



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA POVLAKŮ NA BÁZI NI-P NA TVÁŘENÝCH HOŘČÍKOVÝCH SLITINÁCH

NI-P BASED COATINGS PREPARATION ON WROUGHT MAGNESIUM ALLOYS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Buchtík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0916/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Martin Buchtík	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.	
Konzultanti:	Ing. Petr Kosár	

Název diplomové práce:

Příprava povlaků na bázi Ni-P na tvářených hořčíkových slitinách

Zadání diplomové práce:

Cílem diplomové práce je příprava povlaků na bázi Ni-P na tvářených hořčíkových slitinách AZ31 a AZ61. Ni-P povlaky budou na hořčíkové slitiny aplikované pomocí bezproudé depozice. Cílem práce je posouzení vlivu chemického složení a struktury hořčíkových slitin na přípravu povlaků a jejich výsledné charakteristiky. Rovněž bude studován vliv parametrů přípravy povlaků na jejich vlastnosti.

Termín odevzdání diplomové práce: 6.5.2016

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Martin Buchtík
Student(ka)

Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce byl souhrn všech kroků a poznatků potřebných k vyloučení kvalitních Ni-P povlaků na tvářených hořčíkových slitinách AZ31 a AZ61. V teoretické části je pojednáno o tvářených hořčíkových slitinách AZ31 a AZ61 včetně jejich fázového složení. Jsou uvedeny také možné metody jejich zpracování. Následně je podrobně popsán mechanismus depozice Ni-P povlaků včetně složek potřebných pro bezproudé vyloučení povlaků a faktorů ovlivňujících kvalitu a vlastnosti těchto povlaků. Teoretická část je zakončena souborem rešerší, ve kterých se autoři jednotlivých prací zabývají předúpravou substrátu, přípravou, charakterizací a měřením mechanických, strukturních a korozních vlastností vyloučených povlaků. V samotné experimentální části jsou popsány optimalizace předúpravy optimalizace parametrů a složení niklovací lázně vhodné pro hořčíkové slitiny. U vyloučených Ni-P povlaků byla pomocí optické a elektronové mikroskopie pozorována mikrostruktura, přítomná mezivrstva mezi povlakem a substrátem a chemické složení vyloučených povlaků. Nakonec byla provedena mechanická charakterizace Ni-P povlaků pomocí mikrotvrdoměru.

ABSTRACT

The aim of this diploma thesis was summary of all steps and knowledge necessary to deposition of quality Ni-P coatings deposited on wrought magnesium alloys AZ31 and AZ61. There is the treatise about wrought magnesium alloys AZ31 and AZ61. Thesis includes its phase composition in the theoretical part. There are given its possible processing methods too. Next, there is described the mechanism of deposition of Ni-P coatings, components required to electroless deposition and factors affecting the quality and properties of these coatings. The theoretical part is ended by serie of reviews. Authors of these reviews deal with pretreatment of substrates, preparation, characterization and measuring of mechanical, structure and corrosion properties of deposited coatings. The optimalization of pretreatment, parametres and composition of nickel bath suitable for magnesium alloys is described in experimental part. The microstructure, present interlayer between substrate and Ni-P coating and chemical composition of deposited coatings was observed and measured by optical and electron microscopy. The mechanical characterization of Ni-P coatings was performed by microhardness tester.

KLÍČOVÁ SLOVA

Bezproudé niklování, Ni-P povlaky, hořčíková slitina, AZ31, AZ61, předúprava, mikrotvrdomost.

KEYWORDS

Electroless nickel deposition, Ni-P coatings, magnesium alloy, AZ31, AZ61, pretreatment, microhardness.

BUCHTÍK, M. *Příprava povlaků na bázi Ni-P na tvářených hořčičkových slitinách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 76 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval Ing. Jaromírovi Wasserbauerovi, Ph.D. a Ing. Petrovi Kosárovi za vstřícnost při konzultacích a pomoc při zpracování, za odborné vedení a rady při zpracování této práce.

Tato práce byla podpořena projektem r.č. LO1211, Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně - udržitelnost a rozvoj (Národního programu udržitelnosti I, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy).

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TVÁŘENÉ HOŘČÍKOVÉ SLITINY	9
2.1	Hořčíkové slitiny na bázi Mg–Al–Zn	9
2.2	Technologie tváření hořčíkových slitin	11
2.2.1	Válcování	11
2.2.2	Kování	12
2.2.3	Tažení	12
2.2.4	Thixocasting	12
2.2.5	Protlačování	13
2.3	Hořčíková slitina AZ31	13
2.4	Hořčíková slitina AZ61	14
2.5	Fázové složení a krystalizace slitin AZ31 a AZ61	15
3	PROCES BEZPROUDÉ DEPOZICE NIKL-FOSFOROVÉHO POVLAKU	16
3.1	Složky tvořící niklovací lázeň	16
3.1.1	Zdroj nikelnatých iontů	16
3.1.2	Redukční činidla	17
3.1.3	Komplexotvorná činidla	17
3.1.4	Stabilizátory	18
3.2	Komplexní sloučeniny niklu	20
3.3	Faktory ovlivňující depozici Ni-P povlaků	21
3.3.1	Vliv teploty	21
3.3.2	Vliv pH lázně	23
3.3.3	Vliv složení lázně	24
3.3.4	Vliv vytíženosti lázně	25
3.3.5	Vliv stáří lázně	25
3.4	Mechanismus depozice	26
3.4.1	Redukce niklu	26
3.4.2	Redukce fosforu	27
3.5	Charakteristika Ni-P povlaků	28
3.5.1	Měření mikrotvrdosti	28
3.6	Současný výzkum v oblasti předúpravy a depozice Ni-P povlaků na hořčíkových slitinách	30
3.6.1	Vliv substrátu na bezproudou depozici Ni-P povlaku na hořčíkových slitinách	30
3.6.2	Předúprava pomocí kyseliny fosforečné a manganofosfátových povlaků	30

3.6.3	Možné předpravy a aktivace na hořčíkové slitině AZ91	31
3.6.4	Předúprava pomocí zinkovací lázně	31
3.6.5	Vliv pH na stabilitu lázně a vlastnosti vyloučených povlaků	32
3.6.6	Příprava a studium mikrostruktury Ni-P povlaků na AZ31	33
3.6.7	Charakteristika Ni-P a Ni-P kompozitních povlaků vyloučených na slitině AZ31 34	
3.6.8	Příprava, studium morfologie a mechanických vlastností Ni-P a Ni-P/ZrO ₂ kompozitního povlaku na slitině AZ31	35
3.6.9	Studium mechanismu depozice Ni-P povlaku na slitině AZ31	35
3.6.10	Příprava a studium mikrostruktury Ni-P povlaků na AZ61	36
4	CÍLE PRÁCE	37
5	POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍSTROJE	38
5.1	Použité chemikálie	38
5.2	Pokovovaný materiál	38
5.2.1	Hořčíková slitina AZ31	38
5.2.2	Hořčíková slitina AZ61	38
5.3	Přístroje a zařízení	39
5.3.1	Metalografická pila Discotom-6	39
5.3.2	Metalografická pila Secotom-50	39
5.3.3	Automatický lis Citopress-10	40
5.3.4	Metalografická bruska Tegamin-25	40
5.3.5	Invertovaný světelný mikroskop Zeiss Axio Observer	41
5.3.6	Mikrotvrdoměr LECO AMH43	41
5.3.7	Rastrovací elektronový mikroskop Zeiss Evo LS-10	42
5.3.8	Vodní lázeň MLL 147	42
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	43
6.1	Příprava a optimalizace depozice niklových povlaků	43
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	48
7.1	Optimalizace parametrů niklovací lázně	48
7.1.1	Optimalizace pH lázně	48
7.1.2	Změna koncentrace složek v niklovací lázni	50
7.1.3	Alkalické odmašťování vzorků	50
7.1.4	Zinkovací lázeň s obsahem ZnO	50
7.1.5	Kyselé moření – optimalizace koncentrace a doby moření	53
7.2	Charakterizace Ni-P povlaků	60

7.2.1	Měření mikrotvrdosti.....	60
7.2.2	Prvková analýza vyloučených Ni-P povlaků	62
8	DISKUZE A SHRNU TÍ EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI	66
8.1	Předúprava substrátu.....	66
8.2	Depozice Ni-P povlaku.....	67
8.3	Úprava mechanismu a předpoklady průběhu reakce	67
8.3.1	Mechanismus redukce niklu.....	68
8.3.2	Mechanismus redukce fosforu	68
8.4	Charakterizace vyloučených Ni-P povlaků	69
9	ZÁVĚR.....	70
10	LITERATURA.....	72
11	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	76
12	PŘÍLOHY.....	77

1 ÚVOD

Tvářené hořčíkové slitiny, mezi které se řadí i AZ31 a AZ61, patří mezi jedny z nejlehčích konstrukčních kovových materiálů a jsou tedy potenciálním materiálem například pro automobilový, letecký, telekomunikační a elektrochemický průmysl. [1; 2] Oproti ocelovým materiálům se vyznačují nízkou hustotou a vysokým poměrem pevnosti a hmotnosti. Nicméně jedním z největších omezení využití je jejich nízká korozní odolnost [3] a vysoká chemická a elektrochemická reaktivita, převážně ve vlhkém prostředí nebo ve vodě. [4]

Aby se předešlo těmto nevýhodám, bývají na povrchu slitin nanášeny různé povlaky nebo ochranné vrstvy. [5] Díky svým vhodným vlastnostem se v posledních letech pro tento účel využívá bezproudově vyloučených Ni-P povlaků. Vylučování Ni-P povlaku je autokatalytický děj probíhající na povrchu substrátu. Během procesu dochází k vyredukování elementárního niklu a fosforu na katalyticky aktivní povrch pokovovaného substrátu. Na rozdíl od elektrolytického niklování není u chemického niklování zapotřebí elektrického proudu, což snižuje náklady na provoz celého procesu. Navíc bezproudově vyloučený nikl má jednotný a rovnoměrný povlak po celém vzorku a má dobrou hloubkovou účinnost a korozní odolnost. [6]

Před samotným procesem depozice, musí být vzorek vhodně předupraven, aby nedocházelo ke snížení fyzikálních, chemických i mechanických vlastností povlaku na povrchu substrátu. Proces předúpravy zahrnuje kroky, jakými jsou odmaštění, moření, aktivace aj. Průmysl vyhledává i takové předúpravy, které by nezahrnovaly šestimocný chrom, fluoridy nebo takové látky, které by příliš nezatěžovaly životní prostředí.

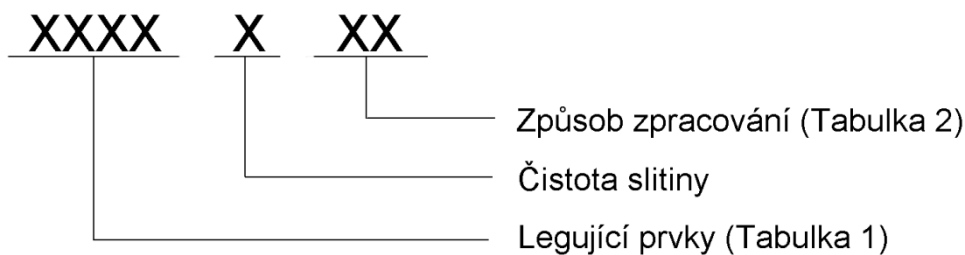
2 TVÁŘENÉ HOŘČÍKOVÉ SLITINY

Z důvodu zlepšení mechanických vlastností, jakými jsou například modul pružnosti, pevnost, tažnost, dále korozní odolnost a slévatelnost je hořčík legován mnohými legujícími prvky. Mezi nejpoužívanější druhy hořčíkových slitin patří slitiny na bázi Mg–Al–Zn.

2.1 Hořčíkové slitiny na bázi Mg–Al–Zn

U těchto slitin je hlavním doprovodným prvkem hliník a zinek. Hliník se přidává z důvodu zlepšení pevnosti, slévatelnosti a snížení smrštění během procesu tuhnutí. Množství hliník bývá nejčastěji v rozmezí 1– 9 hm. %. Další složkou je zinek. Zinek se přidává z důvodu zvýšení pevnosti. Další významnou složkou je mangan. Mangan se přidává z důvodu zvýšení korozní odolnosti, zlepšení svařitelnosti a dokáže na sebe navázat Fe a Ni, čímž sníží jejich negativní vliv na korozi. Dále mangan zvyšuje mez kluzu. Přídavkem těchto legujících přísad dochází sice ke zlepšení některých vlastností, na druhou stranu dojde ke zhoršení jiných vlastností. Přídavkem hliníku dochází ke zhoršení odolnosti proti creepu a poklesu plastických vlastností. Přídavkem zinku se zvýší vnitřní pnutí ve slitině, a tím dochází k tvorbě mikrotrhin. Mezi nejznámější hořčíkové slitiny na bázi Mg–Al–Zn patří slitiny AZ31, AZ61 a AZ91. [7]

Značení těchto slitin bývá nejčastěji uváděno ve tvaru:



První znaky uvádějí hlavní legující prvky a jejich množství v hmotnostních procentech zaokrouhlené na celé číslo. Pořadí čísel se uvádí vzhledem k pořadí legujících prvků označených písmeny. Značení je uvedeno v přehledné tabulce (Tabulka 1). Druhý znak v pořadí uvádí čistotu dané slitiny. Označení čistoty bývá v rozmezí A – E, kdy A je nejčistší slitina. Například písmeno C uvádí, že se jedná o běžnou čistotu. Poslední dva znaky udávají způsob zpracování dané slitiny. Toto značení je uvedeno v Tabulka 2.

Tabulka 1: Značení legujících prvků hořčíkových slitin

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
X	Vápník
J	Stroncium

Tabulka 2: Značení způsobů zpracování hořčíkových slitin

Značení zpracování	Stav výrobku
F	Z výroby, bez tepelného zpracování
O	Žíhaný výrobek
H	Deformačně zpevněný výrobek
W	Výrobek po rozpouštěcím žíhání
T	Výrobek tepelně zpracovaný, k získání stavů jiných než F, O, H

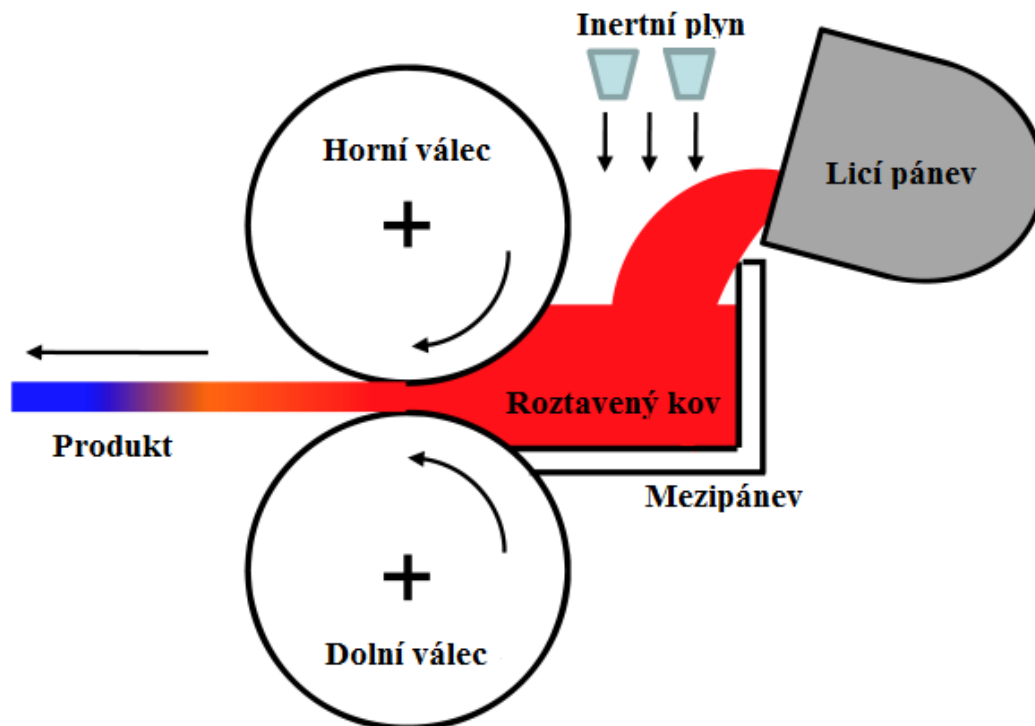
V příloze uvádí podrobnější popis zpracování hořčíkových slitin Tabulka 15. Jsou zde podrobněji popsány a charakterizovány jednotlivé stavy po zpracování. Také jsou zde uvedena jednotlivá použití těchto procesů.

2.2 Technologie tváření hořčíkových slitin

Mluví-li se o tvářitelnosti hořčíkových slitin, má se na mysli jejich schopnost plasticky se deformovat, aniž by došlo k jejich porušení. Tvářitelnost lze ovlivnit mnohými faktory. Patří zde například chemické složení, změna v krystalické struktuře, změna podmínek při tváření (teplota) nebo tváření všestranným tlakem. Pokud dojde ke správnému zásahu do struktury,lepší se tvářitelnost materiálu, jelikož může dojít k vytvoření jemnozrné struktury, a tím k vytvoření více homogenní struktury. U hořčíkových slitin je tato stejnorodost mikrostruktury poměrně špatná. Vytvoření jemnozrné struktury u hořčíkových slitin lze dosáhnout několika způsoby tváření.[8]

2.2.1 Válcování

Válcování je proces, při kterém je kov tvářený mezi otáčejícími se válci. Během válcování se daný materiál tváří a zároveň posunuje. Válcování hořčíkových slitin se provádí až po tepelném zpracování odlitků. Stejně jako jiné způsoby tváření hořčíkových slitin, se nejčastěji provádí za tepla. Je to z toho důvodu, že hořčík má hexagonální mřížku (HCP), a to má za následek, že u hořčíkových slitin je tváření obtížnější. Naopak je tomu u kovů s plošně centrovanou mřížkou (FCC), která oproti hexagonální má více skluzových rovin. U válcování je vstupním polotovarem ingot ve tvaru desky, který byl získaný zpětným protlačováním. Dalším způsobem je kombinace lití *Direct chill casting* (DCC) s následnou tepelnou úpravou (AZ31 se provádí homogenizační žíhání při 480 °C) a následným válcováním [9; 10]. V poslední době je také populární metoda *Strip casting*. Jedná se opět o kombinaci lití a válcování. Při tomto procesu je tavenina v ochranné atmosféře lita mezi dva válce. Během procesu dochází k prudkému podchlazení, řádově tisíce stupňů za sekundu. Výhodou této metody je, že struktura u takto zpracované slitiny je velmi homogenní a jemnozrná, což se opět odrazí na mechanických vlastnostech. [8; 11]



Obrázek 1: Metoda strip casting

2.2.2 Kování

Kování je proces tváření kovů pomocí úderů a rázů. Kovatelnost hořčkových slitin je ovlivněna fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Kování se obvykle provádí při teplotě do 400 °C (55 °C pod teplotu tání dané slitiny). Během kování se dodržuje úzké rozmezí kovací teplot. Nelze také kovat na více operací a prodlužovat tak dobu kování. Při pobytu na vyšší teplotě totiž dochází k poklesu pevnosti hořčkových slitin. Dojde totiž ke zhrubnutí zrna. Proto je nutné aplikovat co největší deformaci v co nejkratším čase nebo v jedné operaci. [8]

2.2.3 Tažení

Díky špatné tvářitelnosti hořčíku se užívá především tváření za tepla. Tvářením za studena se dosahuje pouze úzkých a mělkých výrobků. Optimální teplota pro tažení hořčíku je 300 °C. Při této teplotě totiž materiál vykazuje nejnižší pevnost a nejmenší odpor vůči tažení. Rychlost tažení se pohybuje okolo 250 mm/min. Při tažení ovšem dochází k růstu zrna materiálu. Tento jev se projeví při opakovaném zahřívání součástí, které nelze vytáhnout v jediném tahu. Růstu zrna se dá ovšem zabránit setrváním na konstantní teplotě 290 °C. Tažení lze provádět nejen za pomoci tažníku, ale také tlakem plynu. Kritický parametr je zde průběh zvyšování tlaku plynu v závislosti na průběhu tažení. [8; 11]

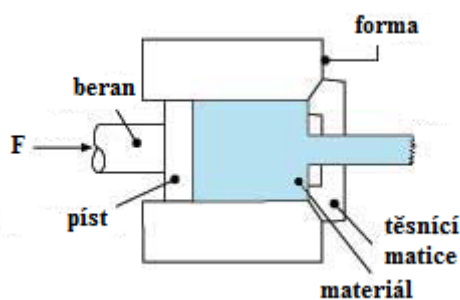
2.2.4 Thixocasting

Jedná se o tváření hořčkových slitin v „polotuhém“ stavu. Polotovár je v částečně kapalném a částečně tuhém stavu. Takový materiál vykazuje tixotropní chování. Výsledkem procesu je

konečný tvar výrobku, který může být i geometricky velmi členitý. Výhodou této metody je nízké smrštění kovu během procesu tuhnutí a ochlazování, velmi malé množství staženin a mikropórů v materiálu. [11]

2.2.5 Protlačování

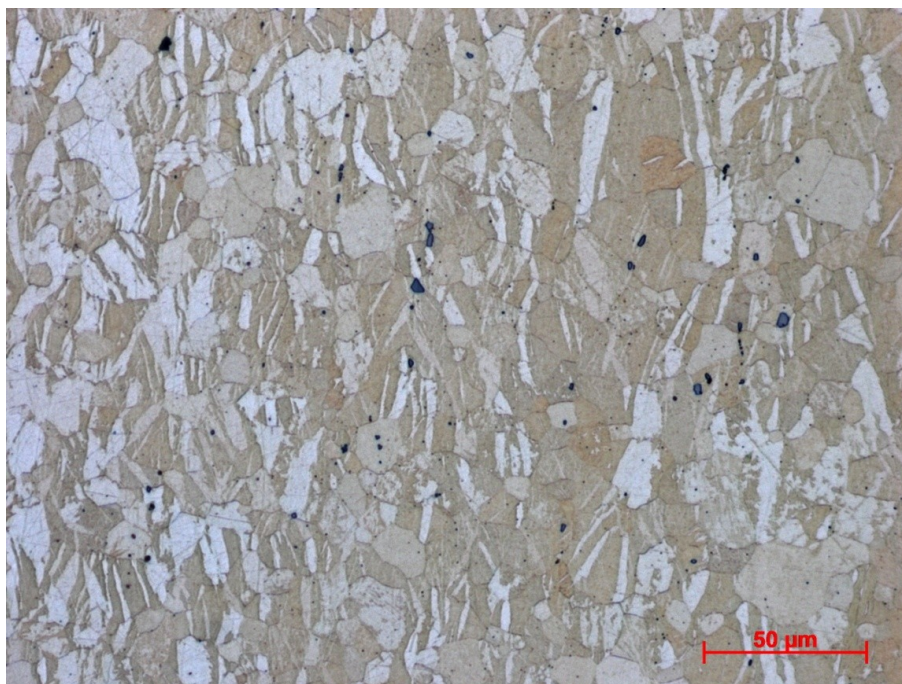
Protlačování je proces, který bývá prováděn za tepla, poloohřevu i za studena. Tvářený materiál se přemísťuje a směr pohybu je určen konstrukcí nástroje. U hořčkových slitin se hodně využívá *Hydrostatické protlačování*. Při hydrostatickém protlačování je kontakt materiálu a průtlačníku nahrazený vysokotlakým médiem působící na povrch tvářeného materiálu. Polotovár je přehřán na teplotu 250 – 350 °C a je vložen do kontejneru s vysokotlakou kapalinou. Následným působením pístu dojde v polotovaru k vytvoření všestranného tlaku a materiál je tak protlačován profilovým otvorem dutiny.[11]



Obrázek 2: Proces protlačování

2.3 Hořčková slitina AZ31

Hořčková slitina AZ31 vykazuje dobré plastické vlastnosti, má dobrou třískovou obrobiteľnosť a je vhodná ke svařování. Tato slitina se po tváření rekrytalizačně žihá. Její nevýhodou je, že není tepelně vytvrditelná a ve vlhkém prostředí nebo v prostředí obsahujícím chloridové ionty je náchylná ke korozi.



Obrázek 3: Mikrostruktura slitiny AZ31, příčný směr, leptadlo pikral[12] , zvětšení 500×

2.4 Hořčíková slitina AZ61

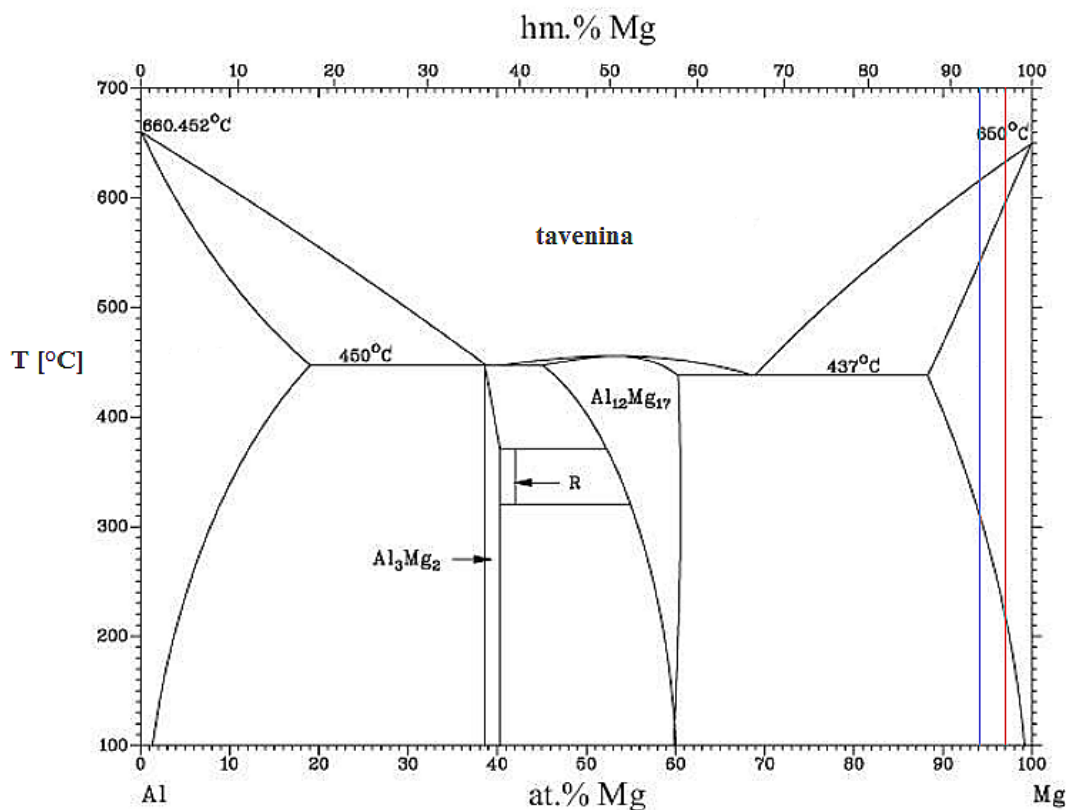
Tato slitina bývá nejčastěji dodávána ve formě za tepla tvářených výkovek, profilů anebo plechů. Vykazuje dobrou tváritelnost za vyšších teplot, dobrou obrobitelnost a svařitelnost v ochranné atmosféře. Stejně jako je tomu u slitiny AZ31, ve vlhkém prostředí nebo v prostředí obsahujícím chloridové ionty je náchylná ke korozi.



