

Náhrada povlaků tvrdého chromu povlaky na bázi niklu

Bc. Martin Chvojka

Vedoucí práce: Ing. Dana Benešová

Abstrakt

Tato práce se zabývá galvanicky vyloučenými kompozitními povlaky na bázi niklu, které jsou vhodné jako ekvivalent pro povrchovou úpravu tvrdého chromování. Tyto povlaky vykazují také vysokou tvrdost a odolnost proti opotřebení, avšak výhodou je nižší ekologické zatížení. Experiment se věnuje tvorbě Ni-P-kompozitních povlaků s použitím několika druhů mikro a nanomateriálů, jejichž přítomnost v povlacích byla prokázána pomocí SEM mikroskopie. Vzorky povlaků jsou testovány z hlediska tribologických vlastností. Sledované povlaky jsou vytvářeny a zkoumány za stejných podmínek, což umožňuje jejich vzájemné porovnávání. Rozbor problematiky a získané výsledky jsou uvedeny a porovnány v této práci.

Klíčová slova

Náhrada tvrdého chromování, Kompozitní niklové povlaky, Nanomateriály v galvanotechnice

1. Úvod

Povrchová úprava tvrdé chromování je v současné době velice často využívána a to na široké spektrum aplikací. Bohužel je s touto technologií spojeno mnoho negativních aspektů. I když jsou vlastnosti tohoto povlaku velice výhodné, jeho výroba je poměrně neekonomická a hlavně neekologická. Z toho důvodu je ve světě kladen veliký důraz na výzkum a aplikace spolehlivých náhrad této technologie. Rozbor sledované problematiky nám umožní nahlédnout do technologických možností a směrů vývoje náhradních povlaků. Progresivní nezastavitelný vývoj v oblasti nanotechnologií určuje oblast, kde je pravděpodobná možná náhrada za tvrdé chromování. Tato práce se zaměřuje na galvanicky vyloučené kompozitní povlaky na bázi niklu s mikro a nano disperzní částí, experimentálním pokovením vzorků kompozitními povlaky jejich následným tribologickým testováním a vyhodnocením. Dále jsou povlaky sledovány z hlediska SEM mikroskopie a spektrometrie, tak aby byla prokázána existence disperzního materiálu v povlaku a tedy existence kompozitního povlaku. [1,2]

1.1 Elektrolyticky vyloučený slitinový povlak Ni – P

Jedná se o slitinový povlak složená z niklu a fosforu. Tvrdost povlaku je jednou z nejžádanějších vlastností při hledání náhrady za tvrdochromové povlaky. Lázně Ni - P mohou být využívány jako základ pro tvorbu povlaků složených z více disperzních částí. Kompozitní povlaky využívající matrice slitinového povlaku nikl - fosfor jsou velmi příhodné pro zvýšení tvrdosti povrchu. Dále je možno pro ještě vyšší tvrdost tepelně vytvrzovat, kdy však dojde ke snížením odolnosti proti opotřebení. Maximální tvrdosti je dosaženo precipitací Ni₃P ze supersaturovaného Ni - P povlaku na základním materiálu. [1,2]

Tabulka 1 – Složení a vlastnosti povlaku Ni – P [1,2]

Povlak	Ni-P	
Složení:	Nikl	87 - 89 hm. %
	Fosfor	11 - 13 hm. %
Tvrdost	550 – 600 HV _{0,05}	
Otěr	2 mg na 1000 zdvihů	

Tabulka 2 – Pracovní podmínky lázně Ni – P [1,2]

Hodnota pH	2,6 (2,5 - 2,7)
Teplota	60 °C (55 - 60 °C)
Proudová hustota	4 A na 1 dm ²
Rychlost vylučování	0,4 μm za 1min při 4 A na 1 dm ²

Parametry lázně byly nastaveny přesně podle specifikací výrobce. Proudová hustota byla dle rozměrů pokovovaných tablet vypočítána na $I = 0,5$ A. Při tomto proudu lze vyloučit povlak o tloušťce cca 10 μm přibližně za dobu 25 min.

Tribologické vlastnosti byly testovány na přístroji Tribometr TOP 3 s normálovým zatížením 1 kg. Dále mimo koeficientů tření byl sledován i hmotnostní úbytek. Jako časový interval pro všechny měření bylo stanoveno 5 minut. Pro naše měření bylo zvoleno 35 cyklů za minutu, jeden cyklus má dráhu 190 mm. To znamená, že dráha při pěti minutovém měření je 33,25 m.

Tabulka 3 – Hmotnostní úbytky povlaku Ni – P

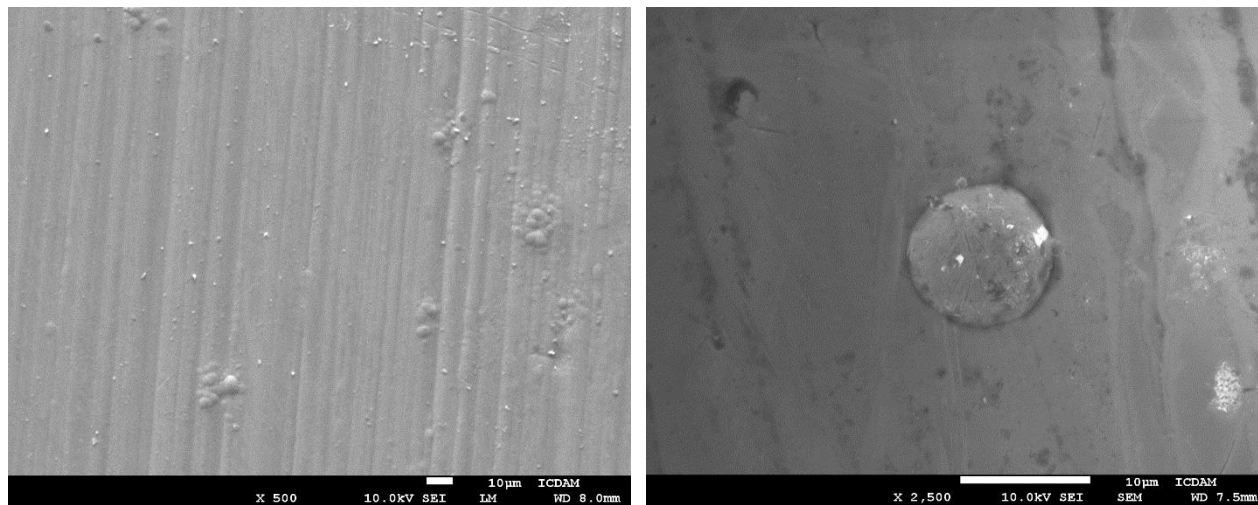
Tableta č.	m0 [g]	m5 [g]	m10 [g]	m15 [g]	m20 [g]	úbytek po 5 min [g]	úbytek po 10 min [g]	úbytek po 15 min [g]	úbytek po 20 min [g]
1.	18,883	18,8825	18,8822	18,8821	18,8815	0,0005	0,0008	0,0009	0,0015
2	18,8825	18,8817	18,8815	18,8812	18,8807	0,0008	0,0010	0,0013	0,0018
3	18,89	18,8896	18,8894	18,8892	18,8886	0,0004	0,0006	0,0008	0,0014

Směrodatná odchylka měření úbytků hmotnosti je 0,017245 g.

