



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# CHARAKTERIZACE TEPELNĚ ZPRACOVANÝCH NI-P POVLAKŮ S RŮZNÝMI OBSAHY FOSFORU.

CHARACTERIZATION OF HEAT TREATED NI-P COATINGS WITH DIFFERENT PHOSPHORUS CONTENTS.

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martin Žilinský

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.

BRNO 2018

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1307/2017  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Martin Žilinský**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.**  
Akademický rok: 2017/18

### Název bakalářské práce:

Charakterizace tepelně zpracovaných Ni–P povlaků s různými obsahy fosforu.

### Zadání bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je charakterizace tepelně zpracovaných bezproudově deponovaných Ni–P povlaků o různém obsahu fosforu.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Martin Žilinský  
student(ka)

-----  
Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **Abstrakt**

Cílem této práce byla charakterizace tepelně vytvrzených bezproudově deponovaných nikl–fosforových povlaků o různém obsahu fosforu. V teoretické části této práce, je pojednáno o substrátu pro nikl–fosforový povlak, tedy o slitině AZ91. Dále je rozebírán nikl–fosforový povlak, konkrétně jeho depozice na substrát, složky niklovacích lázní a jejich vliv na obsah fosforu v deponovaném povlaku. Pozornost je věnována také struktuře tohoto povlaku v závislosti na obsahu fosforu. Dále je pojednáno o tepelném vytvrzování a jeho vlivem na tvrdost tohoto povlaku. Na konci teoretické části je popsán současný výzkum v oblasti nikl–fosforových povlaků. V experimentální části této práce je popsán postup předúpravy vzorků a jejich následná charakterizace. Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byl stanoven obsah fosforu v tepelně vytvrzených povlacích. Dále byla měřena mikrotvrdost tepelně vytvrzených nikl–fosforových povlaků. A pomocí rentgenové difrakční analýzy byla stanovena mikrostruktura a velikost krystalitů přítomných fází, vyskytujících se v povlacích po tepelném vytvrzení.

## **Abstract**

The aim of this work was the characterization of heat-treated, electroless nickel–phosphorus coatings of different phosphorus content. In the theoretical part of this work, the substrate for the nickel–phosphorus coating, namely the AZ91 alloy, is discussed. Further, the deposition of the nickel–phosphorus coating on the substrate, the components of the nickel baths and their influence on the phosphorus content of the deposited coating nickel–phosphorus, is analyzed. Attention is also paid to the structure of this coating depending on the phosphorus content. Heat-treatment and its influence on the hardness of this coating is also discussed. At the end of the theoretical part, the current research in the field of nickel–phosphorus coatings, is described. The experimental part of this work describes the pre-treatment of samples and their characterization. Using a scanning electron microscope, the phosphorus content of the heat-treated coatings was determined. Furthermore, the microhardness of heat-treated nickel–phosphorus coatings was measured. X-ray diffraction analysis determined microstructure and crystallite size of the phases present in coatings after heat-treatment.

## **Klíčová slova**

Bezproudý nikl–fosforový povlak, hořčíková slitina AZ91 tepelné vytvrzení, tvrdost, rentgenová difrakční analýza

## **Key words**

Electroless nickel–phosphorus plating, magnesium alloy AZ91 heat treatment, hardness, X-ray diffraction analysis

ŽILINSKÝ, M. *Charakterizace tepelně zpracovaných Ni-P povlaků s různými obsahy fosforu.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 51 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D..

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

---

podpis

<b>Úvod</b>	<b>7</b>
<b>1 Slitiny hořčíku</b>	<b>8</b>
1.1 Značení hořčíkových slitin.....	8
1.2 Slitina AZ91.....	9
1.2.1 Intermetalická fáze ve slitinách Mg–Al.....	10
1.2.2 Fázový diagram slitiny AZ91 .....	11
<b>2 Nikl–fosforový povlak</b>	<b>12</b>
2.1 Bezproudá depozice Ni–P povlaku.....	12
2.2 Složky niklovací lázně .....	12
2.2.1 Vliv parametrů niklování lázně na vlastnosti Ni–P povlaků .....	13
2.3 Struktura Ni–P povlaku .....	14
2.3.1 Fázový diagram Ni–P povlaku .....	15
2.3.2 Vliv obsahu fosforu na strukturu vytvrzeného Ni–P povlaku .....	17
2.4 Vytvrzování Ni–P povlaku .....	18
2.4.1 Vliv tepelného vytvrzení na strukturu Ni–P povlaku .....	19
2.5 Současný výzkum .....	20
<b>3 Cíle práce</b>	<b>25</b>
<b>4 Experimentální část</b>	<b>26</b>
4.1 Použité přístroje .....	26
4.1.1 Metalografická pila Discotom–6 .....	26
4.1.2 Vodní lázeň Julabo ED .....	26
4.1.3 Muflová laboratorní pec LAC LM07.....	27
4.1.4 Metalografická pila Secotom–50 .....	27
4.1.5 Metalografická bruska Tegamin–25.....	28
4.1.6 Invertovaný světelný mikroskop Zeiss Axio Observer.....	28
4.1.7 Mikrotvrdoměr LECO AMH55 .....	29
4.1.8 Rastrovací elektronový mikroskop Zeiss Evo LS–10.....	29
4.1.9 Rentgenový difrakční analyzátor Empyrean.....	30
4.2 Použité chemikálie .....	30
4.3 Postup měření .....	31
4.3.1 Předúprava vzorku .....	31
4.3.2 Bezproudé niklování .....	31
4.3.3 Příprava na XRD analýzu .....	32

4.3.4	Příprava metalografického výbrusu .....	32
4.3.5	Měření mikrotvrlosti Ni–P povlaků podle Vickerse .....	32
4.3.6	Stanovení prvkového složení .....	32
<b>5</b>	<b>Výsledky a Diskuze</b>	<b>33</b>
5.1.1	Diskuze mikrostruktury slitiny AZ91 po tepelném vytvrzení .....	34
5.2	Stanovení obsahu fosforu Ni–P povlaku .....	36
5.2.1	Diskuze složení Ni–P povlaku .....	37
5.3	Měření mikrotvrlosti Ni–P povlaku .....	39
5.4	Rentgenová difrakční analýza Ni–P povlaku.....	40
5.4.1	Krystalizace Ni .....	42
5.4.2	Krystalizace Ni <sub>3</sub> P .....	43
5.4.3	Diskuze mikrostruktury Ni–P povlaků .....	45
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>46</b>
	<b>Použitá literatura</b>	<b>47</b>
	<b>Seznam použitých zkratk</b>	<b>50</b>
	<b>Přílohy</b>	<b>51</b>

## ÚVOD

Hořčíkové slitiny jsou nejlehčím konstrukčním kovovým materiálem. Pro své vlastnosti jako je nízká hustota, vysoká měrná pevnost, výborná odlévatelnost a obrobitelnost, nacházejí uplatnění v různých odvětvích průmyslu (automobilový, letecký). Hořčíkové slitiny mají nízkou korozní odolnost, tvrdost a odolnost vůči opotřebení, což jsou hlavní překážky pro jejich praktické využití. Proto je vhodné tyto slitiny povrchově upravit [1–3].

Vhodnou povrchovou úpravou jsou bezproudé nikl–fosforové povlaky. Mezi jejich vlastnosti patří výborná korozní odolnost, vysoká tvrdost, dobrá odolnost vůči otěru, snadná ovlivnitelnost tloušťky deponovaného povlaku, vysoká depoziční rychlost a dobrá chemická odolnost. Vlastnosti těchto povlaků jsou závislé na jejich složení, neboli obsahu fosforu v povlaku. Například vysokofosforové povlaky mají díky amorfní struktuře dobré korozní vlastnosti. Oproti tomu nízkofosforové povlaky, jsou méně korozně odolné, ale díky krystalické struktuře a nízkému obsahu fosforu dosahují vysokých tvrdostí a dobrých tribologických vlastností. Další výhodou nikl–fosforových povlaků je možnost jejich tepelného vytvrzení, kdy dochází k nárůstu tvrdosti tohoto povlaku až na hodnotu 1300 HV, v důsledku precipitace fáze  $\text{Ni}_3\text{P}$  [4–9].

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací tepelně vytvrzených nikl–fosforových povlaků o různém obsahu fosforu na hořčíkové slitině AZ91. Zaměřuje se na stanovení obsahu fosforu v závislosti na obsahu složek v niklovací lázni, a jejich mechanických a strukturních vlastností po tepelném vytvrzení. Prvkové složení jednotlivých povlaků, bylo stanoveno pomocí energiově disperzní spektrometrie (EDS). Mikrotvrdost byla měřena indentační metodou podle Vickerse. Mikrostruktura a velikost jednotlivých krystalitů v povlacích byla stanovena pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD).

# 1 SLITINY HOŘČÍKU

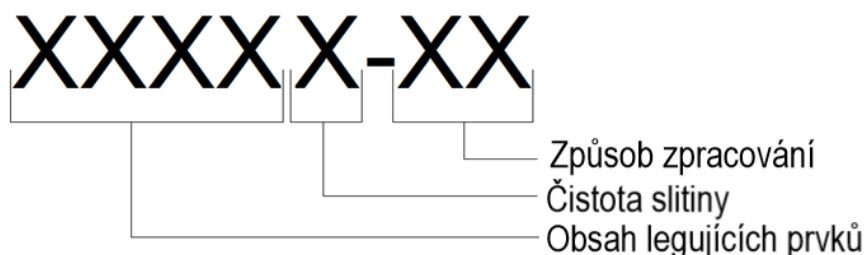
Hořčiková slitina je materiál, vzniklý společným roztavením hořčíku a legujících prvků a následným zatuhnutím. Příměsi jsou do slitin přidávány buď záměrně, za účelem zlepšení například mechanických vlastností, anebo jsou považovány za nečistoty. Mezi nejrozšířenější hořčikové slitiny patří slitiny na bázi Mg–Al–Zn. Obsah hliníku se v těchto systémech pohybuje v rozmezí 2–9 hm. % a obsah zinku v rozmezí 0,5–3 hm. %. Při výrobě těchto slitin je silně dbáno na čistotu, protože i stopová množství prvků, jako například Fe, Ni nebo Cu, způsobují významné zhoršení korozní odolnosti [2].

Friedrich [3] ve své práci uvádí, že při použití hořčíku pro inženýrské aplikace je nutné jej legovat. Dále také uvádí, že ačkoliv existuje asi 25 kovů s odpovídající atomovou velikostí pro vytvoření hořčikové slitiny, ve skutečnosti se jich dá využít pouze 11. Tyto prvky zobrazuje tabulka 1. Od prvků, které se v hořčíku rozpouštějí, očekává, želepší mechanické vlastnosti slitiny.

Nejrozšířenější produkční metodou, pro výrobu hořčikových slitin, je odlévání a tváření. Tyto metody jsou vhodné pro výrobu komponentů se složitým tvarem. Pro dosažení jemnozrnné struktury je materiál tepelně upravován. V případě lití může dojít k zachycení plynu v pórech materiálu, a tento materiál je poté nevhodný pro tepelné zpracování a svařování. Odlévání je nejvhodnější pro výrobu komponentů s tenkými stěnami. Mezi další metody zpracování hořčikových slitin se řadí válcování, vytlačování a kování [3, 10].

## 1.1 Značení hořčikových slitin

Chemické složení slitin je často vyjadřováno symboly legujících prvků a také jejich procentuálním zastoupením, v hmotnostních procentech. Tento způsob značení zobrazuje obrázek 1 [2].



Obrázek 1 Značení hořčikových slitin

Například v případě označení slitiny AZ91D T6 vyplývá, že obsahuje 9 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku. Písmeno D označuje čistotu slitiny, která bývá v rozmezí A–E, kdy A značí nejvyšší čistotu. Z označení T6 vyplývá, že slitina byla zpracována rozpouštěcím žiháním, rychle ochlazená a vytvrzena za tepla. Legující prvky, které se používají v hořčikových slitinách, zobrazuje tabulka 1, způsoby výroby hořčikových slitin pak tabulka 2.

Tabulka 1 Značení legujících prvků hořčkových slitin [11]

Označení prvku	Legující prvek
A	Hliník
C	Měď
E	Kovy vzácných zemin (RE)
H	Thorium
K	Zirkonium
L	Lithium
M	Mangan
Q	Stříbro
S	Křemík
W	Yttrium
Z	Zinek

Tabulka 2 Značení způsobu zpracování hořčkových slitin [11]

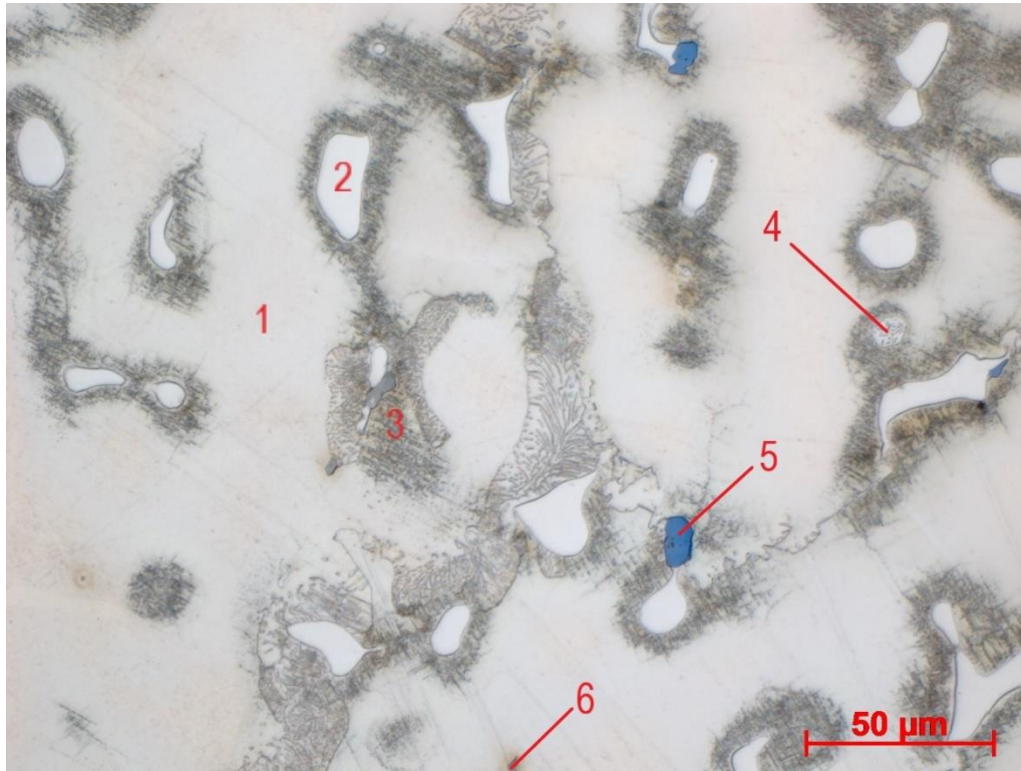
Značení zpracování	Stav výrobku
F	Bez tepelného zpracování
O	Žíhaný výrobek
H	Deformačně zpevněný výrobek
W	Výrobek po rozpouštěcím žíhání
T	Výrobek po tepelném zpracování

## 1.2 Slitina AZ91

Všeobecně mají hořčkové slitiny nízkou hustotu a dobré mechanické vlastnosti, jako například měrná pevnost a tažnost. Nejrozšířenější hořčkovou slitinou je slitina AZ91, a to kvůli její vysoké pevnosti při pokojové teplotě, dobré odlévatelnosti a dobrým korozním vlastnostem [10].

Hliník je běžně používaný legující prvek, který zlepšuje pevnost a slévarenské vlastnosti slitin. Zároveň s hliníkem se často používá zinek, který zvyšuje pevnost a korozní odolnost slitin. Obsah zinku bývá v takových slitinách nižší než obsah hliníku, protože vysoký obsah zinku snižuje houževnatost slitiny. Další často používané legující prvky jsou například mangan a křemík. [2, 3, 11].

Obrázek 2 popisuje mikrostrukturu lité slitiny AZ91. Je z něj patrné, že v mikrostruktuře slitiny AZ91 se vyskytuje několik fází, z nichž nejvíce zastoupený je tuhý roztok hliníku v hořčíku (1). Dále je patrná fáze  $Mg_{17}Al_{12}$  (2), která se primárně vylučuje na hranici zrn a ve formě diskontinuálního precipitátu (3). Přítomnost eutektika (4) je zdůvodněna nerovnoměrným tuhnutím slitiny při její výrobě. Dále lze pozorovat fázi  $Mg_2Si$  (5), a také fázi na bázi  $Al_xMn_y$  (6). Přítomnost fází  $Mg_2Si$  (5) a  $Al_xMn_y$  (6) je zdůvodněna přítomností křemíku a manganu ve slitině. Tyto prvky jsou buď rozpuštěny v tuhém roztoku, anebo jsou přítomny ve formě intermediálních fází.