Obrázek 4: Mikrostruktura hořčíkové slitiny AZ61, příčný směr, leptadlo pikral [12], zvětšení 1250×

2.5 Fázové složení a krystalizace slitin AZ31 a AZ61

Ochlazováním taveniny obsahující 97 hm. % Mg a 3 hm. % Al v případě slitiny AZ31 (94 hm. % Mg a 6 hm. % Al v případě slitiny AZ61) dochází postupně ke krystalizaci substitučního tuhého roztoku hliníku v hořčíku, také nazývané δ fáze (Obrázek 5). Dalším ochlazováním dochází k růstu krystalů. Složení taveniny se mění podél křivky liquidus a složení tuhého roztoku podél křivky solidus. S klesající teplotou roste rozpustnost hliníku v hořčíku, a to až do eutektické teploty 437 °C, kdy je maximální rozpustnost hliníku v hořčíku 11,8 at. % (resp. vyšší než 12 hm. %). Neustálým ochlazováním dojde k zániku taveniny a rozpustnost hliníku v hořčíku začne klesat. Složení tuhého roztoku δ se dále mění podle křivky major. Ochlazováním směsi by za rovnovážných podmínek mělo docházet ke vzniku intermetalické fáze $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (γ fáze). Z důvodu nerovnovážných podmínek během odlévání ingotů a jejich chlazení k vytvoření této fáze (na rozdíl od slitiny AZ91) nedochází. Díky pomalé difúzi a rychlému ochlazení taveniny se systém obsahující δ fázi nestihne částečně rozpadnout na γ fázi. Namísto toho díky dalším legurám ve slitině (Mn, Si) lze na metalografickém výbrusu pozorovat intermetalické fáze, jakými mohou být MnAl , MnAl_4 a MnAl_6 , Mn_5Al_8 [1] nebo fáze obsahující křemík (Obrázek 3). Navíc díky tváření a dalšímu zpracování dochází k rekrystalizaci systému.



Obrázek 5: Binární fázový diagram systému Al-Mg. Červenou čarou je zobrazena izopleta popisující oblast slitiny AZ31 a modrou AZ61.[13; 14]

3 PROCES BEZPROUDÉ DEPOZICE NIKL-FOSFOROVÉHO POVLAKU

Chemické niklování je v posledních letech bezpochyby jedním z nejdůležitějších katalytických procesů. Hlavní důvody pro jeho komerční a průmyslové využití se nachází v jeho jedinečných vlastnostech. Jedním z hlavních důvodů volby Ni-P povlaků je vysoká míra rovnoměrnosti a hloubková účinnost. Ni-P povlaky umožňují pokovení vnitřních povrchů potrubí, ventilů, šroubů a jiných dílů a komplexních geometrií, které jsou velmi obtížné pro elektrolytické pokovení. Za běžných podmínek se obsah fosforu ve vyloučených povlacích pohybuje mezi 5 – 15 hm. %. Hustota takových povlaků bývá 7,75 – 8,25 g·cm⁻³.

Chemické a fyzikální vlastnosti Ni-P povlaků závisí na jeho složení a obsahu složek v lázni. Mezi hlavní složky Ni-P lázni se řadí:

- Zdroj nikelnatých iontů Ni²⁺
- Redukční činidlo
- Vhodné komplexotvorné činidlo
- Stabilizátory/inhibitory
- Jiné

Nutné je také pro Ni-P lázně zvolení vhodných podmínek, které zajistí optimální vyloučení Ni-P povlaku. Lázeň ovlivňuje velké množství faktorů:[15]

- teplota lázně
- pH lázně
- koncentrace složek a vliv složení lázně
- vytíženost lázně
- stáří lázně

Bezprudá depozice Ni-P povlaku probíhá podle oxidačně-redukčních reakcí, kdy postupně dochází k vyredukování niklu a fosforu. Principem reakcí je v podstatě změna oxidačního čísla fosforu z +V na 0 a oxidačního čísla niklu z +II na 0 za současné oxidace hydridových vodíků na plynný vodík.[15]

3.1 Složky tvořící niklovací lázeň

3.1.1 Zdroj nikelnatých iontů

Velmi preferovaným zdrojem nikelnatých kationtů bývá používán síran nikelnatý. Jiné soli niklu, jako například chlorid nikelnatý nebo octan nikelnatý bývají užívány pouze pro omezené aplikace. V případě chloridu nikelnatého může chloridový anion negativně působit na niklovací lázeň. Zejména v případech, kdy pokovovaným materiálem je hliník nebo slitiny železa. V těchto případech dochází spíše ke koroznímu napadení substrátu. Octan nikelnatý nepřináší v porovnání se síranem nikelnatým žádné významné zlepšení. Jeho cena oproti síranu nikelnatému je markantně vyšší. Nejvíce perspektivním zdrojem nikelnatých iontů se jeví dihydridofosforečnan nikelnatý. Jeho použitím by se odstranila přítomnost síranových iontů a snížilo by se nahromaděné množství iontů alkalických kovů na minimum během doplňování reaktantů.

3.1.2 Redukční činidla

Jako redukční činidlo bývá u Ni-P lázní využíváno jedno ze čtyř následujících. Jsou to dihydridofosforečnan sodný, tetrafluoroboritan sodný, dimethylaminoboran nebo hydrazin. Všechny tyto redukční činidla jsou částečně strukturně podobné v tom, že obsahují dva nebo více reaktivních vodíků. Redukce niklu je totiž výsledkem katalytické dehydrogenace redukčního činidla. S výjimkou dihydridofosforečnanu sodného jsou všechna redukční činidla užívána pro pH niklovací lázně vyšší než 7. Proto o těchto redukčních činidlech nebude již dále pojednáváno. Dihydridofosforečnan sodný je použitelný v rozsahu pH = 4-10. Kdy při pH = 4-6 je hodnota standardního elektrodového potenciálu E^0 rovna 0,499 mV a pro pH = 7 a více je tato hodnota rovna 1,57 mV.

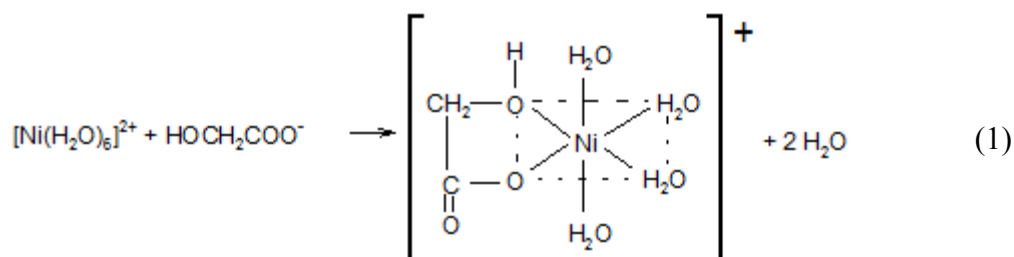
3.1.3 Komplexotvorná činidla

Komplexotvorná činidla pro bezproudé niklovací lázně jsou tvořena až na výjimky organickými kyselinami a jejich solemi. Výjimku tvoří pyrofosfátový anion, který bývá používán u zásaditých niklovacích lázní a amoniový anion, který se používá převážně jako pufr. Komplexotvorné činidlo zpravidla plní v niklovacích lázních tři hlavní funkce.

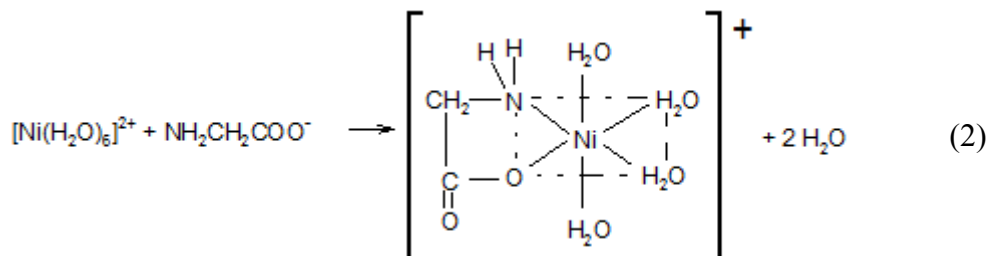
- Plní funkci pufru, kdy udržuje hodnotu pH a zabraňuje tak prudkému poklesu pH
- Zabraňuje vysrážení nikelnatých solí z roztoku, převážně se jedná o zásadité soli niklu nebo dihydridofosforečnany
- Snižuje koncentraci volných nikelnatých iontů

Navíc komplexotvorná činidla ovlivňují celkový průběh depoziční reakce. Nikelnaté ionty obsažené ve vodných roztocích interagují a jsou na ně vázány molekuly vody. Molekula vody je orientována tak, že záporný konec dipólu, kyslík, směřuje ke kladně nabitému iontu niklu. Množství molekuly vody, které se mohou interagovat s nikelnatým iontem je dán koordinačním číslem (viz kapitola 3.2).

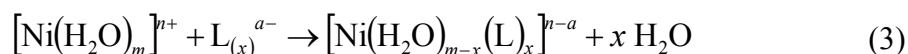
Chelátové sloučeniny niklu jsou definovány jako komplexy, ve kterých jsou donorové atomy komplexotvorného činidla navázány na molekulu s centrálním atomem niklu. Nikelnatý ion se tak stává po navázání součástí heterocyklického kruhu. Podle počtu míst, kterým je molekula komplexotvorného činidla navázána na centrální atom niklu a zaplní jeho koordinační sféru, se dělí podle tzv. denticity na monodentátní, bidentátní, atd. Obecně se komplexotvorná činidla s více donorovými ligandy navázaných na centrální atom nazývají polydentáty. Jako příklad monodentátních ligandů jsou ionty monokarboxylových kyselin, acetát nebo propionát. Polydentátní ligand nemusí nutně využít navíc všechny donorové atomy, je-li například tomu zabráněno ze sterických důvodů. Příkladem částečné chelatace může být reakce hexaaquanikelnatého iontu s hydroxyacetátovým aniontem (Reakce 1).



Během reakce dojde k navázání hydroxyacetátového aniontu přes donorové atomy kyslíků do koordinační sféry aquametalového iontu. Zároveň logicky dojde k odstoupení dvou molekul vody. Na základě výše uvedené reakce lze předpokládat, že obdobným způsobem proběhne i reakce mezi glycínem, čili kyselinou aminooctovou a hexaaquanikelnatým iontem - Reakce 2.



Z výše uvedených rovnic tedy vyplývá, že pro tyto reakce platí obecná rovnice typu:



Je důležité poznamenat, že některé z chemických vlastností výchozího aquametalového iontu jsou zachovány i poté co došlo ke vzniku nikelnatého chelátu. A to v případě, když zůstane zachována alespoň jedna nebo více volných pozic obsahujících vodu.

3.1.4 Stabilizátory

Bezprůdová niklovací lázeň může fungovat za běžných provozních podmínek bez přidavku stabilizátoru. Během procesu pokovování však může dojít ke spontánnímu rozkladu lázně. Rozklad lázně je obvykle doprovázen zvýšením množství uvolněného plynného vodíku a vznikem na pohled černých jemných precipitátů v objemu roztoku¹. Tyto precipitáty jsou tvořeny převážně částicemi niklu a fosfidu niklu².

Látky zabraňující takovému rozkladu se nazývají stabilizátory. Stabilizátory by měli být voleny na základě několika požadavků:

- Stabilizátor by měl být zvolen podle toho, který děj má být potlačen a vyřešen
- Musí být zajištěna kompatibilita stabilizátoru s hlavním procesem probíhající v niklovací lázni. Nesmí docházet ke ztrátě katalytické aktivity v důsledku synergické reakce s jakoukoliv jinou látkou obsaženou v niklovací lázni. Jinými slovy, nesmí dojít k ovlivnění reakce probíhající na pokovovaném substrátu.
- Pokud jsou v niklovací lázni použity dva nebo více typů stabilizátorů, nesmí dojít k inhibici nebo snížení efektivity jiných stabilizátorů.

Rozklad niklovací lázně může být zpomalen nebo zastaven přidávkou několika typů stabilizátorů. Gutzeit [16] poukázal na to, že mnohé z těchto takzvaných anti- katalyzátorů (stabilizátorů) jsou totožné látky zabraňující katalýze hydrogenace resp. dehydrogenace. Stabilizátory lze dělit do několika tříd (viz Tabulka 3).

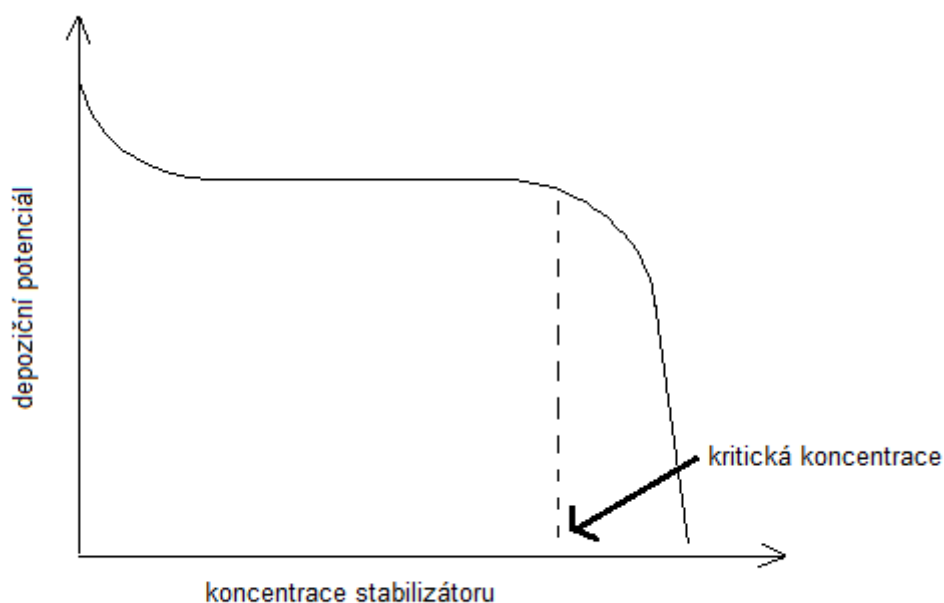
¹ Přítomnost těchto částic urychluje rozklad lázně, jelikož dochází k vytvoření nového aktivního měrného povrchu, na kterém dochází k dalšímu vyredukování Ni-P povlaku.

² Může se jednat i o částice boridu niklu. Typ vyloučené částice závisí od použitého redukčního činidla. [15]

Tabulka 3: Rozdělení stabilizátorů

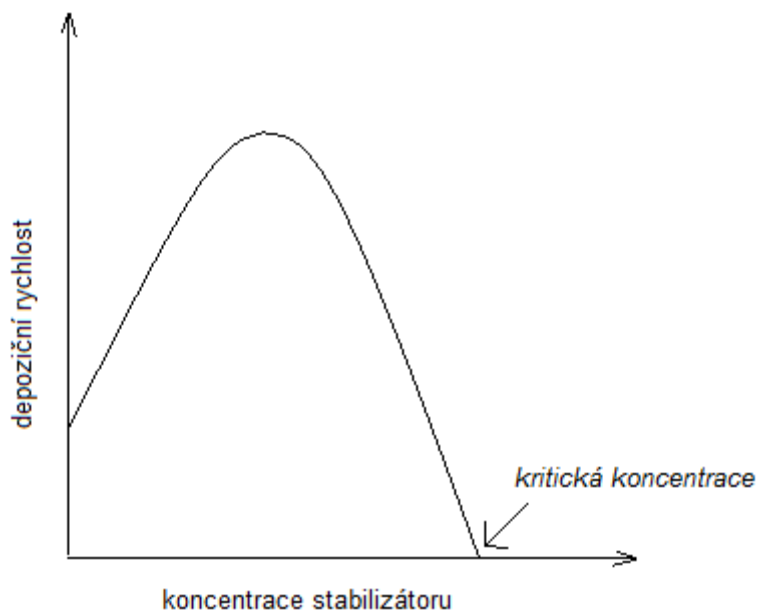
Třída	Typ stabilizátoru	Koncentrace v lázni
I	Sloučeniny prvků 16. skupiny: S, Se, Te	0,1 ppm
II	Sloučeniny obsahující kyslík: AsO_2^- , IO_3^- , MoO_4^{2-}	0,1 ppm
III	Kationty těžkých kovů: Sn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^+ , Sb^{3+}	10^{-5} - 10^{-3} mol·l ⁻¹
IV	Nenasycené organické kyseliny: kyselina maleinová, kyselina itakonová	10^{-3} - 10^{-1} mol·l ⁻¹

Ke stanovení efektivity stabilizátorů slouží několik metod. První metoda spočívá v měření depozičního potenciálu v závislosti na koncentraci stabilizátoru v lázni. Jak je patrné z Obrázek 6, přidávkem malého množství stabilizátoru dojde k poklesu depozičního potenciálu. Dalším přidáváním stabilizátoru se hodnota depozičního potenciálu nemění, a to až do bodu, kdy je dosaženo kritické koncentrace stabilizátoru. Při této koncentraci dojde k prudkému poklesu potenciálu, řádově o 100 – 300 mV, a zastavení vylučování Ni-P povlaku na substrát.



Obrázek 6: Závislost depozičního potenciálu na koncentraci stabilizátoru

Druhá metoda spočívá v měření rychlosti depozice Ni-P povlaku v závislosti na koncentraci stabilizátoru v lázni. Přidáváním stabilizátoru do niklovací lázně dochází ke zvyšování depoziční rychlosti, a to až do invariantního bodu, kdy dalším přidávkem stabilizátoru dochází k prudkému poklesu depoziční rychlosti. Dosažením nebo překročením kritické koncentrace, ustane vylučování Ni-P povlaku (Obrázek 7).



Obrázek 7: Závislost depoziční rychlosti na koncentraci stabilizátoru

3.2 Komplexní sloučeniny niklu

Díky nemožnosti niklu získat oxidační stavy o podobné stabilitě jako má ve formě solí Ni^{II} , je nikl v tomto oxidačním stavu +II imunní vůči normálním redoxním reakcím. Ni^{II} tvoří soli virtuálně s téměř každým aniontem a má ve vodných roztocích založených na vzniku $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ iontu v nepřítomnosti silných komplexotvorných ligandů širokou škálu zelených barev (založeno na absorpci světla roztoku niklu).

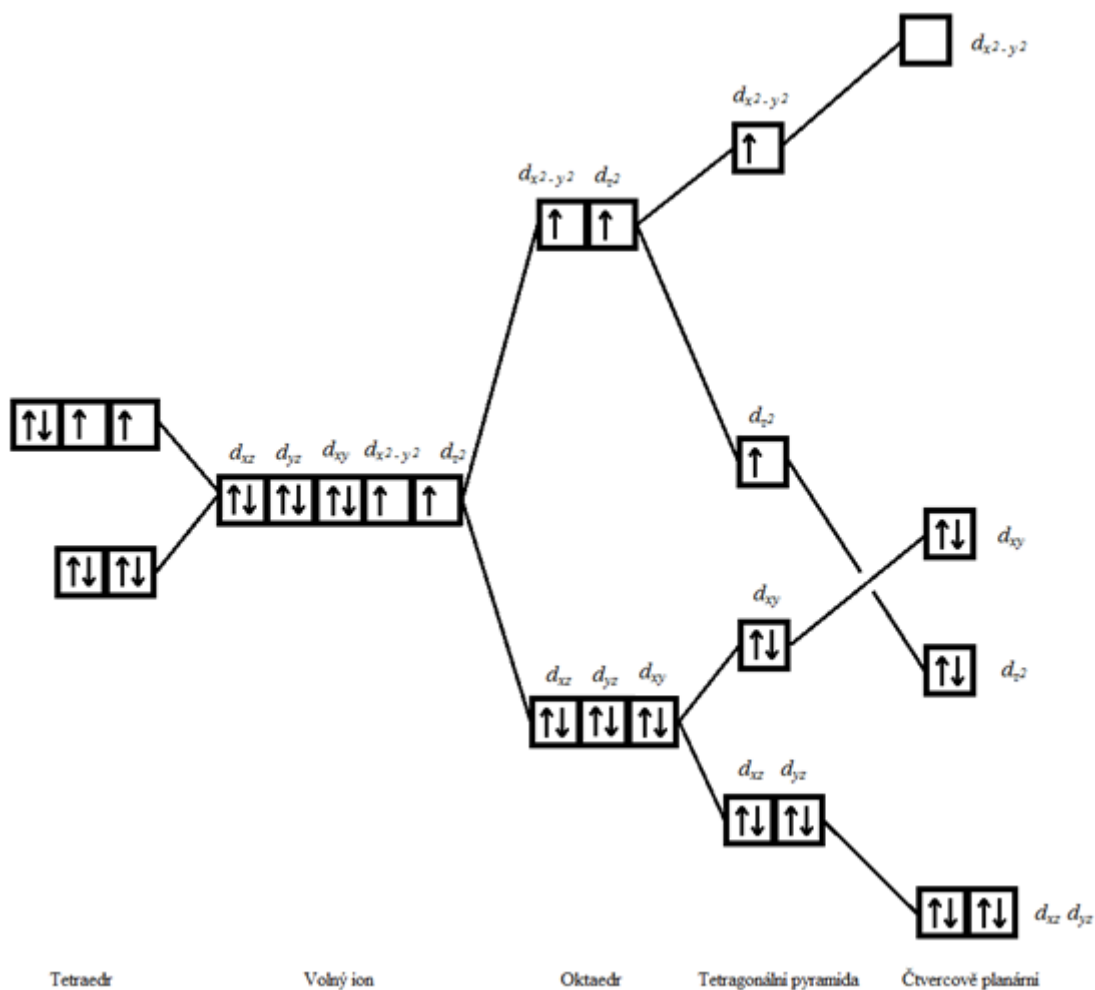
Koordinační číslo Ni^{II} zřídka překročí 6 a principiálně tvoří oktaedrickou a čtvercově planární strukturu. Méně často nabývá tvaru trigonální bipyramidy, tetragonální pyramidy a tetraedru.

Oktaedrické komplexy Ni^{II} jsou vytvořené (často z vodných roztoků nahrazením vody v koordinační sféře) zejména neutrálními N-donorovými ligandy jako NH_3 (modrá barva), ethylendiamin, bipyridyl a 1,10-fenantrolin, ale také NCS^- , NO_2^- a O-donorovými ligandy.

V případě volného Ni^{II} dojde k zaplnění d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} orbitalů a vazbu dále poskytují pouze d_{z^2} a $d_{x^2-y^2}$ orbitály³. V případě, kdy molekula nebo ion tvoří oktaedr (např. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), dojde k rozštěpení energií v těchto d orbitalech a orbitály d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} opět neposkytují vazbu. Vytvoření vazby je opět možné pomocí elektronů v d_{z^2} a $d_{x^2-y^2}$ orbitalech.

Pokud dojde ke vzniku čtvercově planární geometrie, všech 8 d elektronů zaplní 4 orbitály s nižší energií a poslední orbital $d_{x^2-y^2}$ zůstane nezaplněný (Obrázek 8). [17]

³ Proto se přidáním roztoku NaOH do niklovací lázně nahradí dvě molekuly vody dvěma OH^- skupinami. Ze světle zeleného komplexu $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tak vznikne modrý komplex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$.



Obrázek 8: Rozdělení d orbitalů pro jednotlivé symetrie a výsledná elektronová konfigurace $Ni^{II} d^8$ ionu [17]

3.3 Faktory ovlivňující depozici Ni-P povlaků

Efektivita lázně je určena především depoziční rychlostí. Depoziční rychlost, jako studovaná veličina, je dána několika parametry:

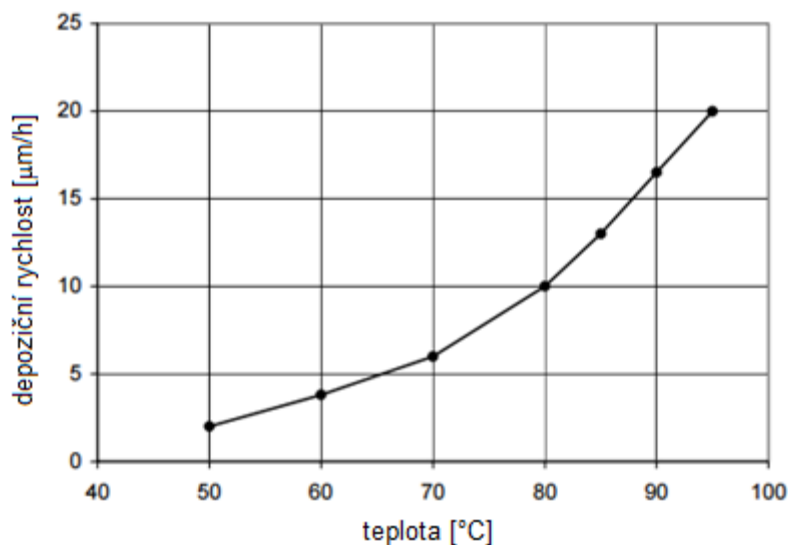
$$v_{dep} = f(T, pH, c_{Ni^{2+}}, c_{red}, c_{KS}, S/V, \eta \dots),$$

kde: T je teplota, $c_{Ni^{2+}}, c_{red}, c_{KS}$ jsou koncentrace nikelnatých iontů, redukčního činidla a komplexotvorných látek, poměr S/V je vytiženost lázně a η je agitační faktor pH niklovací lázně [18].

3.3.1 Vliv teploty

Teplota je jeden z nejdůležitějších parametrů ovlivňující kinetiku, a tím i depoziční rychlost niklovací lázně. Z termodynamického hlediska je většina reakcí probíhající během chemického niklování endotermických. Zvýšením teploty během reakce dojde také ke zvýšení rychlosti depozice. Fields ve své práci [19] poukazuje právě na to, jak změna teploty

ovlivňuje depoziční rychlost (Obrázek 9). Prakticky většina kyselých lázní je v provozu okolo 80 - 90 °C. Alkalické lázně bývají provozovány při daleko nižších teplotách (méně než 40 °C). Z toho důvodu je tedy možné bezpečně pokovovat i substráty z plastu.



Obrázek 9: Vliv teploty lázně na depoziční rychlost [19]

Podle prací [20] a [15] má vztah mezi rychlostí a energií exponenciální charakter. Navíc závislost bude mít exponenciální tvar pro všechny systémy, ve kterých probíhá bezproudá depozice niklu, a to i v případech, kdy se budou depoziční rychlosti těchto systémů lišit.

U niklovacích lázní je rychlost reakce studována na základě rychlosti vytváření povlaků. Běžně rychlost chemické reakce může být studována na základě poklesu koncentrace reaktantů nebo vzrůstu koncentrace produktů. Tyto vztahy mohou být vyjádřeny matematicky podle Rovnice 4.

$$v_{dep} = \pm \frac{dc_i}{dt} = K(\pi_{i,j} C_j^i) \quad (4)$$

kde: v_{dep} je rychlost depozice, $-c_i$ je úbytek koncentrace reaktantů, $+c_i$ je přírůstek koncentrace produktů, K je rychlostní konstanta, t je čas, C_j^i je koncentrace i -tého reaktantu (produktu) přítomného v čase t , j je řád reakce i -té látky.

U mnoha reakcí probíhajících v blízkosti laboratorní teploty dojde ke zvýšení rychlosti reakce na dvojnásobek, jestliže se teplota zvýší o 10 °C. Za teplotu v blízkosti laboratorní teploty je považována i teplota, při níž probíhá depozice niklu.[15]

Vztah mezi rychlostní konstantou K a teplotou T je dán Arrheniovým vztahem:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (5)$$

kde: E_a je aktivační energie reakce a R je plynová konstanta.

Při předpokladu, že aktivační energie E_a není závislá na teplotě, tak platí:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \Rightarrow d \ln K = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}, \quad (6)$$

následnou integrací podle teploty T a úpravou se získá:

$$\begin{aligned} d \ln K &= \frac{E_a}{R} \cdot \int_0^T \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \\ \ln K &= \frac{E_a}{R} \cdot \left(-\frac{1}{T}\right) + C_{\text{int}} \Rightarrow \ln K = -\frac{E_a}{RT} + C_{\text{int}}, \end{aligned} \quad (7)$$

kde: C_{int} je integrační konstanta.

Výsledná rovnice je v lineárním tvaru $y=ax+b$, kde hodnota $a = -\frac{E_a}{RT}$ a je tak směrnici.

Odlogaritmováním a úpravou se získá vztah Arrheniovy rovnice.

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} + C_{\text{int}} \quad (8)$$

kde: A je předexponenciální faktor.