Tabulka 4 – Koeficienty tření povlaku Ni – P

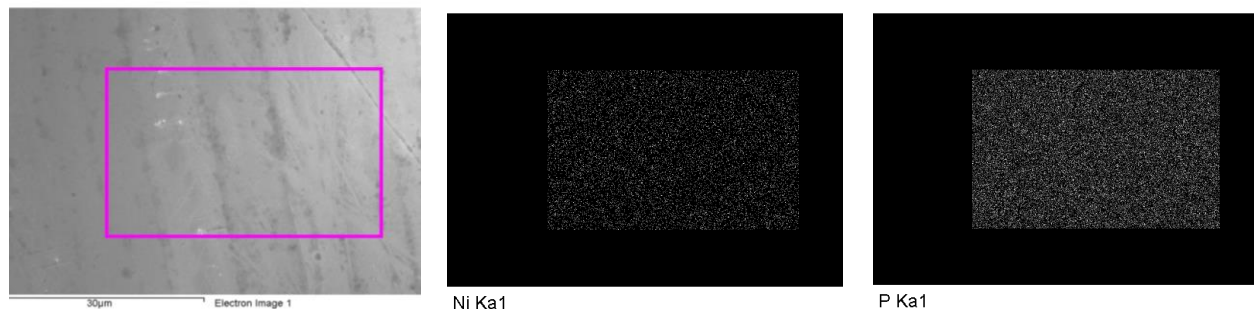
Měření	Koeficient tření 5 min		Koeficient tření 10 min		Koeficient tření 15 min		Koeficient tření 20 min	
	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]
1.	0,2408	0,2235	0,2423	0,2405	0,3219	0,3185	0,3824	0,3786
2	0,2261	0,2073	0,2991	0,2856	0,3364	0,3530	0,3446	0,3359
3	0,2453	0,2301	0,2655	0,2410	0,2954	0,2884	0,3921	0,3490

Směrodatná odchylka u měření statického koeficientu 0,017245 a u dynamického 0,018744.

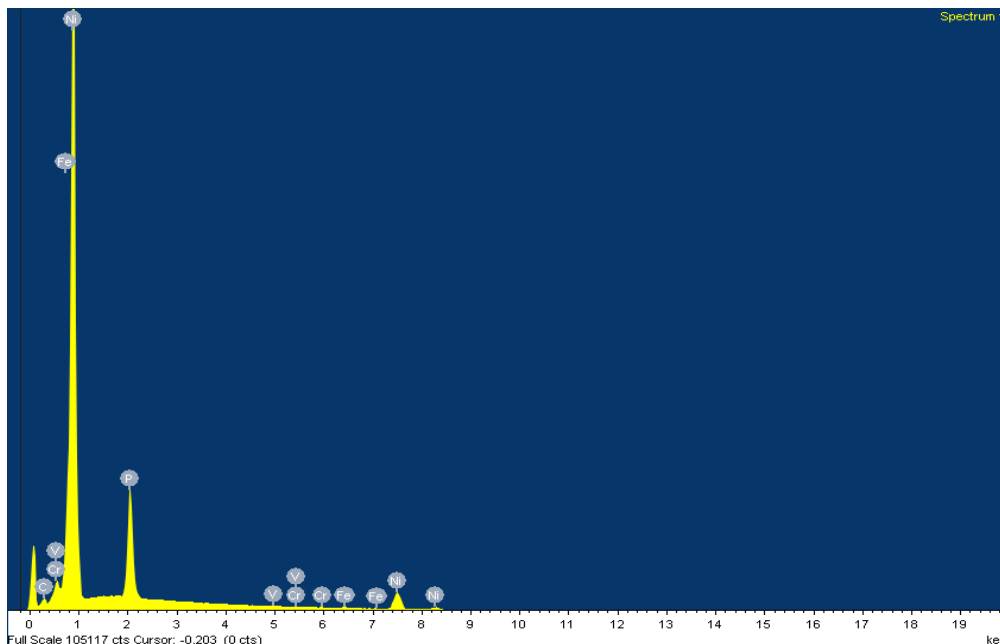


Obr. 2 a 3. SEM snímky povlaku Ni – P s viditelným Fosforem v povlaku

Pro ověření povlaku bylo použito technologie SEM mikroskopie. Tato technologie umožňuje také zjištění chemického složení povlaku, což je příhodné u slitinových a kompozitních povlaků. Pro toto ověření byl použit přístroj JEOL JSM-7610F s rozlišovací schopností až 0,8 nm a zvětšením 1 000 000 x, vybavený energo – disperzním spektrometrem s detektorem X-Man 20 mm².



Obr. 3, 4, 5. SEM snímky chemického složení oblasti povlaku Ni – P



Obr. 6. SEM spektrogram chemického složení oblasti povlaku Ni – P

Na obrázcích je jasně patrná přítomnost povlaku Ni – P. Niklová matrice plošného charakteru s kruhovými výstupky fosforu byla potvrzena pomocí spektrometrie, kdy byl její výskyt potvrzen na obdélníkové vybrané oblasti a dále byla přítomnost fosforu prokázána píkem v spektrogramu chemického složení povlaku.

1.2 Elektrolyticky vyloučený kompozitní povlak Ni – P – Al₂O₃

Pro vytvoření povlaku byla použita standartní lázeň Ni - P a do ní bylo rozdispergováno množství mikročástic Al₂O₃ tak, aby byla dodržena koncentrace 10 gl⁻¹, která je pro srovnání výsledků pro všechny další vytvořené kompozitní povlaky stejná. Pro všechny následující povlaky bylo stanoveno měření hmotnostních úbytků povlaků po 5 minutách. Rozměry částic korundu se pohybují okolo 3 až 5 μm.

