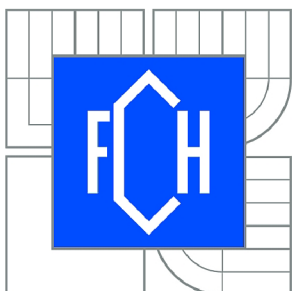




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

FOSFÁTOVÉ KONVERZNÍ POVLAKY

PHOSPHATE CONVERSION COATINGS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. BARBORA NOVÁKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0683/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Barbora Nováková	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Fosfátové konverzní povlaky

Zadání diplomové práce:

- 1) literární rešerše
- 2) formulace fosfátovací směsi s analogickými vlastnostmi jako mají komerční přípravky
- 3) stanovení vlivu technologických parametrů na strukturu povlaku
- 4) stanovení mechanických parametrů získaných povlaků

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2012

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Barbora Nováková
Student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 16.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Předmětem diplomové práce je studium vlivu struktury fosfátového povlaku na mechanické vlastnosti šroubového spojení. Teoretická část se zabývá popisem konvenčního procesu fosfátování a je následována rozborem současných poznatků technologie fosfátování. Experimenty jsou prováděny na šroubových ventilech, montovaných do diesellového vysokotlakého čerpadla společnosti Bosch Diesel, s.r.o., z nelegované uhlíkové oceli. K samotnému zkoumání vlivu struktury na těsnost spoje bylo připraveno dvanáct druhů fosfátových povlaků lišících se vždy jedním parametrem fosfatizačního procesu. Sledovanými parametry, rozhodujícími o struktuře povlaku, jsou – druh fosfatizační a aktivační lázně, její koncentrace a teplota a doba ponoru vzorku do lázně. Těsnost spoje je zkoumána během simulovaného montážního procesu utahováním na definovaný úhel za současného měření momentu a oblasti trvalého přetvoření materiálu. Připravené vrstvy jsou charakterizovány stanovením plošné hmotnosti a z hlediska struktury pozorováním elektronovým mikroskopem.

ABSTRACT

The main objective of the master's thesis is to study the influence of phosphate coating structure on the mechanical properties of screw connection. The theoretical part describes the conventional phosphating process and it is followed by an analysis of current knowledge of phosphating technology. Experiments are carried out on screw valves mounted to a high pressure diesel pump by Bosch Diesel, s.r.o., made of unalloyed carbon steel. To investigate the effect of the structure on the connection sealing, twelve kinds of phosphate coatings varying in one process parameter were prepared. The monitored parameters determining the phosphate structure are – type of phosphate and activation bath, its temperature and concentration and time of immersion. The sealing connection is examined during simulated assembly process by angle controlled tightening while measuring torque and permanent material deformation. Prepared layers are characterized by determination of weight per unit area and their structure observed by electron microscope.

KLÍČOVÁ SLOVA

aktivace, fosfatizační proces, fosfátový povlak, lázeň, šroubovací proces, šroubový ventil, vysokotlaké čerpadlo, těsnost spoje

KEYWORDS

activation, phosphating process, phosphate coating, bath, screwing process, screw valve, high pressure pump, sealing of connection

NOVÁKOVÁ, B. *Fosfátové konverzní povlaky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 67 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. 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 studenta

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto mému vedoucímu Ing. Martinu Zmrzlému, Ph.D. a konzultantovi Ing. Petru Szelagovi ze společnosti Pragochema, s.r.o. za odborné vedení, cenné rady a připomínky v průběhu zpracování diplomové práce. Dále bych ráda poděkovala Bc. Petru Kružíkovi, Ing. Tomáši Hamrákovi a všem členům jejich týmů ze společnosti Bosch Diesel v Jihlavě (oddělení QMM 1.62 a TIP team) za pomoc při zpracování experimentální části práce. V neposlední řadě patří toto poděkování společnosti Bosch Diesel, s. r. o., která mi umožnila se zapojit do řešení reálného problému v technické praxi. Mé poděkování nadále náleží společnosti Henkel ČR, spol. s.r.o., jmenovitě Ing. Tomáši Hosovi, za poskytnuté chemikálie a návody při jejich použití.