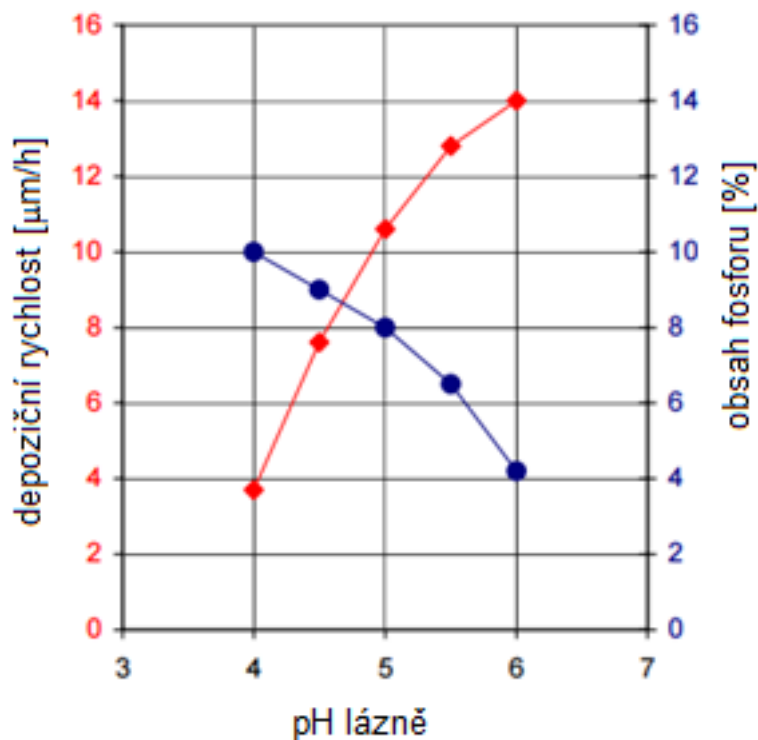
Podle této rovnice musí reagující molekuly nebo ionty dosáhnout určité kritické energie E_a , aby zreagovaly. Vztah $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ je tzv. Boltzmannův faktor, který udává podíl reagujících látek, kterým se podařilo dosáhnout aktivační energie E_a . Dosazením Arrheniova vztahu (Rovnice 8) do Rovnice 4 lze získat výsledný vztah:

$$v_{\text{dep}} = \pm \frac{dc_i}{dt} = A(\pi_{i,j} C_j^i) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (9)$$

Z rovnice je tedy patrné, že rychlost reakce závisí na dodané energii do systému, ve kterém je měřena teplota. [15]

3.3.2 Vliv pH lázně

Mnoho reakcí podléhajících procesu bezproudého niklování je citlivých na změnu pH lázně. Zvýšením hodnoty pH dojde ke zvýšení rychlosti redukce niklu. Na druhou stranu, zvýšením pH lázně dochází k potlačení a částečné retardaci redukce fosforu [21]. Je to způsobeno tím, že během redukce fosforu dochází ke vzniku hydroxylových iontů (Reakce 14). Proto se ze vzrůstajícím pH snižuje obsah fosforu v povlaku a při zvýšeném pH je pak dominantní a řídicí redukce niklu. Na Obrázek 10 je podle Fieldse [19] zakreslen vliv pH na depoziční rychlost a obsah vyloučeného fosforu.



Obrázek 10: Vliv pH lázně na depoziční rychlost [19]

Podle Riedela [22] dochází při zvyšování hodnoty pH k následujícím jevům:

- zvýšení depoziční rychlosti, depoziční rychlost v závislosti na pH má téměř lineární tvar
- může dojít ke změně z katalytické reakce H_2PO_2^- na homogenní, což vede ke spontánnímu rozkladu lázně
- dochází ke snižování rozpustnosti fosfátů a monohydridofosforečnanů niklu (Reakce 24), jakožto nežádoucího vedlejšího produktu reakce. Tyto částice mohou iniciovat rozklad lázně nebo mají za následek zhoršení kvality vyloučených povlaků.
- dochází k potlačení redukce fosforu

Naopak, snížením pH dochází k následujícím jevům:

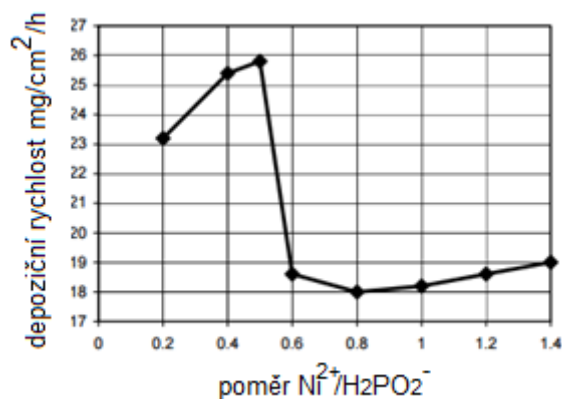
- prevence a snížení depozice nebo vyloučení zásaditých solí a hydroxidů
- snížení redukční schopnosti H_2PO_2^-
- efektivnější působení pufrů v lázni

Je nutno podotknout že při pH nižším než 4 dochází ke značnému poklesu depoziční rychlosti nebo úplnému zastavení reakce.

3.3.3 Vliv složení lázně

Koncentrace Ni^{2+} stejně jako poměr $\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{H}_2\text{PO}_2^-}$ jsou dalšími parametry ovlivňující depoziční rychlost reakce. Podle [6] by měla ideální koncentrace H_2PO_2^- ležet mezi 0,15 a 0,35 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$

a optimální poměr $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$ by měl být mezi hodnotami 0,3 - 0,45 (tj. 2,2× - 3,3× více $H_2PO_2^-$ než Ni^{2+}). Gutzeit a Kring [23] zjistili, že nejlepší vlastnosti vykazuje lázeň, ve které je poměr $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$ roven 0,45. (Obrázek 11)



Obrázek 11: Vliv poměru nikelnatých iontů a dihydridofosforečnanových iontů na depoziční rychlost

V případě, že je poměr $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$ nízký, nedostatek Ni^{2+} způsobí, že vzniklý povlak vykazuje zhoršenou kvalitu. V povlaku jsou přítomné matné a nahnědlé skvrny. Nízkým poměrem je způsobeno to, že koncentrace $H_2PO_2^-$ je v roztoku vysoká a může snadno docházet k rozkladu lázně. Pokud je poměr $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$ vysoký, obsah vyloučeného fosforu v povlaku klesá a depoziční rychlost reakce je velmi nízká. [18]

3.3.4 Vliv vytíženosti lázně

Jedním z možných parametrů, který ovlivní depozici Ni-P povlaku je také vytíženost lázně. Vytíženost lázně je brána jako poměr mezi plochou pokovovaného povrchu a objemem niklovací lázně. Komerční lázně se pohybují v rozmezí 0,1 - 1,0 $dm^2 \cdot l^{-1}$. To závisí od typu a složení lázně a od typu pokovovaného povrchu [22]. Při velkém zatížení lázně pochopitelně dochází k poklesu depoziční rychlosti a snižování poměru $\frac{Ni^{2+}}{H_2PO_2^-}$.

3.3.5 Vliv stáří lázně

Niklovací lázně mají konečnou životnost. Stáří lázně je definováno jako číslo, kolikrát je doplněno množství Ni^{2+} iontů do lázně a následně spotřebováno. Tento proces doplnění a spotřebování se nazývá *obrat*. Například použitá niklovací lázeň o koncentraci 6 $g \cdot l^{-1}$ Ni^{2+} je doplněna na 30 - 80 $g \cdot l^{-1}$ Ni^{2+} a opět použita pro pokovení. Po procesu pokovení dojde k poklesu nikelnatých iontů opět na 6 $g \cdot l^{-1}$. Během procesu došlo k "opotrebení" lázně a tím i k poklesu depoziční rychlosti a efektivity lázně. Stáří lázně má i zásadní vliv na korozní chování povlaku a jeho mechanické vlastnosti (vnitřní pnutí, tažnost, odolnost proti únavě aj.)

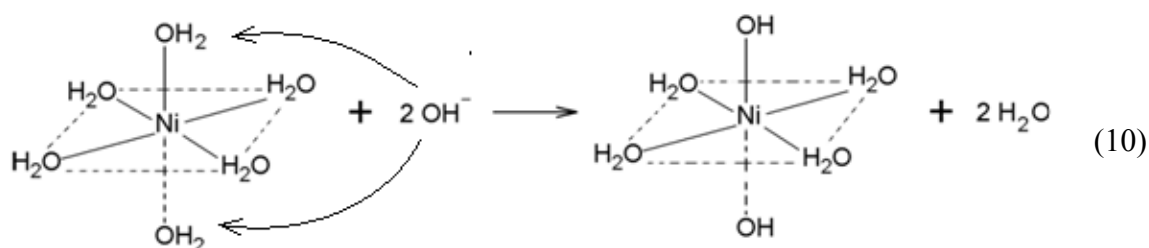
Duncan [24] studoval vliv stáří lázně na vlastnostech Ni-P povlaků. Studie prokázaly, že po 4 - 5 obrazech dochází ke snížení depoziční rychlosti, ale naopak ke zvýšení obsahu fosforu v povlaku. Pokud lázeň překročí svůj šestý obrat, vlastnosti vyloučeného povlaku se nepříznivě mění. Některé studie [22] prokazují, že obsah fosforu zůstává konstantní, a to i po šestém obratu.

3.4 Mechanismus depozice

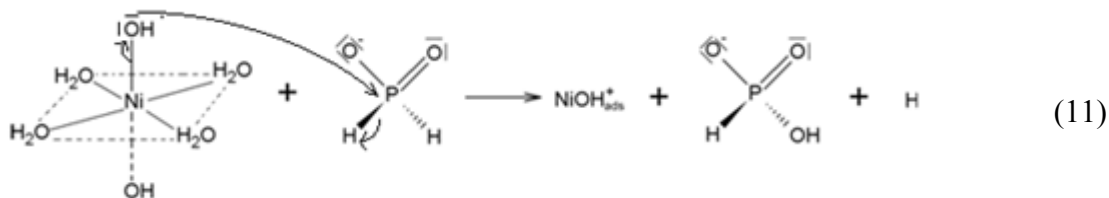
3.4.1 Redukce niklu

Předpokládá se, že k redukci niklu dochází pomocí donor-akceptorního mechanismu. Tento mechanismus navrhli autoři Cavallotti a Salvago [25] a později byl podpořený od autorů Rondin a Hintermann [26] za základě kalorimetrického měření.

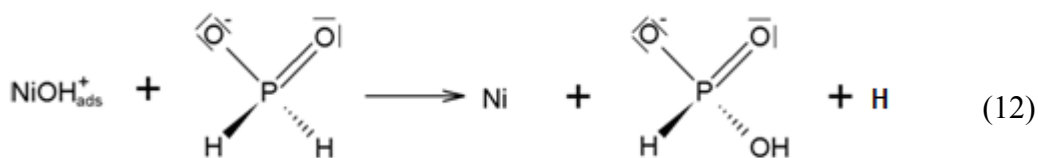
V prvním kroku procesu dochází k reakci hexaaquanikelnatého kationtu s dvěma hydroxylovými ionty. Tím dojde k reakci a navázání OH⁻ skupin na centrální atom niklu, čímž dojde k vytvoření molekuly dihydroxotetraaquaniklu. Zároveň dojde k odštěpení dvou molekul vody. Tento děj popisuje Reakce 10.



V následujícím kroku chemické reakce dojde k setkání molekuly dihydroxotetraaquaniklu s dihydridofosforečnanovým aniontem. Během reakce dojde ke vzniku hydroxonikelnatého kationtu, který se po vzniku naadsorboval na povrch substrátu. Během tohoto děje se ze sterických a energetických důvodů zbavil navázaných všech čtyř molekul vody. Dalším produktem je monohydridofosforečnanový aniont, který vznikl oxidací dihydridofosforečnanového aniontu. Tento děj popisuje Reakce 11.



Reakcí hydroxonikelnatého kationtu s další molekulou dihydridofosforečnanu dojde k vyredukování elementárního niklu za současného vzniku atomárního vodíku. Tento vodík reaguje s dalším vodíkem na plynný vodík (Reakce 12-13).

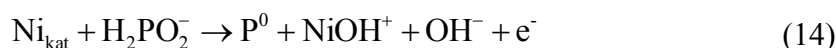


3.4.2 Redukce fosforu

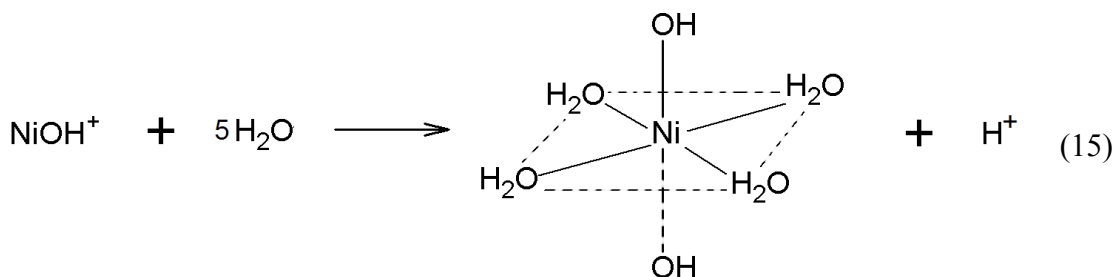
Cavallotti a Salvago také ve své práci [25] navrhli přímou interakci katalyticky aktivního povrchu niklu s dihydridofosforečnanovým aniontem za současného vyloučení elementárního fosforu.

Redukce fosforu může teoreticky probíhat jak na katalyticky aktivním povrchu niklu, tak i v roztoku v blízkosti vzorku. Z roztoku se poté fosfor dostane difúzí k povrchu vzorku, kde dojde k jeho zabudování do povlaku.

Poté co dojde na substrátu s katalyticky aktivním povrchem k vyloučení vrstvy niklu v oxidačním stavu 0, stává se i dále tato vrstva aktivní. Na tomto katalyticky aktivním niklu může dojít k rozkladu dihydridofosforečnanového aniontu na elementární fosfor, který se dále adsorbuje na povrch pokovovaného materiálu a zabudovává se tak dále do vrstvy.

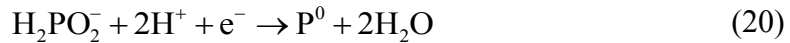


Uvolněním vzniklého hydroxonikelnatého kationtu z aktivního povrchu do roztoku dojde ke vzniku dihydroxotetraaquaniklu a protonu. Proton reaguje s elektronem z Reakce 14 na atomární vodík, ze kterého vzniká dále rekombinací plynný vodík.

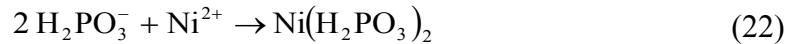
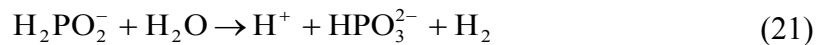


Jelikož redukce fosforu probíhá ve vodném prostředí v roztoku, dochází k reakci, kdy se dihydridofosforečnanový aniont oxiduje na monohydridofosforečnanový aniont (Reakce 18). Současně dochází ke vzniku dvou elektronů a dvou protonů, které reagují za vzniku plynného vodíku nebo reagují s dalším dihydridofosforečnanovým aniontem za vzniku elementárního fosforu a dvou molekul vody (Reakce 20).





Podle Mainier a Araujo [27] dochází k vedlejším reakcím, které mohou škodlivě a nepříznivě ovlivnit proces depozice a následně kvalitu vyloučeného povlaku.



V Reakci 21 dochází ke vzniku molekulárního vodíku namísto atomárního. Tento molekulový vodík snižuje redukční schopnosti procesu niklování. V Reakci 22 nikl precipituje jako monohydridofosforečnan nikelnatý. Tento proces má za následek snižování Ni^{2+} iontů v lázni. Výskyt $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ a NiHPO_3^- na povrchu povlaku má za následek, že vyloučený povlak má zvýšenou drsnost a je na něm přítomno zvýšené množství defektů.

V praxi jsou stechiometrické hodnoty jiné než je tomu ve výše uvedených reakcích [28]. Je to díky náročnosti reakce a současně probíhajícím paralelním reakcím. Obvykle se spotřebuje cca 10 hmotnostních dílů NaH_2PO_2 na vyredukování 2 hmotnostních dílů niklu s průměrnou účinností 37 %. [29]

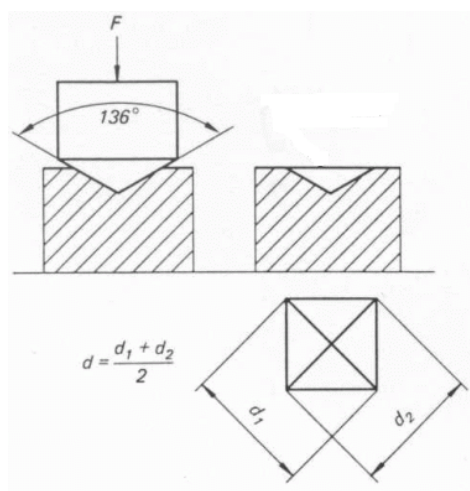
3.5 Charakteristika Ni-P povlaků

3.5.1 Měření mikrotvrdomosti

Tvrdomost je mechanická vlastnost materiálu (v tomto případě Ni-P povlaků), která vyjadřuje odpor proti vnikání cizího tělesa do jeho povrchu. Měření probíhá na tvrdoměrech, resp. mikrotvrdoměrech. Hodnoty mikrotvrdomosti lze uvádět v různých jednotkách. Používají se např. MPa, jednotky podle Vickerse, Brinella anebo Rockwella. Hodnota mikrotvrdomosti je uváděna jako podíl síly působící na danou plochu vtisku.[30]

Metoda podle Vickerse

Diamantové těleso tvaru tetragonální pyramidy (čtyřboký jehlan) s pevně daným vrcholovým úhlem 136° mezi protilehlými stěnami vniká během měření do povrchu materiálu pod daným zatížením (Obrázek 12). Měření se provádí podle normy ČSN EN ISO 6507-1.[31]



Obrázek 12: Vickersova pyramida

Hodnota mikrotvrdosti podle Vickerse je počítána pomocí vztahu uvedeného níže.

$$HV = 0,102 \cdot \frac{2F \cdot \sin \frac{136}{2}}{d^2} = 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2},$$

kde F je použité zatížení, d je délka úhlopříčky provedeného vpichu.

3.6 Současný výzkum v oblasti předúpravy a depozice Ni-P povlaků na hořčíkových slitinách

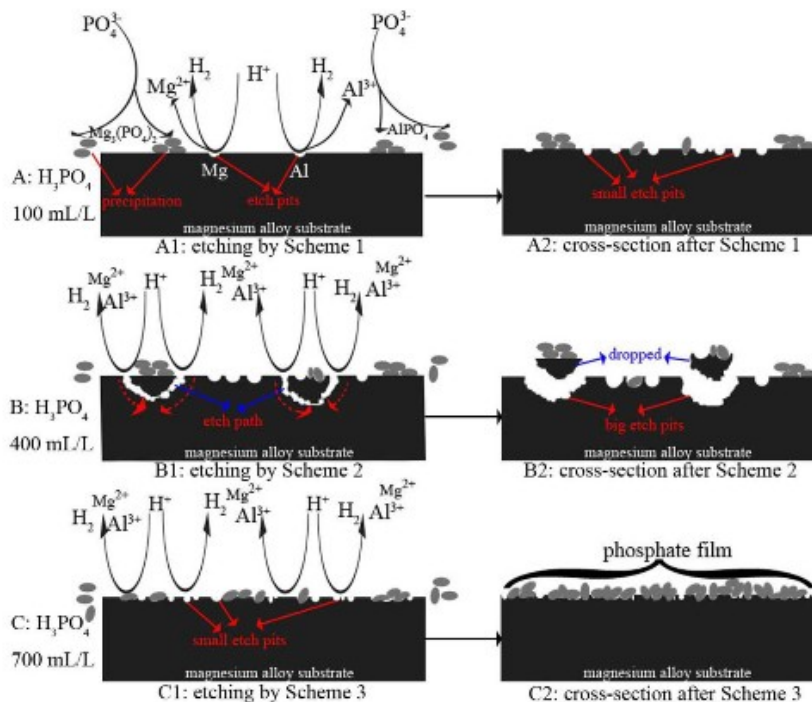
3.6.1 Vliv substrátu na bezproudou depozici Ni-P povlaku na hořčíkových slitinách

Liu Z. [32] se zabývá vlivem substrátu na bezproudou depozici Ni-P povlaku na hořčíku a hořčíkových slitinách AZ31 a AZ91. Autor zde pojednává o vlivu struktury na depoziční rychlost, proces nukleace, chemické složení a mikrostrukturu vyloučených Ni-P povlaků. Poté, co byly jednotlivé slitiny naleptány ve směsi CrO_3 a HNO_3 , byla stanovena jejich drsnost. U čistého hořčíku byla drsnost nejnižší a u slitiny AZ91 nejvyšší. Po vyloučení Ni-P povlaku na substráty, byla opět změřena drsnost. U hořčíku došlo ke zvýšení drsnosti a u slitin AZ31 a AZ91 ke snížení drsnosti. Změny v drsnosti způsobené předúpravou mají vliv na mechanické vlastnosti. Mikrotvrдость povlaků na jednotlivých slitinách byla hodně podobná v rozmezí 580–610 HV 0,05. Měřením mikrotvrđosti na měkkém substrátu bylo pozorováno, že může dojít k prohnutí, odloupení nebo porušení povlaku díky mezipovrchovému oddělení při kritickém zatížení. U slitiny AZ31 byla pozorována vyšší rychlost depozice a nejnižší drsnost povrchu, než tomu bylo u ostatních materiálů. Samotná depozice Ni-P povlaku je v počáteční fázi silně ovlivněna mikrostrukturou povlaku. Depozice začíná díky galvanickému efektu na hranicích zrn. Slitina AZ31 poskytuje mnoho nukleačních center. Bylo stanoveno, že adheze Ni-P povlaku je vyšší na AZ31 a AZ91 než na samotném hořčíku.

3.6.2 Předúprava pomocí kyseliny fosforečné a mangano-fosfátových povlaků

Xie Z. H. a kol. se ve své rešerši [33] zabývá mořením a aktivačními procesy pro následnou depozici Ni-P povlaků na tvářené hořčíkové slitině AZ31. Předtím, než byla na substrát nanášena Ni-P vrstva, byl materiál předem upraven. Jako jeden z možných způsobů moření je ponoření vzorku do H_3PO_4 . Autoři se proto zabývají návrhem řešení reakce H_3PO_4 na substrátu AZ31. Pro experiment byly využity koncentrace H_3PO_4 v množství 100 ml/l, 400 ml/l a 700 ml/l. Nicméně na takto předupravený substrát byl nanášen Ni-P povlak, který vykazoval nízkou adhezi díky přítomné mezivrstvě. Bylo zjištěno, že ani po přidání F^- do H_3PO_4 nedošlo ke zlepšení adheze, jelikož došlo ke špatnému „ukotvení“ povlaku na povrch substrátu. Přítomné fluoridy v mořící lázni sice zjemní strukturu díky vytvořenému MgF_2 , pomohou ustálit a vyjasnit povrch a jeho vzhled, ale zároveň dojde k dalšímu poklesu adheze. Mořením vzorků slitiny AZ31 v H_3PO_4 a následně až v lázni obsahující fluoridové ionty (NH_4HF_2) bylo stanoveno, že nanášený Ni-P povlak vykazuje dobrou adhezi i korozní odolnost (nárůst korozního potenciálu o 800 mV, pokles korozní proudové hustoty o 3 řády). Nicméně v případě, že je koncentrace H_3PO_4 v mořící lázni 400 ml/l, dojde na substrátu k prudší reakci a tím k silnému zvýšení porézności povrchu, a to vede k špatné adhezi Ni-P povlaku (Obrázek 13).

Obrázek 13 popisuje mechanismus korozního napadení slitiny AZ31 v jednotlivých koncentracích H_3PO_4 . Mg, Al a Zn přítomné ve slitině AZ31 mohou reagovat s fosforečnanovým aniontem z roztoku za vzniku nerozpustného filmu na povrchu substrátu. Tento film je tvořen fosfáty výše zmíněných kovů. Tato vrstva může poskytnout určitou odolnost proti silnému naleptání materiálu. Při nízké koncentraci kyseliny (100 ml/l), dojde k mírnému naleptání slitiny a tím ke vzniku malého množství nízkých důlků, které se shlukují a tvoří nerovnoměrné vrstvy fosfátů na povrchu materiálu. Při koncentraci 700 ml/l došlo k vytvoření rovnoměrně tlustší vrstvy na naleptaném povrchu substrátu.



Obrázek 13: Mechanismus leptání AZ31 v H_3PO_4 při koncentracích kyseliny 100, 400 a 700 ml/l

[33]

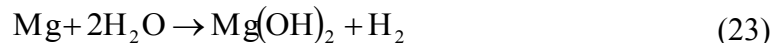
3.6.3 Možné předpravy a aktivace na hořčíkové slitině AZ91

Shao Z. a kol se ve své studii [34] zabývají možnými předúpravami, aktivacemi a bezproudým nanášením Ni-P povlaku na hořčíkovou slitinu AZ91. Ze tří možných mořících roztoků bylo stanoveno, že mořením substrátu ve směsi HNO_3 a H_3PO_4 o koncentraci 25 ml/l a aktivaci ve směsi $NH_4H_2PO_4$ (80-100 g/l) a NH_4F (30-50 g/l) při laboratorní teplotě, vykazuje slitina AZ91 vhodnou předúpravu pro následné pokovení v kyselé Ni-P lázni (pH rovno 5,0 – 6,5). Před samotnou depozicí Ni-P povlaku by byla v rámci předúpravy na hořčíkový substrát tak nanášena vrstva MgF_2 a $Mg_2P_2O_7$. Nerozpustná vrstva MgF_2 by přispívala ke zlepšení korozní odolnosti. Vrstva $Mg_2P_2O_7$ by byla v niklovací lázni naopak rozpustná a při depozici nahrazena vrstvou Ni-P. Tyto vrstvy by sloužili k tomu, aby průběh depozice proběhl hladce. Vlastnosti povlaku a substrátu byly zkoumány pomocí elektrochemických polarizačních křivek. Bylo stanoveno, že korozní potenciál vzrostl (za současného poklesu korozní proudové hustoty) o 1,1 V.

3.6.4 Předúprava pomocí zinkovací lázně

Sun C. a kol. se ve své práci [35] zabývá předúpravou, měřením korozní odolnosti a mechanických vlastností vyloučených Ni-P povlaků na hořčíkové slitině AZ91D. Hořčíková slitina AZ91D má heterogenní strukturu díky přítomné γ fázi ($Mg_{17}Al_{12}$) v matici tvořené δ fází. Ponořením vzorku AZ91, v rámci předúpravy, do roztoku kyseliny vznikne na rozhraní δ a γ fází potenciálový spád, což vede k mikrogalvanické korozi a δ fáze se poté začne chovat jako anoda. Rozpuštěním δ fáze dojde ke zvýšení podílu γ fáze na povrchu. Ponořením vzorku po kyselém leptání do roztoku zásady, dojde k selektivnímu odstranění γ fáze z povrchu díky

rozpuštění Al. Mg se v zásaditých roztocích (pH>11) pasivuje díky vzniklému Mg(OH)₂ podle rovnice 25.



Hliník je amfoterní kov a rozpouští se v zásadě podle reakce:



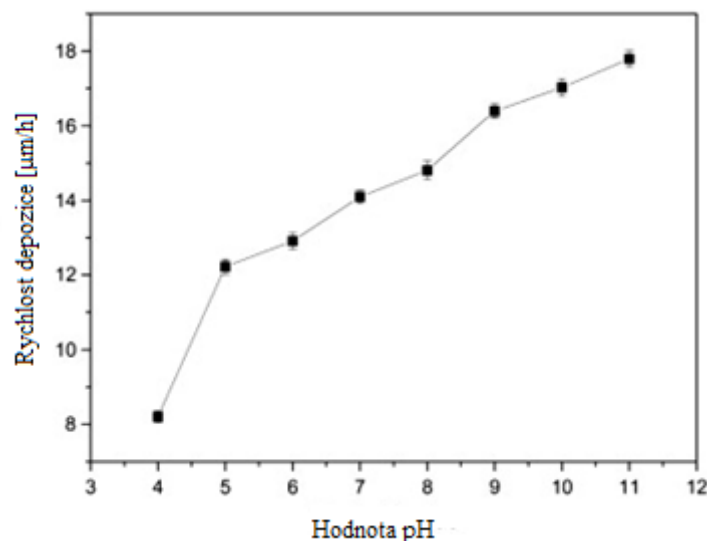
Proto se pro tento krok dobře hodí zinkovací lázeň. Dojde totiž ke sjednocení povrchu pro následné pokovení v Ni-P roztoku. Jelikož je povrch zhomogenizovaný, je nukleace a následný růst Ni-P všude stejný. To vede k vytvoření homogenního a kompaktního povlaku. Díky předúpravě je navíc drsnost povrchu slitiny AZ91 vysoká, což vede k dobrému mechanickému zabudování k povlaku, což vede k vyšší adhezi. Ponořením vzorku AZ91D s tenkou vrstvou Zn na povrchu do Ni-P lázně (80 ± 2 °C, pH = 6,4 ± 0,2) dojde k redoxní reakci $\text{Zn} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni} + \text{Zn}^{2+}$. Pokovovací rychlost byla 22 μm/h. Měření korozní odolnosti probíhalo v 3,5% roztoku NaCl. Po nadeponování Ni-P povlaku vzrost korozní potenciál φ_{corr} z -1,485 V na -0,387 V. Korozní proudová hustota J_{corr} poklesla ze 3,08 × 10⁻⁵ A/cm² na 2,1 × 10⁻⁷ A/cm². Mikrotvrdost vyloučeného povlaku byla stanovena na 600 HV 0,1.