Tabulka 5 – Hmotnostní úbytky povlaku Ni – P – Al₂O₃

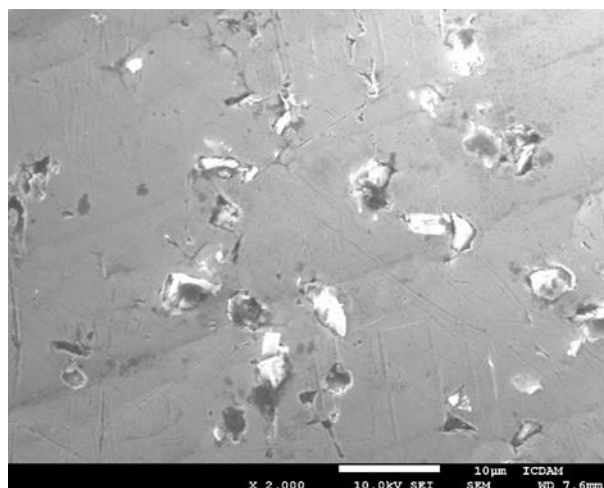
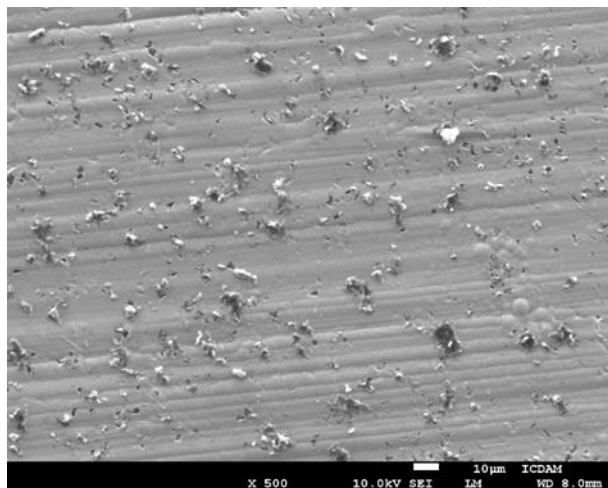
Meření č.	m0 [g]	m5 [g]	m10 [g]	m15 [g]	m20 [g]	úbytek po 5 min [g]	úbytek po 10 min [g]	úbytek po 15 min [g]	úbytek po 20 min [g]
1.	18,8945	18,8939	18,8932	18,8921	18,8918	0,0006	0,0013	0,0024	0,0027
2	18,892	18,8915	18,8909	18,8899	18,8891	0,0005	0,0011	0,0021	0,0029
3	18,8477	18,847	18,8467	18,846	18,8454	0,0007	0,0010	0,0017	0,0023

Směrodatná odchylka měření úbytků hmotnosti na tribometru TOP 3 byla u povlaku Ni – P – Al₂O₃ 0,00096 g.

Tabulka 6 – Koeficienty tření povlaku Ni – P – Al₂O₃

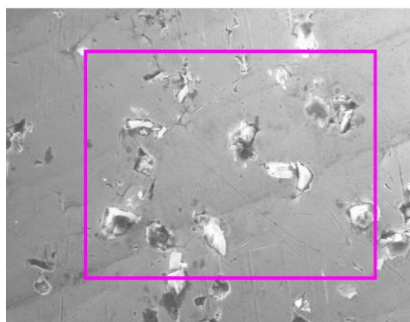
Měření č.	Koeficient tření 5 min		Koeficient tření 10 min		Koeficient tření 15 min		Koeficient tření 20 min	
	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]
1.	0,3112	0,2901	0,3316	0,3046	0,3501	0,3180	0,3445	0,3221
2.	0,3311	0,3001	0,3494	0,2917	0,3499	0,2912	0,3628	0,2925
3.	0,2914	0,2889	0,3443	0,3129	0,3315	0,3270	0,3878	0,3571

Směrodatná odchylka u měření statického koeficientu je 0,01254 a u dynamického 0,013838.

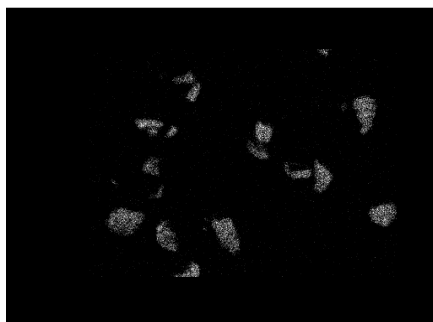


Obr. 7. a 8. SEM snímky povlaku Ni – P – Al₂O₃ s viditelným korundem v povlaku

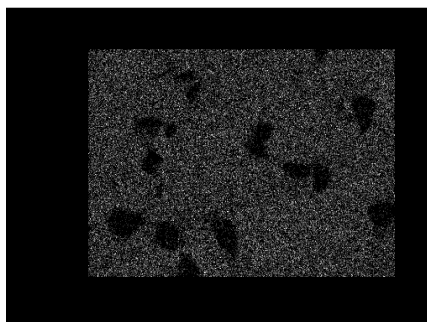
Na vybrané obdélníkové oblasti je pomocí energo – disperzního spektrometru zkoumáno zastoupení jednotlivými charakteristickými prvky.



Electron Image 1



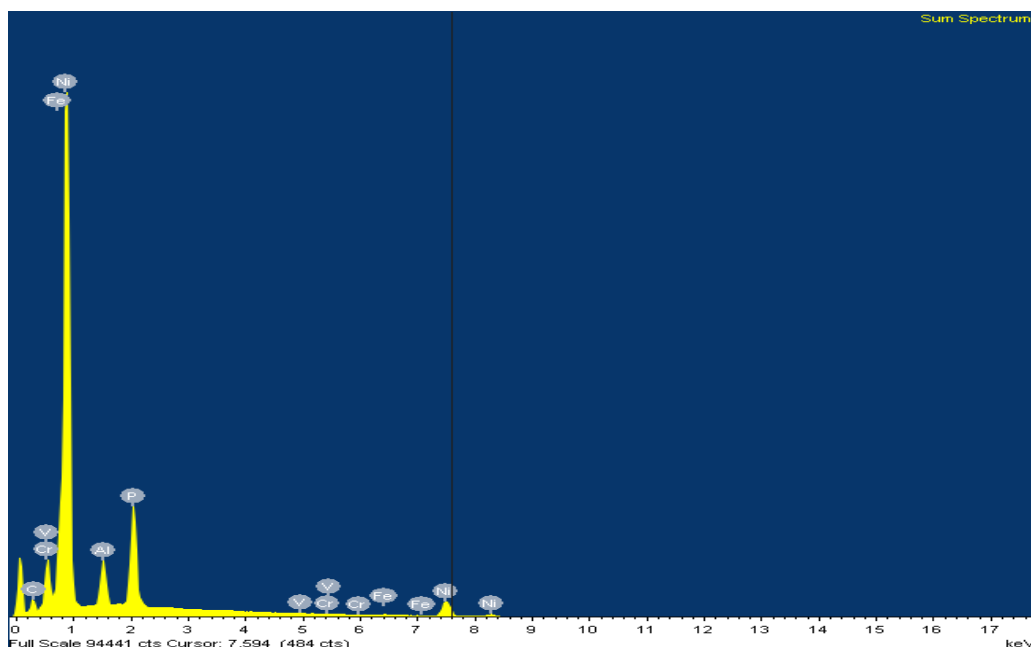
Al Ka1



P Ka1

Obr. 9, 10, 11. SEM snímky chemického složení oblasti povlaku Ni – P – Al₂O₃

Na obrázcích vytvořených pomocí SEM mikroskopu je jasně patrná přítomnost povlaku Ni – P- Al₂O₃. Niklová matrice obsahuje fosfor a dále byla potvrzena přítomnost částic korundu (Al₂O₃), kde byl jeho výskyt potvrzen na obdélníkové vybrané oblasti přítomností prvku hliníku v útvarech (částicích) korundu.



Obr. č. 12. SEM spektrogram chemického složení oblasti povlaku Ni – P – Al₂O₃

1.3 Elektrolyticky vyloučený kompozitní povlak Ni – P – D

Opět byla použita standardní otestovaná lázeň Ni – P a do ní bylo rozdispergováno množství částic syntetického diamantu, tak, aby byla dodržena koncentrace 10 gl⁻¹. Rozměry částic diamantu se pohybují okolo 3 až 5 μm.