1	ÚVOD.....	6
A – TEORETICKÁ ČÁST		7
2	PROCES FOSFÁTOVÁNÍ	7
2.1	Mechanismus tvorby fosfátového povlaku	7
2.2	Kinetika fosfátovacího procesu	9
2.3	Technologický proces fosfátování	10
3	FOSFÁTOVÉ POVLAKY	13
3.1	Kategorizace fosfátových povlaků.....	13
3.2	Testování fosfátových povlaků	17
3.3	Aplikace fosfátových povlaků	18
4	SOUČASNÉ VÝSLEDKY VÝZKUMU FOSFÁTOVÁNÍ	19
4.1	Souhrn výsledků současného výzkumu modifikace podmínek konvenčního postupu fosfátování	19
4.2	Souhrn výsledků současného výzkumu modifikací fosfátovacích lázní a vlivu podkladového materiálu	22
4.3	Souhrn výsledků současného výzkumu vlivu modifikace povlaku na tribologické vlastnosti.....	24
5	VLIV CHARAKTERU KOVOVÉHO SUBSTRÁTU	25
B – EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST		26
6	CÍLE PRÁCE.....	28
7	ANALÝZA PŮVODNÍHO STAVU DODANÝCH SOUČÁSTEK.....	29
7.1	Povaha fosfátovaného substrátu	29
7.2	Charakterizace fosfátového povlaku	30
8	PARAMETRY EXPERIMENTŮ	32
8.1	Navržené experimenty fosfátovacího procesu.....	32
8.2	Utahovací proces a deformace styčných ploch	34
9	VÝSLEDKY A DISKUZE EXPERIMENTŮ.....	38
9.1	Vyhodnocení kvality připravených povlaků dle jejich struktury	38
9.2	Vyhodnocení kvality povlaku s ohledem na prvkové složení povlaku	43
10	ZÁVĚR	46
11	SEZNAM POUŽITÝCH CHEMIKÁLÍ A PŘÍSTROJŮ.....	47
12	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	49
13	SEZNAM LITERATURY	50
14	PŘÍLOHY	54

1 ÚVOD

Kovy jsou, i přes rozšiřující se využití makromolekulárních látek, jedním z nejběžněji používaných materiálů ve výrobě a konstrukcích díky kombinaci vhodných mechanických vlastností, například tažnosti, kujnosti a recyklovatelnosti. Naneštěstí tyto materiály, jež jsou extrahovány z vlastních rud chemickou či elektrochemickou cestou, vykazují silnou tendenci k návratu na jejich oxidickou formu, neboli korodují. Jednou z možností ochrany daného kovového materiálu, kromě použití inhibitorů, změny prostředí a katodické či anodické ochrany, je změna povrchu materiálu nanesením inertní vrstvy. Ochranné povlaky se dělí na kovové (slitinové, kompozitní), nekovové anorganické (konverzní) a organické povlaky (nátěry a plasty).

Diplomová práce se zabývá povrchovou úpravou kovových materiálů konverzními povlaky, přesněji fosfátováním. Jedná se o široce rozšířenou metodu v technické praxi, převážně v automobilovém průmyslu, vzhledem k její rozsáhlé aplikovatelnosti za současné dostupnosti a spolehlivosti povlaků. Zadání experimentální části vychází z reálného problému řešení netěsnosti šroubového spojení vysokotlakého čerpadla společnosti Bosch Diesel, s.r.o. Po analýze možných příčin je zkoumán vliv struktury fosfátového povlaku na dotažení spoje.

V automobilovém průmyslu má mimořádný význam jak konstrukční řešení výrobků, tak kvalita materiálu jednotlivých součástí. Vzhledem ke kontinuální výrobě u převážné většiny výrobních společností, se jakékoli odchýlení od standardně nastaveného procesu odráží ve finančních a časových ztrátách. Proto je na samotné automobilové výrobce a dodavatele součástí kladen vysoký nárok na kvalitu a spolehlivost komponent. Jen náklady na nové dílce při opravách nevyhovujících kusů ve společnosti činili 500 eur měsíčně a celkové ztráty od monitorování netěsnosti dílců se pohybují okolo 12 000 eur.