Obrázek 2 Mikrostruktura slitina AZ91, (1) tuhý roztok hliníku v hořčíku, (2) fáze  $Mg_{17}Al_{12}$ , (3) diskontinuální precipitát, (4) eutektikum, (5) fáze  $Mg_2Si$ , (6) fáze  $Al_xMn_y$ , zvětšení 500x

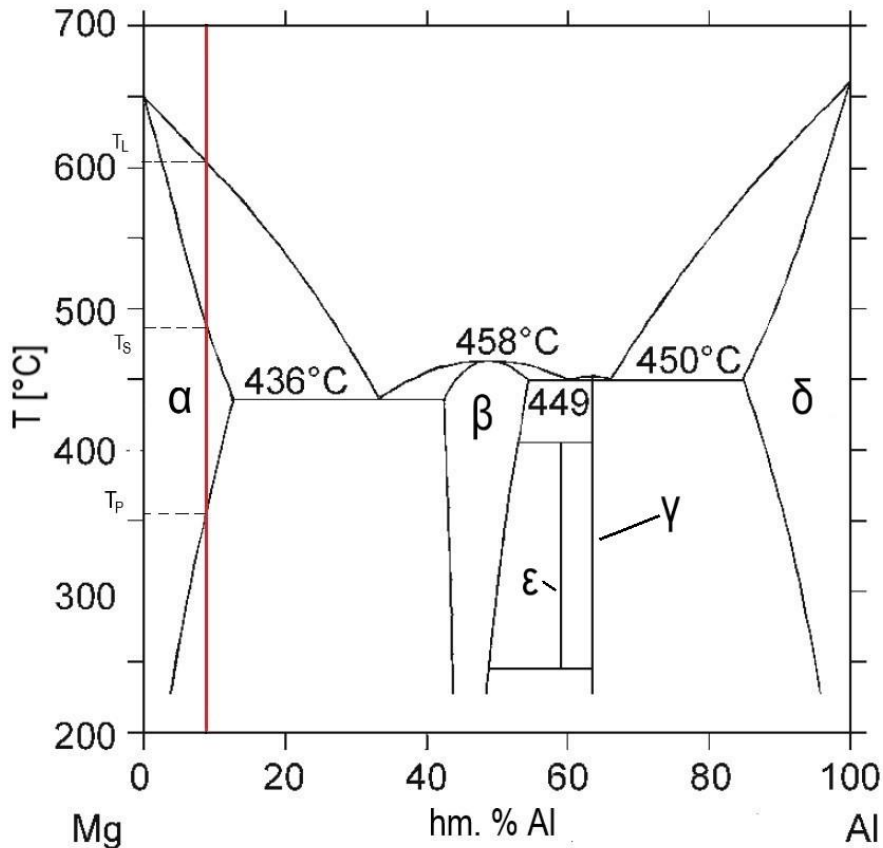
### 1.2.1 Intermetalická fáze ve slitinách Mg–Al

Mg–Al systémy mohou obsahovat až 10 hm. % hliníku. Tato skutečnost je odůvodněna tím, že hliník je jeden z mála prvků, který se v hořčíku snadno rozpouští. Maximum rozpustnosti hliníku v hořčíku při eutektické teplotě je 11,5 hm. %, a s klesající teplotou se snižuje až na 1 hm. %, při pokojové teplotě. Nad tímto maximem se vylučuje křehká intermediální fáze  $Mg_{17}Al_{12}$ , která hraje důležitou roli při určení vlastností materiálu [3].

V hořčíkových slitinách s malým obsahem hliníku, je vyšší pevnosti dosaženo substitučním zpevněním. Ve slitinách s vysokým obsahem hliníku, je zvýšená pevnost způsobena formováním precipitátů  $Mg_{17}Al_{12}$ . S rostoucím množstvím této fáze, ale klesá kujnost materiálu. Nejlepších vlastností, jako poměru tažnosti ku pevnosti, slitiny je dosaženo okolo 6 hm. % hliníku. K vylučování intermetalické fáze  $Mg_{17}Al_{12}$  dochází na hranici zrn, při nerovnoměrném tuhnutí slitiny. [3, 10].

## 1.2.2 Fázový diagram slitiny AZ91

Podle fázového diagramu, který popisuje obrázek 3, je obecně slitina AZ91 charakterizována tuhým roztokem hliníku v hořčíku a fází  $Mg_{17}Al_{12}$ . Tyto diagramy reprezentují struktury, které jsou přítomny při různém obsahu prvků, pro různé teploty, za rovnovážných podmínek. Nejsou však schopny poskytnout informaci o disperzi fází a přítomnosti intermediálních fází, které se mohou vyskytnout při nerovnovážném procesu. Jsou to tedy užitečné nástroje pro interpretaci mikrostruktur, pro analýzu při selhání výrobku a plánování tepelného zpracování, jako například vytvrzení stárnutím [3, 12].



Obrázek 3 Fázový diagram binárního systému Mg–Al. Červenou čarou zobrazena izopleta popisující slitinu AZ91 [3].

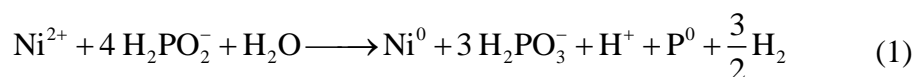
V případě slitiny AZ91 dochází k tuhnutí při teplotě likvidu  $T_L$ , jak zobrazuje obrázek 3. Se snižující se teplotou se zvyšuje obsah fáze  $\alpha$  ve slitině. Materiál zcela zatuhne při teplotě solidu  $T_S$ . Pod teplotou solidu je mikrostruktura tvořena zrny tuhého roztoku  $\alpha$ . Během chladnutí tuhého roztoku se mikrostruktura nemění až do teploty  $T_P$ . Dalším ochlazením dochází z původně homogenního tuhého roztoku  $\alpha$  ke vzniku fáze  $\beta$ , neboli  $Mg_{17}Al_{12}$ . Hranice zrn jsou místa se zvýšenou koncentrací poruch a zvýšenou rychlostí difúze, což podporuje nukleaci a růst této nové fáze. Dále je patrné, že se jedná o diagram s omezenou rozpustností složek v tuhém stavu a eutektickou přeměnou. Eutektikum se při rovnovážných podmínkách nemůže ve slitině vyskytovat. Jeho přítomnost je zdůvodněna nerovnoměrným tuhnutím slitiny při její výrobě [2].

## 2 NIKL–FOSFOROVÝ POVLAK

Chemické niklování je jedním z nejdůležitějších autokatalytických pokovovacích procesů, který je dnes používán. Hlavní důvody pro jeho široké komerční a průmyslové využití spočívají v jeho jedinečných vlastnostech, mezi které patří vysoká tvrdost a odolnost vůči korozi a opotřebení. Další výhodou je schopnost pokovovat díly bez ohledu na jejich rozměry a snadné řízení tloušťky vrstvy [6, 13].

### 2.1 Bezproudá depozice Ni–P povlaku

Depozice nikl–fosforového povlaku začíná v případě kokových substrátů na hranicích zrn a na fázovém rozhraní, a v průběhu depozice se rozrůstá, po celé ploše substrátu. Obecně je bezproudé niklování charakterizováno jako selektivní redukce iontů kovu  $\text{Ni}^{2+}$  na povrchu katalyticky aktivního substrátu. Tento proces redukce popisuje sumární rovnice (1). Bezproudé niklování je označováno jako autokatalytické, protože depozice katalyzuje samotnou redukci [7, 13, 14].



Mallory [13] ve své práci uvádí, že pokud je využita taková reakce, která v průběhu nespotřebovává substrát, dojde k nárůstu depoziční vrstvy na jeho povrchu. Redoxní potenciál takové chemické reakce je obvykle větší než redoxní potenciál povlakovaného kovu.

### 2.2 Složky niklovací lázně

Chemické a fyzikální vlastnosti nikl–fosforových povlaků závisí na jejich složení, a tudíž na obsahu složek v lázni. Mezi hlavní složky nikl–fosforových lázní se řadí zdroj nikelnatých iontů, což nejčastěji bývá síran nikelnatý. Další složkou jsou redukční činidla, která jsou zodpovědná za redukci niklu katalytickou dehydrogenací. Všechna používaná redukční činidla jsou si strukturně podobná, protože obsahují alespoň dva reaktivní (hydridové) vodíky [13].

Nedílnou součástí jsou komplexotvorná činidla, která plní tři hlavní funkce. Fungují jako pufr, udržují tedy stále pH, zabraňují vysrážení nikelnatých solí z roztoku a snižují koncentraci volných nikelnatých iontů. V neposlední řadě se do niklovacích lázní přidávají stabilizátory a inhibitory. Ty zabraňují spontánnímu rozkladu lázně, který je obvykle doprovázen zvýšeným množstvím uvolněného plynného vodíku a vznikem jemných černých sraženin v objemu roztoku. Stabilizátory nesmí ovlivnit probíhající reakci, jako je například snížení katalytické aktivity v důsledku reakce s jinou látkou v niklovací lázni [4, 13]

### 2.2.1 Vliv parametrů niklovaní lázně na vlastnosti Ni–P povlaků

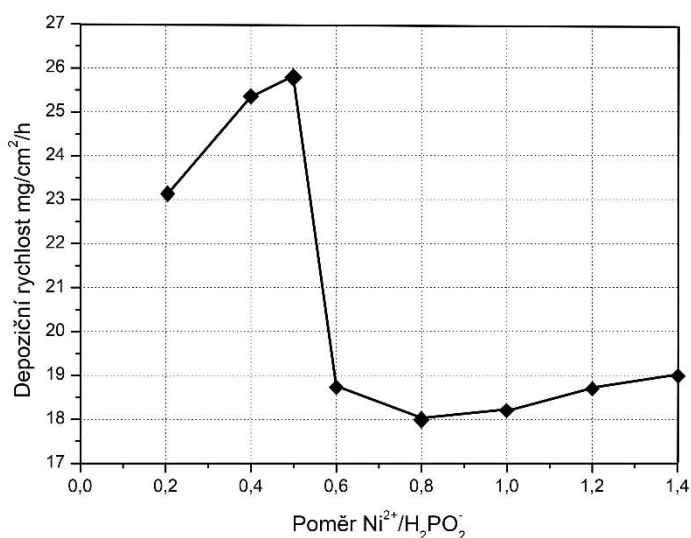
Významným faktorem ovlivňující proces depozice je koncentrace  $\text{Ni}^{2+}$  stejně jako poměr  $\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{H}_2\text{PO}_2^-}$ . Podle Riedla [1] by měla ideální koncentrace  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , ležet mezi 0,15

až  $0,35 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a optimální poměr  $\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{H}_2\text{PO}_2^-}$  by měl být mezi hodnotami 0,3–0,45.

Gutzeit a Kring [15] zjistili, že nejlepší vlastnosti vykazuje lázeň, ve které je poměr  $\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{H}_2\text{PO}_2^-}$  roven 0,45, jak zobrazuje obrázek 4. V případě, že je poměr  $\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{H}_2\text{PO}_2^-}$  nízký,

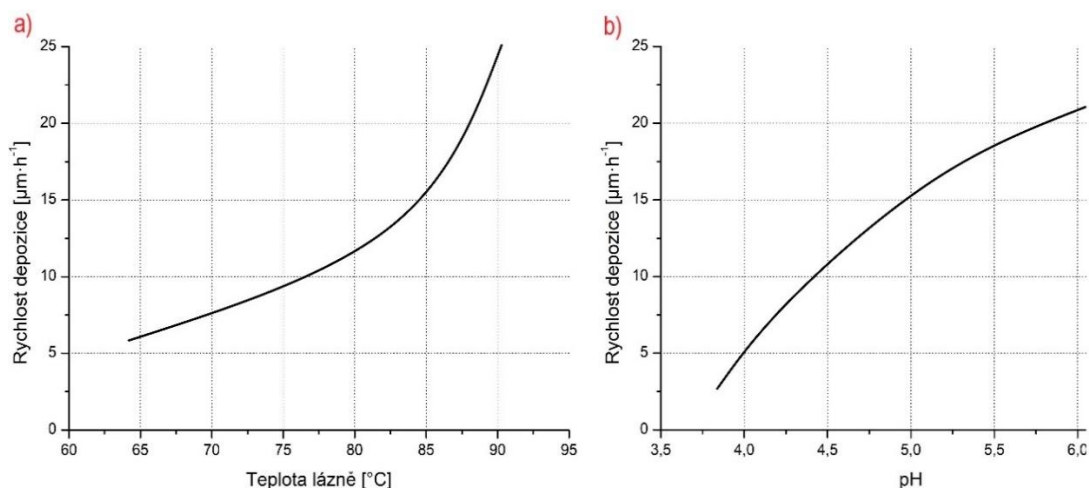
nedostatek  $\text{Ni}^{2+}$  způsobí, že vzniklý povlak vykazuje zhoršenou kvalitu. V povlaku jsou přítomné matné a nahnědlé skvrny. Nízkým poměrem je způsobeno to, že koncentrace  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , je v roztoku vysoká a může snadno docházet k rozkladu lázně. Pokud je poměr

$\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{H}_2\text{PO}_2^-}$  vysoký, obsah vyloučeného fosforu v povlaku klesá a depoziční rychlost reakce je velmi nízká [16].



Obrázek 4 Vliv poměru nikelnatých iontů a dihydridofosforečnanových iontů na depoziční rychlost [16]

Výsledné vlastnosti nikel–fosforových povlaků ovlivňuje kromě složení lázně také její hodnota pH. Závislost rychlosti depozice na pH lázně zobrazuje obrázek 5. Je nutno dodat, že se zvyšujícím se pH lázně klesá obsah fosforu v deponovaném povlaku. Dalším parametrem je energie, jinými slovy teplota lázně, což je jeden z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících průběh depozice. Závislost rychlosti depozice na teplotě zobrazuje obrázek 5 [4, 6, 13].



Obrázek 5 (a) Závislost rychlosti depozice na teplotě lázně, (b) Závislost rychlosti depozice na pH lázně [13]

### 2.3 Struktura Ni–P povlaku

Vlastnosti nikl–fosforového povlaku jsou silně ovlivněny obsahem fosforu v povlaku. Obecně jsou nikl–fosforové povlaky děleny na nízkofosforové s obsahem fosforu 2 až 5 hm. %, středofosforové s obsahem fosforu 6 až 9 hm. % a vysokofosforové s obsahem fosforu vyšším než 10 hm. %. V závislosti na obsahu fosforu je struktura deponovaného Ni–P povlaku krystalická, mikrokrytalická, anebo amorfni. Tyto rozdílné struktury ovlivňují vlastnosti povlaku. Tabulka 3 zobrazuje fyzikální vlastnosti nikl–fosforových povlaků, pro různé obsahy fosforu [12, 14, 17].

Nízkofosforové povlaky jsou charakterizovány přítomností krystalického niklu, což poukazuje na to, že počet atomů fosforu není dostatečný k deformaci krystalové mřížky. Se zvyšujícím se obsahem fosforu se zvyšuje podíl amorfni fáze, a to díky většímu množství mřížkových poruch, způsobených atomy fosforu, situovaných do intersticiálních poloh. Nad 10,5 hm. % fosforu je struktura Ni–P povlaku považována za zcela amorfni. Absence krystalické struktury eliminuje možnost intragranulární koroze. Z toho plyne, že bezproudý vysokofosforový povlak poskytuje efektivní bariéru proti korozi substrátu [9, 14, 17].