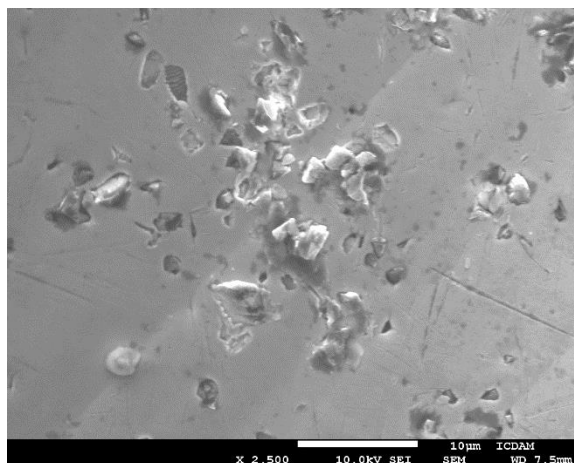
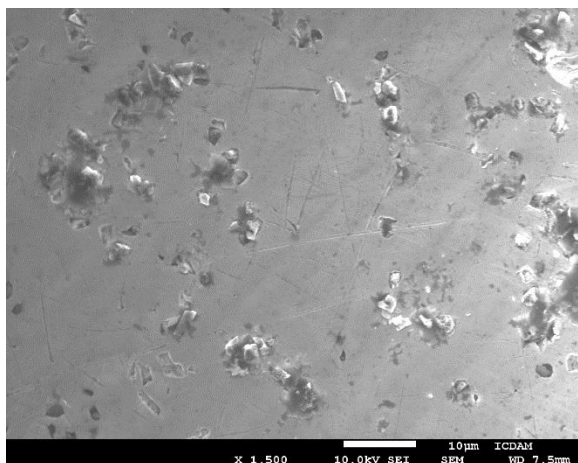
Tabulka 6 – Hmotnostní úbytky povlaku Ni – P – D

Měření č.	m0 [g]	m5 [g]	m10 [g]	m15 [g]	m20 [g]	úbytek po 5 min [g]	úbytek po 10 min [g]	úbytek po 15 min [g]	úbytek po 20 min [g]
1.	18,8537	18,8536	18,8534	18,8531	18,8528	0,0001	0,0003	0,0006	0,0009
2	18,8479	18,8476	18,8473	18,8471	18,847	0,0003	0,0006	0,0008	0,0009
3	18,8461	18,846	18,8457	18,8455	18,845	0,0001	0,0004	0,0006	0,0011

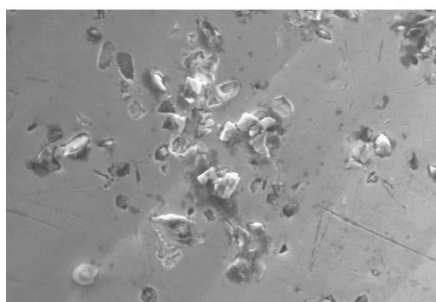
Tabulka 7 – Koeficienty tření povlaku Ni – P – D

Měření č.	Koeficient tření 5 min		Koeficient tření 10 min		Koeficient tření 15 min		Koeficient tření 20 min	
	μ stat [-]	μ dyn[-]	μ stat[-]	μ dyn[-]	μ stat[-]	μ dyn[-]	μ stat[-]	μ dyn[-]
1.	0,3695	0,3255	0,4075	0,3869	0,4499	0,4335	0,4568	0,4422
2	0,3788	0,3291	0,4096	0,3788	0,4288	0,4476	0,4535	0,4399
3	0,3572	0,3333	0,3978	0,3627	0,4726	0,4405	0,4760	0,4349

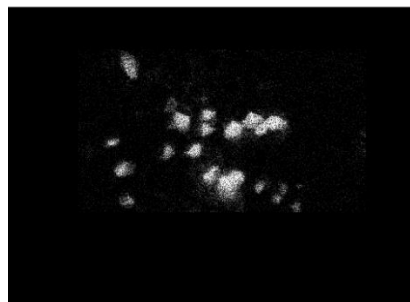
Směrodatná odchylka u měření statického koeficientu je 0,0,010448 a u dynamického 0,005512. U úbytků hmotnosti byla její hodnota 0,00352 g.



Obr. 13. a 14. SEM snímky povlaku Ni – P – D s viditelnými částicemi diamantu v povlaku

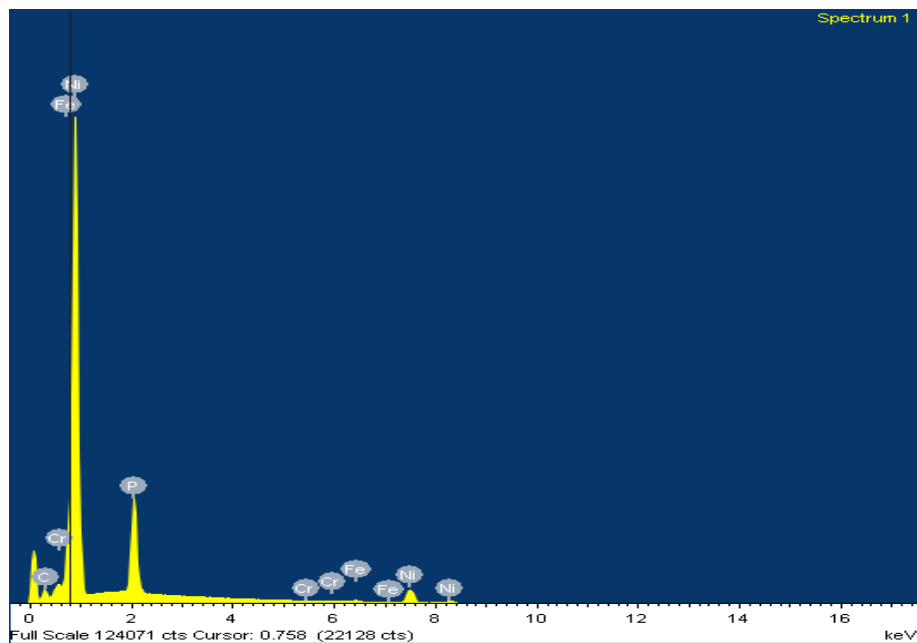


Electron Image 1



C Ka1_2

Obr. 14. a 15. SEM snímky chemického složení oblasti povlaku Ni – P–D s důrazem na přítomnost uhlíku



Obr. 16. SEM spektrogram chemického složení oblasti povlaku Ni – P – D

Na snímcích vytvořených pomocí SEM mikroskopu je jasně patrná přítomnost povlaku Ni – P – D. Niklová matrice obsahuje fosfor a dále byla potvrzena přítomnost prvku uhlíku. Což potvrzuje přítomnost diamantových částic v povlaku.

1.4 Elektrolyticky vyloučený kompozitní povlak Ni – P – XLS

Byla použita standartní zavedená lázeň Ni - P a do ní bylo rozdispergováno množství částic syntetického jílu XLS laponitu, tak, aby byla dodržena koncentrace 10 gl^{-1} . Dispergace probíhala pomocí ultrazvukového homogenizátoru. Rozměry částic XLS laponitu se pohybují okolo 50 až 500 nm.