3.6.5 Vliv pH na stabilitu lázně a vlastnosti vyloučených povlaků

Hu B. a kol se ve své studii [21] zabývají pokovováním, vlivem pH a stabilizátorů pH na rychlost, kvalitu povlaků a životnost Ni-P lázně. Depozice Ni-P povlaku byla prováděna na substrátu z hořčíkové slitiny AM 60. Na základě gravimetrie byl teoreticky odvozen vztah pro výpočet rychlosti depozice.

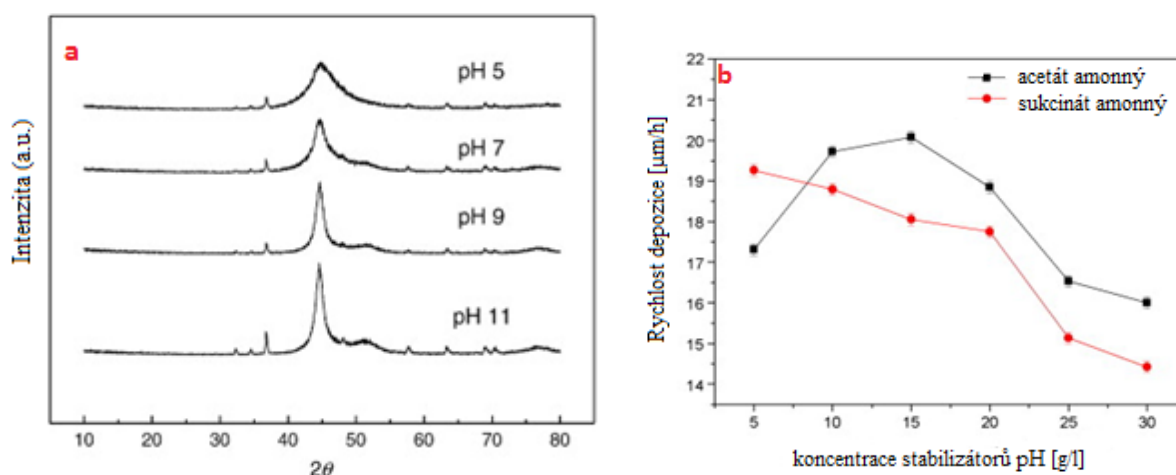
$$v_{dep} = \frac{(m_1 - m_0)}{\rho \cdot S \cdot t} \cdot 10^4 \quad [\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}]$$

Ze získaných dat bylo stanoveno, že pH niklovací lázně silně ovlivňuje nejen reaktivitu, ale i strukturu a elektrochemické vlastnosti povlaku. Bylo změřeno, že závislost depoziční rychlosti na pH je lineární (Obrázek 14).



Obrázek 14: závislost depoziční rychlosti na pH niklovací lázně [21]

Hodnota pH má také poměrně zásadní vliv na strukturu. Z XRD bylo stanoveno, že při hodnotě $2\theta = 45^\circ$ je intenzivní pík (Obrázek 15 a), který podle článků [36] a [37] odpovídá Ni-P povlaku. Při pH = 5 je pík nízký a široký, což značí, že struktura vyloučeného povlaku je z velké části amorfní. S rostoucí hodnotou pH, roste i velikost píku (zároveň se zužuje). Tento jev autoři připisují krystalové transformaci v důsledku změny množství fosforu v Ni-P povlaku. S rostoucím pH totiž dochází k poklesu vyloučeného fosforu v povlaku. Podle literatury [28] je optimální pH pro vylučování Ni-P povlaku v rozmezí 5,0 – 7,0. Pro tento požadavek jsou vhodné např. pH stabilizátory jako kyselina octová, kyselina jantarová. Jejich amonné soli jsou dobrými pufrými pro Ni-P lázně v rozmezí pH 4,0 – 6,0. Přídavkem sukcinátu amonného do Ni-P lázně dojde k tomu, že velké množství Ni^{II} reaguje za vzniku chelátů, a to vede k postupnému snižování depoziční rychlosti. Přídavkem octanu amonného do Ni-P lázně dochází při malých koncentracích k nárůstu depoziční rychlosti. Od koncentrace 15 g/l dojde také ke snížení depoziční rychlosti (Obrázek 15 b). U vzorků pokovených v Ni-P lázních při pH 7,0 a 5,5 byly v 3,5% roztoku NaCl měřeny polarizační křivky. U povlaků vyloučených z lázně o pH = 7,0 došlo k menšímu nárůstu korozního potenciálu, než tomu bylo u vzorku vyloučeného z lázně o pH = 5,5. Z toho vyplývá, že korozní odolnost vzorku pokovovaného v lázni o pH = 5,5 je lepší než tomu bylo u vzorku pokovovaného v Ni-P lázni o pH = 7,0.

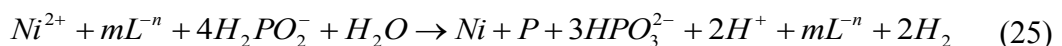


Obrázek 15: a) Vliv pH na strukturu vyloučeného Ni-P povlaku, b) Závislost vylučovací rychlosti na koncentraci stabilizátorů v lázni [21]

3.6.6 Příprava a studium mikrostruktury Ni-P povlaků na AZ31

Shartal Kh. M a Kipouros G. J. se ve své studii [38] zabývají předúpravou slitiny AZ31 a následným bezproudým nanosením Ni-P povlaku. Kromě kinetiky reakce zde autoři také pojednávají o vlivu složek povlaku na jeho krystalickou mikrostrukturu (XRD). Součástí předúpravy bylo, že vzorky slitiny AZ31 byly po alkalickém odmaštění vloženy do lázně, ve které došlo k vyloučení manganofosfátového povlaku na povrchu substrátu. Tento povlak sloužil především ke konverznímu ošetření hořčíkové slitiny před samotným nanosením Ni-P povlaku (katodického pokovení na anodickém substrátu). V rámci předúpravy bylo také potřebné pokrýt a utěsnit praskliny na povrchu substrátu. Proto tento účel bylo využito Na_2SiO_3 . Posledním krokem v předúpravě bylo ponoření vzorku do AgNO_3 , jelikož pro nanosení Ni-P povlaku je nutné, aby povrch substrátu byl katalyticky aktivní (silikátová vrstva

na povrchu AZ31 není aktivní pro depozici Ni-P povlaku). Co se týče mikrostruktury povlaku, tak bylo stanoveno, že porucha v mřížce se na XRD projevuje širokým píkem ve spektru. Absolutní rozdíl mezi amorfni a nanokrystalickou strukturou nelze zjistit. Mechanismus naznačuje, že v průběhu depozice dochází k náhodnému zabudování atomu fosforu do mřížky niklu. Množství vyloučeného fosforu ovlivní i strukturu povlaku. Při nízkém obsahu fosforu je pravděpodobné, že difúze Ni k povrchu je daleko větší než difúze P k povrchu. Dochází tak pouze k malému zkreslení FCC struktury. Při velkém obsahu fosforu dojde ke snížení difúze P natolik, že dojde k segregaci a zpomalení nebo až zabránění tvorbě krystalů v Ni-P povlaku. Mikrostrukturu ovlivní i ostatní faktory, jako např.: pH lázně, koncentrace komplexotvorného činidla, redukčního činidla a koncentrace Ni^{II}, což bylo prokázáno v experimentech. Bylo také ověřeno, že kinetiku reakce (Reakce 27) ovlivňuje mnoho faktorů.



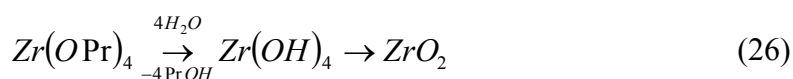
Množství vyloučeného Ni-P povlaku se exponenciálně zvyšuje s rostoucí teplotou, přítomností katalyzátorů a stabilizátorů, koncentrací redukčního činidla a koncentrací Ni^{II}. Rychlost reakce také mírně ovlivňuje koncentrace komplexotvorného činidla (v tomto případě kyselina citronová) v lázni. Ta má ovšem také vliv na pH a bylo prokázáno, že s rostoucím pH lázně roste depoziční rychlost. Tento jev potvrzují i autoři v článku [21]

3.6.7 Charakteristika Ni-P a Ni-P kompozitních povlaků vyloučených na slitině AZ31

V článku [36] se Georzig E. a kol. se zabývají porovnáním vyloučených Ni-P povlaků na slitině AZ31. Celkem byly porovnány 3 typy povlaků: samotný Ni-P povlak, duplexní Ni-P povlak (mezivrstva s nízkým obsahem fosforu a horní vrstva s vysokým obsahem fosforu) a duplexní kompozitní Ni-P povlak (mezivrstva s nízkým obsahem fosforu a horní vrstva s vysokým obsahem fosforu a částicemi TiO₂ nebo ZrO₂). Předúprava slitiny zahrnovala aktivaci v kyselině fluorovodíkové. Tento krok sloužil k vytvoření filmu MgF₂, aby došlo k sjednocení povrchu pro následnou depozici Ni-P povlaku. Pro nanášení povlaků byly použity dva typy lázní s rozdílnými stabilizátory a komplexotvornými činidly. V lázni 1 byla jako stabilizátor použita thiomocovina a v lázni 2 byly použity Pb²⁺. Jako komplexotvorné činidlo bylo použito octanu sodného pro lázeň 1 a pro lázeň 2 kyselina propionová a mléčná. Pomocí SEM s využitím EDS byl pozorován rozdíl ve vzhledu povrchu díky různému obsahu fosforu. Při pH lázně 4,7 byl vyloučen povlak s 13 hm. % P a při pH lázně 6,2 byl vyloučen povlak se 6,5 hm. % P. Obsah částic v kompozitních povlacích byl mezi 10 a 14 %. Koncentrace částic v lázni byla 1g/l. Při vyšší koncentraci částic docházelo ke snížení depoziční rychlosti. Z difraktometrického měření bylo stanoveno, že při 2θ = 45° je intenzivní pík. U samotného Ni-P povlaku byl tento pík nejvíce intenzivní. Z toho vyplývá, že tento povlak byl nejméně amorfni. U zbylých povlaků byly píky méně ostré (povlaky byly semiamorfni). Dále bylo zjištěno, že u Ni-P povlaku byla naměřena vyšší hodnota mikrotvrlosti, než u duplexního Ni-P povlaku. Je to z důvodu vyššího obsahu fosforu v povlaku. Kompozitní povlaky měly hodnoty mikrotvrlosti mezi 700 a 850 HV. Při měření korozní odolnosti v 3,5% roztoku NaCl bylo změřeno, že korozní rychlost duplexu je nižší než u samotného Ni-P povlaku o 0,081 mm/rok díky vyššímu obsahu fosforu. U duplexních vytvrzených Ni-P povlaků došlo ke snížení korozní proudové hustoty o 0,25 μA/cm² a ke snížení korozní rychlosti až o 0,25 mm/rok.

3.6.8 Příprava, studium morfologie a mechanických vlastností Ni-P a Ni-P/ZrO₂ kompozitního povlaku na slitině AZ31

Shu X. a kol se ve studii [37] zabývají morfologií, korozními a mechanickými vlastnostmi vyloučeného Ni-P a duplexního Ni-P/ZrO₂ povlaku na hořčíkové slitině AZ31. Pomocí SEM s využitím EDS analýzy bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem fosforu v povlaku klesá růst zrn niklu a dochází k tvorbě menších koulí niklu na povrchu. Vyloučená mezivrstva Ni-P měla vyšší obsah fosforu, a to 11,8 hm. % a kompozitní povlak měl obsah fosforu 5,0 hm. %. Celková tloušťka vyloučených povlaků měla 40 μm (15 μm Ni-P mezivrstva a 25 μm kompozitní Ni-P povlak). Bylo zjištěno, že při koncentraci 25 ml/l solu obsahující částice ZrO₂ a méně je struktura povlaku podobná samotnému Ni-P povlaku. Při koncentraci částic ZrO₂ vyšší než 25 ml/l docházelo na povrchu k tvorbě pórů díky vymytí částic ZrO₂ při čištění v ultrazvuku po depozici. Vyloučené částice byly ve formě solu a byly připraveny hydrolyzou tetrakis(propoxy)zirkonia (IV).



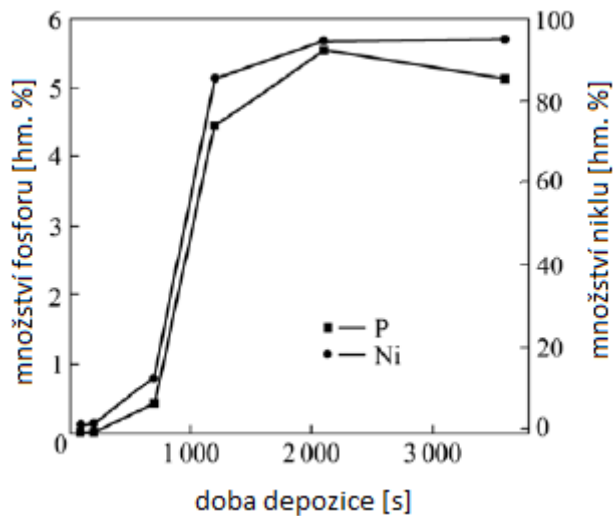
Zabudováním částic ZrO₂ do Ni-P povlaku došlo k nárůstu mikrotvrdosti podle Vickerse při zatížení 50 g o téměř 200 HV. Samotný Ni-P povlak měl mikrotvrdost přibližně 640 HV. Zvyšováním obsahu částic ZrO₂ v povlaku docházelo postupně k nárůstu mikrotvrdosti až do koncentrace 25 ml/l, kdy byla naměřená hodnota mikrotvrdosti 820 HV. Dalším zvyšováním koncentrace částic docházelo k poklesu mikrotvrdosti.

Měření korozních vlastností bylo stanoveno, že korozní potenciál E_{cor} samotné slitiny AZ31 je -1,458 V. Samotný Ni-P povlak měl nejlepší korozní odolnost, jelikož jeho korozní potenciál dosahoval nejméně záporných hodnot, a to -0,178 V. Korozní potenciál Ni-P kompozitního povlaku byl nižší a s rostoucím obsahem částic v povlaku nadále klesal. Měření odolnosti v solné mlze v 3,5% roztoku NaCl bylo stanoveno, že samotná mezivrstva Ni-P povlaku s tloušťkou 15 μm vydržela po dobu 86 hodin. Kompozitní povlaky s obsahem částic ZrO₂ vydržely více než 480 hodin.

3.6.9 Studium mechanismu depozice Ni-P povlaku na slitině AZ31

Qin T. a kol se ve své práci [1] zabývají mechanismem depozice Ni-P povlaku na hořčíkové slitině AZ31. Po předúpravě, která zahrnovala kyselé moření a aktivaci v lázni obsahující F⁻ byl vzorek vložen do niklovací lázně. Mechanismus Ni-P povlaku byl navržen tak, aby bylo možné měřit OCP (Open Circuit Potential). Celý proces byl zkoumán v několika krocích. V prvním kroku bylo pozorováno, že došlo k nárůstu OCP díky rychlému vytvoření kuliček niklu na hořčíkovém substrátu. Po vystavení celého vzorku niklovací lázni došlo k ustálení OCP na stabilní hodnotě. Reakce začala redukcí Ni²⁺ na elementární nikl a oxidací dihydridofosforečnanu na monohydridofosforečnan za současného uvolňování vodíku. Pomocí EDS bylo stanoveno, že v brzké fázi reakce, obsahovaly vyloučené kuličky niklu méně fosforu, než tomu bylo pozdějších fází, což bylo v souladu s [39] a [40]. Bylo pozorováno, že struktura postupně přerůstala z 2D do 3D. Postupně tak došlo k tvorbě ostrůvků niklu a koalescenci povlaku, což se po 1000 sekundách projevilo drastickým poklesem potenciálu. Zároveň bylo pozorováno, že po této době došlo k prudkému nárůstu

množství fosforu a niklu (Obrázek 16). Po 3600 sekundách došlo ke sjednocení celého povlaku.



Obrázek 16: Závislost obsahu fosforu a niklu v Ni-P povlaku na době depozice

3.6.10 Příprava a studium mikrostruktury Ni-P povlaků na AZ61

Rajabalizadeh Z. a Seifzadeh D. se ve své rešerši [41] zabývají vlivem Cu^{2+} v Ni-P povlacích a charakterizací mikrostruktury, depoziční rychlostí a korozními vlastnostmi těchto Ni-P povlaků na hořčíkové slitině AZ61. Porovnáním Ni-P a Ni-Cu-P povlaků na SEM bylo zjištěno, že Ni-Cu-P povlak má oproti Ni-P povlaku jemnější a kompaktnější povrch. Z metalografického výbrusu bylo zjištěno, že v přítomnosti Cu vzrostla tloušťka povlaku z 9 μm na 25 μm po jedné hodině depozice v niklovací lázni. Tento jev je přisuzován lepší katalytické aktivitě povrchu se zabudovanými částicemi Cu. Z naměřených XRD spekter byl při $2\theta = 44,57^\circ$ viditelný pík. Ten odpovídal vyloučenému niklu v Ni-P povlacích (FCC). Z toho bylo patrné, že vyloučený povlak obsahoval menší množství fosforu (přibližně 8 hm. %). Obsah Cu v Ni-Cu-P povlaku byl 1,96 hm. %. U Ni-P povlaku byl také patrný pík při $2\theta = 36,82^\circ$. Ten odpovídal Mg ve slitině AZ61. U Ni-Cu-P již tento pík není vidět. Autoři tento jev přisoudili malé tloušťce povlaku. Ze získaných potenciodynamických křivek bylo stanoveno, že korozní potenciál bezproudově vyloučeného Ni-P povlaku vzrostl oproti samotné slitině AZ61 z -1,45 V na -0,489 V a v případě Ni-Cu-P vzrostl až na -0,43 V. Tuto vlastnost lze připsat kompaktnosti, nízké pórovitosti a vyšší depoziční rychlosti povlaku.

4 CÍLE PRÁCE

- 1.) Příprava povlaků na bázi Ni-P na tvářených hořčíkových slitinách AZ31 a AZ61.
- 2.) Ni-P povlaky budou na hořčíkové slitiny aplikované pomocí bezproudé depozice.
- 3.) Cílem práce je posouzení vlivu chemického složení a struktury hořčíkových slitin na přípravu povlaků a jejich výsledné charakteristiky.
- 4.) Rovněž bude studován vliv parametrů přípravy povlaků na jejich vlastnosti.

5 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍSTROJE

5.1 Použité chemikálie

Destilovaná voda (FCH VUT v Brně $0,7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$),
dodekahydrát síranu trisodného (VERKON s.r.o., p.a.),
dusičnan sodný (VERKON s.r.o., p.a.),
ethanol (Lihovar Kolín, min. 96%),
glycin (VERKON s.r.o., p.a.)
hexahydrát síranu nikelnatého (VERKON s.r.o., č),
hydrogendifluorid amonný (VERKON s.r.o., č.),
hydroxid sodný (Lach:ner, p.a.),
izopropylalkohol (Nanobala s.r.o., 99,9%),
kyselina octová (VERKON s.r.o., p.a. ledová),
kyselina pikrová
monohydrát dihydridofosforečnanu sodného (VERKON s.r.o., p.a.),
oxid zinečnatý,(Lachema a.s., č).

5.2 Pokovovaný materiál

5.2.1 Hořčíková slitina AZ31

Pro bezproudé nanášení Ni-P povlaků byla jako substrát použita tvářená slitina hořčíku AZ31 ve formě plechů o rozměrech $20 \times 20 \times 1,6$ mm. V tabulce (Tabulka 4) je uvedeno chemické složení této slitiny. Složení je dáno normou ASTM B90M. [42]

Tabulka 4: Chemické složení tvářené hořčíkové slitiny AZ31

Prvek	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg	ostatní
Hm. %	2,5–3,5	0,7–1,3	0,2–1,0	max. 0,1	max. 0,005	max. 0,005	max. 0,05	Bal.	max. 0,3

5.2.2 Hořčíková slitina AZ61

Dalším materiálem pro bezproudé pokovení byla využita tvářená hořčíková slitina AZ61 ve formě plechů o rozměrech $20 \times 20 \times 0,8$ mm. V tabulce (Tabulka 5) je uvedeno chemické složení této slitiny. Složení je dáno normou ASTM B107M. [42]

Tabulka 5: Chemické složení tvářené hořčíkové slitiny AZ61

Prvek	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg	ostatní
Hm. %	5,8–7,2	0,4–1,5	0,15–0,5	max. 0,15	max. 0,005	max. 0,005	max. 0,05	Bal.	max. 0,3

5.3 Přístroje a zařízení

5.3.1 Metalografická pila Discotom-6

K prvotnímu nařezání hořčkových plechů na rozměry 2×2 cm sloužila metalografická pila Discotom-6 od firmy Struers. K řezání vzorků byly použity řezné kotouče vhodné k řezání měkkých materiálů. Jako chladicí médium byla použita voda s přídavkem antikoroziční kapaliny.



Obrázek 17: Metalografická pila Discotom-6 [43]

5.3.2 Metalografická pila Secotom-50

Pro přesnější oddělení již poniklovaných vzorků sloužila metalografická pila Secotom-50 od firmy Struers. Jelikož substrátem byl hořčkový materiál, bylo využito řezných kotoučů pro měkké materiály s označením 10S20. Rychlost řezání byla zvolena mezi 0,3–0,4 mm/s. Jako chladicí médium bylo využito vody s přídavkem antikorozičního přípravku.



Obrázek 18: Metalografická pila Secotom-50 [43]

5.3.3 Automatický lis Citopress-10

Automatický lis Citopress-10 vyráběný firmou Struers sloužil k zalisování předem přeříznutých a upravených vzorků s Ni-P povlakem. Pro lisování byla využita pryskyřice Isofast a pryskyřice Clarofast. Vzorky byly lisovány při tlaku 25 MPa a teplotě 180 °C. Proces lisování a chlazení trval 10,5 minuty.



Obrázek 19: Automatický lis Citopress-10 [43]

5.3.4 Metalografická bruska Tegramin-25

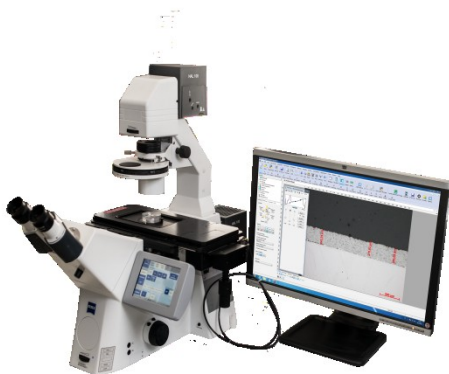
K tomu, aby bylo možné dále se vzorkem pracovat, bylo nutné, aby jeho povrch byl správně zbroušen a vyleštěn. K tomu bylo použito metalografické brusky Tegramin-25 (Struers). Zalisované vzorky byly uchyceny do držáků s definovanou rychlostí otáčení a přítlačnou silou. K broušení byly použity brusné kotouče různé drsnosti. U broušení bylo jako chladicí médium využito vody. Při leštění bylo využito leštících kotoučů. Pro kvalitnější vyleštění bylo využito diamantové pasty různé zrnitosti. Jako lubrikant byla využita červená suspenze (Struers) anebo izopropylalkohol.



Obrázek 20: Metalografická bruska Tegramin-25[43]

5.3.5 Invertovaný světelný mikroskop Zeiss Axio Observer

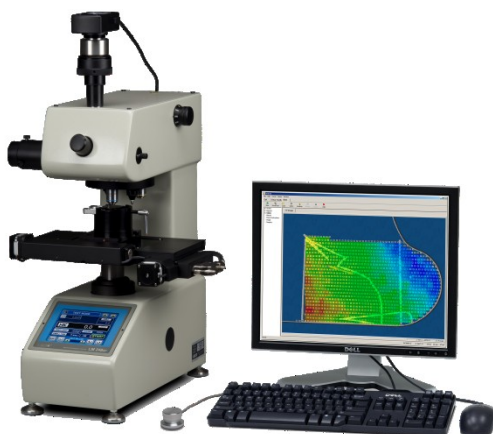
Pro měření tloušťky a charakterizaci povlaku nadeponovaného Ni-P povlaku a charakterizaci struktury substrátů sloužil invertovaný světelný mikroskop Zeiss Axio Observer.



Obrázek 21: Invertovaný světelný mikroskop Zeiss Axio Observer

5.3.6 Mikrotvrdoměr LECO AMH43

Mikrotvrdoměr LECO AMH43 sloužil k měření mikrotvrdosti, která také charakterizovala bezproudově vyloučené Ni-P povlaky. K měření mikrotvrdosti povlaku bylo využito metody podle Vickerse. Metoda spočívá ve vtláčení diamantové tetragonální pyramidy do vzorku (povlaku). Měření probíhalo při různých zatíženích s výdrží 10 s.



Obrázek 22: Mikrotvrdoměr LECO AMH43

5.3.7 Rastrovací elektronový mikroskop Zeiss Evo LS-10

Rastrovací elektronový mikroskop Zeiss Evo LS-10 sloužil k podrobné charakterizaci povlaků, defektů v povlacích i na substrátu. Dále byla studována morfologie vzorků. V neposlední řadě bylo také stanovováno pomocí EDS (energieově disperzní spektrometrie) procentuální zastoupení prvků ve vyloučených Ni-P povlacích.



Obrázek 23: Rastrovací elektronový mikroskop Zeiss Evo LS-10

5.3.8 Vodní lázeň MLL 147

Vodní lázeň MLL 147 od AJL Electronic byla využita k ohřevu jednotlivých roztoků zahrnujících předúpravu i samotný proces niklování. Teplota ohřevu byla volena tak, aby byl předem započítán i přenos tepla přes stěny kádinek, ve kterých byly jednotlivé roztoky zahřívány, a tak tedy docíleno přesné výsledné teploty těchto roztoků.



Obrázek 24: Vodní lázeň MLL 147 (AJL Electronic)

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Příprava a optimalizace depozice niklových povlaků

Pro bezproudové vyloučení Ni-P povlaků na tvářených hořčíkových slitinách AZ31 a AZ61 bylo využito poznatků z [44] a [45]. Odsud byl převzatý postup a složení lázni jak pro předúpravu, tak i pro proces niklování. V práci [44] je popsána probíhající depozice na substrátu z oceli ČSN 11 321 a v práci [45] je popsána depozice Ni-P povlaku na hořčíkové slitině AZ91. Celý proces niklování, zahrnující jednotlivé operace, je uveden v Tabulka 6.