Tabulka 3 Fyzikální vlastnosti Ni–P povlaků pro různé obsahy fosforu [14]

Obsah fosforu [hm. %]	2–5	6–9	10–12
Struktura povlaku	krystalická	částečně amorfni	amorfni
Vnitřní pnutí [MPa]	–10	40	–20
Teplota tání [ $^{\circ}\text{C}$ ]	1275	1000	880
Hustota [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	8,6	8,1	7,8
Pevnost v tahu [MPa]	300	900	800
Modul pružnosti [GPa]	130	100–120	170

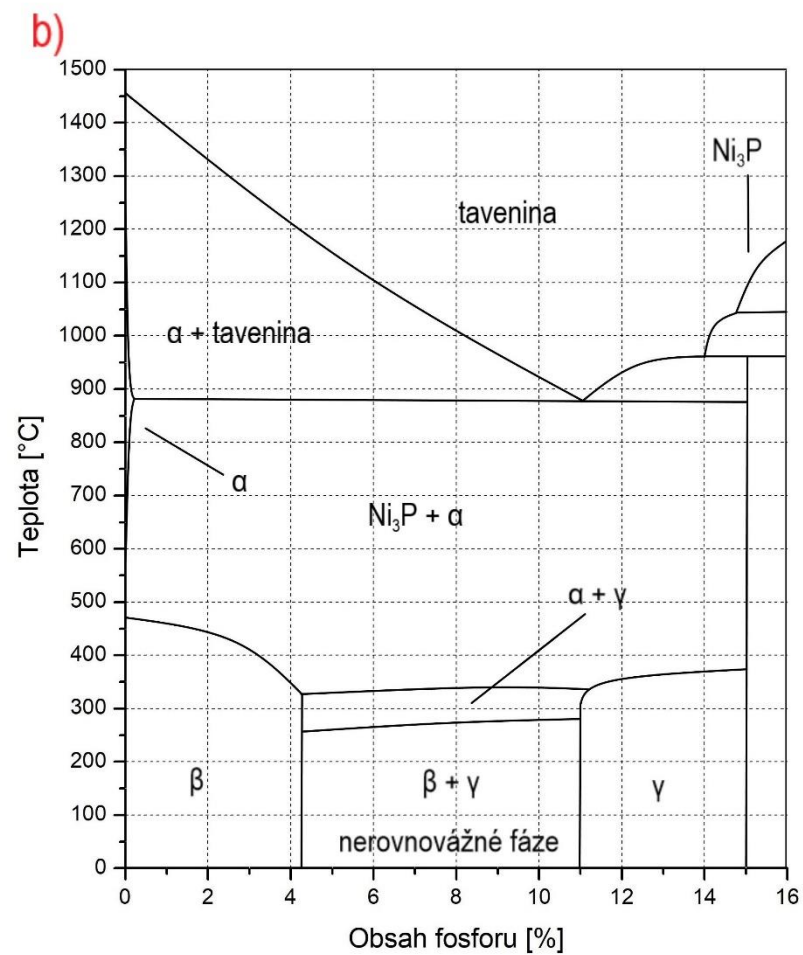
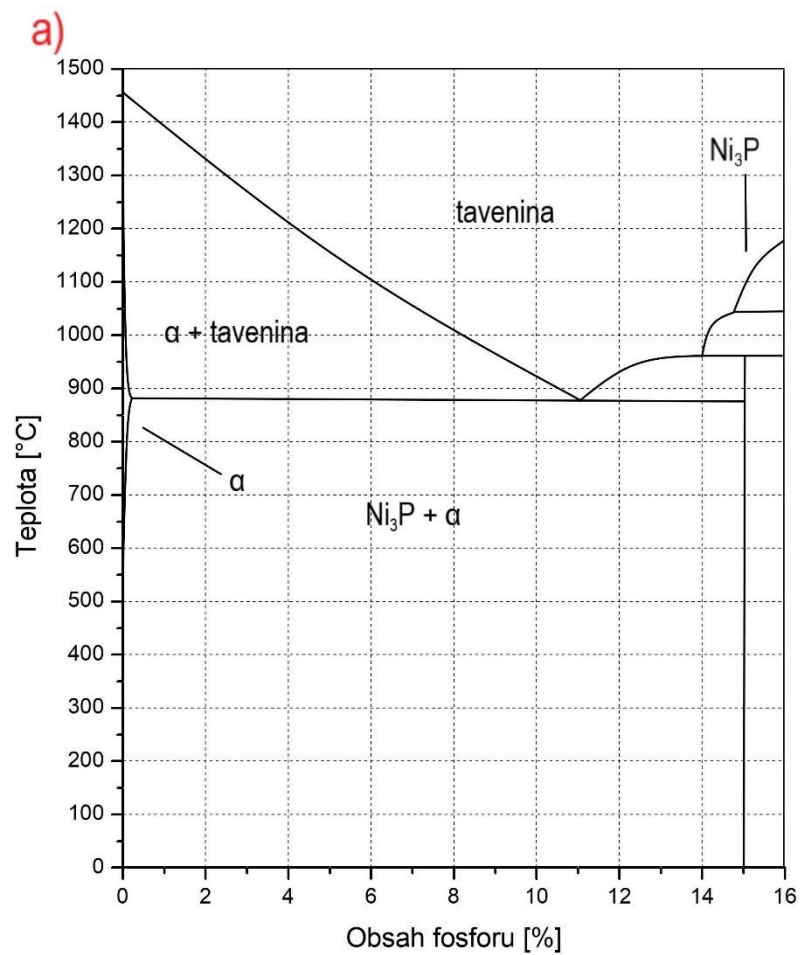
### 2.3.1 Fázový diagram Ni–P povlaku

Duncan [12] ve své práci uvádí, že nikl–fosforový povlak je po depozici na povrchu substrátu v nerovnovázném stavu. Rovnovázný fázový diagram, zobrazený na obrázku 6 (a), lze použít pouze v případě povlaku, který byl vystaven vysokým teplotám, například při tepelném vytvrzení. Za rovnovážných podmínek obrázku 6 (a) by byl povlak, při teplotách pod teplotu tání, tvořen pouze tuhým roztokem  $\alpha$  a fosfidem  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Fáze  $\alpha$  obsahuje méně než 0,17 hm. % fosforu rozpuštěného v niklu.  $\text{Ni}_3\text{P}$  je intermediální sloučenina obsahující 15 hm. % fosforu. Oblast mezi těmito dvěma fázemi je složena ze směsi tuhého roztoku  $\alpha$  a  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Depozice nikl–fosforových povlaků probíhá v roztoku při nízkých teplotách, a proto se většina těchto povlaků po depozici svou strukturou liší od předpokládaného rovnovážného složení [12].

Pro lepší pochopení struktury deponovaného povlaku a jeho vlastností, musí být vzaty v úvahu i fáze vyskytující se při nerovnovážných podmínkách. Za tímto účelem byl popsán nerovnovázný fázový diagram, který je zobrazen na obrázku 6 (b). Tento diagram zahrnuje jak rovnovážný stav, dosažený po tepelném vytvrzení, tak metastabilní fáze  $\beta$  a  $\gamma$ , přítomné v deponovaném povlaku. Fáze  $\beta$  je krystalický tuhý roztok fosforu v niklu a podobá se tuhému roztoku  $\alpha$ . Obsah fosforu může v této fázi být až 4,5 hm. %. Fáze  $\gamma$  je zcela amorfní a vyskytuje se v oblasti mezi 11–15 hm. % obsahu fosforu. Oblast mezi fázemi  $\beta$  a  $\gamma$  je tvořena jejich směsí [12].

Během tepelného vytvrzování jsou hranice metastabilních fází jsou definovány několika dekompozičními reakcemi. V oblasti čisté  $\beta$  fáze nebo  $\gamma$  fáze, se vyskytují první z těchto reakcí (2) a (3), a to konverze metastabilních fází na  $\text{Ni}_3\text{P}$  a tuhý roztok  $\alpha$ , v závislosti na obsahu fosforu. U nízkofosforových povlaků tato reakce probíhá v teplotním rozmezí 350–450 °C (2) a v případě vysokofosforových povlaků mezi 330–360 °C (3). Ve směsi  $\beta + \gamma$  fáze se vyskytuje druhá dekompoziční reakce (4), a to konverze  $\beta$  fáze na tuhý roztok  $\alpha$  při teplotách mezi 250–290 °C. Pokud je teplota zvýšena nad 310 °C dochází ke konverzi (5) všech přítomných fází na  $\text{Ni}_3\text{P}$  a tuhý roztok  $\alpha$  [12].



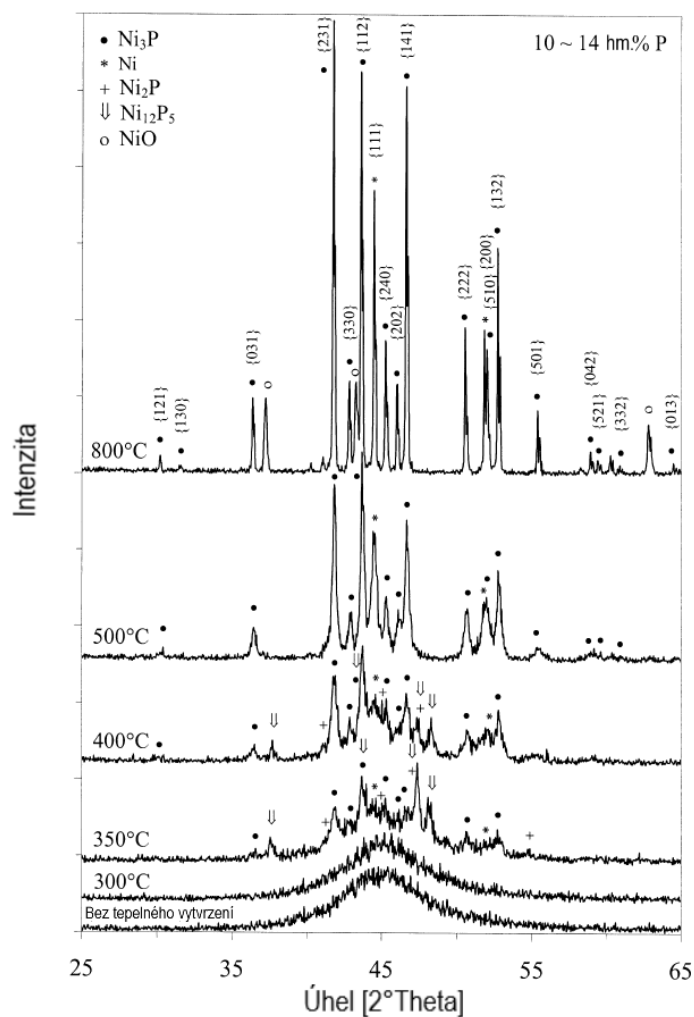


Obrázek 6 (a) Rovnovážný diagram Ni–P povlaku, (b) rovnovážný diagram Ni–P povlaku s metastabilními fázemi [12]

### 2.3.2 Vliv obsahu fosforu na strukturu vytvrzeného Ni–P povlaku

Agarwala [11] ve své studii uvádí, že pokud jsou nikel–fosforové povlaky s různými obsahy fosforu tepelně zpracovány, dochází v povlaku ke strukturním změnám. Tyto změny jsou způsobeny zvýšeným počtem poruch mřížky v závislosti na zvyšujícím se obsahu fosforu v povlaku. Krystalizační chování bezproudého nikel–fosforového povlaku může být rozděleno na dva typy, a to podle toho, je-li hlavní složkou povlaku mikrokrystalický nikel, nebo je povlak složen hlavně z amorfní fáze [14, 18, 19].

Povlaky obsahující 6 hm. % fosforu jsou tvořeny především mikrokrystalickým niklem. Pokud je tento povlak tepelně vytvrzen při teplotách 200 až 300 °C, je v povlaku pozorován výskyt několika fází, a to hlavně Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>, Ni<sub>3</sub>P a mikrokrystalický nikel. Při tepelném zpracování za vyšších teplot (400 až 600 °C), se v povlaku vyskytují pouze fáze Ni<sub>3</sub>P a krystalický nikel. Z tohoto lze vyvodit, že tyto dvě fáze vznikají až po úplné krystalizaci povlaku. Jedinou metastabilní fází je v tomto případě Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>. Přítomnost této fáze byla pozorována i při teplotě 400 °C v práci [25], jak zobrazuje obrázek 7. Vznik metastabilní fáze Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> v teplotním rozmezí 200 až 300 °C, byl pozorován u všech typů nikel–fosforových povlaků nezávisle na jejich obsahu fosforu [14, 20].



Obrázek 7 Fáze vyskytující se v Ni–P povlaku pro různé teploty tepelného vytvrzení [19]

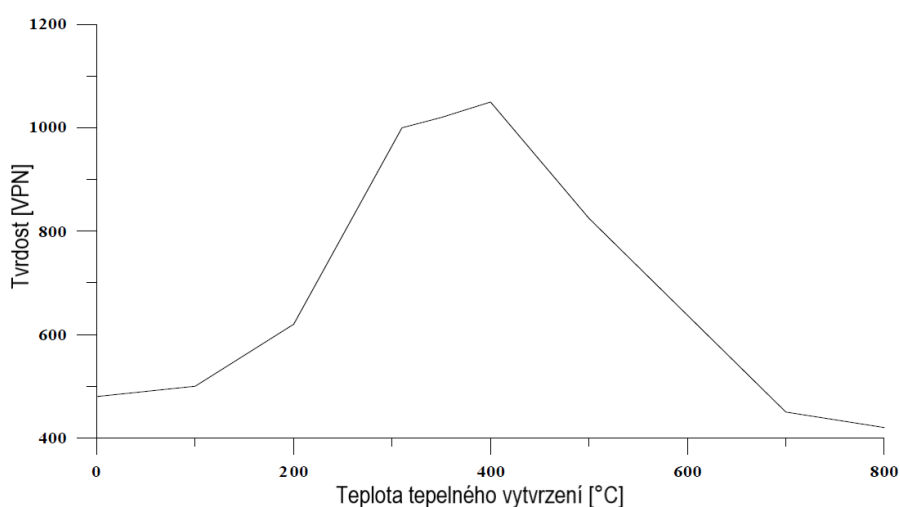
V průběhu tepelného vytvrzování amorfního Ni–P povlaku byla při nízkých teplotách, pozorována přítomnost několika přechodných fází. V případě povlaku obsahujícího 7,9 hm. % fosforu jsou přechodnými precipitáty  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ ,  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  a  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Ty vznikají v teplotním rozmezí od 250 do 300 °C. Přítomnost přechodné fáze  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  při nižších teplotách byla zdůvodněna přítomností mikrokrystalického niklu v povlaku před tepelným vytvrzením. V případě povlaku obsahujícího 10,3 hm. % fosforu precipituje tranzitní fáze  $\text{Ni}_5\text{P}_2$ , v teplotním rozsahu 200 až 300 °C. Je tedy zřejmé, že precipitáty  $\text{Ni}_5\text{P}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}$  a  $\text{Ni}_5\text{P}_2$  vznikající z amorfni fáze a jejich vznik závisí na složení povlaku. Precipitáty  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  byly také pozorovány při tepelném vytvrzení povlaku, obsahujícího 11,5 hm. % fosforu v teplotním rozmezí mezi 200 až 300 °C. Lze tedy předpokládat, že precipitáty  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  mohou částečně vznikat i z amorfni fáze [14, 19–21].

Všechny tyto metastabilní fáze začínají přecházet na stabilní fázi  $\text{Ni}_3\text{P}$  v teplotním rozmezí 250 až 300 °C. Teplota počátku transformace se snižuje se vzrůstajícím obsahem fosforu. Pro povlaky obsahující 13,9 hm % fosforu je teplota transformace je dokonce nižší než 200 °C. Při teplotách nad 350 °C existují pouze dvě stabilní fáze, a to krystalický nikl a fáze  $\text{Ni}_3\text{P}$ , pro všechny zkoumané povlaky bez ohledu na složení povlaku, což koreluje s výsledky uvedenými na obrázku 6 (b) [12, 14, 21].

Je tedy evidentní, že v Ni–P povlaku vzniká v průběhu tepelného vytvrzování množství přechodných fází, které se u nevytvrzených povlaků nevyskytují. Všechny přítomné fáze přecházejí, v průběhu tepelného vytvrzování, z nestabilních a metastabilní fází na stabilní  $\text{Ni}_3\text{P}$  [14, 19, 22].

## 2.4 Vytvrzování Ni–P povlaku

Optimální teplotní rozsah pro tepelné vytvrzování se nachází mezi 300 až 400 °C. Tento poznatek vyplývá z kapitoly 2.3.1. Při teplotě 400 °C se podle obrázku 6 (b) dochází ke konverzi všech metastabilních fází na  $\text{Ni}_3\text{P}$  a tuhý roztok  $\alpha$ . Obrázek 8 vyjadřuje závislost tvrdosti na teplotě při tepelném vytvrzování. Je patrné, že při vyšší teplotě než 400 °C dochází k poklesu tvrdosti v důsledku hrubnutí a nárůstu velikosti precipitátů  $\text{Ni}_3\text{P}$  [17].



Obrázek 8 Vliv teploty při tepelném vytvrzování na tvrdost nikl–fosforových povlaků [9]

Tepelné vytvrzování bezproudého Ni–P povlaku má za následek nárůst jeho tvrdosti, a to pro různé obsahy fosforu v povlaku. Jak uvádí Agarwala [14] ve své práci, s rostoucím obsahem fosforu dochází u tepelně vytvrzených povlaků k nárůstu tvrdosti, jak uvádí tabulka 4. Z tohoto důvodu se tepelně vytvrzené Ni–P povlaky používají v aplikacích, které vyžadují vysoké tvrdosti a odolnosti proti opotřebení. U tepelně nevytvrzených Ni–P povlaků se s rostoucím obsahem fosforu snižuje tvrdost, jak uvádí tabulka 4 [9, 12].

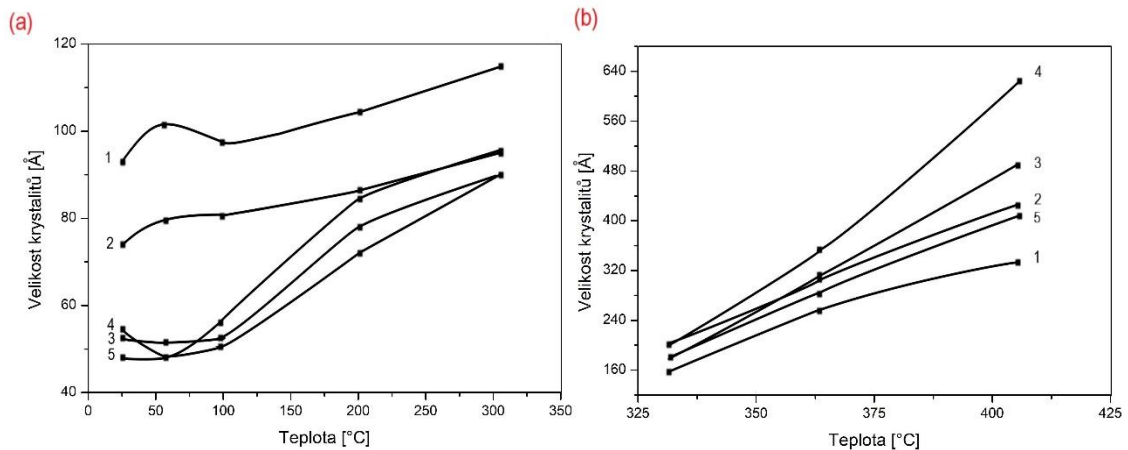
Tabulka 4 Hodnoty tvrdosti před a po tepelném vytvrzení pro různé obsahy fosforu [14]

Obsah fosforu [hm. %]	3–4	6–9	11–12
Tvrdost před tepelným vytvrzením [HV <sub>100</sub> ]	700	600	530
Tvrdost po tepelném vytvrzení [HV <sub>100</sub> ]	960	1000	1050

#### 2.4.1 Vliv tepelného vytvrzení na strukturu Ni–P povlaku

Tepelnou úpravou nikl–fosforových povlaků lze znatelně měnit jejich strukturu a tím i jejich vlastnosti. Při tepelném zpracování dochází ke krystalizaci a segregaci krystalického niklu (Ni<sup>0</sup>) a fosfidu niklu (Ni<sub>3</sub>P). Změna struktury je pozorována při teplotách od 260 až 280 °C, kdy začíná precipitace fosfidu niklu (Ni<sub>3</sub>P). Sampath Kumar [18] uvádí, že při 330 °C dochází k vymizení amorfní fáze, což poukazuje na krystalizaci struktury. Tepelným vytvrzením až na teplotu 400 °C se zvyšuje podíl Ni<sub>3</sub>P fáze ve vzorku. Riedl [4] pomocí XRD analýzy stanovil, že v důsledku rekrystalizace povlaku může dojít k jeho částečnému smrštění, což vede k popraskání deponované vrstvy.