Tabulka 8 – Hmotnostní úbytky povlaku Ni – P – XLS

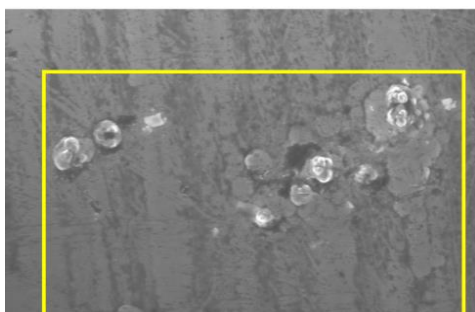
Měření č.	m0 [g]	m5 [g]	m10 [g]	m15 [g]	m20 [g]	úbytek po 5 min [g]	úbytek po 10 min [g]	úbytek po 15 min [g]	úbytek po 20 min [g]
1.	18,8439	18,8438	18,8437	18,8436	18,8434	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005
2	18,8437	18,8436	18,8434	18,8433	18,8431	0,0001	0,0003	0,0004	0,0006
3	18,7651	18,765	18,7649	18,7648	18,7645	0,0001	0,0002	0,0003	0,0006

Směrodatná odchylka u měření úbytků hmotnosti je 0,000197 g.

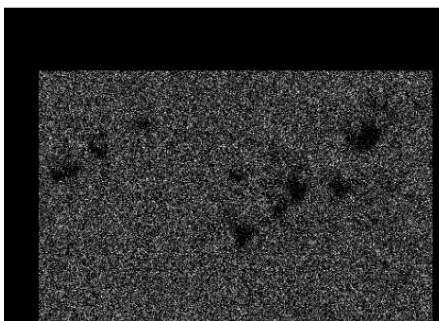
Tabulka 9 – Koeficienty tření povlaku Ni – P – XLS

Měření	Koeficient tření 5 min		Koeficient tření 10 min		Koeficient tření 15 min		Koeficient tření 20 min	
	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]
1.	0,1750	0,1689	0,1841	0,1768	0,1858	0,1788	0,2015	0,1925
2	0,1952	0,1852	0,1995	0,1855	0,2051	0,1996	0,2206	0,2010
3	0,1999	0,1925	0,2001	0,1960	0,2155	0,1997	0,2281	0,2223

Směrodatná odchylka u měření statického koeficientu je 0,0,001829 a u dynamického 0,001665.

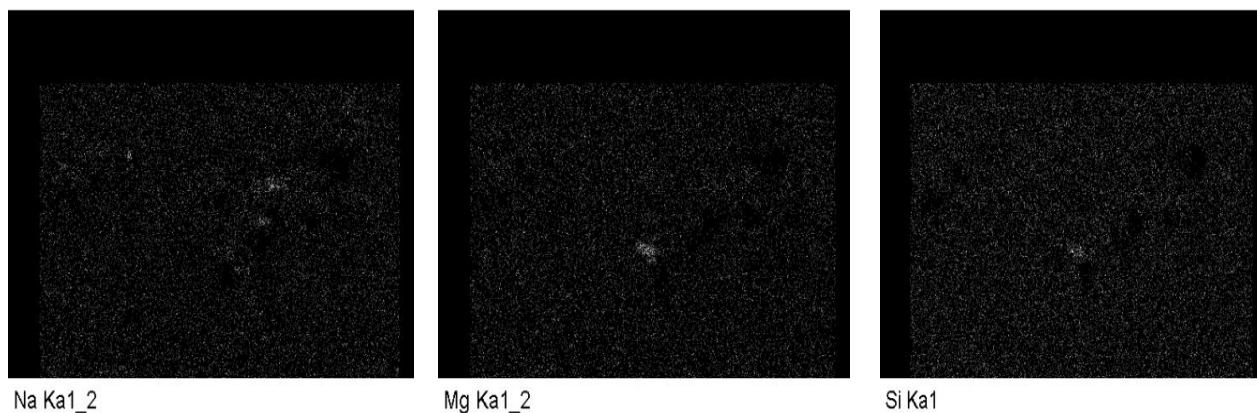


Electron Image 1



P Ka1

Obr. 17. a 18. SEM spektrogram chemického složení povlaku Ni – P – XLS se zobrazením fosforu



Obr. 19, 20, 21. SEM snímky chemického složení oblasti povlaku Ni – P – XLS s důrazem na přítomnost Mg, Na, Si

Na snímcích vytvořených pomocí SEM mikroskopu je patrná přítomnost povlaku Ni – P – XLS. Nikl-Fosforová matrice obsahuje v SEM snímcích oblasti výskytu prvků Al, Mg, Si, ze kterých se syntetický jíl XLS laponit primárně skládá.

1.5 Elektrolyticky vyloučený kompozitní povlak Ni – P – CNT

Vznik povlaku Ni – P – CNT byla vytvořen ze standardní zavedené lázně Ni - P a do ní bylo rozdispergováno množství částic nanotrubic uhlíku, tak, aby byla dodržena koncentrace 10 gl⁻¹. Dispergace probíhala pomocí ultrazvukového homogenizátoru. Průměry trubic CNT se pohybují okolo až 5 μm avšak stěny jsou v rozměrech nano.

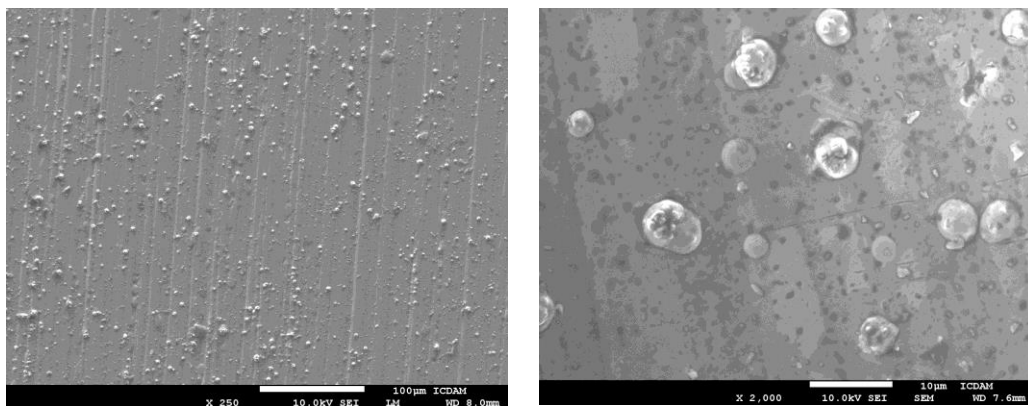
Tabulka 10 – Hmotnostní úbytky povlaku Ni – P – CNT

Meření č.	m0 [g]	m5 [g]	m10 [g]	m15 [g]	m20 [g]	úbytek po 5 min [g]	úbytek po 10 min [g]	úbytek po 15 min [g]	úbytek po 20 min [g]
1.	18,4635	18,4633	18,463	18,4628	18,4626	0,0002	0,0005	0,0007	0,0009
2	18,4487	18,4485	18,4484	18,4482	18,448	0,0002	0,0003	0,0005	0,0007
3	18,4485	18,4482	18,4481	18,4479	18,4478	0,0003	0,0004	0,0006	0,0007