A – TEORETICKÁ ČÁST

Chemické konverzní povlaky jsou klasifikovány jako nerozpustná vrstva anorganických krystalů či amorfní film. Jsou tvořené vlastní chemickou reakcí kovového povrchu a roztoku, do kterého je vnořen. V takovýchto povlacích konvertuje část základního kovu na sloučeninu, která je výrazně méně náchylná ke korozi než samotný kovový materiál. Mimo jiné slouží také jako absorpční báze k zvýšení adheze laků a dalších úprav povrchů kovů. Výhodou konverzních povlaků je rychlá a zároveň ekonomicky nenáročná tvorba za současného použití jednoduchého vybavení. Mezi konverzní povlaky se řadí vrstvy – fosfátové, chromátové, anodicky oxidované (eloxové), silikátové a černé oxidické. [1]

2 PROCES FOSFÁTOVÁNÍ

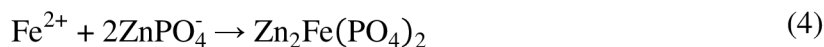
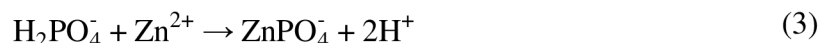
Fosfátovací proces lze definovat jako povrchovou úpravu kovového materiálu za současného vytvoření nevodivé, nerozpustné, adherentní konverzní vrstvy vylepšující přilnavost nátěrů, jejich korozní odolnost a odolnost proti podkorodování. Zároveň je tento povlak dobrým nosičem lubrikantů, čehož se využívá ke snížení valivého a vlečného tření. Povlak je výsledkem série chemických reakcí, během kterých se část podkladového kovu stává součástí odolnějšího filmu. Fosfátování proto patří mezi nejčastěji využívanou povrchovou úpravu nelegovaných ocelí a zinkových podkladů. [1]

2.1 Mechanismus tvorby fosfátového povlaku

Všechny konvenční fosfátovací lázně jsou založeny na vylučování nerozpustných terciárních fosforečnanů kovů z vodných roztoků kyseliny fosforečné s alkalickými solemi s jedním či více kovovými kationty na povrch kovového substrátu. Lázeň tedy obsahuje kyselinu fosforečnou, dihydrogenfosforečnany vhodných kovů a látky usnadňující tvorbu povlaku zvané urychlovače (akcelerátory) a katalyzátory. Komerční lázně dále obsahují doplňkové látky, které zaručují kompaktnost povlaku a stabilitu lázně, např. tenzidy. [2], [3]

2.1.1 Elektrochemická fáze

Fosfátovací proces je zahájen elektrochemickou fází, obdobné elektrochemické korozi, během které se na povrchu vzorku za několik sekund začne vylučovat tenká amorfní vrstva primárního fosforečnanu. Tato vrstva je tvořena kationty kovu uvolněnými ze substrátu a obsaženými ve fosfatizačním roztoku. Po ponoření kovového předmětu do lázně dochází k vytvoření sítě lokálních mikročlánků, charakterizovaných anodickými a katodickými reakcemi. Anodickou reakcí je označováno rozpouštění kovového povrchu substrátu, iniciovaného volnou kyselinou fosforečnou, za současného uvolnění kovového kationtu (Rovnice 1). Mikrokatomy jsou tvořeny v místech nehomogenit podkladového kovu, při jejichž povrchu se spotřebovávají uvolněné elektrony za vzniku vodíku (Rovnice 2, 3). Pro případ zinečnatého fosfátování dochází k tvorbě krystalizačních zárodků fosforečnanu zinečnato-železnatého (Rovnice 4). Uvedený popis využívá modelu teorie mikročlánků a je uveden zejména díky své názornosti. Ve skutečnosti, dle tzv. teorie smíšených potenciálů (kinetická teorie [4]) probíhá zjednodušeně anodická i katodická reakce na témže místě, přičemž povrch kovu slouží zároveň jako prostředník pro přenos náboje.