Jak je uvedeno v práci [18] v případě nikl–fosforového povlaku je pozorováno, že při tepelném vytvrzení dochází ke změně velikosti krystalitů. Tepelné vytvrzování do 400 °C lze rozdělit do tří oblastí založených na rozdílných velikostech krystalitů. Do 100 °C jsou změny ve velikosti krystalitů zanedbatelné. Na obrázku 9 (a) dochází v rozmezí teplot 100 až 300 °C k nárůstu velikosti krystalitů, což může být způsobeno uspořádáním atomů v mřížce mikrokrystalického niklu. U vzorků s vyšším obsahem fosforu, byl pozorován prudký nárůst velikosti krystalitů. To poukazuje na to, že přeskupení atomů v mřížce mikrokrystalického niklu v počáteční fázi tepelného vytvrzování, probíhá u těchto vzorků rychleji [9, 22].



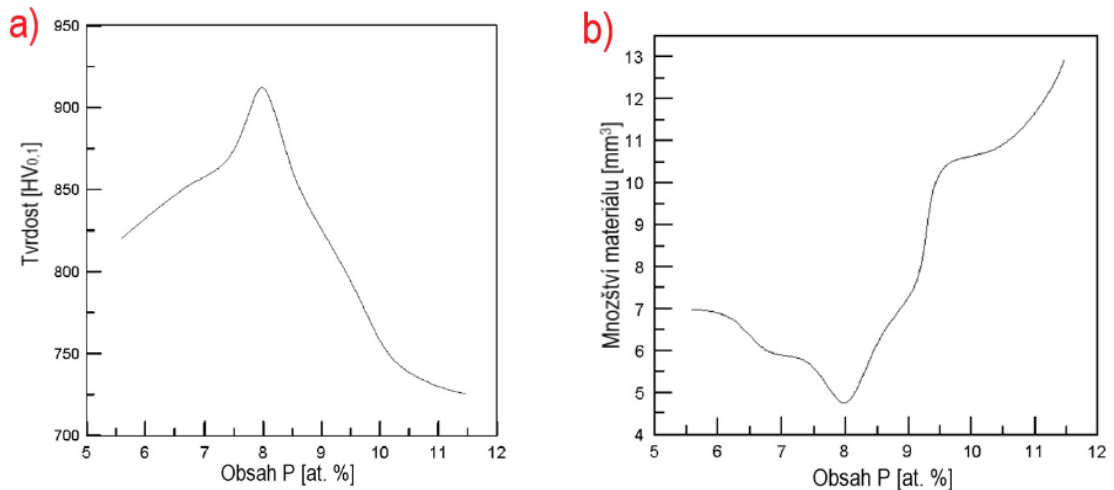
Obrázek 9 Velikosti krystalitů v průběhu tepelného vytvrzení (a) do 300 °C, (b) nad 300 °C pro (1) 4,35 %, (2) 5,45 %, (3) 6,80 %, (4) 8,12 % a (5) 9,10 % obsahu fosforu v povlaku [18]

Tepelným vytvrzením nad 300 °C se velikost krystalitů prudce zvýší, a to ze 150 Å na 600 Å obrázek 9 (b). Za toto zvýšení není výhradně zodpovědný nárůst velikosti krystalitů mikrokrystalického niklu, ale vznik a nárůst precipitátů Ni<sub>3</sub>P. Fáze Ni<sub>3</sub>P může vznikat dvěma způsoby, buď precipitací z amorfní Ni–P fáze, anebo z mikrokrystalického niklu. Je však obtížné říci, ze které fáze Ni<sub>3</sub>P přednostně precipituje [9, 18, 22].

Mikrodeformace jsou v nikl–fosforovém povlaku mnohem vyšší než u typických krystalických materiálů, které neobsahují takto vysoký počet mikrodeformací. Tyto deformace poukazují na velmi vysoký počet mřížkových poruch. Mikrostruktura se poté jeví do jisté míry jako amorfní. Při teplotě 330 °C se počet mikrodeformací značně snižuje [8, 18].

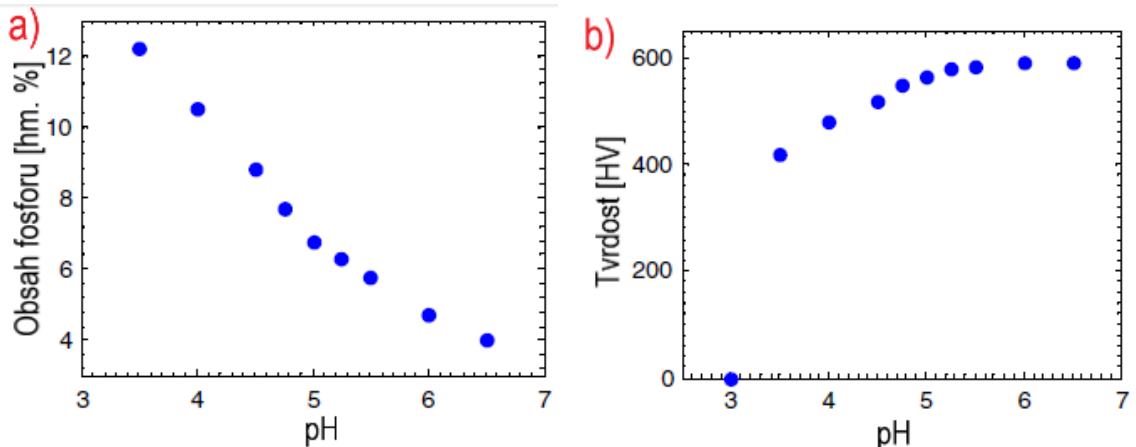
## 2.5 Současný výzkum

Sahoo [5], ve své práci shrnul poznatky mechanických a tribologických vlastností Ni–P povlaků. Vyplývá z ní, že bezproudé Ni–P povlaky se prokázaly jako dlouhodobě fungující, a mohou sloužit jako náhrada konvenčních povlakovacích procesů. Jejich výhodou je, že mají rovnoměrnou tloušťku vrstvy a lze je nanášet na libovolný materiál. Práce uvádí, že Yan [23], zkoumal tvrdost tepelně vytvrzených Ni–P povlaků. Bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem fosforu v povlaku roste jeho tvrdost, a to až do 8 at. %, jak zobrazuje obrázek 10 (a). S dalším nárůstem obsahu fosforu dochází k poklesu jeho tvrdosti. Dále pozoroval, že nejvyšší oteřuvzdornost byla naměřena v případě povlaků obsahujících 8 at. % fosforu, jak uvádí obrázek 10 (b).



Obrázek 10 Zkoumané vlastnosti Ni–P povlaků (a) tvrdost, (b) tribologické vlastnosti [23]

Molla a kol. [24], se ve své práci zabývali vlivem parametrů Ni–P lázně na vlastnosti těchto povlaků na ocelovém substrátu. Uvádí, že Ni–P povlaky byly deponovány autokatalytickým procesem v kyselé lázni, která obsahovala síran nikelnatý, kyselinu mléčnou, octan sodný, thiomocovinu a fosforan sodný jako redukční činidlo. Bylo stanoveno, že rychlost depozice se zvyšuje s rostoucím pH až do hodnoty 5, nad kterou dochází k poklesu depoziční rychlosti. Rychlost depozice se také zvyšuje s rostoucí teplotou až do hodnoty 91 °C, nad kterou dochází k rozkladu depoziční lázně. Na druhou stranu bylo pozorováno, že se rychlost depozice snižuje s rostoucí koncentrací kyseliny mléčné. Dále bylo pozorováno, že se obsah fosforu v povlaku snižuje s rostoucím pH a teplotou, ale roste s rostoucí koncentrací kyseliny mléčné v lázni. Je patrné, že tvrdost Ni–P povlaku se zvyšuje s rostoucím pH, jak zobrazuje obrázek 11 (b). Z čehož je patrné, že s klesajícím obsahem fosforu v povlaku se zvyšuje jeho tvrdost, jak zobrazuje obrázek 11 (a).



Obrázek 11 Vliv pH lázně na obsah fosforu v povlaku (a), tvrdost povlaku (b) [24]

Autoři uvádí, že Ni–P povlaky jsou v nevytvrzeném stavu nestabilní. Jako stabilní se jeví až po tepelném vytvrzení, kdy dochází ke krystalizaci stabilní struktury tvořené krystalitami niklu (fcc) a Ni<sub>3</sub>P (bct). Dále bylo stanoveno, že maxima tvrdosti po tepelném vytvrzení se dosáhne při 400 °C po dobu 1h, což je v souladu s literaturou v kap. 2.4.

Tabulka 5 Mikrotvrdot Ni–P povlaků po tepelném vytvrzení po dobu 1 h [24]

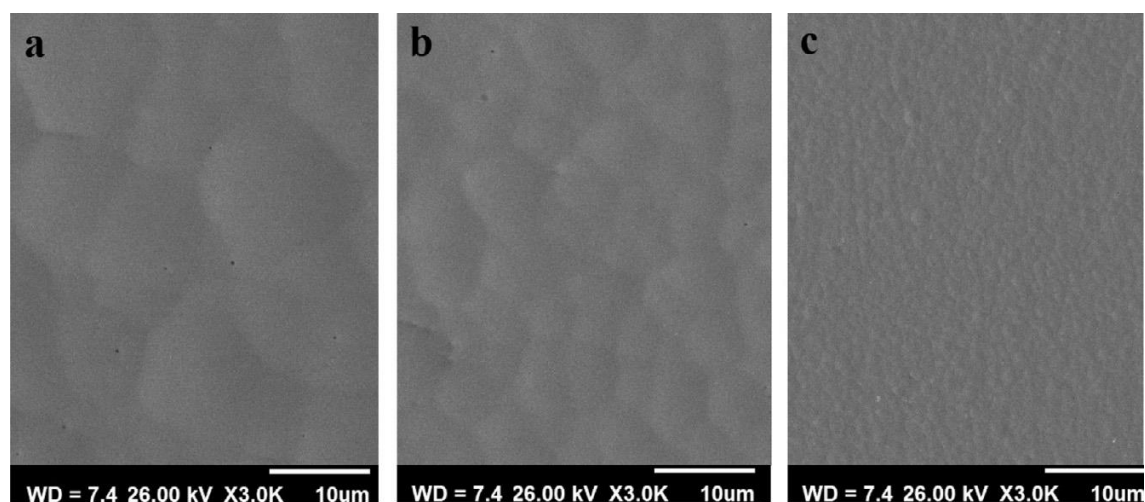
Teplota vytvrzení [°C]	200	300	400	500	600
Tvrdot [HV0,1]	560	790	950	750	660

Amir Ahmadi Ashtiani a kol. [25] se zabývali bezproudými Ni–P povlaky připravené s různými komplexotvornými činidly na ocelovém substrátu. Jako komplexotvorná činidla byl použit citronan sodný, octan sodný a kyselina mléčná. Jejich koncentrace zobrazuje tabulka 6. Z ní je dále patrné, že při použití různých komplexotvorných činidel byl obsah fosforu v Ni–P povlacích rozdílný.

Tabulka 6 Složení lázní a obsah fosforu v Ni–P povlaku [25]

Lázeň	A	B	C
Citronan sodný [g·l <sup>-1</sup> ]	20	–	–
Octan sodný [g·l <sup>-1</sup> ]	–	20	–
Kyselina mléčná [g·l <sup>-1</sup> ]	–	–	20
Obsah fosforu [hm. %]	9,35	10,31	11,45

Dále autoři uvádějí, že obsah fosforu v deponovaném povlaku má vliv na jeho morfologii, jak zobrazuje obrázek 12. S rostoucím obsahem fosforu se zvyšuje jemnozrnost struktury.



Obrázek 12 Morfologie povrchů pro lázně A–C [25]

Je patrné, že s rostoucím obsahem fosforu klesá tvrdost vytvrzeného Ni–P povlaku, jak uvádí Tabulka 7. Stejný trend byl pozorován v pracích [13, 17, 23, 24]

Tabulka 7 Hodnoty tvrdostí pro vytvrzené Ni–P povlaky z lázní A–C [25]

Lázeň	A	B	C
Tvrdost po tepelném vytvrzení [HV <sub>50</sub> ]	970	856	788

Fernando Mainier a kol. [26], se zabývali charakterizací Ni–P povlaků, které byly použity v silně korozivním prostředí. Pro experiment byly použity 75 μm tlusté povlaky s obsahem 10,5 hm. % fosforu. Tyto povlaky byly vystaveny roztoku NaCl o koncentracích 3,5, 10, 20 a 30 hm. % po dobu 250 h pod tlakem 700 N×cm<sup>-2</sup>. Poté byla stanovena jejich tvrdost a zkoumána jejich pórovitost a adheze k substrátu. Tvrdost povlaku byla stanovena na 600 HV. Povlaky byly bez pórů a adheze byla velmi dobrá. Autor poukazuje na vlastnosti Ni–P povlaků při různém obsahu fosforu, jak zachycuje tabulka 8.

Tabulka 8 Vlastnosti Ni–P povlaků v závislosti na obsahu fosforu [4, 27]

Vlastnosti	Obsah fosforu [%]		
	Nízký	Střední	Vysoký
Obsah niklu [%]	96–99	92–95	88–91
Obsah fosforu [%]	1–4	5–8	9–12
Tvrdost před tepelným vytvrzením [HV]	650–750	500–550	450–500
Tvrdost po tepelném vytvrzení [HV]	1000–1050	900–950	850–900
Opotřebitelnost	Dobrá	Průměrná	Špatná

Chunyang [28], v své práci popsal vliv tepelného vytvrzování na strukturu a korozní vlastnosti bezproudého Ni–P–SiC nanokompozitního povlaku. Tyto povlaky byly vytvrzeny při teplotě 200 °C po dobu 2 h, 400 °C po dobu 1 h a při teplotě 600 °C po dobu 10 min. Dosažených tvrdostí před i po tepelném vytvrzení zobrazuje tabulka 9. Z jeho poznatků vyplývá, že tepelným vytvrzením při 600 °C po dobu 10 min je dosaženo nejvyšší tvrdosti. Tento jev lze vysvětlit precipitací fáze Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub> a vzniku difúzní vrstvy na rozhraní povlaku a substrátu.

Tabulka 9 Mikrotvrdost Ni–P–SiC povlaků [28]

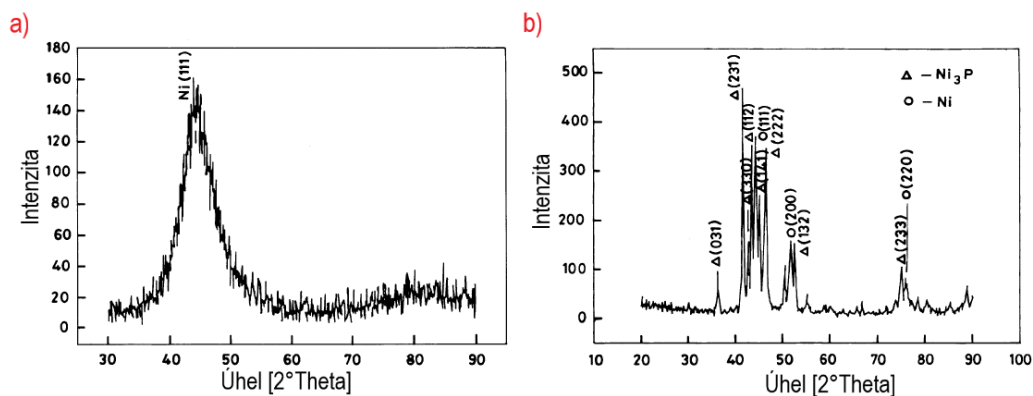
Zpracování	Mikrotvrdost [HV]
Bez tepelného vytvrzení	957,4
Tepelné vytvrzení při 200 °C	1017,7
Tepelné vytvrzení při 400 °C	1289,3
Tepelné vytvrzení při 600 °C	1325,3

Ve své práci, se Narayanan [29] zabývá depozicí bezproudého Ni–P povlaku a hodnocením jeho strukturních vlastností v závislosti na obsahu fosforu. K přípravě povlaků využil několika lázní o různém složení, jak zobrazuje tabulka 10.