Tabulka 6: Prvotní postup bezproudého nanášení Ni-P povlaku na tvářených hořčíkových slitinách

PROCES	SLOŽENÍ	KONCENTRACE	PODMÍNKY
Odmašťování	Odmašťovač STAR 75 NP	500 ml·l ⁻¹	1 min. ultrazvuk
Alkalické čištění	NaOH Tekutý tenzid	10 g·l ⁻¹ 100 ml·l ⁻¹	4 min. 60 °C
Zinkový povlak	ZnO NaOH	42 g·l ⁻¹ 458 g·l ⁻¹	45 min.
Ni-P povlak	NiSO ₄ ·7H ₂ O NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O C ₂ H ₅ NO ₂ (glycin) NH ₄ HF ₂	30 g·l ⁻¹ 25 g·l ⁻¹ 15 g·l ⁻¹ 15 g·l ⁻¹	5 min. 60 °C pH 5,8 ± 0,1 (nastavení pH pomocí NaOH)

Jelikož po první sérii experimentů nebylo možné dosáhnout kvalitních a reprodukovatelných výsledků na hořčíkových slitinách, bylo nutné upravit složení a podmínky niklovací lázně a celý postup předúpravy substrátu pro niklování. Tento krok byl nezbytný, protože povlaky na substrátech z hořčíkových slitin vyloučené z niklovací lázně vykazovaly velmi špatný vzhled a špatnou adhezi k substrátu.

Proces optimalizace a přípravy Ni-P povlaků na tvářených hořčíkových slitinách byl rozdělen na dvě části. V první části jsou řešeny jednotlivé kroky týkající se samotné niklovací lázně - změna pH lázně a koncentrace. V druhé části přípravy povlaků jsou podrobně popsány kroky v předúpravě vedoucí k optimálnímu vyloučení Ni-P povlaků.

Při optimalizaci pH bylo provedeno celkem devět experimentů. Hodnocení každého pokusu je podrobně rozebráno v kapitole 7.

Tabulka 7: Optimalizace pH niklovací lázně na slitině AZ31

Hodnoty pH								
5,83	6,13	6,43	6,50	6,82	7,10	7,40	7,69	7,98

V druhé části jsou podrobně popisovány kroky, které postupně vedly k vyloučení vhodného Ni-P povlaku na slitinách AZ31a AZ61. Proces optimalizace předúpravy zahrnuje celkem 25 experimentů, a to pro každou slitinu. Každý krok je zaznamenán v tabulce uvedené níže. Změny podmínek v předúpravě byly vždy upraveny a změněny na základě pozorování

z předchozích pokusů. Jelikož předúprava pro slitiny AZ31 a AZ61 je téměř stejná, je proces popisován pouze obecně a jednotlivé rozdílnosti v postupu jsou podrobně uvedeny.

Tabulka 8: Optimalizace předúpravy hořčíkových slitin - zinkovací lázeň.

Optimalizace zinkovací lázně obsahující ZnO	
Vzorek	Proces optimalizace
AZ-ZnO-1	Doba ponoru 45 minut (původní postup)
AZ-ZnO-2	Doba ponoru 30 minut
AZ-ZnO-3	Doba ponoru 20 minut
AZ-ZnO-4	Doba ponoru 10 minut
AZ-ZnO-5	Doba ponoru 5 minut
AZ-ZnO-6	Doba ponoru 1 minuta
AZ-ZnO-7	Doba ponoru 30 sekund
AZ-ZnO-8	Doba ponoru 10 sekund
AZ-ZnO-9	Doba ponoru 5 sekund
AZ-ZnO-10	Vyloučení kroku z celého procesu

Tabulka 9: Optimalizace předúpravy hořčíkových slitin – kyselé moření.

Optimalizace kyselého moření	
Vzorek	Proces optimalizace
AZ-1	NaNO ₃50 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH.....200 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 15 s
AZ-2	NaNO ₃50 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH.....200 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 10 s
AZ-3	NaNO ₃50 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH.....200 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 5 s
AZ-4	NaNO ₃37,5 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH.....150 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 15 s
AZ-5	NaNO ₃37,5 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH.....150 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 10 s
AZ-6	NaNO ₃37,5 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH.....150 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 5 s

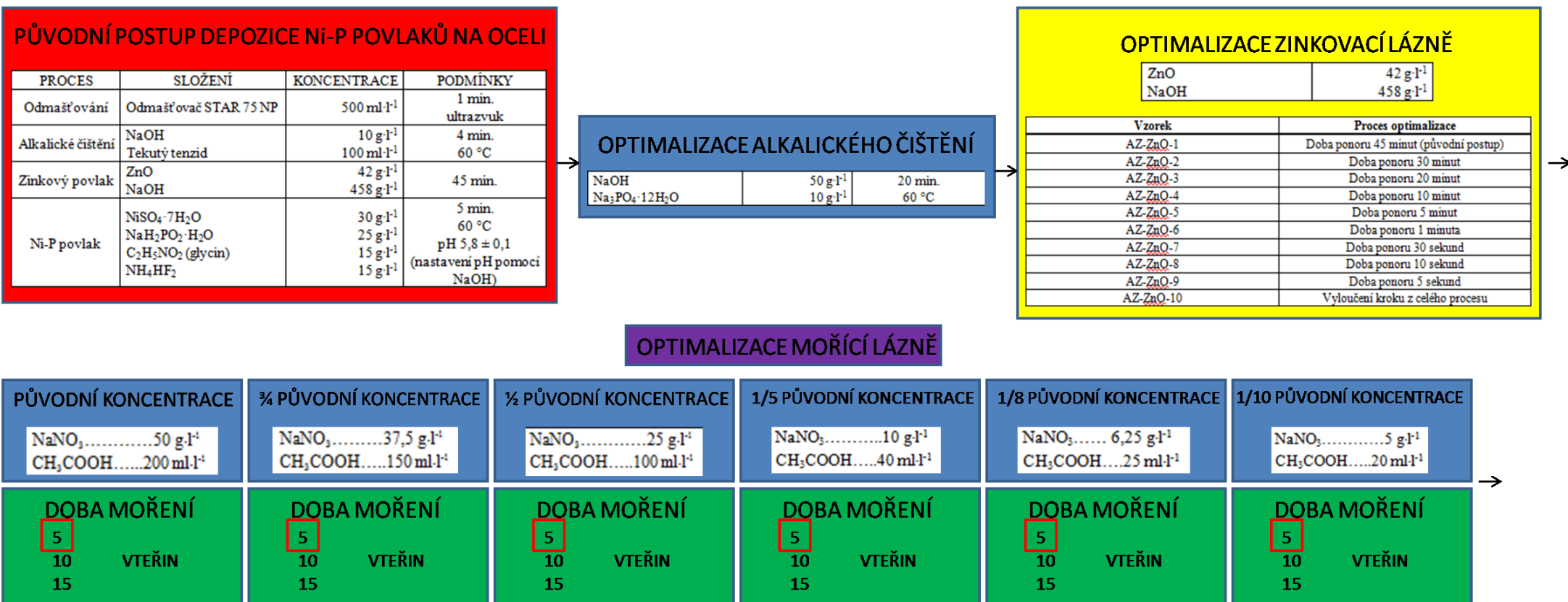
AZ-7	NaNO ₃25 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH.....100 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 15 s
AZ-8	NaNO ₃25 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH.....100 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 10 s
AZ-9	NaNO ₃25 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH.....100 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 5 s
AZ-10	NaNO ₃10 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH.....40 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 15 s
AZ-11	NaNO ₃10 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH.....40 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 10 s
AZ-12	NaNO ₃ 6,25 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH....25 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 10 s
AZ-13	NaNO ₃5 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH.....20 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 10 s
AZ61-14	NaNO ₃5 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH.....20 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 5 s
AZ31-15	NaNO ₃10 g·l ⁻¹ CH ₃ COOH....40 ml·l ⁻¹ Teplota: 25°C Doba moření: 5 s

Optimalizovaný proces depozice Ni-P povlaku pro hořčičkové slitiny byl nakonec ve tvaru uvedeném v Tabulka 10.

Tabulka 10: Optimalizovaný proces depozice na hořčkových slitinách

PROCES	SLOŽENÍ	KONCENTRACE	PODMÍNKY
Broušení	SiC papír	drsnost... 1200	voda
Alkalické čištění	NaOH Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	50 g·l ⁻¹ 10 g·l ⁻¹	20 min. 60 °C
Kyselé moření	NaNO ₃ CH ₃ COOH	5 - 10 g·l ⁻¹ 20 - 40 ml·l ⁻¹	5 sekund.
Ni-P povlak	NiSO ₄ ·7H ₂ O NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O C ₂ H ₅ NO ₂ (glycin) NH ₄ HF ₂	32,10 g·l ⁻¹ 26,75 g·l ⁻¹ 16,10 g·l ⁻¹ 16,10 g·l ⁻¹	60 min. 60 °C pH 6,8 ± 0,1 (nastavení pH pomocí NaOH)

Mezi každým krokem procesu byl vzorek opláchnutý destilovanou vodou třístupňovým oplachem, a poté následoval oplach v izopropanolu a osušení horkým vzduchem. [46]



Obrázek 25: Vývoj a optimalizace předúpravy hořčkových slitin

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

Při prvotním vyloučení Ni-P povlaků na tvářených hořčíkových slitinách AZ31 a AZ61 bylo nutné změnit postup bezproudé depozice, tj. parametrů lázně i postup předúpravy.

7.1 Optimalizace parametrů niklovací lázně

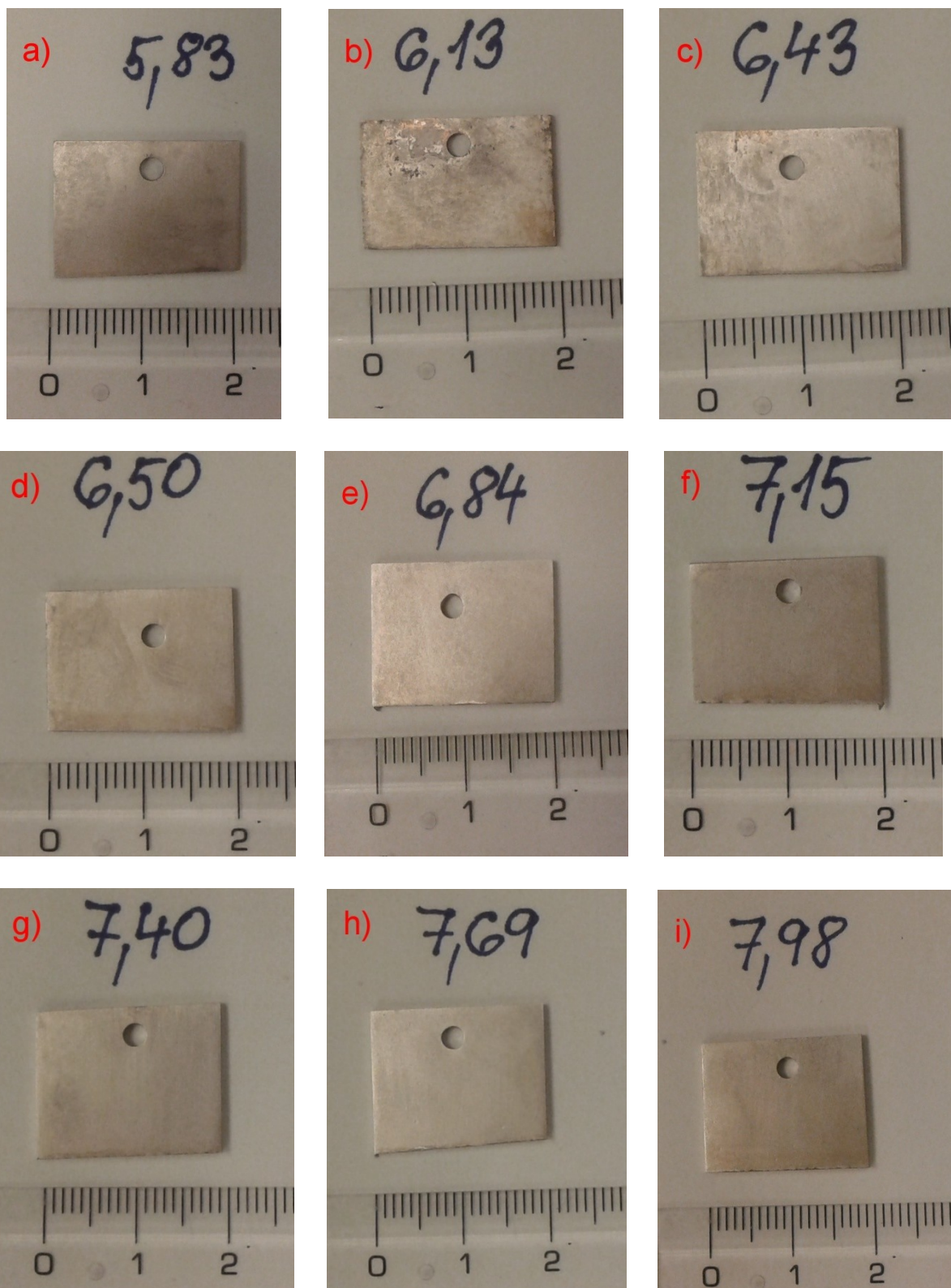
Základními parametry niklovací lázně, které lze ovlivnit, jsou teplota, pH lázně a koncentrace složek v niklovací lázni. Při myšlence zachování nižší teploty z energetických, a tudíž i ekonomických důvodů, jsou pH lázně a koncentrace složek v lázni jedinými možnými veličinami, které lze měnit za současného uchování stejné kvality povlaku.

7.1.1 Optimalizace pH lázně

Rozpuštěním výše zmíněných složek (viz Tabulka 10) ve vodě má vzniklý roztok zelenou barvu dle teorie z kap. 3.2. Je to způsobeno přítomností hexaaquanikelnatého komplexu. Takto namíchaný roztok má pH přibližně rovno 4,90. Požadovaná hodnota pH niklovací lázně je ovšem 6,80. Přídavkem roztoku NaOH (50% roztok) do lázně obsahující hexaaquanikelnatý komplex dojde k substituci dvou OH^- skupin, které nahradí dvě molekuly vody v koordinační sféře. Dojde ke vzniku dihydroxotetraaquaniklu, který má modrou barvu (Reakce 10). Proto i zbarvení roztoku postupně přechází ze zelené, přes tyrkysovou až do modré.

Při depozici Ni-P povlaků vyloučených z lázní o pH 5,83 a 6,13 (Obrázek 26 a, b) bylo pozorováno, že došlo sice k pokovení substrátu, ale vzorek byl napaden velkým množstvím matných skvrn. U pH 6,13 navíc byly patrné černé tečky, které odpovídaly aglomerátům navrstveného niklu a jeho sloučenin. Tyto aglomeráty vykazovaly velmi nízkou adhezi. Byla pozorována také snížená adheze povlaku k substrátu. Množství různých defektů postupně klesalo až do úplného vymizení, a to při pH rovno 6,84 (Obrázek 26 e). Vzorek při této hodnotě pH vykazoval dobrý vzhled a měl hladký povrch bez defektů.

Nad touto hodnotou pH vykazovaly Ni-P povlaky také velmi dobrý vzhled (Obrázek 26 f-i). Docházelo ale k postupnému rozkladu lázně, díky uvolňování amoniaku a k vyredukování amorfního Ni-P povlaku na stěny nádoby s niklovací lázní v průběhu depozice. Tento jev byl doprovázený i barevnou změnou z modré na světle tyrkysovou.



Obrázek 26: Obrázek 17: slitina AZ31 - optimalizace pH, a) pH = 5,83, b) pH = 6,13, c) pH = 6,43, d) pH = 6,50, e) pH = 6,84, f) pH = 7,15, g) pH = 7,40, h) pH = 7,69, i) pH = 7,98.

7.1.2 Změna koncentrace složek v niklovací lázni

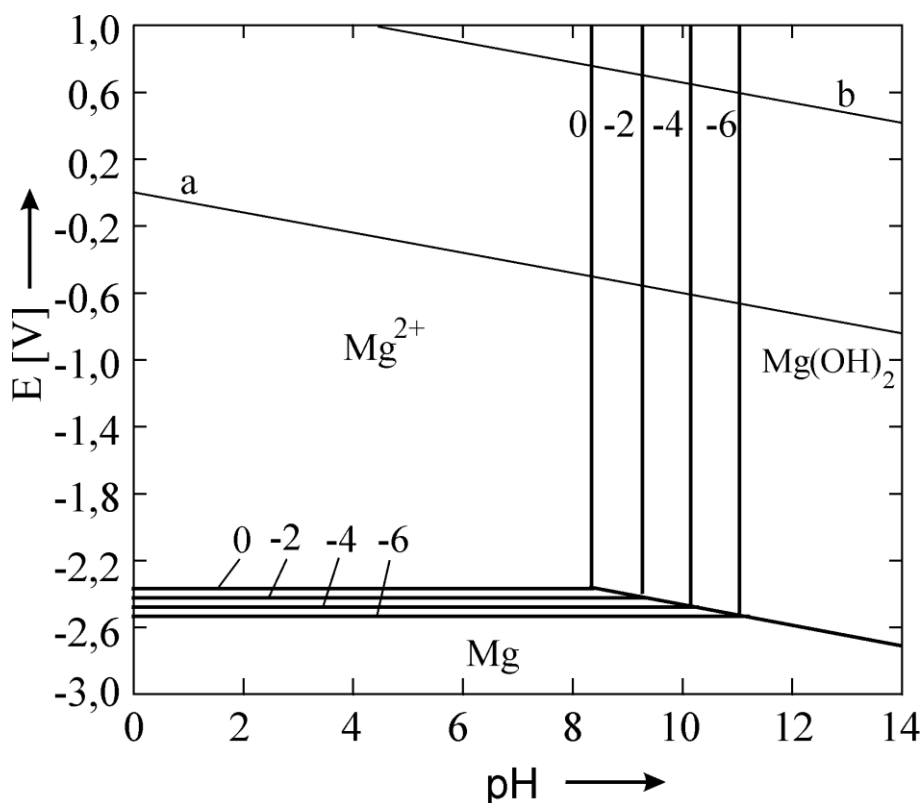
Přídavkem složek do niklovací lázně při zachování stejného poměru vůči sobě vzroste počet nikelnatých kationtů v roztoku. Mělo by také dojít ke zvýšení rychlosti depozice. Tento jev však nebyl pozorován a k pozorovatelné změně v rychlosti depozice nedošlo. Nicméně zvýšené množství látek v lázni bylo zachováno z důvodu navýšení zdroje nikelnatých iontů, a tím i celkové výtěžnosti lázně.

7.1.3 Alkalické odmašťování vzorků

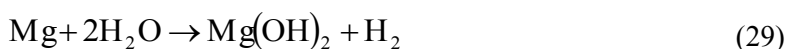
Z předchozích procesů, tj. broušení nebo pískování mohou být na hořčíkové slitině usazeny nečistoty a mastnoty. Proto je nutné tyto nečistoty pro další krok a samotný proces niklování odstranit. Přítomností nečistot a mastnot na povrchu dochází totiž ve výsledku ke snížení adheze povlaku na substrátu. Pro proces niklování bylo v rámci předúpravy zvoleno alkalické odmašťování. Jako alkalické odmašťovací lázně se používají nejčastěji směsi NaOH a tenzidu. Pro alkalické odmaštění hořčíkových slitin byl použit roztok obsahující $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH a $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Odmašťování probíhalo po dobu 20 minut při teplotě $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Nečistoty emulgují (zmýdelňují se) v roztoku a usazují se na hladině. Účinnost odmašťování je snižována přítomností tvrdé vody. Tvrdost vody lze snížit přídavkem fosfátů. Při ponoru vzorku do alkalické lázně je dobré, aby kapalina v lázni proudila, z důvodu odplavování nečistot od substrátu. Po alkalickém čištění následuje oplach vzorku destilovanou vodou.[47]

7.1.4 Zinkovací lázeň s obsahem ZnO

V práci [45] se využívá pro nanesení Ni-P povlaku na slitinu AZ91 zinkovací lázně. Ponořením vzorku AZ91, v rámci předúpravy, do roztoku kyseliny vznikne na rozhraní δ a γ fází potenciálový spád, což vede k mikrogalvanické korozi a δ fáze se poté začne chovat jako anoda. Rozpuštěním δ fáze dojde ke zvýšení podílu γ fáze na povrchu. Ponořením vzorku po kyselém leptání do roztoku zásady, dojde k selektivnímu odstranění γ fáze z povrchu díky rozpouštění Al. Mg se v zásaditých roztocích ($\text{pH}>11$) pasivuje díky vzniklému $\text{Mg}(\text{OH})_2$ podle Pourbaixova diagramu (Obrázek 27). [48]



Obrázek 27: Pourbaixův diagram pro hořčík. Mg^{2+} vyznačuje oblast koroze, Mg vyznačuje oblast imunity a $Mg(OH)_2$ vyznačuje oblast pasivace. Čáry **a** a **b** vymezují oblast stability vody.



Hliník, obsažený v hořčíkových slitinách, je amfoterní kov a rozpouští se v zásadě podle reakce:

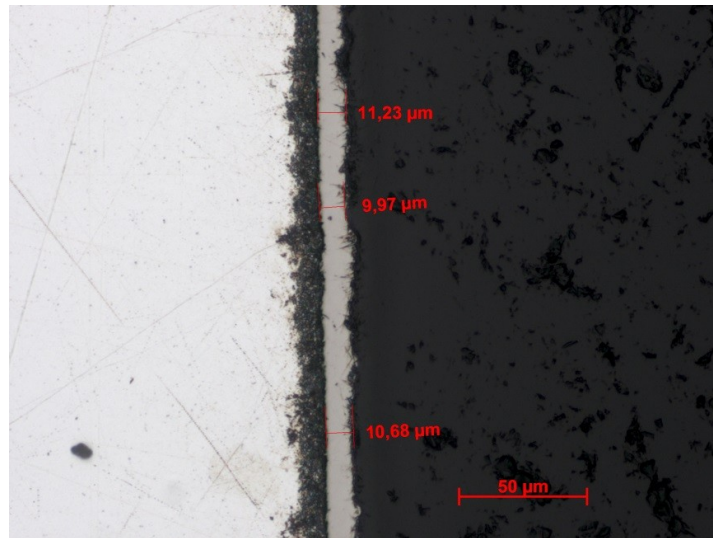


Proto se pro tento krok dobře hodí zinková lázeň. Dojde totiž k odstranění přítomných oxidů a hydroxidů na povrchu [5] a ke sjednocení povrchu pro následné pokovení v Ni-P roztoku. [35]

Zinek se na povrch substrátu vyloučí z roztoku $Na_2[Zn(OH)_4]$. Ten byl připraven rozpouštěním ZnO ve formě prášku v roztoku NaOH. V článku [49] autoři studují rozpustnost ZnO v roztoku NaOH. Při nízkých koncentracích NaOH v roztoku je rozpustnost ZnO velmi nízká a s rostoucí teplotou nedochází k výrazné změně. Jak je zmíněno výše, reakcí ZnO v roztoku NaOH dojde ke vzniku $Na_2[Zn(OH)_4]$, ale také ve vodě rozpustného $Na[Zn(OH)_3]$. Zvýšení obsahu NaOH v roztoku přispívá k rozpustnosti ZnO až do invariantního bodu. Nad touto hodnotou množství NaOH dochází opět k poklesu rozpustnosti $Na[Zn(OH)_3]$. Použitá zinkovací lázeň obsahovala $42 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ZnO a $460 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH.

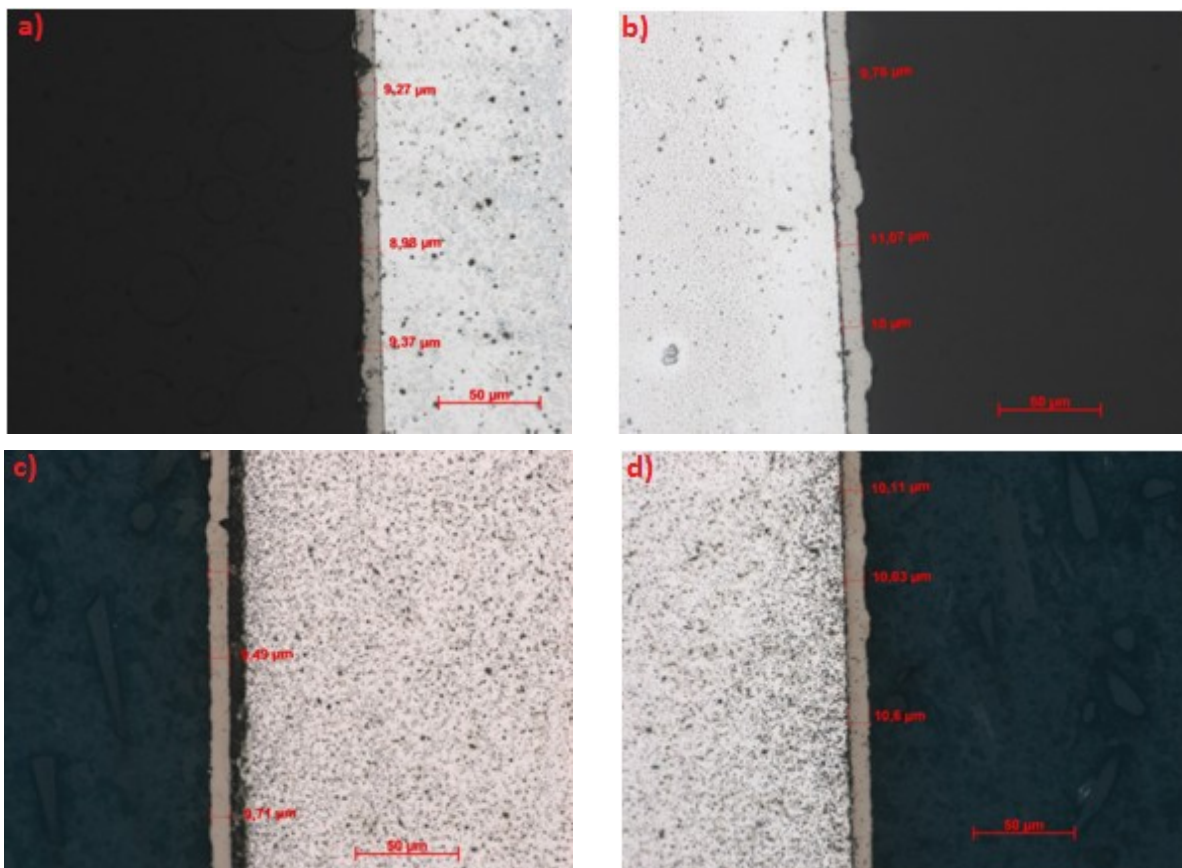
Pro proces depozice Zn na substrát bylo využito práce [45], kde depozice probíhala po dobu 45 minut na substrátu ze slitiny AZ91. Po vyloučení zinku na povrchu substrátu z hořčíkové slitiny AZ31 i AZ61, byl substrát následně pokoven v niklovací lázni. Z metalografického

výbrusu byla patrná přítomná mezivrstva, která výrazně snižovala adhezi Ni-P povlaku k substrátu (Obrázek 28).



Obrázek 28: Slitina AZ61 s mezivrstvou, zinkovací lázeň 45 min. Zleva: slitina AZ61, zoxidovaná mezivrstva, vyloučený Ni-P povlak, lisovací hmota.

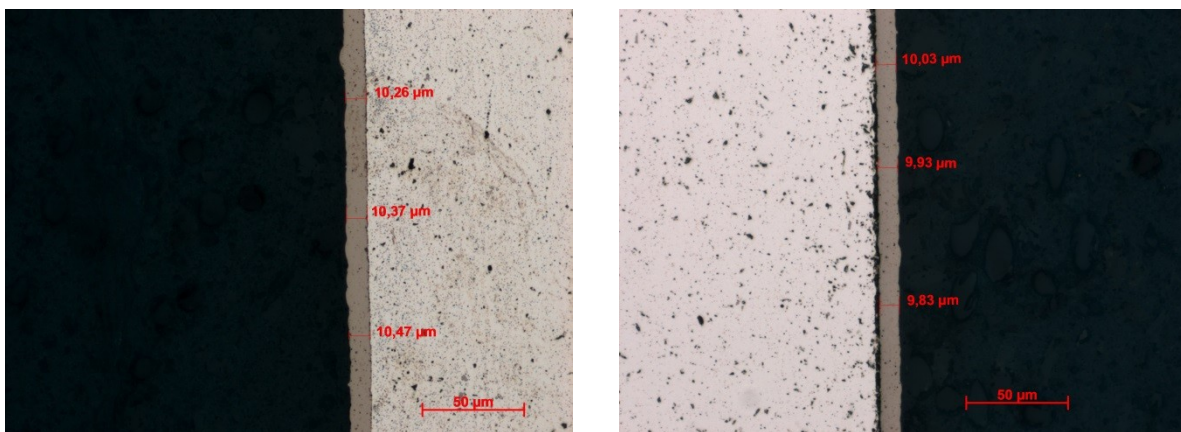
Proto byla postupně u vzorků AZ-ZnO-2 až AZ-ZnO-5 doba depozice zinku postupně snížena až na 5 minut. Nejlepší mechanické vlastnosti a minimální tloušťka mezivrstvy byla patrná u vzorku vystavenému zinkovací lázni při 5. minutě (Obrázek 29 d).