Během této fáze se sráží určité množství kalu složeného z odmořených kationtů podkladového materiálu, které se nezabudovaly do primární vrstvy, s fosforečnanovými anionty ve formě FePO_4 (pro ocel). [2], [3]

2.1.2 Krystalizační fáze

Formace rozpustného primárního fosforečnanu železnatého vede ke spotřebě volné kyseliny a tím zvýšení pH na rozhraní kovu a roztoku. Tento nárůst pH změní hydrolytickou rovnováhu mezi rozpustnými primárními a nerozpustnými terciárními fosforečnany těžkých kovových iontů obsažených ve fosfatizační lázni (pro případ zinkové fosfatizační lázně platí Rovnice 5, 6). [2]

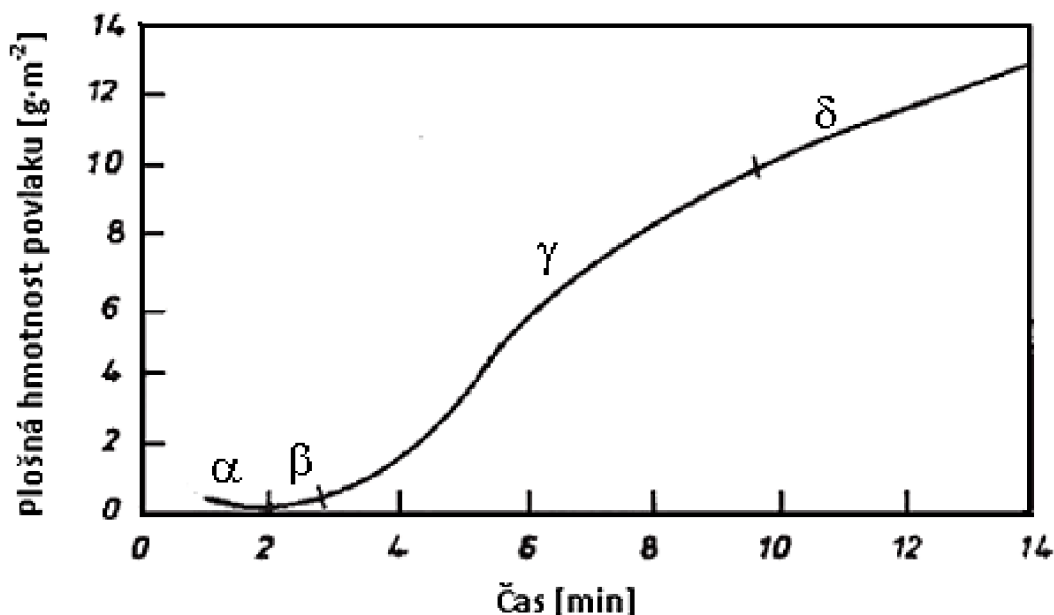


Konstanty acidity kyseliny trihydrogenfosforečné ($K_1 = 7,11 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,22 \cdot 10^{-13}$) poukazují na to, že kyselina je poměrně slabá již v prvním stupni disociace [5]. V kontextu hydrolyzy jsou však podstatné jen rovnováhy druhého a třetího stupně. Všechny dosud zmiňované kationty jsou kationty velmi slabých hydroxidů, tudíž hydrolyze podléhají velice ochotně. Kyselé prostředí výhodné pro udržení kationtů v roztoku, případně ve formě jednoduchých kationtů zabudovaných do krystalické mříže nerozpustných fosforečnanů. V neutrálním nebo zásaditém prostředí vznikají nerozpustné hydroxidy, které by zpomalily růst povlaku, případně degradovaly jeho strukturu a vlastnosti. Pro hydrolyzu aniontu fosforečnanového PO_4^{3-} je kyselé prostředí spíše nevýhodou, neboť podporuje vznik aniontů hydrogen- a dihydrogenfosforečnanového $(\text{HPO}_4)^{2-}$, $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$. Fosfatizační roztok je však vytvářen také kyselinou fosforečnou, která svojí disociací tyto anionty přidává. Tím je hydrolyza terciárního fosforečnanu podle Le Chateliérova principu (posun rovnováhy vlevo v důsledku umělého přidání produktu do systému [6]) spíše potlačována