Tabulka 10 Složení lázně a obsah fosforu v Ni–P povlaku [29]

Složení lázně a povlaku	Lázeň		
	A	B	C
Hexahydrát síranu nikelnatého [g·l <sup>-1</sup> ]	21,2	21,2	50
Fosforan sodný [g·l <sup>-1</sup> ]	24	12	100
Kyselina mléčná [g·l <sup>-1</sup> ]	28	28	–
<b>Ni [hm. %]</b>	<b>86,7</b>	<b>93,3</b>	<b>96,6</b>
<b>P [hm. %]</b>	<b>13,3</b>	<b>6,7</b>	<b>3,4</b>

Pomocí XRD analýzy byla studována struktura Ni–P povlaku před i po tepelném zpracování, při teplotě 400 °C po dobu 1 h. Příklad difraktogramů zobrazuje obrázek 13.



Obrázek 13 Difraktogramy před tepelným vytvrzením (a), po tepelném vytvrzení (b) pro lázeň A [29]

Z difraktogramů vyplývá, že deponovaný vysokofosforový povlak je bez tepelného vytvrzení amorfní. Středofosforový a nízkofosforový povlak je částečně krystalický až krystalický. Po tepelném vytvrzení přechází všechny zkoumané povlaky na krystalickou strukturu, která vzniká formováním niklu (fcc) a fosfidu niklu (bct). Vzárost obsahu fáze Ni<sub>3</sub>P je u vysokofosforových povlaků vyšší, než u středofosforových a nízkofosforových povlaků [29].

### **3 CÍLE PRÁCE**

- 1) Příprava a tepelné vytvrzení Ni–P povlaků na hořčíkové slitině AZ91, pomocí bezproudé depozice
- 2) Charakterizace tepelně zpracovaných bezproudově deponovaných Ni–P povlaků o různém obsahu fosforu.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité přístroje

Tato kapitola popisuje přístroje, které byly použity v experimentální části této práce. Pro přípravu vzorků a následnou přípravu výbrusů byly použity metalografické pily, brusky a pec. Pro následnou charakterizaci vzorků byly použity světelný a elektronový mikroskop, rentgenový difrakční analyzátor a mikrotvrdoměr.

#### 4.1.1 Metalografická pila Discotom–6

Obrázek 14 zobrazuje metalografickou pilu Discotom–6 od společnosti Struers. Byla použita k dělení plátů hořčíkové slitiny na vzorky o rozměrech 20×20×7 mm. K samotnému dělení byly použity vhodné kotouče pro řezání měkkých kovů. Chladicím médiem byla voda s přídavkem antikorozního přípravku.



Obrázek 14 Metalografická pila Discotom–6

#### 4.1.2 Vodní lázeň Julabo ED

K ohřevu niklovacích lázní v průběhu niklovacího procesu, byla využita vodní lázeň Julabo ED, kterou zobrazuje obrázek 15.



Obrázek 15 Vodní lázeň Julabo ED [30]

#### 4.1.3 Muflová laboratorní pec LAC LM07

Obrázek 16, zobrazuje laboratorní pec od společnosti LAC, která byla použita k tepelnému vytvrzení vzorků s nikl–fosforovým povlakem. Před samotným umístěním vzorků do pece byla vyhřátá na teplotu 400 °C. Tepelné vytvrzování probíhalo po dobu 1 h. Ztráta tepla při manipulaci se vzorky byla minimalizována otevřením pece na nejkratší možnou dobu.



Obrázek 16 Muflová laboratorní pec LM07 [31]

#### 4.1.4 Metalografická pila Secotom–50

K přesnému dělení vzorků sloužila pila Secotom–50 od společnosti Struers, kterou zobrazuje obrázek 17. K dělení byly použity kotouče pro dělení měkkých kovů, i přesto, že na vzorcích byl již nanesen nikl–fosforový povlak. Jako chladicí médium byla použita voda.



Obrázek 17 Metalografická pila Secotom–50

#### 4.1.5 Metalografická bruska Tegramin–25

Pro přípravu metalografických výbrusů byla použita automatická bruska Tegramin–25 od společnosti Struers, kterou zobrazuje obrázek 18. K broušení byly použity brusné kotouče drsností 320, 1200, 4000 P kdy chladicím médiem byla voda. K leštění byly použity lešticí kotouče s přídavkem diamantové pasty o zrnitosti 1 a 3  $\mu\text{m}$  a jako lubrikant byl použit isopropanol.



Obrázek 18 Metalografická bruska Tegramin–25

#### 4.1.6 Invertovaný světelný mikroskop Zeiss Axio Observer

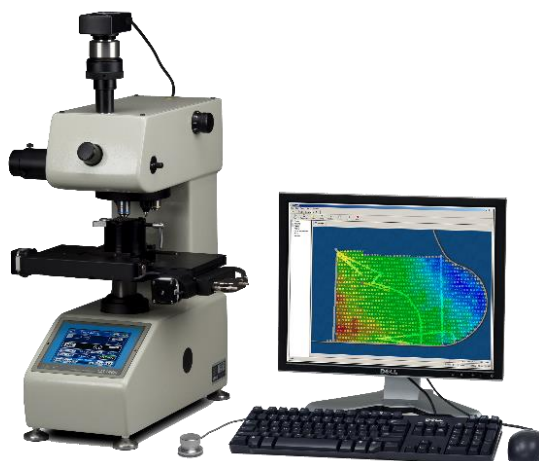
K charakterizaci deponovaných nikl–fosforových povlaků povlaku byl použit invertovaný světelný mikroskop Zeiss Axio Observer od společnosti Zeiss, který obrazuje obrázek 19. Studována byla morfologie povlaků, jejich tloušťka a rozhraní mezi substrátem a povlakem.



Obrázek 19 invertovaný světelný mikroskop Zeiss Axio Observer

#### 4.1.7 Mikrotvrdoměr LECO AMH55

Obrázek 20 zobrazuje mikrotvrdoměr LECO AMH55, který byl použit k měření mikrotvrdomosti nikl–fosforových. K samotnému měření byla použita metoda podle Vickerse. Tato metoda je založena na vtláčení diamantového tetragonální pyramidy do vzorku. Měření pobíhalo při zatížení 25 g po dobu 10 s.



Obrázek 20 Mikrotvrdoměr LECO AMH43

#### 4.1.8 Rastrovací elektronový mikroskop Zeiss Evo LS–10

K charakterizaci nikl–fosforového povlaku, z hlediska jeho složení a morfologie byl použit rastrovací elektronový mikroskop Evo LS–10 od společnosti Zeiss, s EDS detektorem Oxford Instruments Xmax 80 mm<sup>2</sup>, který zobrazuje obrázek 21.



Obrázek 21 Rastrovací elektronový mikroskop Zeiss Evo LS–10

#### 4.1.9 Rentgenový difrakční analyzátor Empyrean

Obrázek 22 zobrazuje rentgenový difrakční analyzátor Empyrean od společnosti Panalytical, který byl použit k charakterizaci struktury nikl–fosforového povlaku. K charakterizaci byla použita rentgenka s měděnou anodou. Měření bylo provedeno s krokem  $0,013^\circ$ . Pro vyhodnocení difraktogramů byl použit přechod  $K\alpha_1$ .



Obrázek 22 Rentgenový difrakční analyzátor Empyrean [32]

#### 4.2 Použité chemikálie

V této kapitole jsou uvedeny chemikálie, které byly použity v experimentální části této práce, jak zobrazuje tabulka 11.

Tabulka 11 Použité chemikálie

Název chemikálie	Výrobce
Isopropanol 99,9 %	Nanobala
Destilovaná voda	FCH VUT v Brně
Kyselina pikrová p.a.	Dorakis
Etanol 96 %	Lihovar Kolín
Kyselina octová ledová p.a. 99,8 %	Penta a.s.
EpoFix Resin	Struers
EpoFix Hardener	Struers
Alkalická odmašťovací lázeň	Výzkum FCH VUT v Brně
Kyselá mořící lázeň	Výzkum FCH VUT v Brně
Niklovací lázeň	Výzkum FCH VUT v Brně

Jako substrát pro nikl–fosforový povlak byla použita slitina hořčíková slitina AZ91. Složení slitiny stanovené metodou GDOES (Glow–Discharge Optical Emission Spectroscopy), je uvedeno tabulce 12.

Tabulka 12 Obsahu prvků ve slitině AZ91

Prvek	Al	Zn	Mn	Si	Zr	Ostatní <sup>1</sup>	Mg
Obsah [hm. %]	8,8	0,81	0,32	0,01	0,01	>0,01	zbytek

<sup>1</sup> Prvky Cu, Ni, Fe, aj.

### 4.3 Postup měření

Prvním krokem bylo dělení vzorků slitiny AZ91 na rozměry 20×20×7 mm. V horní části vzorků byla vyvrtána díra pro zavěšení v niklovací lázni, poté následoval oplach destilovanou vodou, oplach isopropanolem a vzorky byly vysušeny horkým vzduchem.

#### 4.3.1 Předúprava vzorku

V prvním kroku předúpravy byly vzorky vybroušeny pomocí metalografické brusky Tegramin–25 pomocí brusných SiC papírů no. 1200, za účelem odstranění nežádoucích látek a oxidů z povrchu. Poté byly vzorky ponořeny do alkalické odmašťovací lázně vyhřáté na teplotu 60 °C, po dobu 20 min. Posledním krokem předúpravy bylo kyselé moření vzorků po dobu 5 s v kyselé mořící lázni. Mezi každým krokem předúpravy byl proveden třístupňový oplach destilovanou vodou, oplach isopropanolem a následné vysušení vzorků horkým vzduchem.

#### 4.3.2 Bezproudé niklování

Po vhodné předúpravě byly vzorky ponořeny do vyhřáté niklovací lázně. Depoziční doby pro jednotlivé metody zobrazuje tabulka 13. Vzorky byly zavěšeny uprostřed niklovací lázně, z důvodu dostatečného přísunu niklovacích složek k povrchu substrátu difuzí a eliminaci teplotního gradientu na hladině niklovací lázně.

Tabulka 13 depoziční doba bezproudého niklování

Poměr $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$	Pro metodu		
	HV + LM	SEM + EDS	XRD
0,1	5 h	2 h	2,5 h
0,2	5 h	2 h	2,5 h
0,3	4 h	1 h	2 h
0,44	4 h	1 h	2 h
0,75	4 h	1 h	2 h

Odhadované tloušťky povlaků pro metody stanovení tvrdosti (HV) a charakterizaci pomocí LM byly 30 μm, pro stanovení prvkového složení a provedení prvkového mappingu (SEM + EDS) byla 10 μm, a pro metodu XRD 20 μm. Vzorky pokovované

v niklovací lázni s nízkým poměrem  $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$ , dosahovaly nižší rychlost depozice Ni–P

povlaku. Z tohoto důvodu probíhala depozice delší dobu, jak zobrazuje tabulka 13. Po ukončení depozice, byly vzorky opláchnuty třístupňovým oplachem destilovanou vodou, následoval oplach isopropanolem a vysušení vzorků horkým vzduchem. Posledním krokem bylo tepelné vytvrzování, které probíhalo v muflové peci LAC LM07, vyhřáté na 400 °C po dobu 1 h.

### 4.3.3 Příprava na XRD analýzu

Pro stanovení struktury deponovaných Ni–P povlaků pomocí XRD analýzy, byly povlaky mechanicky narušeny. Po oddělení povlaků od substrátu, byly tyto povlaky rozetřeny v achátové třecí misce na prášek. Takto připravené vzorky byly charakterizovány pomocí Scherrerovy metody na XRD analyzátoru Empyrean. K charakterizaci byla použita rentgenka s měděnou anodou. Měření bylo provedeno s krokem  $0,013^\circ$ . Proto vyhodnocená difraktogramů byl použit přechod  $K_{\alpha 1}$ .

### 4.3.4 Příprava metalografického výbrusu

Tepelně vytvrzené vzorky byl pomocí metalografické pily Secotom–50 vhodně děleny. Takto připravené vzorky byly zality do pomalu tuhnoucí epoxidové pryskyřice Epofix. Po zatvrdnutí pryskyřice byly vzorky broušeny na automatické brusce Tegramin–25 s použitím brusných papírů no. 320, 1200 a 4000. Následně byly vzorky vyleštěny až na  $1 \mu\text{m}$  s použitím diamantové pasty MD–Paste od společnosti Struers.

### 4.3.5 Měření mikrotvrdomosti Ni–P povlaků podle Vickerse

Mikrotvrdomost tepelně vytvrzených vzorků byla měřena pomocí mikrotvrdoměru LECO AMH55. K samotnému měření byl použita metoda podle Vickerse. Tato metoda je založena na vtlačení diamantového tetragonální pyramidy do vzorku. Měření pobíhalo při zatížení 25 g po dobu 10 s.

### 4.3.6 Stanovení prvkového složení

Prvkové složení připravených NiP povlaků bylo provedeno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu s EDS analyzátozem. Chyba měření pomocí EDS analýzy je 0,5 hm. %. Prvkové složení bylo měřeno z kolmého výbrusu za následujících podmínek:

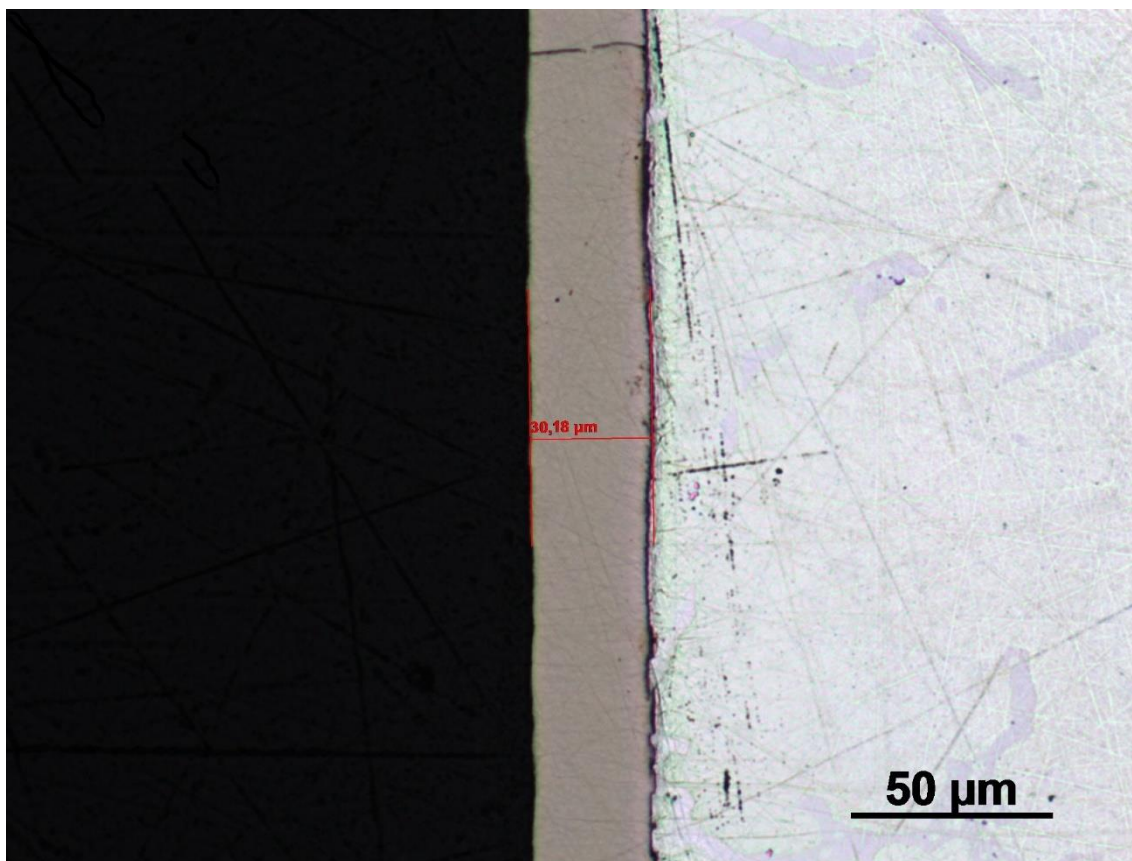
- Urychlovací napětí – 15 kV
- Pracovní vzdálenost – 12 mm
- Death time – 50 %
- Proudový svazek – 800 pA
- Počet countů – 700 000

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Nikl–fosforové povlaky mají, zvláště po tepelném vytvrzení, vysokou tvrdost a dobrou odolnost vůči otěru. Mohou tedy poskytovat ochranu měkkých substrátů jako jsou hořčíkové slitiny. Aby nikl–fosforové povlaky dosahovaly dobrých vlastností, je potřeba mít dobrou adhezi povlaku k substrátu. Adheze lze ovlivnit vhodnou předúpravou jeho povrchu.