Obrázek 29: Slitina AZ61s Ni-P povlakem - zinkovací lázeň, vzorky AZ-ZnO-2 až AZ-ZnO-5, a) 30 minut, b) 20 minut, c) 10 minut, d) 5 minut

Z těchto výsledků bylo patrné, že dalším snížením doby expozice lze vzniku mezivrstvy předejít. Proto byla u vzorků AZ-ZnO-6 až AZ-ZnO-9 stanovena doba expozice na 1 minutu až 5 sekund (viz Tabulka 8). Při vyhodnocování metalografického výbrusu bylo zjištěno, že u vzorků v zinkovací lázni po dobu 30 s až 10 s nedochází k téměř žádným pozorovatelným změnám. U některých vzorků bylo pozorováno, že obě dvě strany povlaku na metalografickém výbrusu jsou silně popraskané a byla patrná přítomná mezivrstva. Rovněž depoziční rychlost byla nižší. To bylo patrné z tloušťky vyloučeného povlaku, kde po 1 hodině depozice byla 7 μm . Tloušťka mezivrstvy byla však nižší, než tomu bylo u vzorku AZ-ZnO-6. Tento jev vedl k závěru, že při předpokladu, že u tvářených hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 je vznik γ fáze během krystalizace potlačený a tato fáze téměř nevzniká (viz Obrázek 5), je možné tento krok předúpravy vyloučit z celého procesu.

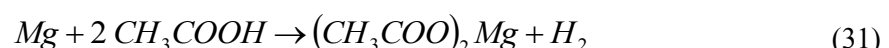
U vzorků slitiny AZ31 bez využití zinkovací lázně (při kyselém leptání o koncentraci AZ-ZnO-10) bylo možné pozorovat, že Ni-P povlak na jedné straně zcela přiléhá k substrátu. Průměrná tloušťka vyloučeného Ni-P povlaku byla 10,5 μm . Druhá strana zcela nepřiléhala a místy zde byla přítomná mezivrstva. (Obrázek 30).



Obrázek 30: Slitina AZ31- vzorek AZ-ZnO-10, bez zinkovací lázně, a) povlak bez mezivrstvy, b) s mezivrstvou

7.1.5 Kyselé moření – optimalizace koncentrace a doby moření

Moření je proces odstraňování korozních produktů z povrchu vzorku pomocí roztoků kyseliny nebo zásady. Pro hořčíkovou slitinu AZ61 bylo ve finálním případě využito roztoku obsahujícího 5 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 a 20 $\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ kyseliny octové a pro slitinu AZ31 10 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 a 40 $\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ kyseliny octové. Proces moření probíhal za laboratorní teploty s dobou moření 5 sekund. Během procesu moření dochází k reakci a úniku vodíku a solí, které se mohou usadit na povrchu vzorku (Reakce 31). Přítomnost těchto solí může dále zapříčinit snížení adheze vyloučeného Ni-P povlaku na substrátu. Proto po procesu moření následoval opět oplach vzorku.



Během kyselého moření dojde k naleptání povrchu, a to vede k lepší přilnavosti díky „mechanickému uzamknutí“⁴ následně vyloučeného povlaku k povrchu substrátu. Nicméně

⁴ Z angl. mechanical interlocking.

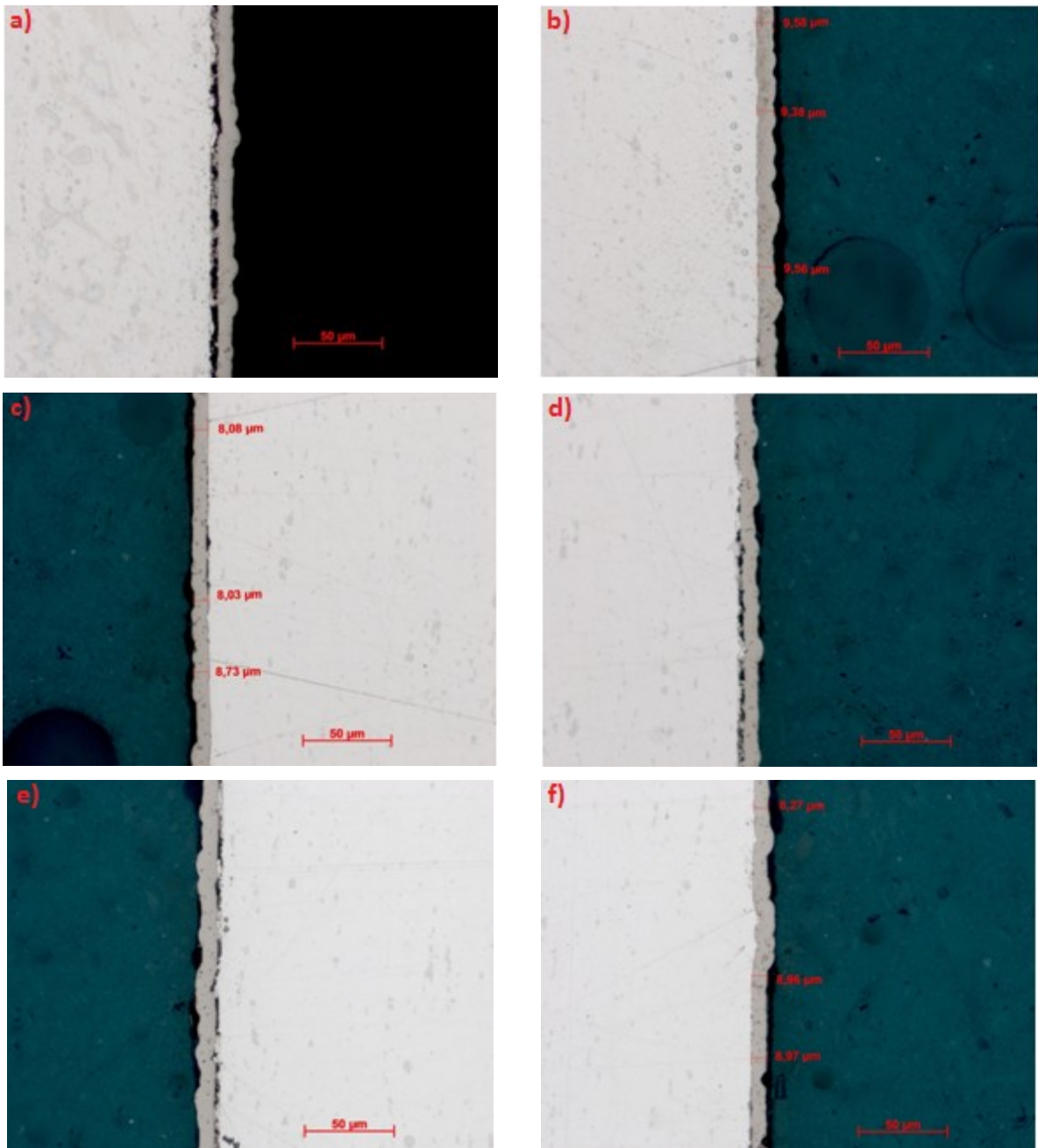
na mořených materiálech dochází k rychlému vzniku koroze, a proto je vhodné takto upravený materiál pasivovat.

U vzorku AZ-1 po kyselém moření při koncentraci NaNO_3 $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a kyselině octové $200 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ bylo patrné, že při moření po dobu 15 sekund došlo k silnému napadení hořčikové slitiny. Moření bylo doprovázeno prudkým vývojem plynného vodíku. Po moření a opláchnutí bylo možné pozorovat zvýšenou drsnost substrátu. Dalo by se předpokládat, že zvýšením drsnosti se zvýší i adheze Ni-P povlaku k substrátu díky „mechanickému uzamknutí“ povlaku k povrchu substrátu. Toto ovšem nebylo pozorováno. U obou slitin AZ31 i AZ61 došlo k opačnému jevu.

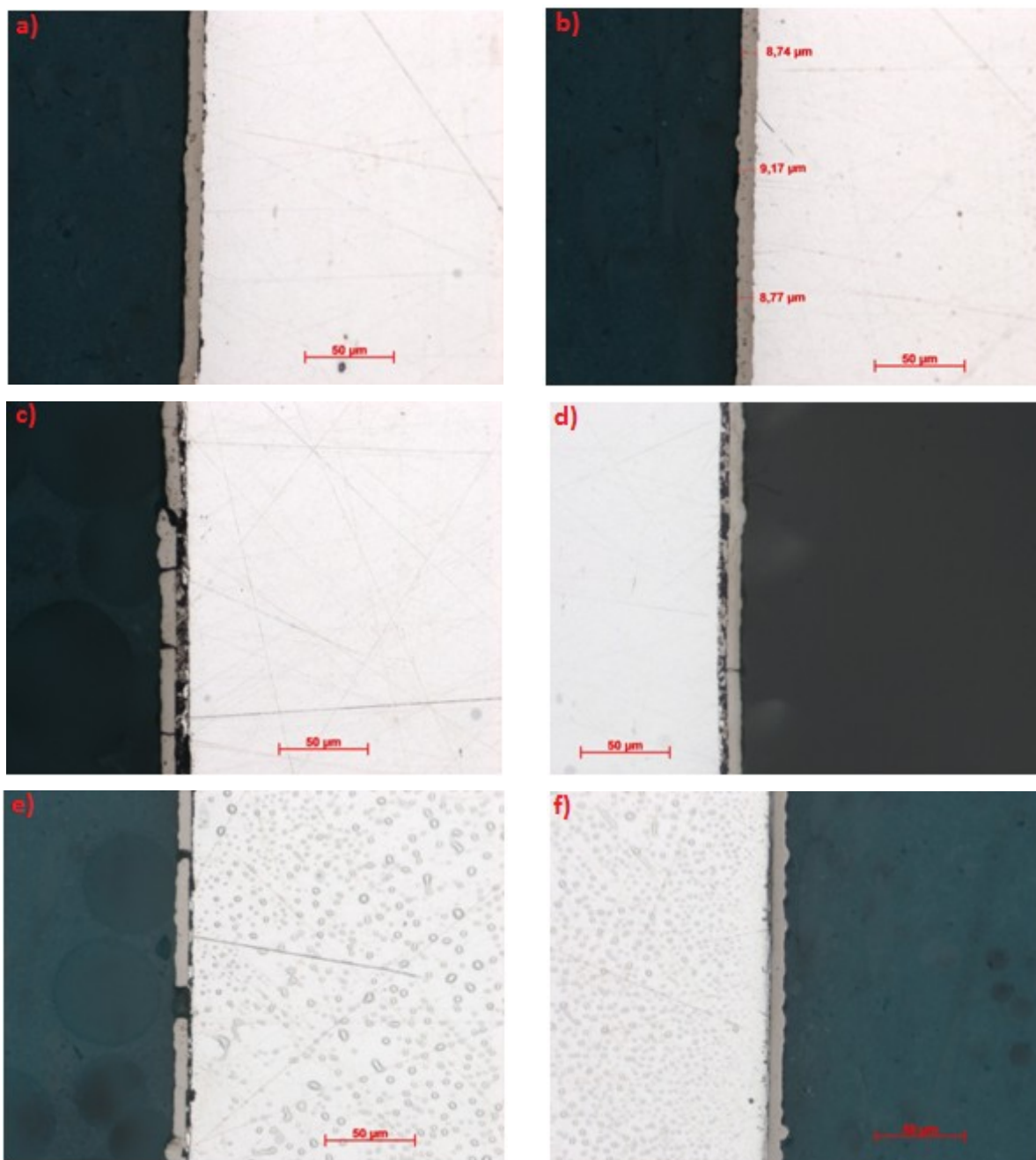
Proto byla pro následující experimenty vždy volena série časů s dobou moření 5, 10 a 15 sekund. U vzorků slitin AZ31 i AZ61 bylo dosaženo nejlepších výsledků při době moření 5 sekund, kdy povlak měl průměrnou tloušťku $9,4 \mu\text{m}$ pro AZ31 (Obrázek 31 b) a $8,9 \mu\text{m}$ pro AZ61 a mezivrstva zde byla pouze na několika místech (Obrázek 32 b).

Při době moření 10 sekund byla u slitiny AZ31 patrná silná mezivrstva (Obrázek 31 d) a vyloučený povlak nebyl zcela rovnoměrný. U slitiny AZ61 byla pozorována rovněž mezivrstva snižující adhezi Ni-P povlaku k substrátu. Snížená adheze tak mohla způsobit přítomnost četných trhlin ve vyloučeném povlaku. U obou slitin byla také menší tloušťka povlaku, než tomu bylo u vzorku mořeného po dobu 5 sekund (Obrázek 32 c, d).

Při době moření 15 sekund vykazoval povlak vyloučený na slitině AZ31 podobné chování a vlastnosti, jako tomu bylo u doby moření 10 s. Průměrná tloušťka vyloučeného Ni-P povlaku byla $8,6 \mu\text{m}$ (Obrázek 31 e, f). U slitiny AZ61 byl při době moření 15 s vyloučený povlak hodně poškozený (trhliny, chybějící povlak, atd.) a vykazoval velmi nízkou adhezi k substrátu. Povlak byl zároveň nerovnoměrný a jeho tloušťka byla $7 \mu\text{m}$ (Obrázek 32 e,f).



Obrázek 31: Slitina AZ31 – optimalizace doby moření při koncentraci složek: NaNO₃ 50 g·l⁻¹ a kyselina octová 200 ml·l⁻¹: a) 5 s - pravá strana, b) 5 s - levá strana, c) 10 s - levá strana, d) 10 s - pravá strana, e) 15 s - levá strana, f) 15 s - pravá strana.



Obrázek 32: Slitina AZ61 – optimalizace doby moření při koncentraci složek: NaNO_3 $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a kyselina octová $200 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$: a) 5 s - pravá strana, b) 5 s - levá strana, c) 10 s - levá strana, d) 10 s - pravá strana, e) 15 s - levá strana, f) 15 s - pravá strana.

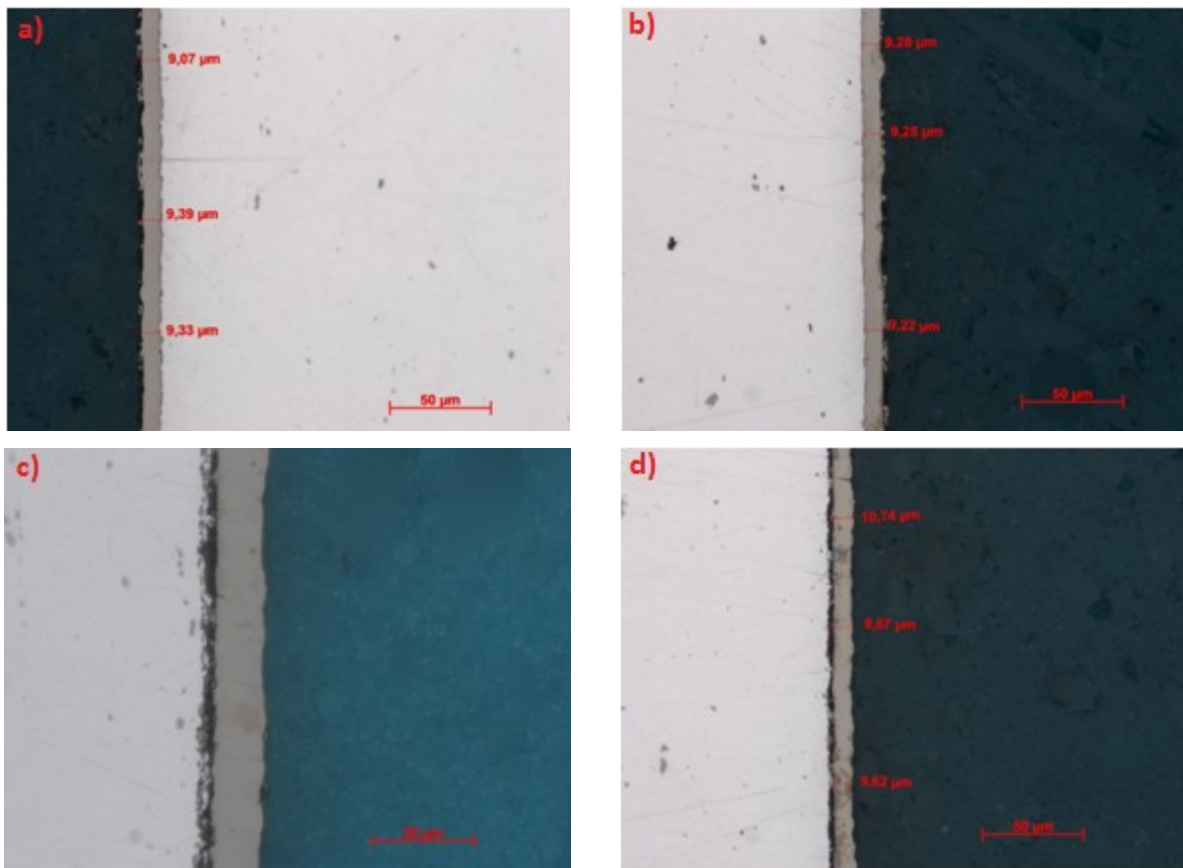
Z těchto získaných dat bylo patrné, že nejlepší vlastnosti vykazují vzorky mořené v lázni pro danou koncentraci mořící lázně po dobu 5 s. Snížením doby ponoru by bylo z praktického hlediska méně vhodné, proto byla snížena koncentrace mořící lázně na NaNO_3 $37,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a CH_3COOH $150 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$, tj. 75 % původní koncentrace mořící lázně.

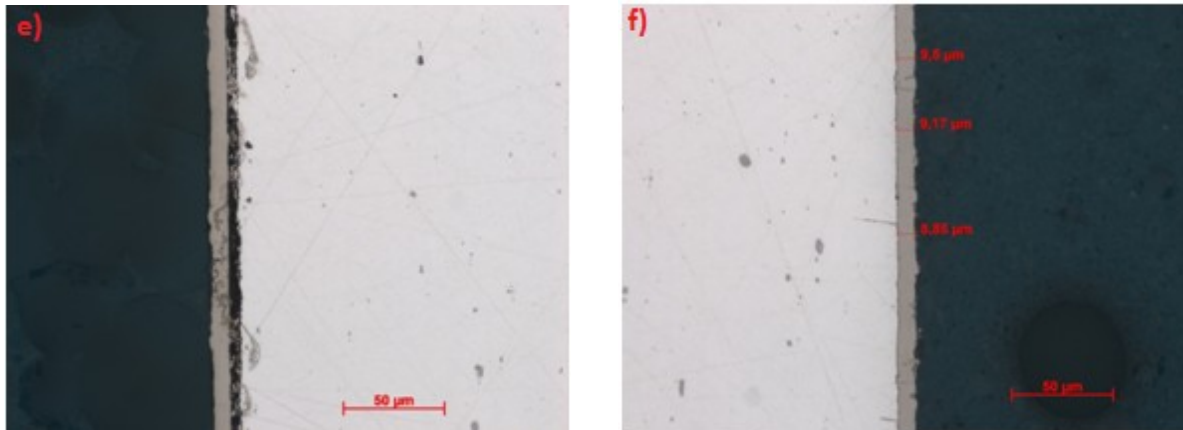
Opět nejlepší adhezi vykazovaly vzorky obou slitin mořené po dobu 5 sekund, a proto byla koncentrace mořící lázně snížena na polovinu původní koncentrace, tj. NaNO_3 $25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a CH_3COOH $150 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ (vzorky AZ-7 až AZ-9).

Z naměřených dat bylo stanoveno, že u obou slitin AZ31 i AZ61 je nejvýhodnější doba moření pro vzorky AZ-7 až AZ-9 u obou slitin 5 nebo 10 sekund. Pro další experimenty byla proto zvolena doba moření 10 sekund, jelikož je to z praktického hlediska daleko vhodnější. Další experimenty proto probíhaly na slitinách AZ31 a AZ61 s dobou moření 10 sekund (viz vzorky AZ-10 až AZ-15).

Z metalografického výbrusu bylo u slitiny AZ31 patrné, že u vzorků AZ-10 a AZ-11 byl vyloučený Ni-P povlak rovnoměrný a z velké části bez přítomnosti mezivrstvy. (Obrázek 33 a, b). Povlak ale nebyl po celé své délce rovnoměrný. Doba leptání tak byla snížena na 5 sekund.

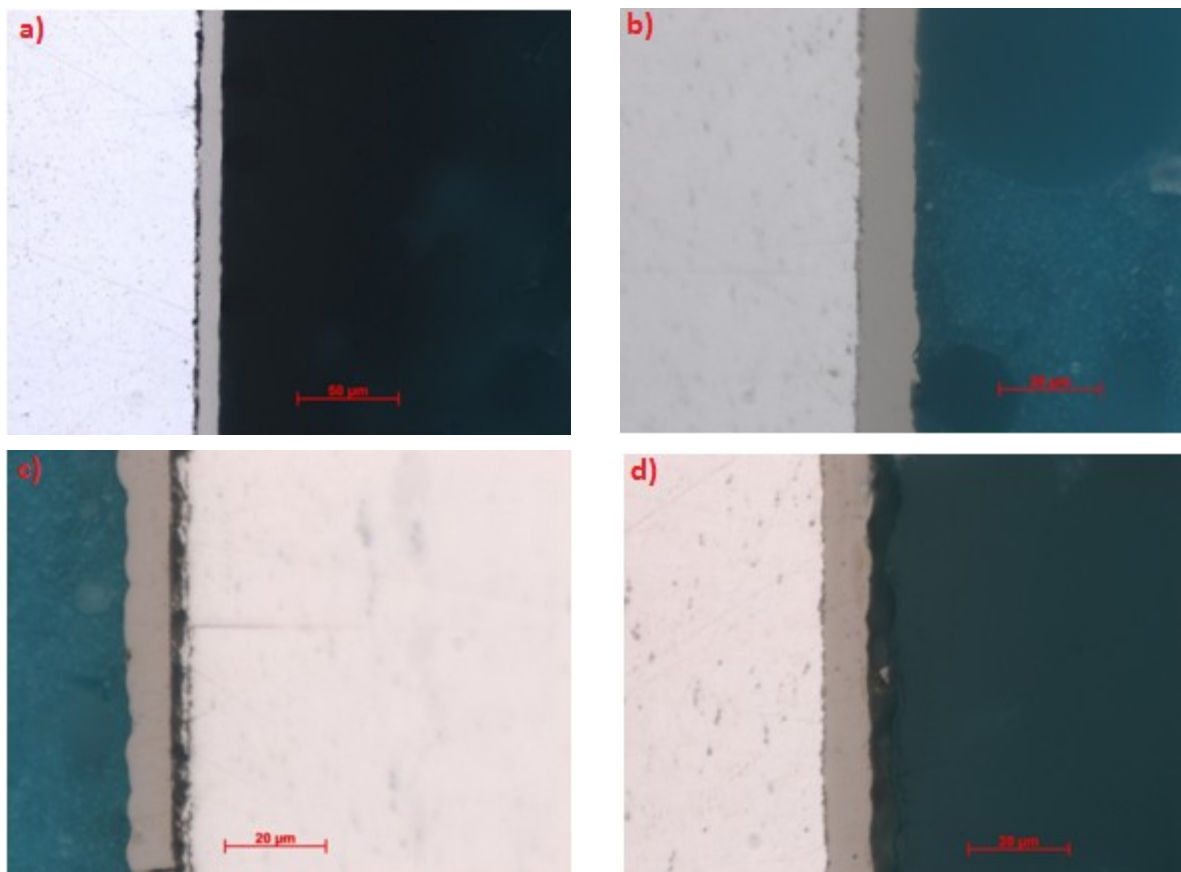
U vzorků AZ-12 bylo pozorováno, že vyloučený Ni-P povlak je popraskaný a je zde přítomná i mezivrstva (Obrázek 33 c, d). U vzorků AZ-13 a AZ-14 bylo pozorováno, že Ni-P povlak má na jedné straně dobrou adhezi k substrátu téměř po celé jeho délce. Na několika místech byl ovšem povlak mírně popraskaný a byla zde přítomna i mezivrstva. Vyloučený povlak měl navíc oproti vzorku AZ-11 nižší tloušťku (Obrázek 33 e, f).

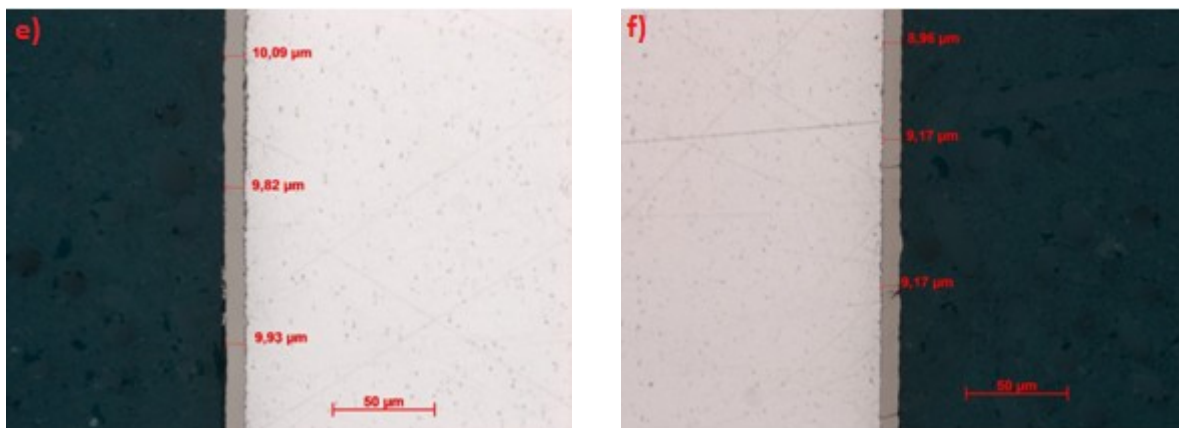




Obrázek 33: Slitina AZ31 – optimalizace koncentrace moření po dobu 10 sekund: a) AZ-11 - levá strana, b) AZ-11 - pravá strana, c) AZ-12 - levá strana, d) AZ-12 - pravá strana, e) AZ-13 - levá strana, f) AZ-13 - pravá strana.

U slitiny AZ61 bylo z metalografického výbrusu u vzorků AZ-11 a AZ-12 možné pozorovat, že na jedné straně je adheze povlaku k hořčíkovému substrátu velmi dobrá. Druhá strana byla téměř z poloviny pokryta mezivrstvou, která tak snižovala mechanické vlastnosti vyloučeného Ni-P povlaku na hořčíkové slitině AZ61. U vzorku AZ-13 bylo pozorováno, že mezivrstva je přítomna pouze lokálně v jednom místě, což bylo z kvalitativního hlediska daleko lepší než u vzorků AZ-10 až AZ-13. Vyloučený povlak měl průměrnou tloušťku 9,95 µm (Obrázek 34 a-f).



