV	IVA_1	0,3518	0,2928	5-20s	0,3444	0,3287
	IVA_2	0,3454	0,3216	5-15s		
	IVB_1	0,3265	0,3300	5-15s		
	IVB_2	0,3540	0,3703	5-25s		

10. Závěr

Z výsledků tribologických zkoušek uvedených v tab.1 a tab.2 je zřejmé, že testovaný kompozitní povlak Zn-PTFE má nižší součinitel tření než povlak čistého zinku. V rámci tohoto projektu byl vytvořen jedinečný kompozitní povlak, jenž chrání základní materiál před korozí formou katodické ochrany a zároveň dosahuje výborných kluzných vlastností díky disperzním částicím teflonu obsažených v zinkové matici.

Provedené tribologické testy dále dokazují, že nejlepších kluzných vlastností dosahuje kompozitní povlak Zn+4%PTFE, který zároveň poskytuje dobrou odolnost proti opotřebení. Tento funkční vzorek reprezentuje typ povlaku, který bude zaváděn do praxe a bude jedním z představitelů kluzných samomazných povlaků.

Výzkumná činnost se bude dále soustředit na experimenty s různými parametry zinkové lázně. Jedná se zejména o koncentraci částic teflonu v zinkové lázni, intenzitu a druh míchání lázně a použitou proudovou hustotu.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl v rámci řešení projektu MPO ČR TIP č. FR-TI1/047.

Seznam symbolů

F_t	třecí síla	[N]
F_N	přítláčná síla působící kolmo na směr pohybu	[N]
μ	koeficient (součinitel) smykového tření	[1]
F	síla, kterou se snažíme uvést těleso do pohybu (smysl pohybu tělesa)	[N]
Ra	drsnost	[μm]
v	rychlost vratného pohybu	[m.s^{-2}]

Seznam použité literatury

- [1] Technický list firmy Pragochema spol. s.r.o. Datum poslední revize 30.11.2010. *Zn 3700. Slabě kyselá zinkovací lázeň pro závěsové i hromadné pokovování se zvýšenou provozní odolností.*
- [2] Kudláček, J., Drašnar, P.: *Elektrolyzér pro vylučování funkčních kompozitních povlaků*, 6. mezinárodní odborný seminář progresivní a netradiční technologie povrchových úprav. Brno, 24. – 25. 11. 2009. s. 84-86.
- [3] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Laboratoř molekulové spektrometrie. *Analýza teflonových povrchů na ocelových plechách. Zpráva z měření.*
- [4] Bečka, J. *Tribologie*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, Žitná 4, 1997. 212s.