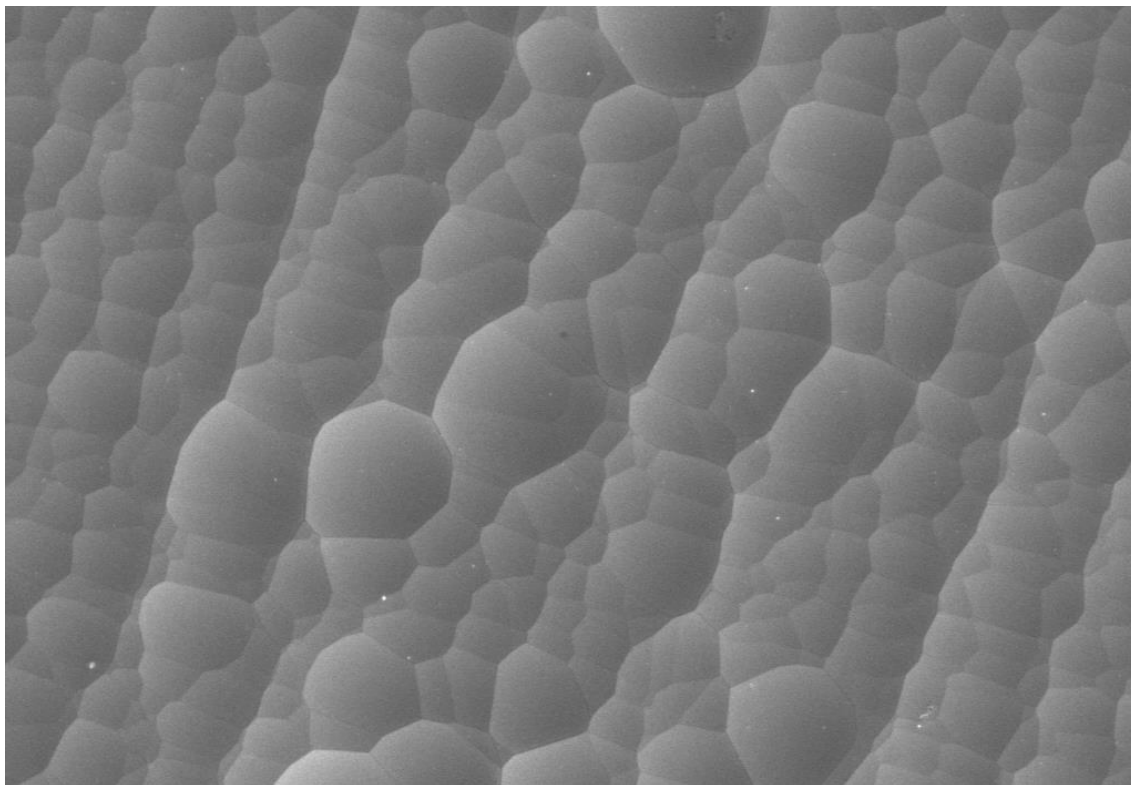
Z tohoto důvodu byly všechny vzorky v rámci předúpravy vybroušeny na konečnou drsnost pomocí brusného papíru no. 1200. Následně byly ponořeny do alkalické odmašťovací lázně a poté do kyselé mořící lázně. Mořením se dosáhne vyšší adheze, v důsledku zvýšení drsnosti substrátu [33].

Obrázek 23 zobrazuje připravený a tepelně vytvrzený nikl–fosforový povlak na hořčíkové slitině AZ91. Pozorovaný povlak byl homogenní a jeho tloušťka se pohybovala okolo 30  $\mu\text{m}$ , po 4 h depozice. Mezi substrátem a povlakem nebyl pozorován výskyt žádné mezivrstvy, což potvrzuje správnost předúpravy. Nicméně byl v povlaku pozorován výskyt prasklin, které vznikají v důsledku rekrystalizace povlaku, při tepelném vytvrzování. Tyto praskliny nesnižují tvrdost povlaku, mohou ale snižovat korozní vlastnosti povlaku, což je uvedeno v práci [34, 35].



Obrázek 23 Tloušťky Ni–P povlaků na slitině AZ91 při zvětšení 500x

Pomocí SEM, byla zkoumána morfologie deponovaných Ni–P povlaků, jak zobrazuje obrázek 24. Je z něj patrné, že povrch nikel–fosforového povlaku byl homogenní a vykazoval typickou nodulární strukturu.

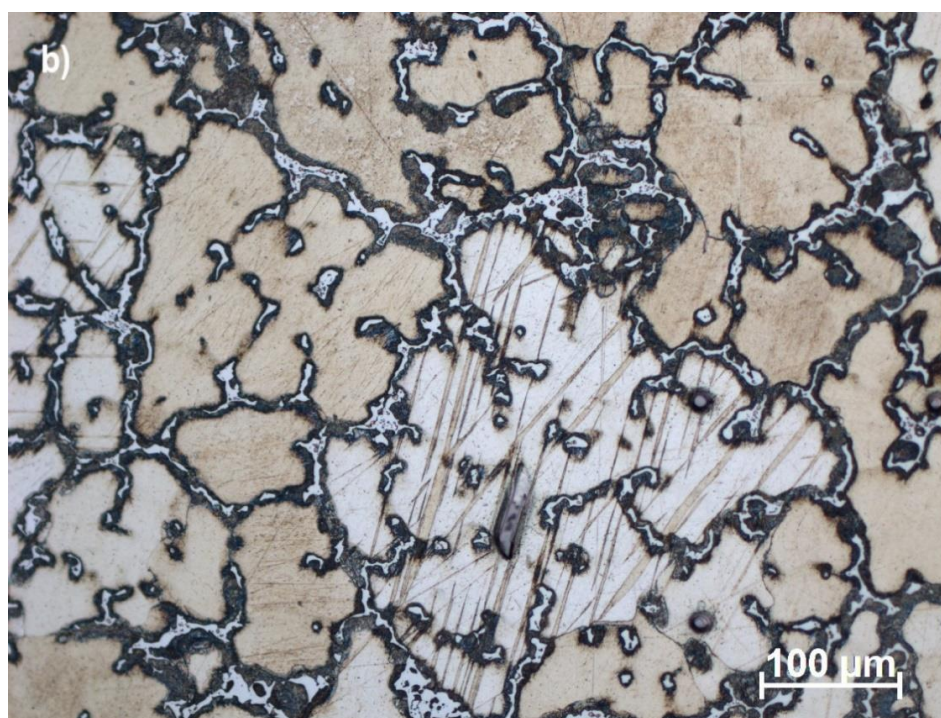
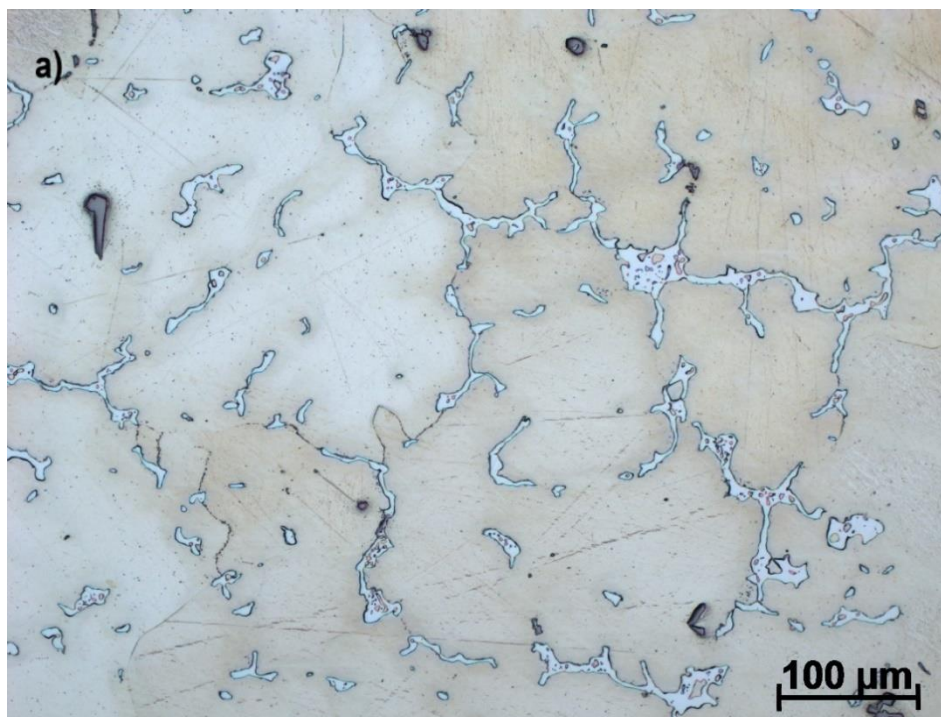


Obrázek 24 Povrch Ni–P povlaku při zvětšení 2000x

Pozorováním mikrostruktury tepelně vytvrzených vzorků slitiny AZ91 (a) byla z kolmého výbrusu patrná absence diskontinuálního precipitátu, v porovnání s nevytvrzenými vzorky (b), jak zobrazuje obrázek 25.

### 5.1.1 Diskuze mikrostruktury slitiny AZ91 po tepelném vytvrzení

Tento poznatek je zdůvodněn tím, že diskontinuální precipitát se v průběhu tepelného vytvrzování rozpustil v tuhém roztoku  $\alpha$ . Při rychlejším ochlazení, než v průběhu výroby slitiny, nedošlo k jeho vyloučení z tuhého roztoku  $\alpha$ . Tato strukturní změna může ovlivňovat vlastnosti substrátu. Czerwinsky [10] uvádí, že žiháním slitiny AZ91 při 693 K dochází k úplnému rozpuštění eutektika a přítomný hliník je následně homogenní v celém tuhém roztoku  $\alpha$ . Čas potřebný k získání zcela homogenní mikrostruktury tvořené pouze zrny tuhého roztoku  $\alpha$  je velmi dlouhá (minimálně 24 hodin při této teplotě) v důsledku velmi pomalé difúze hliníku v hořčíku v pevné fázi. Ke zpětné precipitaci diskontinuálního  $Mg_{17}Al_{12}$  by došlo následným stárnutím při teplotě 430 K po dobu 16 hodin (zpracování T6) aniž by došlo ke vzniku Gunier–Prestonových zón a jiných metastabilních fází.



Obrázek 25 Mikrostruktura vytvrzené (a) a nevytvrzené (b) slitina AZ91 při zvětšení 200x

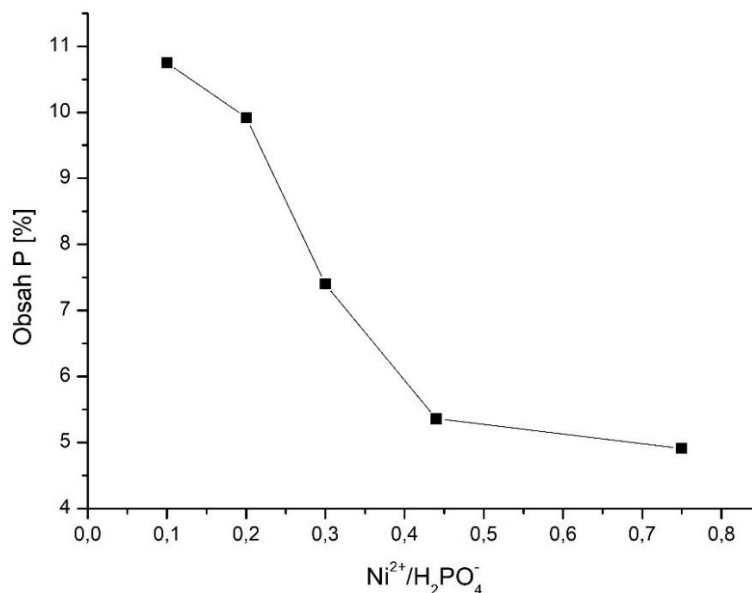
## 5.2 Stanovení obsahu fosforu Ni–P povlaku

Pomocí SEM s využitím EDS analýzy, byl stanoven obsah fosforu v nikl–fosforových povlacích. Ze získaných dat byl zjištěn průměrný obsah niklu a fosforu ve vzorcích pro jednotlivé poměry  $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$ , jak zobrazuje tabulka 14. Z ní vyplývá, že byly připraveny povlaky nízkofosforové (4,91 a 5,36 hm. % fosforu), středofosforové (7,40 a 9,92 hm. % fosforu) a vysokofosforové (10,75 hm. % fosforu).

Tabulka 14 Vliv obsahu fosforu v niklovací lázni na složení Ni–P povlaku

Poměr $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$	P [hm.%]	Ni [hm.%]
0,1	10,75	89,25
0,2	9,92	90,08
0,3	7,40	92,60
0,44	5,36	94,64
0,75	4,91	95,09

Obrázek 26 zobrazuje závislost obsahu fosforu v nikl–fosforovém povlaku na poměru  $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$ . Z této závislosti vyplývá, že s rostoucím poměrem  $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$  v niklovacích lázních, klesá obsah fosforu v deponovaném povlaku.



Obrázek 26 Závislost obsahu fosforu na poměru  $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$

Na všech zkoumaných vzorcích byl proveden tzv. prvkový mapping. Z něj je patrné, že obsah a distribuce niklu a fosforu v povlaku je homogenní ve všech případech, jak zobrazuje obrázek 27 (c) a (e). Jak uvádí obrázek 27 (b) a (d), dochází na hořčikové slitině k lokální změně obsahu prvků. Při porovnání s mikrostrukturou na obrázek 25, lze říci, že se jedná o  $\beta$  fázi, neboli fázi  $Mg_{17}Al_{12}$ . Tato fáze má vyšší obsah hliníku oproti tuhému roztoku  $\alpha$ .

### 5.2.1 Diskuze složení Ni–P povlaku

Ve své práci, připravil Narayanan [29] tři lázně o různém poměru  $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$ . Ni–P

povlak obsahující 13,3 hm. % fosforu, byl vyloučen z lázně, s poměrem  $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$  0,27.

Povlak obsahující 6,7 hm. % fosforu, byl vyloučen z lázně, s poměrem  $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$  0,53.

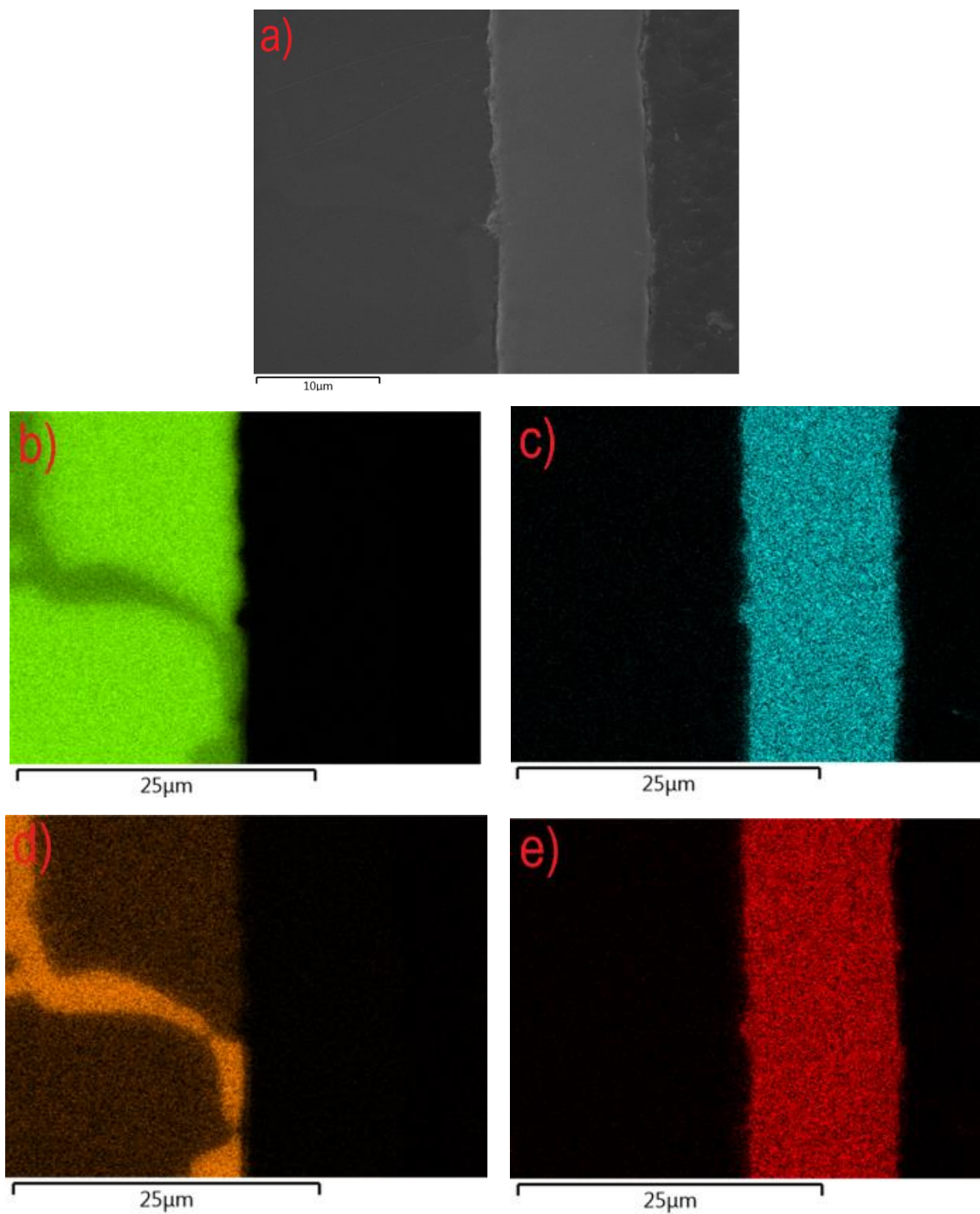
A povlak obsahující 3,34 hm. % fosforu, byl vyloučen z lázně, s poměrem  $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$

0,15. Je třeba však poznamenat, že nízkofosforový povlak obsahující 3,34 hm. % fosforu, by připraven z lázně obsahující jiné komplexotvorné činidlo. U prvních dvou

lázní je patrné, že s rostoucím poměrem  $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$  klesá obsah fosforu v deponovaném

povlaku. U Narayana byl tedy pozorován stejný trend jako v experimentální části.