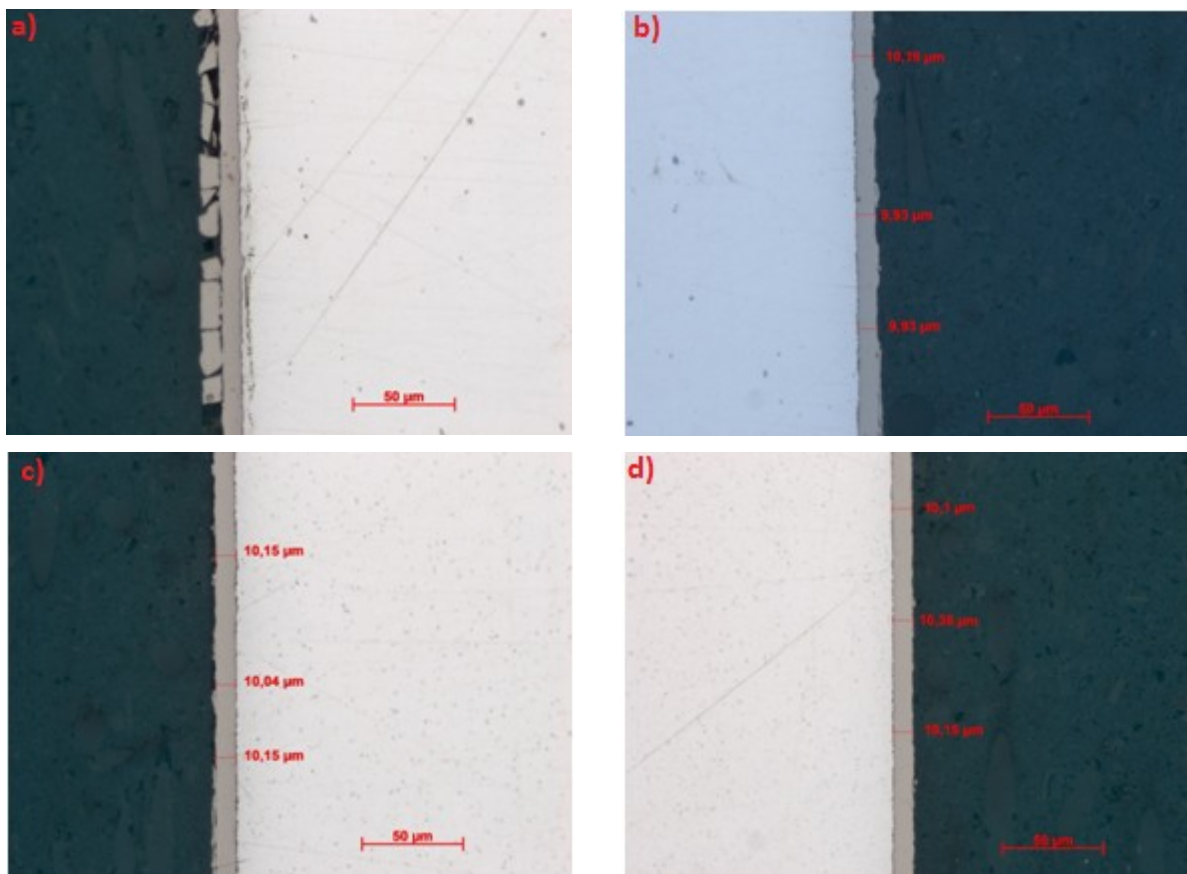


Obrázek 34: Slitina AZ61 – optimalizace koncentrace moření po dobu 10 sekund: a) AZ-11 - levá strana, b) AZ-11 - pravá strana, c) AZ-12 - levá strana, d) AZ-12 - pravá strana, e) AZ-13 - levá strana, f) AZ-13 - pravá strana.

Dalším snižováním koncentrace docházelo ke zhoršení kvality vyloučených povlaků. Došlo ke snížení adheze, a tím pádem ke snížení mechanických vlastností a zhoršení vzhledu Ni-P povlaků. Je to z důvodu neúplného nebo nedokonalého naleptání povrchu. Proto byla pouze snížena doba expozice vzorků v mořicí lázni na 5 sekund.

Za těchto podmínek bylo u slitiny AZ31 u vzorku AZ-15 pozorováno, že Ni-P povlak je vyloučený rovnoměrně po celém vzorku bez přítomné mezivrstvy (Obrázek 35 a, b).

Jak již bylo výše uvedeno, vzorek AZ-11 u slitiny AZ61 vykazoval na jedné straně velmi dobrou adhezi bez přítomné mezivrstvy. Na druhé straně byla částečně mezivrstva. Ni-P povlak u vzorku AZ-14 u slitiny AZ61 vykazoval velmi dobrou adhezi k substrátu. Nebyla zde přítomná mezivrstva a vzhled povlaku měl rovněž dobrou kvalitu (Obrázek 35 c, d).



Obrázek 35: Vyloučený Ni-P povlak, a) slitina AZ31, AZ-15, levá strana, b) slitina AZ31, AZ-15, pravá strana, c) slitina AZ61, AZ-14, levá strana, d) slitina AZ61, AZ-14, pravá strana,

Na základě pozorování lze říct, že u slitiny AZ31 je optimálního moření dosaženo při koncentraci $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 a $40 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ CH_3COOH s dobou moření 5 s. U slitiny AZ61 je optimálního moření dosaženo při koncentraci $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 a $20 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ CH_3COOH s dobou moření také 5 s. Tyto parametry moření jsou uvedeny v tabulce níže (Tabulka 11).

Tabulka 11: Optimalizované parametry moření pro slitiny AZ31 a AZ61

Vzorek	Doba moření [s]	Složení mořící lázně
AZ31	5	$10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 $40 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ CH_3COOH
AZ61	5	$5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 $20 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ CH_3COOH

7.2 Charakterizace Ni-P povlaků

7.2.1 Měření mikrotvrdomosti

Mikrotvrdomost vyloučeného Ni-P povlaku byla měřena pomocí mikrotvrdoměru LECO AMH43 metodou podle Vickerse při zatížení 25 g s výdrží 10 s. Tloušťka vyloučeného Ni-P povlaku byla u slitiny AZ31 $32,5 \text{ }\mu\text{m}$ a u slitiny AZ61 $33,4 \text{ }\mu\text{m}$. Jednotlivé hodnoty

mikrotvrdostí jsou uvedeny v Tabulka 12. V Tabulka 13 jsou uvedeny také porovnané hodnoty mikrotvrdostí obou slitin – AZ31 i AZ61.

Pro posouzení výsledků a vyloučení odlišných hodnot bylo využito Dean-Dixonova testu. Při stanovování bylo využito hladiny významnosti $\alpha=0,05$. Směrodatná odchylka byla volena jako 2σ , kdy bývá hodnota pravděpodobnosti nalezeného výsledku v dané oblasti rovna 95,4 %.

Tabulka 12: Hodnoty mikrotvrdostí Ni-P povlaků na hořčíkových slitinách AZ31 a AZ61

Měření	Slitina	
	AZ31 – HV ₂₅	AZ61 – HV ₂₅
1	656	675
2	690	696
3	669	719
4	712	718
5	706	714
6	690	706
7	728	683
8	677	692
9	706	677
10	715	718
průměr	700	700
Odchylka 2σ	40	40

Porovnáním naměřených hodnot mikrotvrdostí Ni-P povlaku na hořčíkové slitině AZ61 zalité do pryskyřice za studena s hodnotami mikrotvrdostí Ni-P povlaků na slitině AZ31 připravených za stejných podmínek bylo stanoveno, že výsledná průměrná hodnota mikrotvrdosti vyloučeného povlaku je u obou slitin stejná. Na základě pozorování lze tedy říct, že hodnota mikrotvrdosti vyloučeného Ni-P povlaku není závislá na mikrostruktuře a chemickém složení těchto dvou slitin.

Tabulka 13: Porovnání hodnot mikrotvrdostí u slitin AZ31 a AZ61

Slitina	Hodnota mikrotvrdosti
AZ31	700 ± 40 HV 0,025
AZ61	700 ± 40 HV 0,025

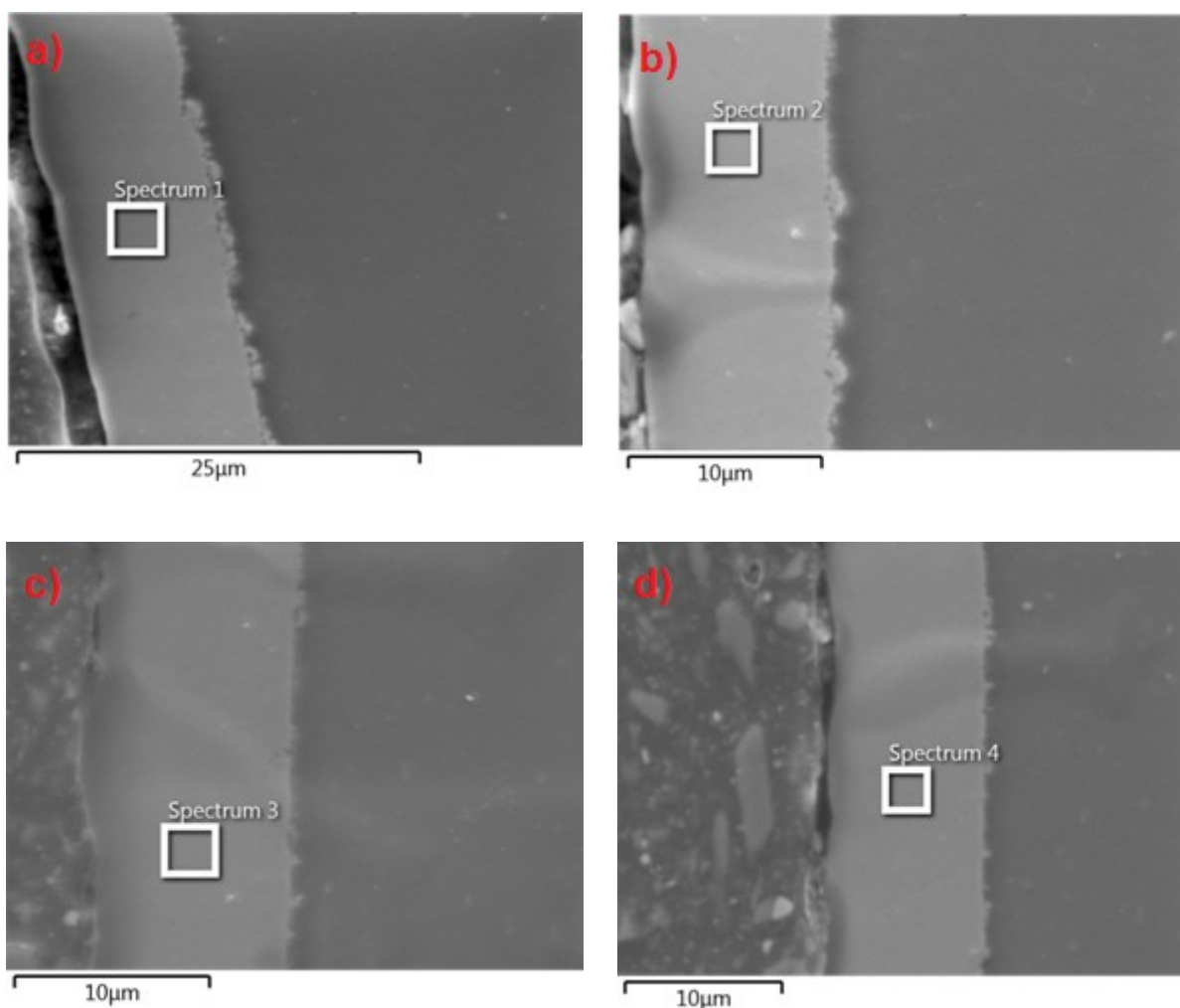
7.2.2 Prvková analýza vyloučených Ni-P povlaků

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) a s využitím EDS analýzy byla zkoumána morfologie povlaků a prvkové zastoupení ve vyloučených Ni-P povlacích. Vyloučený Ni-P povlak měl průměrnou tloušťku $9,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$ u slitiny AZ31 a $9,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$ u slitiny AZ61. Chyba měření pomocí EDS analýzy je 0,5 hm. %.

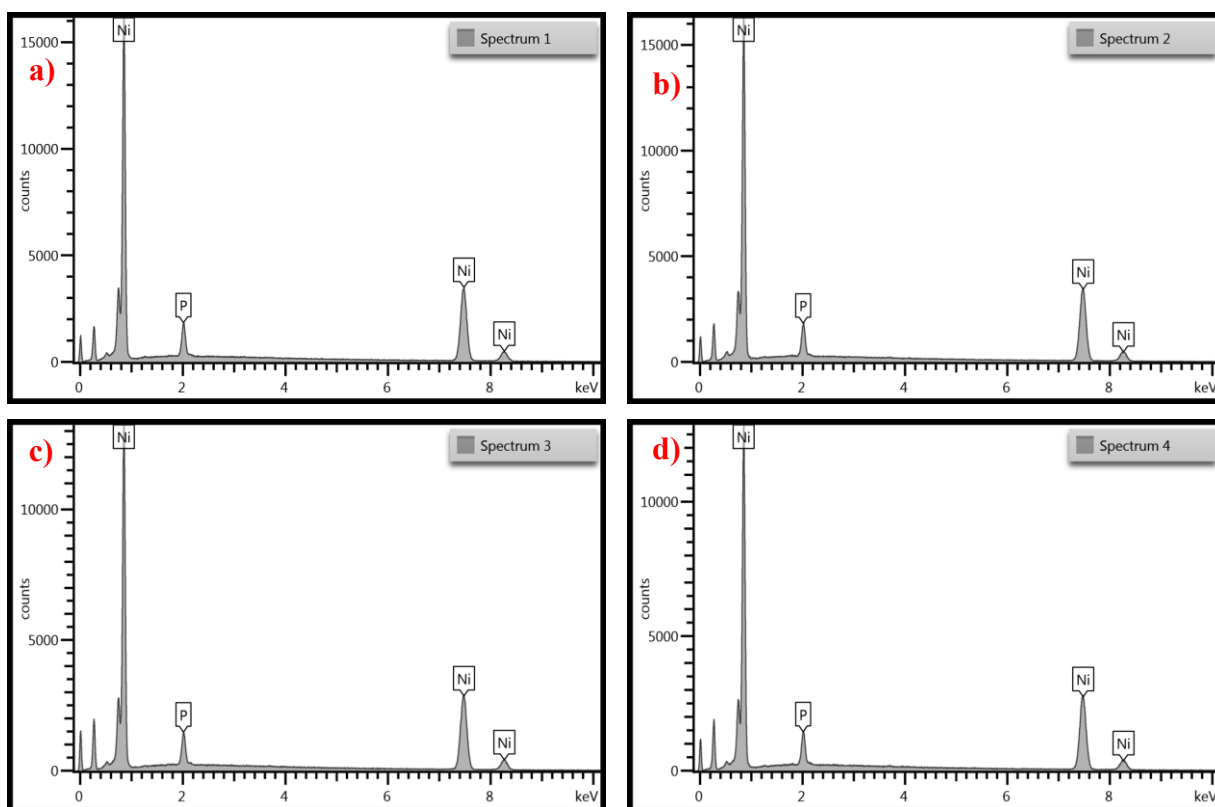
Prvková analýza byla provedena za následujících podmínek:

- Urychlovací napětí – 15 kV
- Pracovní vzdálenost – 12 mm
- Death time – 50 %
- Proudový svazek – 440 pA
- Počet countů – 700 000

Získaná spektra měřená na jednotlivých místech v povlacích u obou slitin AZ31 i AZ61 jsou uvedena na Obrázek 36. Z jednotlivých spekter byla stanovena pomocí programu AZtec množství niklu a fosforu zastoupená v jednotlivých povlacích. Tato množství získaná z jednotlivých spekter jsou v Tabulka 14 uvedené níže.



Obrázek 36: Vyznačené oblasti pro EDS analýzu: a) Spektrum 1 - AZ31, b) Spektrum 2 - AZ31, c) Spektrum 3 - AZ61, d) Spektrum 4 - AZ61



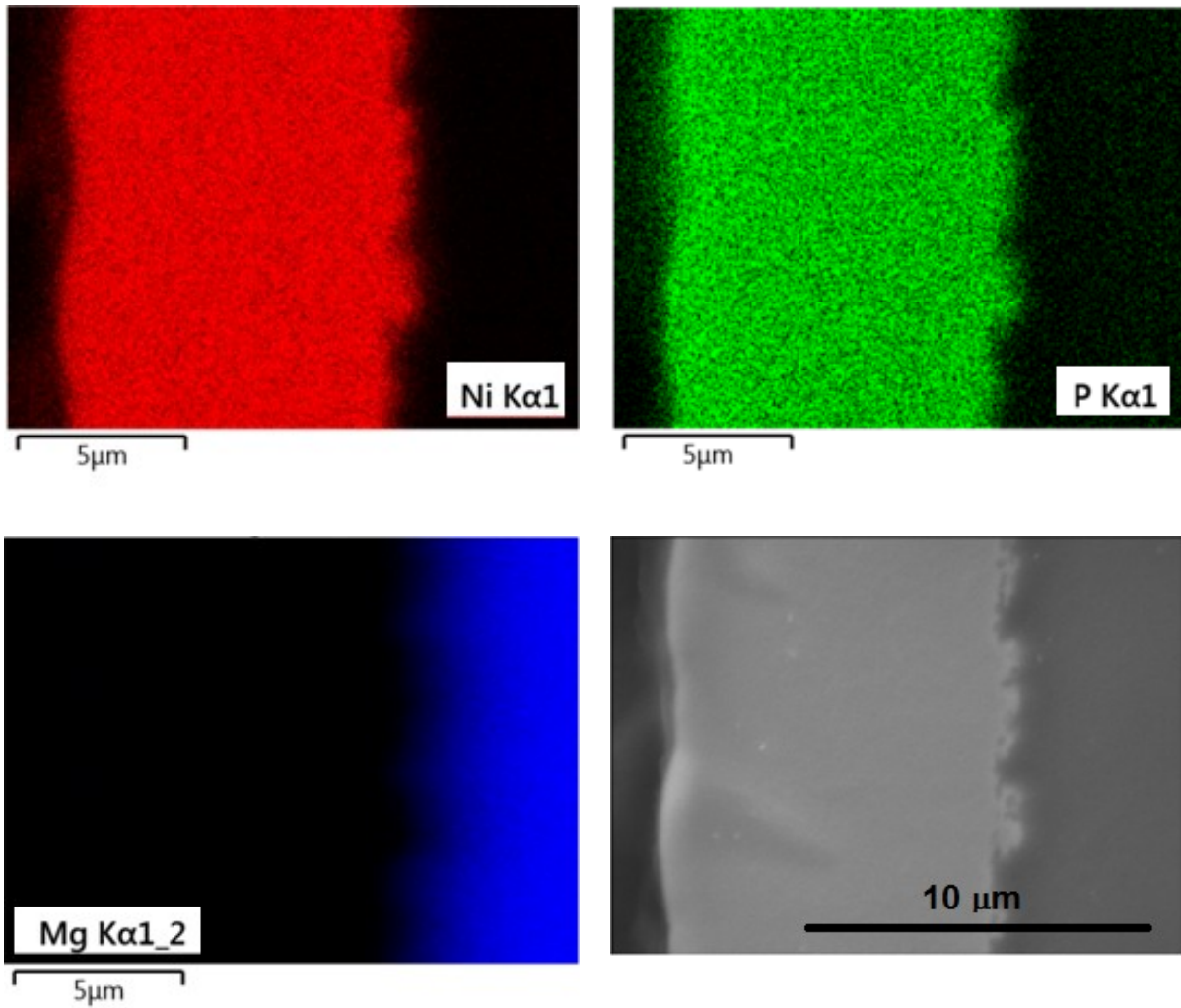
Obrázek 37: EDS Spektra: a) Spektrum 1-vzorek AZ31, b) Spektrum 2-vzorek AZ31, c) Spektrum 3-vzorek AZ61, d) Spektrum 4-vzorek AZ61 (viz Obrázek 37)

Tabulka 14: Množství niklu a fosforu zastoupených v jednotlivých spektrech měřených na Ni-P povlacích a průměr niklu a fosforu pro slitiny AZ31 (Spektrum 1 a 2) a AZ61 (Spektrum 3 a 4).

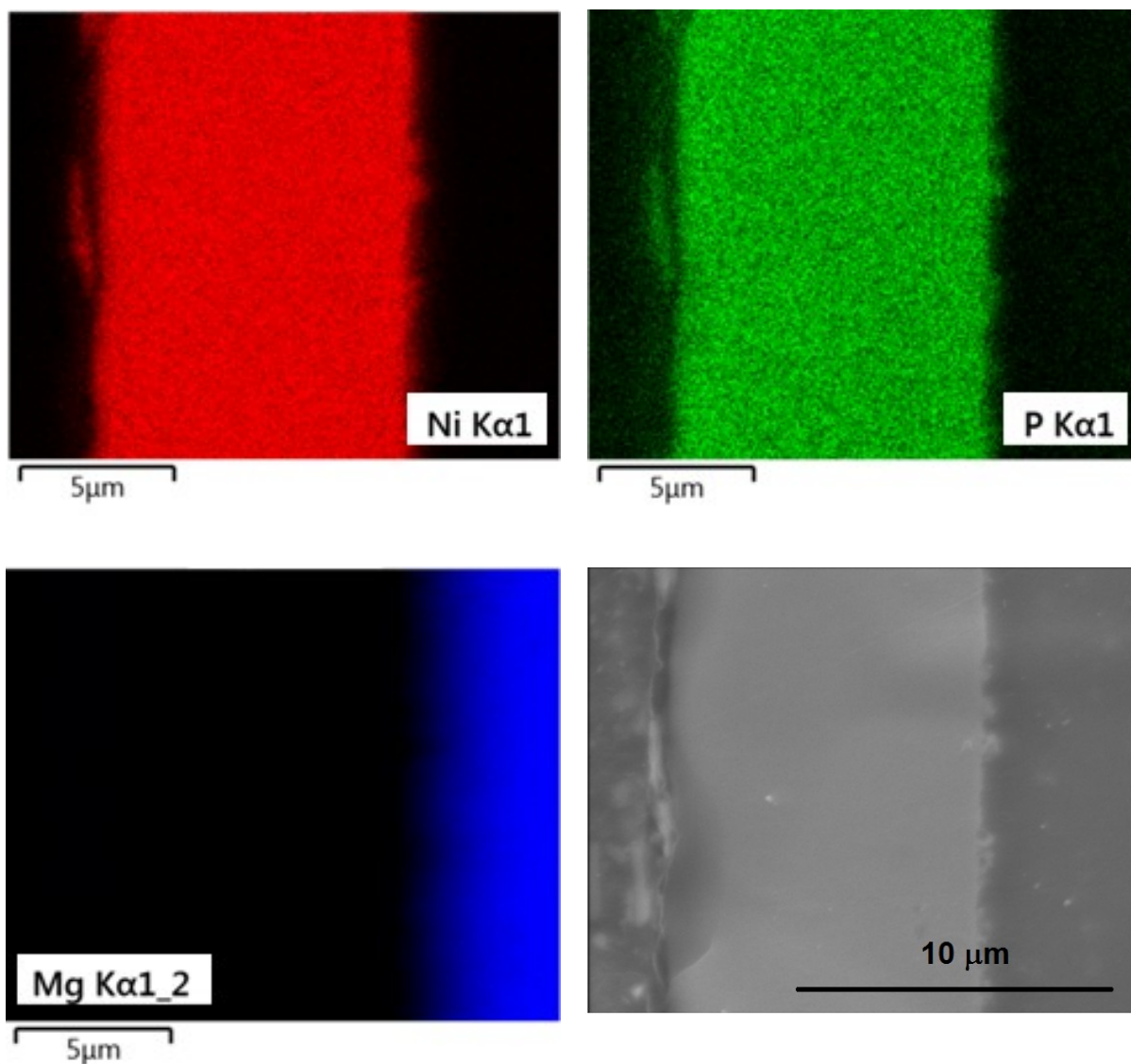
Spektrum	Ni [hm. %]	P [hm. %]	Průměr Ni [hm. %]	Průměr P [hm. %]
1	95,3±0,1	4,7±0,1	95,3±0,1	4,7±0,1
2	95,3±0,1	4,7±0,1		
3	95,5±0,1	4,5±0,1	95,4±0,1	4,6±0,1
4	95,3±0,1	4,7±0,1		

Odchyly uvedené v Tabulka 14 jsou brány jako průměr směrodatných odchylek jednotlivých měření.

U obou slitin AZ31 i AZ61 byla provedena prvková analýza tzv. mapping, pomocí kterého byl zmapován obsah prvků v samotném substrátu i v Ni-P povlaku.



Obrázek 38: Mapping Ni-P povlaku na slitině AZ31



Obrázek 39: Mapping Ni-P povlaku na slitině AZ61

Ze získaných dat z EDS analýzy a z pozorování povrchu vzorku a morfologie Ni-P povlaku a vzorku je tedy patrné, že v případě zvolení vhodné předúpravy nemá mikrostruktura slitin AZ31 a AZ61 vliv na strukturu ani na složení vyloučeného povlaku. Vyloučený Ni-P povlak na slitině AZ31 měl průměrný obsah niklu $95,3 \pm 0,1$ hm. % a průměrný obsah fosforu $4,7 \pm 0,1$ hm. %. Vyloučený Ni-P povlak na slitině AZ61 měl průměrný obsah niklu $95,4 \pm 0,1$ hm. % a průměrný obsah fosforu $4,6 \pm 0,1$ hm. %.

8 DISKUZE A SHRUTÍ EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI

8.1 Předúprava substrátu

Velmi podceňovaným a přitom neodmyslitelným krokem pokovování je proces předúpravy samotného substrátu. Správná předúprava substrátu totiž následně vede k vyloučení kvalitních Ni-P povlaků s dobrými mechanickými vlastnostmi.

Původní proces předúpravy zahrnoval celkem čtyři kroky. Broušení, alkalické čištění, kyselé moření a ponoření vzorku do lázně ZnO, kde probíhala depozice zinku na substrát. Mezi každým krokem bylo využito dvoustupňového oplachu v destilované vodě a následný oplach v izopropanolu a sušení vzorku proudem teplého vzduchu.

Broušení bylo prováděno za účelem odstranění zoxidovaných a korozních produktů z povrchu substrátu a dosažení požadované drsnosti substrátu. Pro tento krok byl zvolen brusný papír drsnosti 1200. Broušením substrátu na nižší drsnost nebo leštění substrátu před procesem depozice bylo nežádoucí z důvodu vytvoření malého množství nukleačních center pro růst povlaku. Výsledný povlak by poté vykazoval zvýšenou a nežádoucí drsnost, nerovnoměrnost a celkově by bylo dosaženo nižší kvality povlaku.

Během procesu alkalického čištění došlo k odstranění nečistot z povrchu substrátu. U hořčíkových slitin je pro tento proces vhodné zvolit právě alkalické prostředí z důvodu, že u hořčíku dochází při vyšším pH k pasivaci povrchu vzorku a nedochází tak ke korozi.

Dalším krokem předúpravy bylo kyselé moření. To probíhalo v roztoku obsahujícím dusičnan sodný a kyselinu octovou. Původní mořicí lázeň obsahovala $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 a $200 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ kyseliny octové. Celková doba moření byla 15 sekund. Během této doby došlo k silnému napadení hořčíkového substrátu za současného vývinu plynného vodíku. Současně následně vyloučený Ni-P povlak nevykazoval dobré mechanické ani optické vlastnosti. Proto postupnou optimalizací byla koncentrace obou složek v mořicí lázni snížena. U slitiny AZ31 na jednu pětinu původní koncentrace a u slitiny AZ61 dokonce na jednu desetinu. Tím bylo zajištěno, že došlo pouze k žádanému mírnému naleptání na povrchu. Současně došlo také ke zkrácení doby moření, a to na 5 sekund. Kyselé moření je navíc nezbytné z důvodu, že na rozhraní δ a γ fází vznikne potenciálový spád, což vede k mikrogalvanické korozi a δ fáze (bohatší na hořčík) se poté začne chovat jako anoda. Rozpuštěním δ fáze dojde ke zvýšení podílu γ fáze na povrchu.

V rámci optimalizace předúpravy došlo k vyloučení zinkovací lázně z procesu. Bazická zinkovací lázeň obsahující $42 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ZnO a $458 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH slouží k tomu, aby po kyselém moření došlo k odstranění γ fáze z povrchu substrátu za současného nanesení tenké vrstvy zinku ve formě precipitátů a došlo tak ke sjednocení povrchu substrátu. Vyloučené Ni-P povlaky u vzorků AZ-ZnO-1 až AZ-ZnO-10 vykazovaly sníženou adhezi k podkladovému substrátu, díky přítomné mezivrstvě. Zinkovací lázeň je vhodná pro materiály s heterogenní strukturou, jako například slitina AZ91 (obsahující větší množství γ fáze) nebo slitiny na bázi hliníku. Slitiny AZ31 a AZ61 lze, pokud neuvažujeme malé množství intermetalických fází typu AlMn nebo AlSi, za relativně homogenní. Z tohoto důvodu byla zinkovací lázeň vyřazena z procesu.