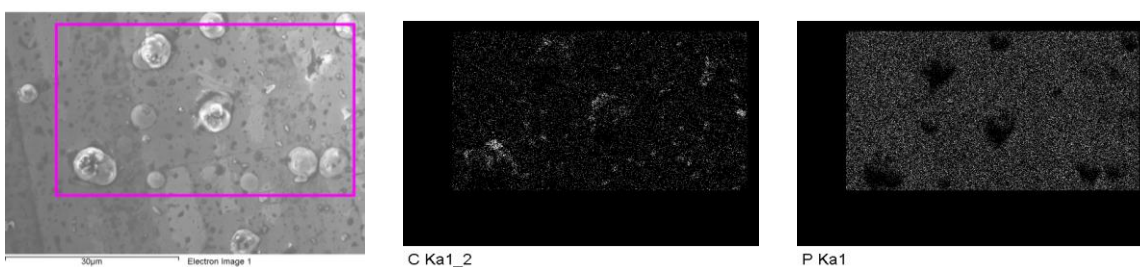
Tabulka 11 – Koefficienty tření povlaku Ni – P – CNT

Měření	Koefficient tření 5 min		Koefficient tření 10 min		Koefficient tření 15 min		Koefficient tření 20 min	
	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]
1.	0,1814	0,1437	0,1674	0,1602	0,1844	0,1799	0,1845	0,1841
2	0,1604	0,1451	0,1711	0,1673	0,1744	0,1716	0,1808	0,1782
3	0,1794	0,1554	0,1828	0,1702	0,1890	0,1870	0,1925	0,1885

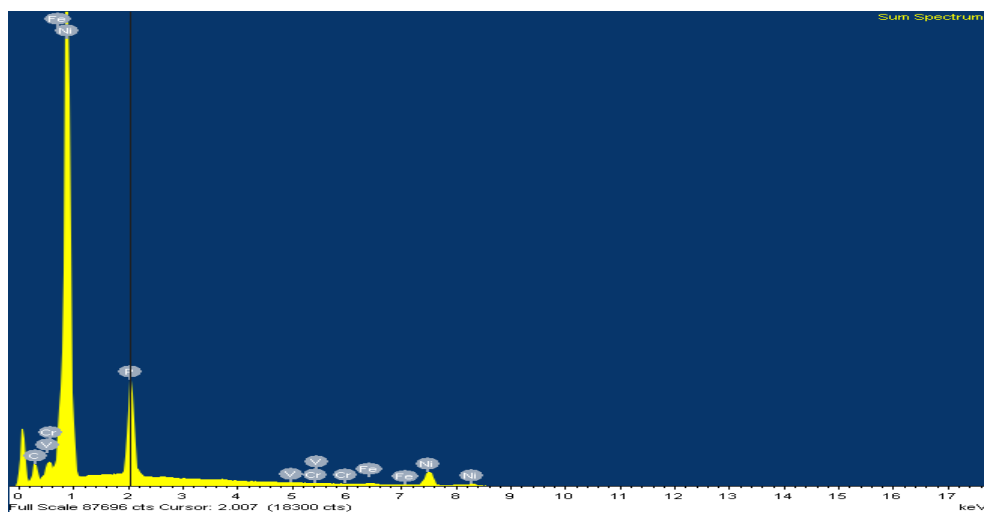
Směrodatná odchylka u měření statického koefficientu je 0,0,0067512 a u dynamického 0,004982 a u měření úbytku hmotností 0,0,00271 g.



Obr. 22 a 33. SEM snímky povlaku Ni – P – CNT s viditelnými dutinami nanotrubic



Obr. 24, 25, 26. SEM snímky chemického složení oblasti povlaku Ni – P – CNT s důrazem na přítomnost uhlíku



Obr. 27. SEM spektrogram chemického složení oblasti povlaku Ni – P – CNT

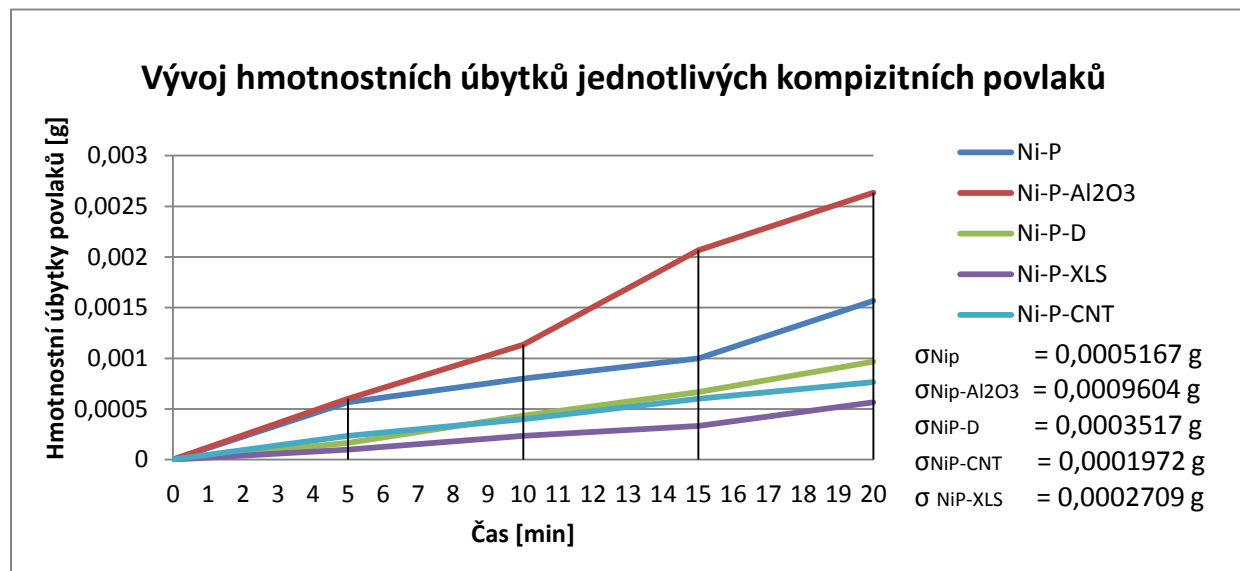
Na snímcích je jasně patrná přítomnost povlaku Ni – P – CNT. Niklová matrice obsahuje uhlíkové nanotrubice. Jejich tvar je dokázán ve snímcích povlaku. Jejich složení bylo prokázáno pomocí spektrometrie, kde je to dobře patrné na vybrané oblasti v zobrazení četnosti uhlíku a fosforu. Což potvrzuje přítomnost uhlíkových nanotrubic v povlaku.

1.5 Porovnání jednotlivých povlaků

Díky tomu, že byly všechny povlaky vytvářeny za stejných podmínek, lze je tedy vzájemně mezi sebou porovnat a to z hlediska tribologických vlastností. Hmotnostní úbytky a vývoj koeficientů tření byly porovnány ve stanovených intervalech po 5 minutách. Dále byly porovnány průměrné statické a dynamické koeficienty tření na tribometru TOP 3.