Jak je z obrázek 27 patrné, deponovaný Ni–P povlak byl rovnoměrně vyloučený, a to bez ohledu na přítomnost jednotlivých fází na povrchu. Je to pravděpodobně způsobeno vhodnou předúpravou, kdy dochází ke sjednocení mikrostruktury v povrchové vrstvě v důsledku tvorby oxidů po kyselém moření. Tepelným vytvrzením při vyšších teplotách může docházet na rozhraní substrátu ke vzniku různých intermetalických fází na bázi Al–Ni. Intermetalické fáze na bázi Al–Ni, které vznikají při tepelném zpracování při zvýšených teplotách, mohou výrazně snížit kvalitu a adhezi Ni–P povlaků k substrátu a tím i odolnost proti opotřebení. Tvorba těchto fází je omezena na oblasti, kde je hliník přítomen v substrátu v dostatečném množství. V případě slitiny AZ91 je vyšší koncentrace hliníku přítomna v  $Mg_{17}Al_{12}$  fázi, která se tvoří na hranicích zrn [36, 37].



Obrázek 27 Prvkový mapping (poměr 0,1), (a) kolmý výbrus Ni-P povlaku, (b) Mg, (c) Ni, (d) Al, (e) P

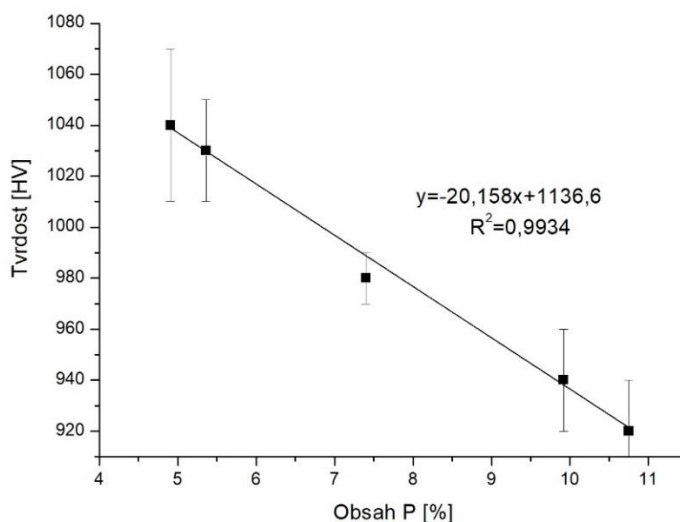
### 5.3 Měření mikrotvrlosti Ni–P povlaku

Z výsledků měření mikrotvrlosti Ni–P povlaků (tabulka 15), vyplývá že nejvyšší tvrdosti bylo dosaženo v případě nízkofosforových povlaků (4,91 hm. % fosforu), a to  $1040 \pm 30$  HV 0,025. Nejnižší tvrdosti bylo dosaženo v případě vysokofosforových povlaků (10,75 hm. % fosforu), a to  $920 \pm 20$  HV 0,025. Všechny naměřené hodnoty byly vyhodnoceny pomocí Dean–Dixonova testu s využitím hladiny významovosti  $\alpha = 0,05$  a jsou uvedeny v příloze jako tabulka 19.

Tabulka 15 Výsledné hodnoty mikrotvrdotí Ni–P povlaků

Obsah fosforu [hm. %]	10,75	9,92	7,40	5,36	4,91
Tvrdot [HV 0,025]	$920 \pm 20$	$940 \pm 20$	$980 \pm 10$	$1030 \pm 20$	$1040 \pm 30$

Z průměrných hodnot byla vynesena závislost tvrdosti vytvrzeného povlaku na obsahu fosforu, jak zobrazuje obrázek 28. Z této závislosti, a z hodnot které uvádí tabulka 15, je patrné, že se zvyšujícím se obsahem fosforu klesá tvrdost vytvrzeného nikl–fosforového povlaku. Tento trend byl pozorován i v pracích [4, 25, 27]. Tento jev je patrně způsoben větším množstvím mřížkových poruch v závislosti na rostoucím obsahu fosforu v povlaku [14, 18, 19].



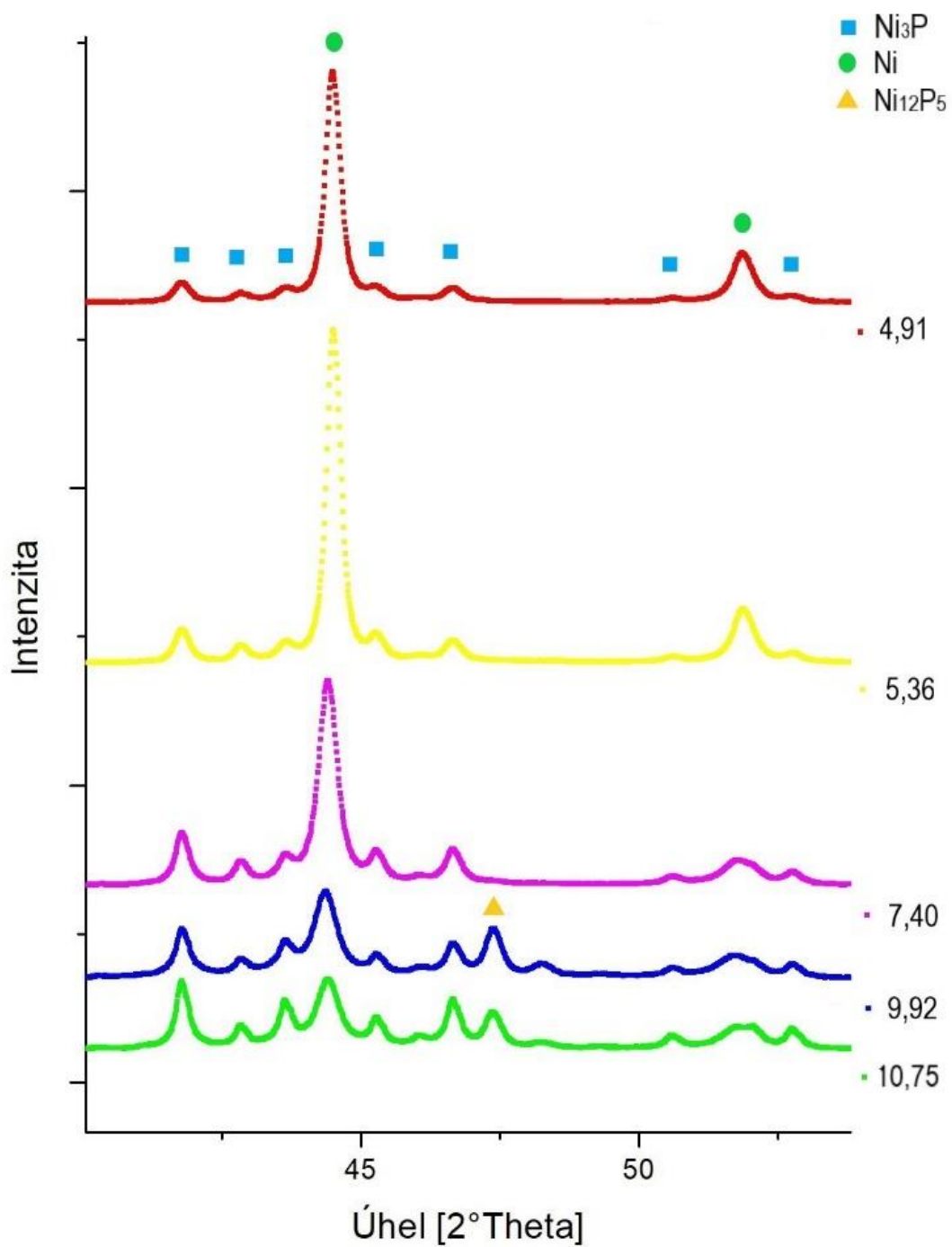
Obrázek 28 Závislosti tvrdosti vytvrzeného povlaku na obsahu fosforu

## 5.4 Rentgenová difrakční analýza Ni–P povlaku

Rentgenovou difrakční analýzou byla zkoumána mikrostruktura, a velikost krystalitů v tepelně vytvrzených nikl–fosforových povlacích. Obrázek 29 zobrazuje difraktogramy Ni–P povlaků pro různé obsahy fosforu. Z těchto difraktogramů vyplývá, že při rozdílném obsahu fosforu v povlaku precipitují fáze v různém množství.

Při úhlu  $2\theta \approx 44^\circ$  lze pozorovat difrakci Ni na rovině (1,1,1). Je patrné, že se pík odpovídající této difrakci se s klesajícím obsahem fosforu zužuje a má vyšší intenzitu, a to až do 5,36 hm. % fosforu v povlaku. U povlaku obsahujícího 4,91 hm. % fosforu dochází k poklesu intenzity tohoto píku, jak zobrazuje obrázek 29. Druhá difrakce Ni na rovině (2,0,0) lze pozorovat na  $2\theta \approx 52^\circ$ , kde byl pozorován stejný trend jako v případě Ni na rovině (1,1,1).

Dále lze pozorovat přítomnost fáze  $\text{Ni}_3\text{P}$ . S klesajícím obsahem fosforu dohází k poklesu intenzity této fáze. Nejlépe lze pozorovat tyto difrakce na úhlech  $2\theta \approx 41^\circ$ ,  $2\theta \approx 43^\circ$  a  $2\theta \approx 46^\circ$  pro roviny (3,2,1), (1,1,2) a (1,4,1). U nízkofosforových povlaků krystalizuje více fáze Ni a u vysokofosforových precipituje více fáze  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Tento poznatek uvádí ve své práci také Narayanan a Agarwala [21, 11]. U vysokofosforových povlaků (9,92 a 10,75 hm.% fosforu) byla pozorována také přítomnost metastabilní fáze  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  při úhlu  $2\theta \approx 47^\circ$ . Podle prací [8, 11, 26] se tato fáze po tepelném vytvrzení nemůže v povlaku vyskytovat, protože k jejímu zániku dochází kolem teploty  $350^\circ\text{C}$ . Keong [25] ve své práci uvádí, že tato fáze může v povlacích vznikat také za touto teplotou, jak zobrazuje obrázek 8. Přítomnost této fáze je pravděpodobně způsobena nedokonalou transformací z původně amorfni matrice na směs krystalického Ni a stabilní fáze  $\text{Ni}_3\text{P}$ .



Obrázek 29 Difraktogramy pro různé obsahy fosforu s popisem příslušných fází

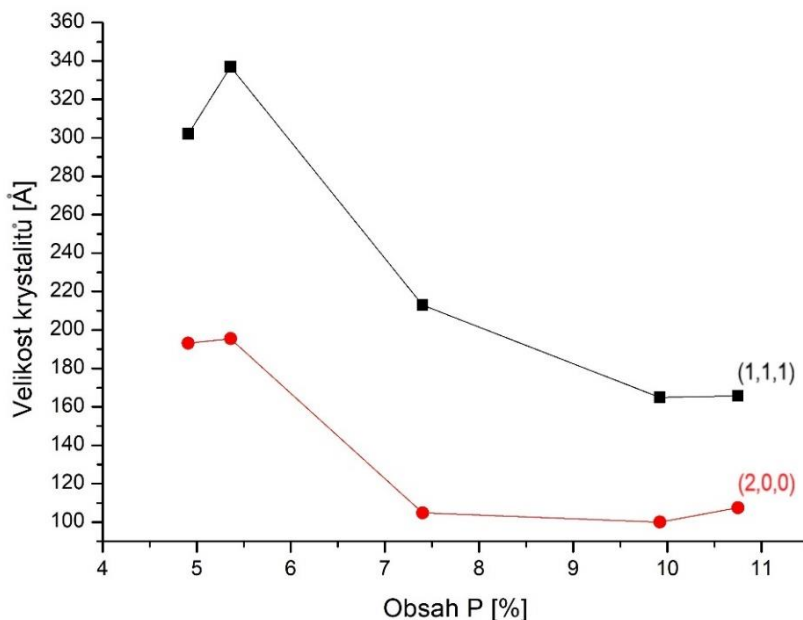
### 5.4.1 Krystalizace Ni

Tabulka 16 zobrazuje naměřené velikosti krystalitů pro fázi Ni. Vyplývá z ní, že s rostoucím obsahem fosforu v povlacích klesá velikost krystalitů této fáze. Největší velikosti krystalitů bylo dosaženo pro povlak obsahující 5,36 hm. % fosforu, a to 337,02 Å pro rovinu (1,1,1) a 195,46 Å pro rovinu (2,0,0).

Tabulka 16 Naměřené velikosti krystalitů pro Ni fázi

Poměr $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$	Obsah P [%]	Velikost krystalitů [Å]	
		Rovina (1,1,1)	Rovina (2,0,0)
0,10	10,75	165,74	107,55
0,20	9,92	164,92	100,06
0,30	7,4	212,98	104,83
0,44	5,36	337,02	195,46
0,75	4,91	302,06	193,19

Pro lepší prezentaci dat byla sestrojena závislost velikosti krystalitů fáze Ni na rovinách (1,1,1) a (2,0,0) na obsahu fosforu v tepelně vytvrzených Ni–P povlacích (obrázek 30). Z této závislosti je patrné, že s rostoucím obsahem fosforu klesá velikost krystalitů Ni. Tento jev je způsoben bráněním krystalizace Ni precipitáty Ni<sub>3</sub>P, podobně jako v práci [34].



Obrázek 30 Závislost růstu krystalitů Ni na obsahu fosforu

### 5.4.2 Krystalizace Ni<sub>3</sub>P

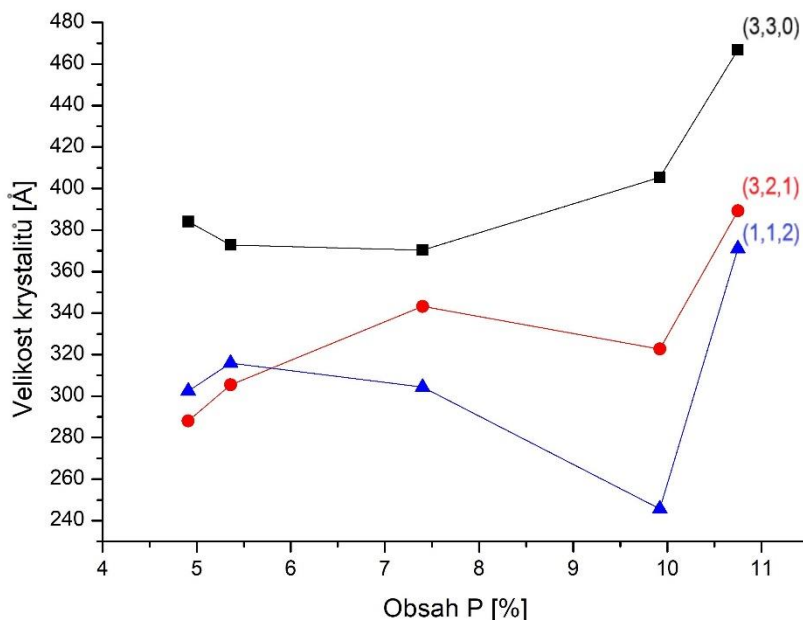
Pro lepší prezentaci dat byly naměřené hodnoty velikosti krystalitů pro Ni<sub>3</sub>P fázi rozděleny do dvou skupin v závislosti na podobnosti růstu krystalitů Ni<sub>3</sub>P, tabulka 17 a tabulka 18.

Tabulka 17 zobrazuje naměřené velikosti krystalitů pro fázi Ni<sub>3</sub>P v rovinách (3,3,0), (3,2,1) a (1,1,2). Vyplývá z ní, že s rostoucím obsahem fosforu roste velikost krystalitů této fáze.

Tabulka 17 Naměřené velikosti krystalitů pro Ni<sub>3</sub>P fázi v rovinách (3,3,0), (3,2,1) a (1,1,2)

Poměr $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$	Obsah P [%]	Velikost krystalitů [Å]		
		Rovina (3,3,0)	Rovina (3,2,1)	Rovina (1,1,2)
0,10	10,75	466,85	389,25	371,11
0,20	9,92	405,41	322,68	245,65
0,30	7,4	370,31	343,19	304,33
0,44	5,36	372,83	305,41	315,94
0,75	4,91	384,04	288,05	302,46

Pro lepší prezentaci dat byla sestrojena závislost velikosti krystalitů fáze Ni<sub>3</sub>P v rovinách (3,3,0), (3,2,1) a (1,1,2) na obsahu fosforu v Ni–P povlacích, jak zobrazuje obrázek 31.