8.2 Depozice Ni-P povlaku

Optimalizovaná niklovací lázeň se skládala ze čtyř základních složek. Jako zdroj nikelnatých iontů sloužil $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Jeho koncentrace v lázni byla $32,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Jako redukční činidlo byl zvolen dihydridofosforečnan sodný $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $26,75 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Další složkou byl glycin, který sloužil jako komplexotvorné činidlo (funkce komplexotvorného činidla jsou uvedeny v kapitole 3.1.3). Koncentrace glycinu v lázni byla $16,10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Poslední složkou byl NH_4HF_2 , který sloužil k oslabení a štěpení P-H vazeb v molekule dihydridofosforečnanu. Jeho koncentrace byla $16,10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Teplota lázně byla nastavena na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ a hodnota pH byla $6,8 \pm 0,1$. Hodnota pH byla nastavena pomocí roztoku NaOH. Během přidávání roztoku bylo možné pozorovat, jak se barva původně zeleného roztoku postupně měnila přes tyrkysovou až na tmavě modrou, tento jev byl způsobený přechodem $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ na modrý komplex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ (viz kap. 3.2). Během depozice Ni-P povlaku bylo možné pozorovat uvolňování plynného vodíku. Po odstavení niklovací lázně bylo možné pozorovat přítomnost vzniklých částic v niklovací lázni. Jednalo se nejspíše o precipitáty $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ a niklu.

Aby došlo k inhibici až úplnému zastavení samovolného rozkladu lázně, je vhodné do niklovací lázně přidat stabilizátor. Jako vhodný stabilizátor by se jevily prvky 16. skupiny nebo sloučeniny obsahující kyslík (AsO_2^- , IO_3^- , aj.). Dalšími vhodnými stabilizátory mohou být například kationty těžkých kovů (Pb^{2+} , Hg^{2+} nebo Sb^{3+}). Tyto látky jsou v posledních letech z ekologických důvodů nahrazovány nenasycenými organickými kyselinami (kyselina maleinová). [6; 45]

Jak bylo zmíněno výše – kap. 3.4.2, během depozice dochází k vyloučení precipitátů $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$, které se zabudovávají do vyloučeného povlaku, a tím zvyšují drsnost a snižují kvalitu vyloučeného povlaku. Aby docházelo k rovnoměrně vyloučenému Ni-P povlaku, je vhodné do niklovací lázně jako další složku přidat povrchově aktivní látku. Povrchově aktivní látky snižují povrchovou energii. Jako vhodná povrchově aktivní látka je například dodecylsírán sodný, hexadecylpyridinium bromid, nonylfenol, alkylsulfáty nebo alkylsulfonáty.

Mezi další složky niklovací lázně mohou patřit smáčecí činidla, která slouží k odstranění plynného vodíku z aktivního povrchu. Během depozice se tak plynný vodík nezabudovává do Ni-P povlaku. Pokud dojde k zabudování H_2 do povlaku, vytvoří se v něm kavity, které způsobí snížení korozní odolnosti a tvorbu micropittingu. [50] Mezi vhodné sloučeniny sloužící jako smáčecí činidlo lze zařadit například laurylether sulfát sodný, deriváty nonylfenolu, dodecyltrimethylamonium bromid, sulfobenzaldehydy, alkylsulfáty nebo alkylsulfonáty.

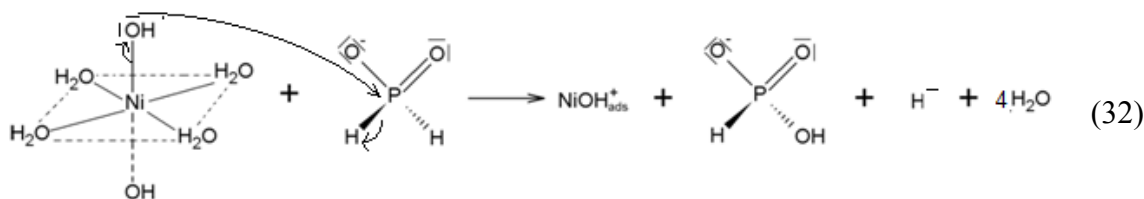
8.3 Úprava mechanismu a předpoklady průběhu reakce

Značným nedostatkem a nevýhodou všech mechanismů uvedených v literatuře je, že nepopisují zcela dokonale průběhy reakcí, autoři nevysvětlují, jaký typ produktu přesně vzniká, mnohdy rovnice nejsou vyčíslené nebo nejsou vyrovnány náboje na obou stranách rovnice. Proto na základě poznatků z literatury [15] byl typ donor-akceptorního mechanismu navržen tak, aby byly tyto nedostatky odstraněny.

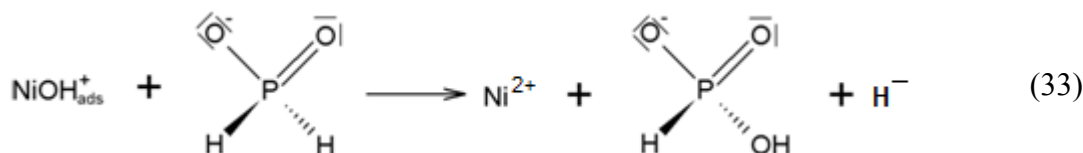
8.3.1 Mechanismus redukce niklu

Redukce niklu, jak je zmíněno v kapitole 3.4.1, probíhá ve vodném prostředí, kdy nejdříve dochází ke vzniku dihydroxotetraaquaniklu z hexaaquanikelnatého iontu (Reakce 10 - kap. 3.4.1). Tato reakce je mnohdy v literatuře uváděna správně.

V dalším kroku je uváděno [15], že dochází k reakci mezi dihydroxotetraaquaniklem a dihydridofosforečnanovým aniontem (Reakce 11). Autoři [6; 15; 25] uvádějí, že během reakce dochází ke vzniku hydroxonikelnatého kationtu, monohydridofosforečnanového aniontu a vodíku. Nikde ale není uvedeno, o jaký typ vodíku se přesně jedná, rovnice nemá na obou stranách rovnice vyrovnané náboje a chybí zde čtyři molekuly vody. Při bližším pozorování je patrné, že se jedná o hydridový vodík. Reakce 11(kap. 3.4.1) by proto měla být ve tvaru, jaký je uveden v rovnici 32:



V dalším kroku dochází k reakci mezi vzniklým hydroxonikelnatým kationtem, který je naadsorbovaný na aktivním povrchu a opět monohydridofosforečnanovým aniontem. V literatuře [15] je uváděno, že během reakce dochází ke vzniku niklu s oxidačním číslem 0, monohydridofosforečnanového aniontu a vodíku. Opět není uvedeno, o jaký typ vodíku se jedná. S největší pravděpodobností se patrně jedná o hydridový vodík. Aby měla zároveň rovnice vyrovnané náboje, nemělo by docházet ke vzniku niklu v oxidačním stavu 0 ale v oxidačním stavu +II. Rovnice by proto měla mít tvar, jaký uvádí reakce 33.



Jelikož během předchozích reakcí (Reakce 32 a 33) došlo ke vzniku Ni^{+II} a dvou hydridových vodíků, mělo by proto dojít k redukcí niklu a vzniku plynného vodíku podle rovnic 34 a 35.



8.3.2 Mechanismus redukce fosforu

Jak je zmíněno v kap. 3.3.2, redukce Ni-P povlaků je velmi citlivá na změnu pH. Při vyšší hodnotě pH je redukce fosforu potlačena a řídicím procesem se stává redukce niklu. Tento děj lze navíc vysvětlit na základě Le Chateliérova principu, kdy dochází k posunutí rovnováhy děje. Prostředí, ve kterém probíhá depozice, může obsahovat menší množství H^+ iontů nebo OH^- ionty. Jelikož v reakci 14 dochází ke vzniku OH^- iontů, je tato reakce utlumena.

Depozice Ni-P povlaků se v drtivé většině provádí v kyselých niklovacích lázních. [44] Proto jsou v lázni přítomny i H^+ ionty. Na základě provedených experimentů lze uvažovat, že reakce probíhá v kyselém prostředí, a dochází tak v malém množství k reakci tohoto

kyselého vodíku s elektronem vzniklým v Reakci 18 na vodík atomární. Rekombinací poté dochází ke vzniku vodíku plynného⁵.



8.4 Charakterizace vyloučených Ni-P povlaků

Po provedení metalografického výbrusu a následném vyleštění vzorku byla změřena průměrná tloušťka povlaku a byla provedena prvková analýza na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Bylo stanoveno, že u slitiny AZ31 byl průměrný obsah niklu $95,3 \pm 0,1$ % a průměrný obsah fosforu byl $4,7 \pm 0,1$ %. U slitiny AZ61 byl průměrný obsah niklu $95,4 \pm 0,1$ % a průměrný obsah fosforu byl $4,6 \pm 0,1$ %. Pro změření hodnoty mikrotvrlosti byly na hořčíkový substrát nadeponovány Ni-P povlaky s tloušťkou $32,5 \mu\text{m}$ u slitiny AZ31 a $33,4 \mu\text{m}$ u slitiny AZ61. Bylo tak zaručeno, že nedošlo k ovlivnění mikrotvrlosti během měření. Hodnota mikrotvrlosti byla u slitin AZ31 i AZ61 stanovena na $700 \pm 40 \text{ HV } 0,025$.

Hodnotu mikrotvrlosti Ni-P povlaků lze navíc ovlivnit možným vytvrzením při definované teplotě a době vytvrzování. Během vytvrzení totiž dochází k vytváření precipitátů fosfidu trinitridu Ni_3P , které do určité míry zvyšují hodnotu mikrotvrlosti.[46] Další možností jak zvýšit hodnotu mikrotvrlosti je zabudování anorganického plniva do Ni-P matrice. Zabudováním částic dojde k nahrazení nízkomodulové matrice vysokomodulovým a tvrdým anorganickým plnivem.

Hodnotu mikrotvrlosti vyloučeného povlaku lze řídit oběma směry, a to různým poměrem $\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{H}_2\text{PO}_2^-}$ v niklovací lázni. Povlaky s vyšším obsahem fosforu budou mít bez tepelného vytvrzení zcela jistě nižší hodnotu mikrotvrlosti než povlaky s nižším obsahem fosforu.

⁵ Čím je pH niklovací lázně vyšší, tím méně kyselých vodíků je k dispozici a tím pádem je i menší obsah fosforu ve vyloučeném povlaku. (22) Navíc během redukce fosforu roste i počet OH^- iontů, a to potlačuje další vznik redukce fosforu. (viz kapitola 3.3.2).

9 ZÁVĚR

V této diplomové práci byly studovány jednotlivé parametry niklovací lázně společně se složkami tvořící niklovací lázeň. Parametry niklovací lázně se rozumí teplota, pH lázně, koncentrace jednotlivých složek v lázni, aj. V neposlední řadě je v teoretické části uveden mechanismus depozice Ni-P povlaků, který byl doplněn pro kompletní vyčíslení rovnic i nábojů v kap. 8.3 na základě studia literatury a odborných publikací.

V kapitole 3.6 – Současný výzkum v oblasti předúpravy a depozice Ni-P povlaků na hořčíkových slitinách byly studovány a následně porovnány výsledky námi naměřené s výsledky již dříve publikovanými v článcích. V některých případech bylo možné souhlasit [32; 35] s uvedenými výsledky, v jiných nikoliv [36; 38].

Ze získaných poznatků z teoretické části byla poté v experimentální části studována jak samotná depozice Ni-P povlaků na hořčíkový substrát, tak samotná předúprava substrátu. Postupnou optimalizací předúpravy a parametrů niklovací lázně bylo dosaženo kvalitních vyloučených povlaků. U těch byla následně provedena charakterizace vlastností. Ze získaných dat bylo poté provedeno porovnání vlastností Ni-P povlaků nanesených na jednotlivých slitinách - AZ31 a AZ61 a vliv substrátu na jednotlivé vlastnosti Ni-P povlaku. Pomocí EDS analýzy bylo stanoveno, že struktura a chemické složení tvářených hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 nemají vliv na chemické složení vyloučených Ni-P povlaků. Měřením mikrotvrdomosti bylo stanoveno, že struktura a chemické složení tvářených hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 nemají vliv ani na mechanické vlastnosti Ni-P povlaků. U obou povlaků, jak na slitině AZ31 tak AZ61 je průměrná hodnota mikrotvrdomosti 700 ± 40 HV 0,025.

V rámci závěru lze také obecně shrnout hlavní body, které byly zahrnuty v předúpravě a následné depozici Ni-P povlaků:

- Byl optimalizován krok zahrnující alkalické odmaštění hořčíkového substrátu.
- Z procesu předúpravy hořčíkových slitin byl vyloučen krok zahrnující silně bazickou ZnO lázeň. Došlo tak navíc ke snížení celkové doby předúpravy.
- Byla optimalizována mořicí lázeň, kdy došlo ke snížení doby moření a obsahu složek v mořicí lázni až na desetinu. Z ekonomických důvodů je tento krok velmi důležitý a žádaný.
- Zvýšením hodnoty pH niklovací lázně nedochází k rozpouštění a naleptávání hořčíkových substrátů během depozice a vyloučený povlak poté vykazuje dobrou adhezi a mechanické vlastnosti, absenci mezivrstvy mezi substrátem a Ni-P povlakem a velmi dobré optické vlastnosti.
- Byly navýšeny koncentrace některých složek obsažených v niklovací lázni z důvodu navýšení zdroje nikelnatých iontů, a tím i zvýšení celkové výtěžnosti lázně.
- Optimalizovaný proces předúpravy nezahrnuje přítomnost nebezpečných, toxických a karcinogenních látek, jakými je např. CrO_3 .
- Vyloučený povlak je velmi rovnoměrný, a to i bez přítomnosti povrchově aktivních látek.

S využitím výše uvedených výsledků a znalostí si dovoluji navrhnout několik dalších témat týkajících se bezproudé depozice Ni-P povlaků, které by navazovaly na tuto práci:

- Tepelné vytvrzení Ni-P povlaků

- Bezproudově vyloučené Ni-P povlaky s využitím povrchově aktivních látek a stabilizátorů v niklovací lázni.
- Studium obsahu fosforu v bezproudé niklovací lázni
- Obnovování a stanovování složek vytižené niklovací lázně
- Studium a optimalizace mechanických vlastností Ni-P povlaků

V případě rozšíření znalostí a provedení výše zmíněných experimentů by mohl soubor těchto prací vést ke značnému technologickému přínosu ve výrobě.

Lze konstatovat, že zadané cíle diplomové práce byly splněny v plném rozsahu.

10 LITERATURA

1. **QIN, T., MA, L., YAO, Y., NI, C., ZHAO, X. a DING, Y.** An in situ measure method to study deposition mechanism of electroless Ni-P plating on AZ31 magnesium alloy. . *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 21, 2011, Sv. 12, 2790 - 2797.
2. **FELIU, S., MAFFIOTTE, C., GALVÁN, J. C. a BARRANCO, V.** Atmospheric corrosion of magnesium alloys AZ31 and AZ61 under continuous condensation conditions. *Corrosion Science*. 53, 2011, Sv. 5, s. 1865-1872 .
3. **SAMANIEGO, A., LLORENTE, I. a FELIU, S.** Combined effect of composition and surface condition on corrosion behaviour of magnesium alloys AZ31 and AZ61. *Corrosion Science*. 68, 2013, s. 66-71.
4. **ZHU, S., LIU, Z., QU, R., WANG, L., LI, Q. a GUAN, S.** Effect of rare earth and Mn elements on the corrosion behavior of extruded AZ61 system in 3.5 wt% NaCl solution and salt spray test. *Journal of Magnesium and Alloys*. 1, 2013, Sv. 3, s. 249-255.
5. **GRAY, J. E., LUAN, B.** Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. 336, 2002, 88-113 s.
6. **RIEDEL, W.** *Electroless Nickel Plating*. místo neznámé: Ohio: ASTM INTERNATIONAL Metals Park, 1991. 320 s. ISBN 0-904477-12-6..
7. **TKACZ, J.** Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku. *Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická*. 2013, 222 s.
8. **ZUHLA, M.** Technologie tváření neželezných materiálů. *Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství*. 2009, 40 s.
9. **CZERWINSKI, F.** Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties. 2011.
10. **KLIMČÁKOVÁ, K.** Nekonveční metody svařování tvářených slitin hořčíku. *Diplomová práce*. 156 s., Brno 2011.
11. **BARON, T.** Studium únavových vlastností hořčíkové slitiny AZ31. *Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství*. 2010, 51 s.
12. **CATALANO, J. E. a KECSKES, L. J.** A Generic Metallographic Preparation Method for Magnesium Alloys. *Army Research Laboratory*. 2013.
13. Collection of Phase Diagrams. *SGTE - SGTE Alloy Phase Diagrams*. [Online] http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm.
14. **DRÁPALA, J., KUCHAR, L., TOMÁŠEK, K. a TROJANOVÁ, Z.** *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs: Magnesium, its alloy and Mg-admixture binary systems*. Ostrava : Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004. str. 172. ISBN 80-248-0579-0.
15. **MALLORY, G. O. a HAJDU, J. B.** *Electroless Plating - Fundamentals and Applications*. Orlando: William Andrew Publishing/Noyes. 1990, 575 s. ISBN 978-0815512776.
16. **GUTZEIT, G.** *Plating and Surface Finishing*. 1959, roč. 46, s. 1158.

17. **GREENWOOD, N. a EARNSHAW, A.** *Chemistry of the elements*. 2. Boston : Butterworth-Heinemann, 1997. str. 1341. Sv. xxii. ISBN 0750633654.
18. **TAHERI, R.** Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings. *University of Saskatchewan*. 2003.
19. **FIELDS, W. a ZICKEARFF, J.R.** Electroless coatings. *Publication of ASM committee on EN plating*. 1984.
20. **FELDSTEIN, N.** Electroless composite plating. *Metal Finishing*. 8, 1983, Sv. 81, s. 35-41.
21. **HU, B., SUN, R., YU, G., LIU, L., XIE, Z., HE, X. a ZHANG, X.** Effect of bath pH and stabilizer on electroless nickel plating of magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*. 228, 2013, str. 84-91.
22. **RIEDEL, W.** Electroless Nickel Plating. *ASN International*. 1997.
23. **GUTZEIT, G. a KRING, A.** *US Pat.*, . 2.658.841 1953.
24. **DUNCAN, R. N.** Effect of Solution Age on Corrosion Resistance of EN Plating. *Surface Finishing*. 1983, Sv. 10, s. 64-68.
25. **CAVALLOTTI, P. a SALVAGO, G.** Studies on chemical reduction of nickel and cobalt by hypophosphite II. Characteristics of process. *Electrochimica metallorum*. 1968, roč. 3, str. 239-266.
26. **RONDIN, J. P. a HINTERMANN.** A Calorimetric Study of the Electroless Deposition of Nickel. *The Electrochemical Society*. 1970, roč. 117, č. 2, s. 160-167.
27. **MAINIER, F. B. a ARAUJO, M. M.** On the Effect of the Electroless NickelPhosphorus Coating Defects on the Performance of This Type of Coating in Oilfield Environments. *IPE Advanced Technology Series*. 1994, Sv. 2, 1, s. 63-67.
28. **Yusis Z. Z., Laynkaitene I. a Lunyatskas, A. M.** Reaction of Phosphorus Formation During Chemical Nickel Plating. *Plenum publishing corporation*. 1989.
29. **GAWRILOW, G. G.** Chemical EN plating. *Portcullis Press Ltd*. 1979, s. 101.
30. **LUDVÍK, J., BÍLEK K. a LUDVÍK Š.** Zkoušky tvrdosti: Přehled základních zkušebních metod pro uživatele tvrdoměrů Qness. [Online] 2010, 22 s.
31. ČSN EN ISO 6507-1. [Online] http://csnonlinefirmy.unmz.cz/html_nahledy/42/76054/76054_nahled.htm.
32. **LIU, Z. a GAO, W.** The effect of substrate on the electroless nickel plating of Mg and Mg alloys. *Surface and Coatings Technology*. 200, 2006, Sv. 11, str. 3553-3560.
33. **XIE, Z.-H., CHEN, F., XIANG, S.-R. , ZHOU, J.-L., SONG, Z.-W. a YU, G.** Studies of Several Pickling and Activation Processes for Electroless Ni-P Plating on AZ31 Magnesium Alloy. *Journal of the Electrochemical Society*. 162, 2014, Sv. 3, str. D115-D123.
34. **SHAO, Z., CAI, Z., HU, R. a WEI, S.** The study of electroless nickel plating directly on magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 249, 2014, str. 42-47.

35. **SUN, C., GUO, X., WANG, S., GUO, J. a DING, W.** Homogenization pretreatment and electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 24, 2014, Sv. 12, str. 3825-3833.
36. **GEORGIZA, E., NOVAKOVIC, J. a VASSILIOU, P.** Characterization and corrosion resistance of duplex electroless Ni-P composite coating on magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 232, 2013, str. 432-439.
37. **SHU, X., WANG, Y, LIU, Ch., ALJAAFARI, A. a GAO, W.** Double-layered Ni-P/Ni-P-ZrO₂ electroless coatings on AZ31 magnesium alloy with improved corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*. 261, 2015, 161-166.
38. **SHARTAL, Kh. M. a KIPOUROS G. J.** Electroless Nickel Phosphorus Plating on AZ31. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 40, 2009, Sv. 2, str. 208-222.
39. **XIANG, Y. H., HU, W. B., LIU, X. K.** A study on surface state during the pretreatment of electroless nickel plating on magnesium alloys. *Trans IMF*. 2001, Sv. 79 (1), str. 27-29.
40. —. Initial deposition mechanism of electroless nickel plating on magnesium alloys. *Trans IMF*. 2001, Sv. 79(1), str. 30-32.
41. **SEIFZADEH, D. a RAJABALIZADEH, Z.** Environmentally-friendly method for electroless Ni-P plating on magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 218, 2013, str. 119-126.
42. Multimediální podklady pro studium struktur kovových materiálů. *imse.fme.vutbr.cz*. [Online] http://imse.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/phmv/mg_tv_az31.php.
43. Struers - Ensuring Certainty. URL: http://www.struers.com/default.asp?top_id=10&doc_id=1321.
44. **BUCHTÍK, M.** Niklové povlaky a jejich vlastnosti . *Brno: Fakulta chemická Vysokého učení technického v Brně*. 2014, 77 s.
45. **KOSÁR, P.** Niklové povlaky hořčíkových slitin. 2013, str. 88 s.
46. *Oplachové systémy a intenzifikace využití vody*. **FUKA, T.** Jihlava : konference: Progresivní technologie povrchových úprav, 2013. CZ.1.07/2.4.00/31.0170.
47. Předúprava povrchů před práškovým a mokým lakováním. [Online] SALUM, 2011. <http://www.salum.cz/index.php/salum-praskove-lakovani-praskova-lakovna-komaxitovani-komaxit-5/40-salum-preduprava-povrchu-pred-lakovanim-praskove-mokre>.
48. **HADZIMA, B.** *Korózia zliatin Mg-Al-Zn*. místo neznámé : Dizertační práce: Žilinská univerzita v Žilině, Strojnícka fakulta, 2003. 123 s..
49. **CHEN, A. L., XU, D., CHEN, W Y., ZHANG, W Y. a LIU, X H.** Measurements of zinc oxide solubility in sodium hydroxide solution from 25 to 100 °C. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. roč. 22, č. 6, 2012, 1513-1516.
50. **CHEN, B.-H., HONG, L., MA, Y., KO, T.-M.** Effects of Surfactants in an Electroless Nickel-Plating Bath on the Properties of Ni-P Alloy Deposits. *American Chemical Society*. 41, 2002, Sv. str. 2668-2678.
51. *Ferona a.s.- hutní materiál, velkoobchod s hutním materiálem*:. URL: http://www.ferona.cz/cze/katalog/nezelezne_kovy.php?typ=2.

52. ASM Specialty handbook. *Materials Park: ASM International*. 1999, ix, 1. vyd., 314 s.

11 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AZ31	Hořčíková slitina obsahující 3 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku
AZ61	Hořčíková slitina obsahující 6 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku
EDS	Energiově disperzní spektrometrie, slouží pro prvkovou analýzu vzorku
FCC	Plošně středěná mřížka (z angl. Face Centered Cubic)
HCP	Hexagonální mřížka (z angl. Hexagonal Crystal System)
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie (z angl. Scanning Electron Microscopy)
XRD	Rentgenová difrakce (X-ray Diffraction)

12 PŘÍLOHY

Tabulka 15: Podrobná tabulka označení zpracování neželezných kovových slitin [51; 52]

Značení	Stav a charakterizace výrobku	Využití
O1	Vysokoteplotně žíhaný a pomalu chlazený výrobek	Tento stav se využívá pro výrobky, u kterých se dále provádí třískové obrábění před rozpouštěcím žíháním.
O2	Tepelně–mechanicky zpracovaný výrobek	Tento stav se využívá pro výrobky, které jsou superplasticky tvářené před rozpouštěcím žíháním.
O3	Homogenizovaný výrobek	Pro zlepšení následné tvářitelnosti nebo k usnadnění rozpouštěcího žíhání
H1x	Pouze deformačně zpevněné výrobky	Bez dodatečného tepelného zpracování.
H2x	Deformačně zpevněný a částečně žíhaný výrobek	Ke snížení pevnosti na požadovanou hodnotu, pro slitiny, které se odpevňují při normální teplotě.
H3x	Pro výrobky po deformačním zpevnění a stabilizaci	Ke stabilizaci mechanických vlastností dochází při nízkoteplotním tepelném zpracování nebo ohřevem během výroby. Stabilizace zlepšuje tvárnost. Označení se používá pro nestabilní slitiny, které se za normální teploty postupně odpevňují.
H4x	Pro výrobky po deformačním zpevnění a nanesením vrstvy nebo laku	Pro výrobky deformačně zpevněné, které jsou během výpalu po barvení nebo lakování podrobeny určitému částečnému žíhání.
T1	Ochlazený ze zvýšené teploty tváření a přirozeně stárnutý	Výrobky, které nejsou zpracované za studena po ochlazení ze zvýšené teploty tváření nebo u kterých se tváření za studena při vyrovnání nebo napřímění neprojeví na mezích mechanických vlastností.
T2	ochlazený ze zvýšené teploty tváření, tvářený za studena a přirozeně stárnutý	Výrobky, které jsou pro zlepšení pevnosti tvářené za studena po ochlazení ze zvýšené teploty tváření nebo výrobky, u kterých má tváření za studena při vyrovnání nebo napřímění významný vliv na meze mechanických vlastností.
T3	po rozpouštěcím žíhání, tváření za studena a přirozeném stárnutí	Pro výrobky, u kterých má tváření za studena při vyrovnání nebo napřímění významný vliv na meze mechanických vlastností.
T4	po rozpouštěcím žíhání a přirozeném stárnutí	Výrobky, které nejsou po rozpouštěcím žíhání tvářeny za studena nebo u kterých se tváření za studena při vyrovnání nebo napřímění neprojeví na mezích mechanických vlastností.
T5	ochlazený ze zvýšené teploty tváření a uměle stárnutý	Pro výrobky po ochlazení ze zvýšené teploty, u kterých se po tváření za studena při vyrovnání nebo napřímění neprojeví na mezích mechanických vlastností.

T6	po rozpouštěcím žihání a umělém stárnutí	Pro výrobky po rozp. žihání, u kterých se tváření za studena při vyrovnání/ napřímení neprojeví na mezích mechanických vlastností.
T7	po rozpouštěcím žihání, přestárnutí / stabilizaci	Výrobky uměle stárnuté po rozpouštěcím žihání, pro řízení jiné charakteristické vlastnosti než mechanické.
T8	po rozpouštěcím žihání, tváření za studena a umělém stárnutí	Výrobky tvářené za studena, vyrovnání nebo napřímení má významný vliv na meze mechanických vlastností.
T9	po rozpouštěcím žihání, umělém stárnutí a tváření za studena	Pro výrobky tvářené za studena pro zlepšení pevnosti.