Tabulka 12 – Porovnání hmotnostních úbytků jednotlivých povlaků

Povlak	úbytek po 5 min [g]	úbytek po 10 min [g]	úbytek po 15 min [g]	úbytek po 20 min [g]
NiP	0,0006	0,0008	0,0010	0,0016
NiP-Al ₂ O ₃	0,0006	0,0011	0,0021	0,0026
NiP-D	0,0002	0,0004	0,0007	0,0010
NiP-XLS	0,0001	0,0002	0,0003	0,0006
NiP-CNT	0,0002	0,0004	0,0006	0,0008

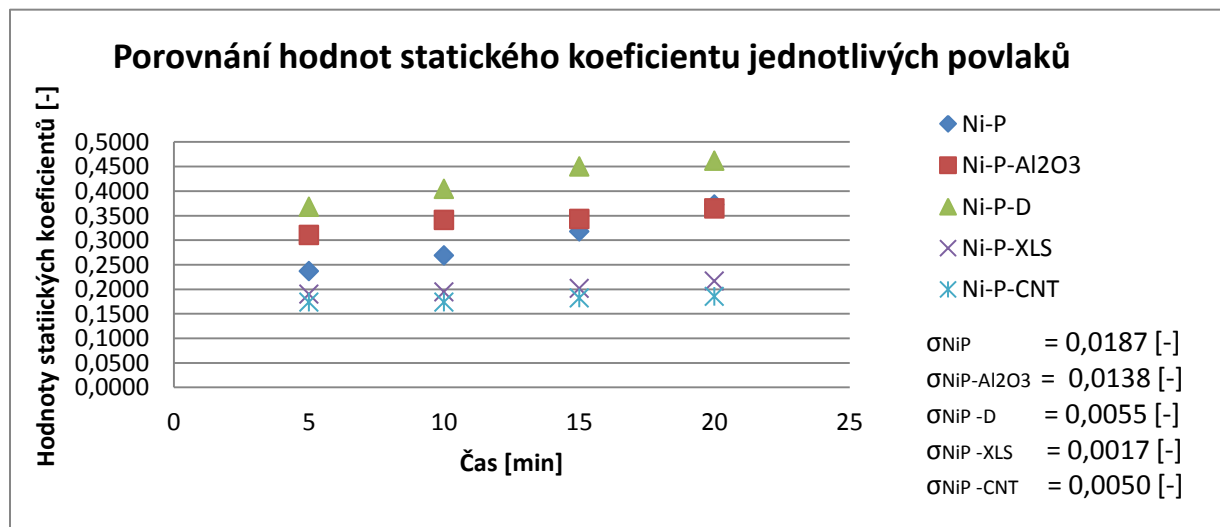


Obr. 28. Srovnání hmotnostních úbytků jednotlivých kompozitních povlaků v čase

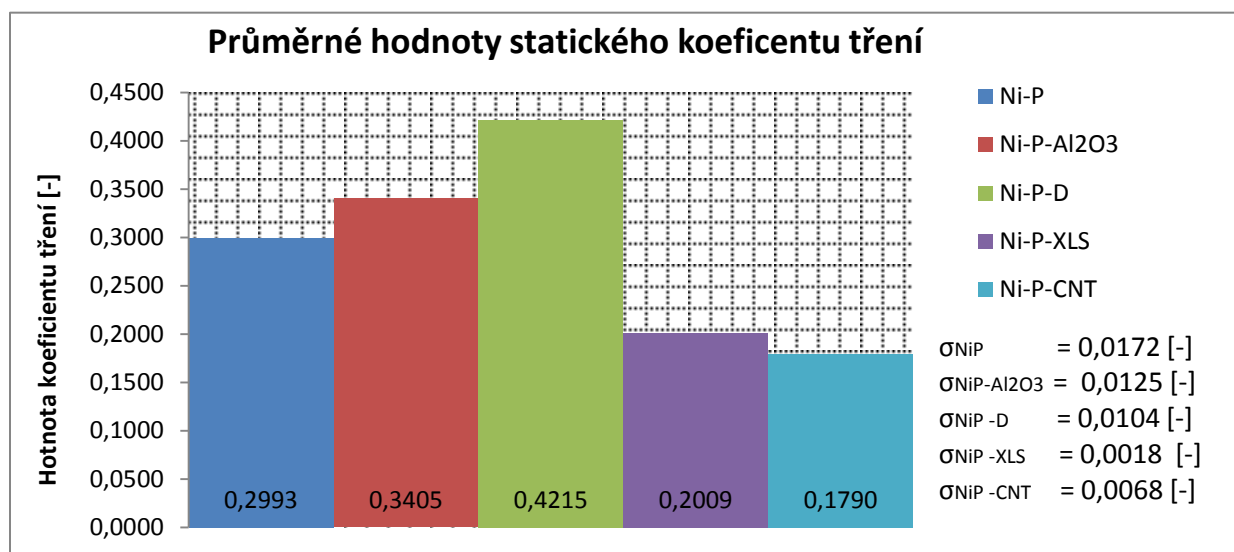
Z výše uvedené tabulky je patrné, že všechny vytvořené povlaky vydržely pracovat 20 minut na tribometru TOP 3. U žádného povlaku nedocházelo k odskokům při translačně-rotaci pohybu tribologické dvojice. Tribologická dvojice nevyužívala žádného maziva. Jednalo se vždy o styk povlak – základní materiál. Z povlaků, které byly testovány, měl nejmenší hmotnostní úbytek Ni – P – XLS, ne však o tolik menší než Ni – P – CNT a Ni – P – D, které se mezi sebou liší jen málo. Největšího hmotnostního úbytku dosáhl povlak Ni – P – Al₂O₃, kde je to patrně zapříčiněno částicemi korundu, kde při testování tribologické dvojice docházelo k jejich vylamování a vydírání povlaku. Základní povlak Ni – P také není z tribologického hlediska nejvhodnější jako náhrada tvrdého chromu. Zde je naprosto patrný přínos mikro a nanomateriálů pro výsledné tribologické vlastnosti povlaků.