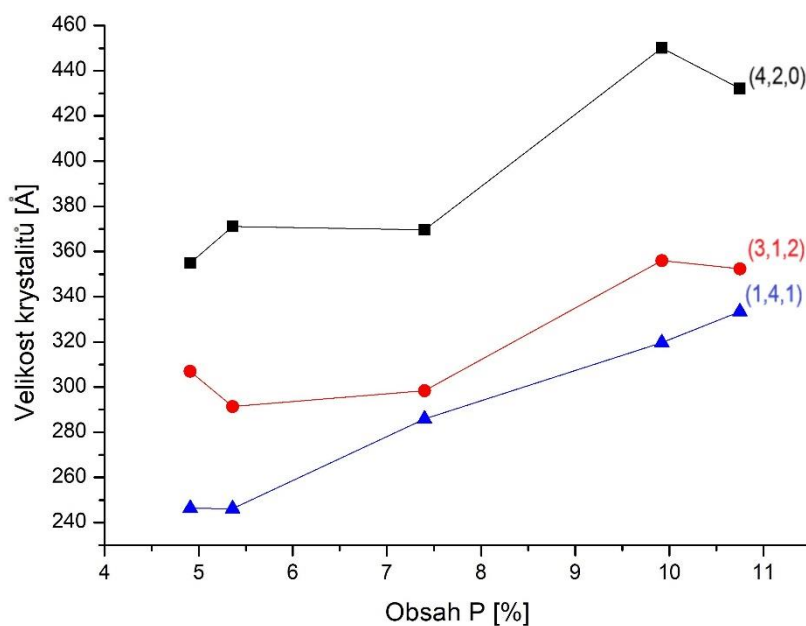
Obrázek 31 Závislost růstu krystalitů Ni<sub>3</sub>P na obsahu fosforu v rovinách (3,3,0), (3,2,1) a (1,1,2)

Tabulka 18 zobrazuje naměřené velikosti krystalitů pro fázi Ni<sub>3</sub>P v rovinách (4,2,0), (3,1,2) a (1,4,1). Vyplývá z ní, že s rostoucím obsahem fosforu roste velikost krystalitů této fáze stejně jako v předchozím případě (tabulka 17).

Tabulka 18 Naměřené velikosti krystalitů pro Ni<sub>3</sub>P fázi v rovinách (4,2,0), (3,1,2) a (1,4,1)

Poměr $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$	Obsah P [%]	Velikost krystalitů [Å]		
		Rovina (4,2,0)	Rovina (3,1,2)	Rovina (1,4,1)
0,10	10,75	432,15	352,32	333,38
0,20	9,92	450,06	355,95	319,72
0,30	7,4	369,53	298,38	285,86
0,44	5,36	371,08	291,39	246,25
0,75	4,91	354,93	306,90	246,35

Pro lepší prezentaci dat byla sestrojena závislost velikosti krystalitů fáze Ni<sub>3</sub>P v rovinách (4,2,0), (3,1,2) a (1,4,1) na obsahu fosforu v Ni–P povlacích, jak zobrazuje obrázek 32.



Obrázek 32 Závislost růstu krystalitů Ni<sub>3</sub>P na obsahu fosforu v rovinách (4,2,0), (3,1,2) a (1,4,1)

### 5.4.3 Diskuze mikrostruktury Ni–P povlaků

Na základě literatury [4, 14, 19] je zřejmé, že množství fáze  $\text{Ni}_3\text{P}$  ovlivňuje výslednou tvrdost tepelně vytvrzených Ni–P povlaků. Z vynesných závislostí velikostí krystalitů  $\text{Ni}_3\text{P}$  na obsahu fosforu v povlaku (obrázek 31 a obrázek 32) vyplývá, že s rostoucím obsahem fosforu v povlacích roste velikost krystalitů  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Při porovnání velikostí krystalitů  $\text{Ni}_3\text{P}$  v povlacích s výslednou tvrdostí povlaku (tabulka 15) v závislosti na obsahu fosforu, je pozorován opačný trend. Pokluda [38] uvádí, že s růstem (hrubnutím) zrna dochází ke zhoršení mechanických vlastností materiálu. A proto s rostoucí velikostí krystalitů fáze  $\text{Ni}_3\text{P}$  tedy klesá tvrdost vytvrzeného povlaku. S tímto jevem souvisí i důvod tepleného vytvrzení při  $400\text{ }^\circ\text{C}$  [9], po dobu 1 h. Při teplotách nižších než  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , dochází k nukleaci a postupnému růstu  $\text{Ni}_3\text{P}$  fáze. Za touto teplotou dochází k hrubnutí zrna, což se projeví prudkým poklesem tvrdosti, jak uvádí obrázek 7. Dále je pokles tvrdost vysokofosforových povlaků způsoben přítomností vyššího množství mřížkových poruch a mikrodeformací, což je pozorováno i v pracích [8, 18].

## 6 ZÁVĚR

V této práci byla popsána příprava a charakterizace bezproudých tepelně vytvrzených nikl–fosforových povlaků a hořčikové slitiny AZ91. Pomocí LM a SEM bylo zjištěno, že připravené Ni–P povlaky byly rovnoměrně deponované (obrázek 23) a z hlediska prvkového složení homogenní (obrázek 27). Bylo zjištěno, že tepelným vytvrzením dochází ke změně mikrostruktury slitiny AZ91, kdy za vyšších teplot dochází k rozpuštění diskontinuálního precipitátu v tuhém roztoku  $\alpha$ , jak zobrazuje obrázek 25.

- Bylo zjištěno, že obsah fosforu v povlacích klesá v závislosti na rostoucím poměru  $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$  v niklovací lázni, jak zobrazuje obrázek 26.
- Dále bylo stanoveno, že se tvrdost povlaku klesá s rostoucím obsahem fosforu v povlaku. Tuto závislost zobrazuje tabulka 15 a obrázek 28. Nejvyšší tvrdost byla naměřena v případě nízkofosforového povlaku (4,91 hm. % fosforu), a to  $1040 \pm 30$  HV 0,025.
- Provedením XRD analýzy, bylo možné pozorovat krystalizaci fáze Ni a Ni<sub>3</sub>P v povlaku. S rostoucím obsahem fosforu docházelo k poklesu velikosti krystalitů fáze Ni. Největší velikosti krystalitů Ni bylo dosaženo pro povlak obsahující 5,36 hm. % fosforu, a to 337,02 Å pro rovinu (1,1,1) a 195,46 Å po rovinu (2,0,0). S rostoucím obsahem fosforu docházelo k nárůstu velikosti krystalitů fáze Ni<sub>3</sub>P. Největší velikosti krystalitů Ni<sub>3</sub>P bylo dosaženo pro povlak obsahující 10,75 hm. % a to až 466 Å. Tyto závislosti dokládá obrázek 30 až 32.
- Množství těchto vyloučených fází ovlivňuje tvrdost povlaku. Lze tedy říci, že krystalické Ni–P povlaky obsahující značné množství malých precipitátů Ni<sub>3</sub>P dosahují nejvyšší tvrdosti.

Na základě těchto poznatků si dovoluji navrhnout možná témata pro další bakalářské či diplomové práce, které by doplnily a navázaly na současný výzkum v oblasti bezproudého niklování na hořčikových slitinách:

- Vliv obsahu fosforu v Ni–P povlaku na jeho tribologické vlastnosti
- Vliv obsahu fosforu v Ni–P povlaku na jeho korozní a elektrochemické vlastnosti
- Možnosti ovlivnění prvkového složení Ni–P povlaků
- Závislost teploty tepelného vytvrzení na mechanických vlastnostech Ni–P povlaků

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] HUO, Hongwei, Ying LI a Fuhui WANG. Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer. *Corrosion Science*. 2004, 46(6), 1467-1477. DOI: 10.1016/j.corsci.2003.09.023. ISSN 0010938X. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X03002658>
- [2] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0600-1.
- [3] FRIEDRICH, Horst E. a Barry L. MORDIKE. *Magnesium technology: metalurgy, design data, applications*. New York: Springer, c2006. ISBN 978-3-540-20599-9.
- [4] RIEDEL, Wolfgang. *Electroless nickel plating*. Reprinted. Metals Park, Ohio: ASM International, 1991. ISBN 09-044-7712-6.
- [5] SAHOO, Prasanta a Suman KALYAN DAS. Tribology of electroless nickel coatings – A review. *Materials & Design*. 2011, **April 2011**(Volume 32, 4), Pages 1760-1775. DOI: 10.1016.
- [6] SUDAGAR, Jothi, Jianshe LIAN a Wei SHA. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, **2013**(Volume 571), Pages 183-204. ISSN 0925-8388.
- [7] AMBAT, Rajan a W ZHOU. Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters. *Surface and Coatings Technology*. 2004, **179**(2-3), 124-134. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00866-1. ISSN 02578972. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897203008661>
- [8] KUNDU, Sanjib, Suman Kalyan DAS a Prasanta SAHOO. Properties of Electroless Nickel at Elevated Temperature-a Review. *Procedia Engineering*. 2014, **97**, 1698-1706. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.12.321. ISSN 18777058. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S187770581403389X>
- [9] HIGGS, C.E. The effect of heat treatment on the structure and hardness of an electrolessly deposited nickel-phosphorus alloy. *Electrodeposition and Surface Treatment*. 1974, **2**(4), 315-326. DOI: 10.1016/0300-9416(74)90007-8. ISSN 03009416. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0300941674900078>
- [10] CZERWINSKI, Frank, ed. *Magnesium Alloys – Design, Processing and Properties*. Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka. Croatia: InTech, 2011. ISBN 978-953-307-520-4.
- [11] DRÁPALA, Jaromír, Lumír KUCHAR, Karel TOMÁŠEK a Zuzanka TROJANOVÁ. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík-příměs*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2004. ISBN 80-248-0579-0.
- [12] DUNCAN, Ronald. *Plating and Surface Finish*. 1996, 83.
- [13] GLENN O. MALLORY, JUAN B. HAJDU, EDITORS, Glenn O. Mallory, Juan B. Hajdu, editors a SPONSORED AND PUBLISHED BY AMERICAN ELECTROPLATERS AND SURFACE FINISHERS SOCIETY. *Electroless plating: fundamentals and applications*. Reprint ed. Norwich, NY: Kroyes Publications/William Andrew Publishing, 2009. ISBN 978-081-5512-776.
- [14] AGARWALA, VIJAYA. Electroless alloy/composite coatings: A review. *Sadhana*. India, 2003, **2003**(Vol. 28), 475-493.
- [15] GUTZEIT, G. a KRING, A. *US Pat.*, . 2.658.841 1953.

- [16] OGUOCHA, I.N.A., R. TAHERI, S. YANNACOPOULOS, W.A. UJU, R. SAMMYNAIKEN, S. WETTIG a Y.-F. HU. Temperature effects on the chemical composition of nickel–phosphorus alloy thin films. *Thin Solid Films*. 2010, 518(8), 2045-2049. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.09.007. ISSN 00406090. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609009014527>
- [17] PARKINSON, Ron. Properties and applications of electroless nickel. *Nickel Development Institute*. 1995, (10081), 33.
- [18] SAMPATH KUMAR, P. a P. KESAVAN NAIR. Studies on crystallization of electroless Ni–P deposits. *Journal of Materials Processing Technology*. 1996, 56(1-4), 511-520. DOI: 10.1016/0924-0136(96)85110-7. ISSN 09240136. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0924013696851107>
- [19] KEONG, K.G, W SHA a S MALINOV. Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel–phosphorus deposits with high phosphorus content. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, 334(1-2), 192-199. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01798-4. ISSN 09258388. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838801017984>
- [20] VAFAEI-MAKHSOOS, E., Edwin L. THOMAS a Louis E. TOTH. Electron microscopy of crystalline and amorphous Ni-P electrodeposited films: In-situ crystallization of an amorphous solid. *Metallurgical Transactions A*. 1978, 9(10), 1449-1460. DOI: 10.1007/BF02661817. ISSN 0360-2133. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02661817>
- [21] GASSMANN, E., J. E. KUO a R. N. ZARE. Electrokinetic Separation of Chiral Compounds. *Science*. 1985, 230(4727), 813-814. DOI: 10.1126/science.230.4727.813. ISSN 0036-8075. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.230.4727.813>
- [22] KEONG, K. G., W. SHA a S. MALINOV. *Journal of Materials Science*. 37(20), 4445-4450. DOI: 10.1023/A:1020641611389. ISSN 00222461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1020641611389>
- [23] Yan M, Ying HG, Ma TY. Improved microhardness and wear resistance of the as-deposited electroless Ni–P coating. *Surf Coat Technol* 2008; 202(24):5909–13.
- [24] MOLLA, H. R., H. MODARRESS a M. ABDOUSS. Electroless nickel–phosphorus deposition on carbon steel CK-75 and study of the effects of some parameters on properties of the deposits. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2012, 9(2), 183-188. DOI: 10.1007/s11998-009-9231-z. ISSN 1547-0091. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11998-009-9231-z>
- [25] AHMADI ASHTIANI, Amir, Soheila FARAJI, Sepideh AMJAD IRANAGH a Amir Hossein FARAJI. The study of electroless Ni–P alloys with different complexing agents on Ck45 steel substrate. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017, 10, S1541-S1545. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.05.015. ISSN 18785352. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535213001354>
- [26] MAINIER, Fernando B., Maria P. Cindra FONSECA, Sérgio S. M. TAVARES a Juan M. PARDAL. Quality of Electroless Ni-P (Nickel-Phosphorus) Coatings Applied in Oil Production Equipment with Salinity. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2013, 01(06), 1-8. DOI: 10.4236/msce.2013.16001. ISSN 2327-6045. Dostupné také z: <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/msce.2013.16001>

- [27] R. P. Tracy and G. J. Shawham, "Practical Guide to Using Ni-P Electroless Nickel Coatings," *Material Performance*, Vol. 29, No. 7, 1990, pp. 65-70.
- [28] MA, Chunyang, Feifei WU, Yumei NING, Fafeng XIA a Yongfu LIU. Effect of heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P-SiC nanocomposite coatings. *Ceramics International*. 2014, **40**(7), 9279-9284. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.01.150. ISSN 02728842. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884214001771>
- [29] SANKARA NARAYANAN, T.S.N., I. BASKARAN, K. KRISHNAVENI a S. PARTHIBAN. Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*. 2006, **200**(11), 3438-3445. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.10.014. ISSN 02578972. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897204009892>
- [30] *Verkon* [online]. VERKON, 2009 [cit. 2018-02-19]. Dostupné z: <https://www.verkon.cz/>
- [31] *LAC* [online]. 2018 [cit. 2018-02-19]. Dostupné z: <http://www.lac.cz/cs/pece-a-susarny/muflova-laboratorni-pec-lmh>
- [32] *PANalytical* [online]. 2018 [cit. 2018-02-18]. Dostupné z: <http://www.panalytical.com/Home.htm>
- [33] LIU, Zhenmin a Wei GAO. Electroless nickel plating on AZ91 Mg alloy substrate. *Surface and Coatings Technology*. 2006, **200**(16-17), 5087-5093. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.05.023. ISSN 02578972. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897205006262>
- [34] SADREDDINI, S. a A. AFSHAR. The effect of heat treatment on properties of Ni-P-SiO<sub>2</sub> nano-composite coating. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016, **52**(3), 492-499. DOI: 10.1134/S2070205116030254. ISSN 2070-2051. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1134/S2070205116030254>
- [35] AHMADIZADEH, S. The effects of heat treatment on structure and corrosion behaviour of electroless Ni-P deposits on Al5083 alloy. *Proceedings of Iran International Aluminum Conference*. Tehran, 2009, **2009**, 4.
- [36] ZHANG, W.X., J.G. HE, Z.H. JIANG, Q. JIANG a J.S. LIAN. Electroless Ni-P layer with a chromium-free pretreatment on AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2007, **201**(8), 4594-4600. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.09.312. ISSN 02578972. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897206012977>
- [37] NOVÁK, M., D. VOJTĚCH, P. NOVÁK a T. VÍTŮ. Tribological properties of heat-treated electroless Ni-P coatings on AZ91 alloy. *Applied Surface Science*. 2011, **257**(23), 9982-9985. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.06.119. ISSN 01694332. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433211009950>
- [38] J. POKLUDA et al.: *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek*. PC DIR Brno 1994

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

hm. %	Hmotnostních procent
Mg	Značka hořčíku z periodické soustavy prvků
Al	Značka hliníku z periodické soustavy prvků
Zn	Značka zinku z periodické soustavy prvků
Fe	Značka železa z periodické soustavy prvků
Ni	Značka niklu z periodické soustavy prvků
Cu	Značka mědi z periodické soustavy prvků
AZ91	Hořčíková slitina obsahující 9 % hliníku a 1 % zinku
$T_L$	Teplota liquidu
$T_S$	Teplota solidu
$T_P$	Teplota dvoufázové oblasti
Ni–P	Nikl–fosforový povlak
NiP	Amorfní nikl
$Ni_3P$	Fáze přítomná v nikl–fosforovém povlaku
$Ni_{12}P_5$	Přechodná fáze přítomná v nikl–fosforovém povlaku
HV	Zkouška mikrotvrdosti podle Vickerse
LM	Světelná mikroskopie
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
XRD	Rengenová difrakční analýza
EDS	Energiově disperzní spektrometrie
fcc	Face centered cubic
bct	Body centered tetragonal
GDOES	Glow–Discharge Optical Emission Spectroscopy

## PŘÍLOHY

Tabulka 19 Vyhodnocené hodnoty mikrotvrdostí podle Dean–Dixonova testu

Obsah fosforu [%]	10,75 [HV]	9,92 [HV]	7,40 [HV]	5,36 [HV]	4,91 [HV]
1	903	912	958	992	1009
2	904	912	959	1019	1019
3	904	927	967	1019	1019
4	919	927	975	1019	1019
5	919	934	975	1027	1055
6	935	935	975	1028	1055
7	935	958	984	1028	1094
8	950	959	984	1037	–
9	951	959	992	1065	–
10	–	–	992	1075	–
11	–	–	992	–	–
Průměr	920	940	980	1030	1040
Odchylka	20	20	10	20	30