Tabulka 13 – Porovnání koeficientů tření jednotlivých povlaků

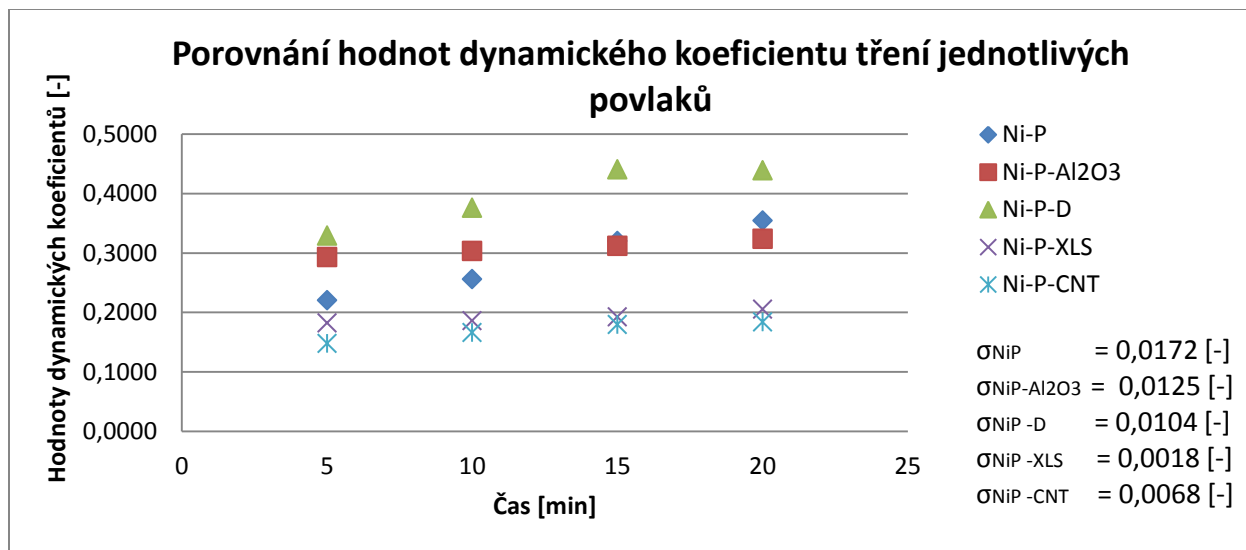
Povlak	Koeficient tření 5 min		Koeficient tření 10 min		Koeficient tření 15 min		Koeficient tření 20 min	
	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]	μ stat [-]	μ dyn [-]
NiP	0,2374	0,2203	0,2690	0,2557	0,3179	0,3200	0,3730	0,3545
NiP-Al ₂ O ₃	0,3112	0,2930	0,3418	0,3031	0,3438	0,3121	0,3650	0,3239
NiP-D	0,3685	0,3293	0,4050	0,3761	0,4504	0,4405	0,4621	0,4390
NiP-XLS	0,1900	0,1822	0,1946	0,1861	0,2021	0,1927	0,2167	0,2053
NiP-CNT	0,1737	0,1481	0,1738	0,1659	0,1826	0,1795	0,1859	0,1836



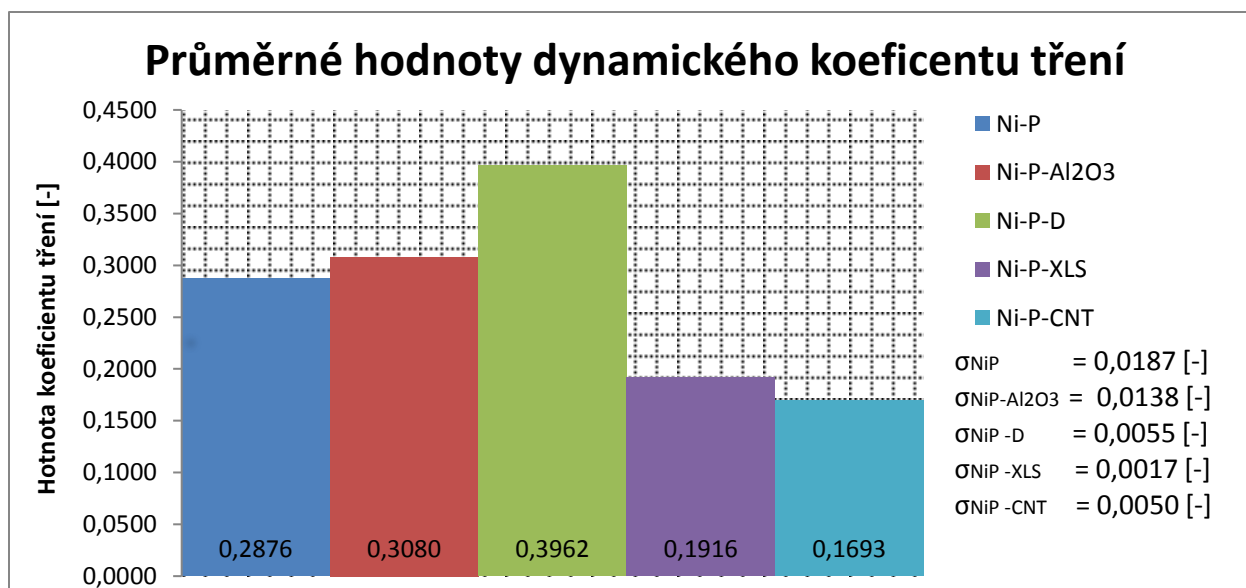
Obr. 29. Srovnání statického koeficientu tření jednotlivých kompozitních povlaků



Obr. 30. Srovnání statického koeficientu tření jednotlivých kompozitních povlaků



Obrázek 31. Srovnání dynamického koeficientu tření jednotlivých kompozitních povlaků



Obr. 32. Srovnání dynamického koeficientu tření jednotlivých kompozitních povlaků

Výše uvedená tabulka a grafy shrnují statické a dynamické koeficienty tření všech vytvořených a testovaných povlaků. Nejvýhodnější povlak pro jeho otěruvzdorné vlastnosti je povlak Ni – P – CNT, který je na tom velice podobně jako povlak Ni – P – XLS, jehož koeficienty tření jsou jen o málo vyšší. Růst koeficientu tření těchto povlaků je navíc v porovnání s ostatními výrazně nižší.

2. Závěr

V tomto experimentu bylo vytvořeno zařízení pro zkušební pokovení vzorků testovanými kompozitními povlaky se slitinovou maticí Ni – P a disperzním materiálem o mikro až nano rozměrech. Vytvořené povlaky byly testovány z hlediska tribologie. Byly sledovány hmotnostní úbytky povlaků, statický a dynamický koeficient tření. Z výsledků je patrné, že přínos disperzních materiálů na tribologické vlastnosti je nemalý. Nejnižší hmotnostní úbytek měl povlak Ni – P – XLS. Jeho koeficienty tření jsou ale vyšší než u kompozitního povlaku Ni – P – CNT. Tento rozdíl však není markantní, proto bych oba tyto povlaky volil jako nejvýhodnější z vytvořených povlaků. Povlak Ni – P – XLS bych volil pro potřeby ořezuvzdornosti. Povlak Ni – P – CNT, díky přítomnosti uhlíku jako samomazného prvku by byl vhodný jako kluzný povlak. Tyto dva povlaky by mohly být v budoucnu využity jako náhrada za povrchovou úpravu tvrdé chromování. Tento experiment prokázal výrazné zlepšení tribologických vlastností slitinového povlaku Ni – P při použití disperzních částic a vytvořením kompozitních povlaků. Tato problematika si jistě zasluhuje další výzkum a to hlavně v oblastech druhů disperzního materiálu, jeho rozměrech a koncentraci a také v tepelném vytvrzení.

Literatura:

[1] BENEŠOVÁ D. KOMPOZITNÍ GALVANICKÉ POVLAKY, časopis Povrcháři
Dostupné z: http://povrchari.cz/kestazeni/201104_povrchari.pdf

[2] JEONG, D. H., et al. The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–P coatings. *Scripta Materialia*, 2003, 48.8: 1067-1072.
Dostupné z: <http://144.206.159.178/ft/940/86125/1456226.pdf>