Překročením součinu rozpustnosti je způsobena rychlá konverze a vyloučení těchto fosforečnanů. Nově vytvořená vrstva terciárního fosforečnanu má již zcela krystalický charakter. Nárůst krystalů je během 5–10 minut ukončen úplným překrytím mikroanod. [3]

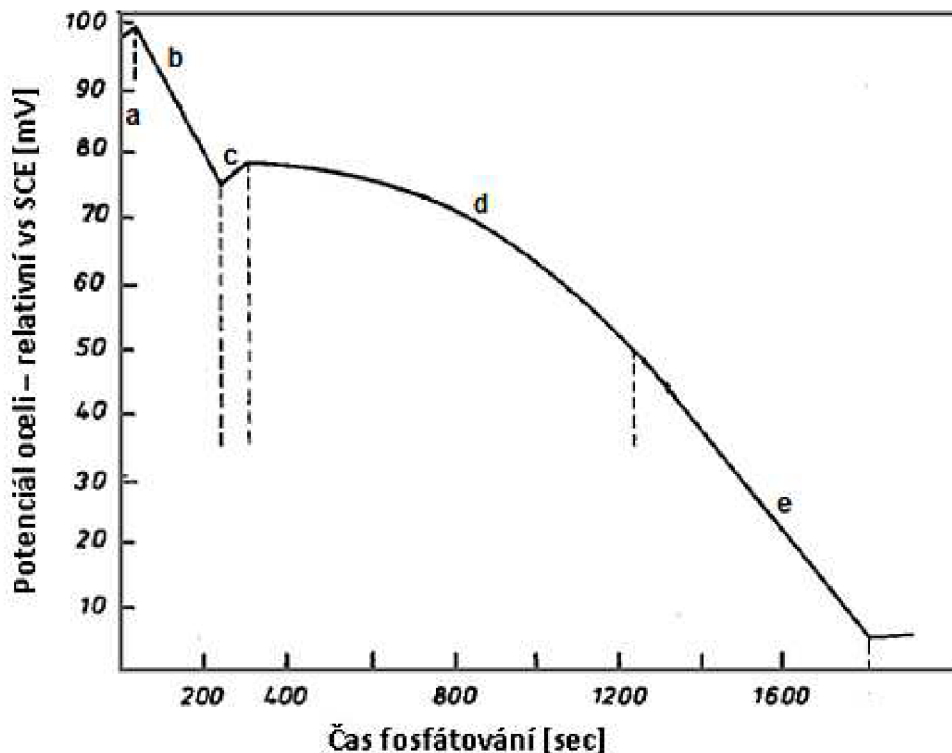
2.2 Kinetika fosfátovacího procesu

K uspokojivému popsání kinetiky procesu byly blíže zkoumány tři metody. Gravimetrická stanovuje množství vzniklého povlaku za jednotku času, elektrochemická sleduje potenciál povrchu při elektrochemické pasivaci a radiografická je založena na stanovení intenzity charakteristických rentgenových paprsků jednotlivých sloučenin (spektroskopie). Všechny tři metody poskytují podobné výsledky nelineárního průběhu tvorby povlaku, zpočátku velmi rychlého nárůstu, následovaného pomalým klesáním v čase. Tyto studie popisují čtyři odlišné fáze růstu povlaku (Obrázek 1) – (α) indukční fáze, (β) počátek nárůstu filmu, (γ) hlavní exponenciální fáze růstu a (δ) fáze s lineárním nárůstem filmu. Během indukční periody dochází k odstranění oxidického filmu z povrchu (kyselina fosforečná má také funkci mořidla). Po vytvoření prvního zárodku roste rychlost nukleace s časem. Počátky jednotlivých fází závisí na stavu povrchu podkladového kovu, předúpravách a obsahu oxidačních činidel ve fosfátovací lázni. Nárůst povlaku je započat v hlavní exponenciální fázi. Přídavek urychlovače redukuje indukční periodu a prodlužuje fázi lineárního růstu. [2]



Obrázek 1 – Fáze růstu fosfátového povlaku (přítomnost urychlovače)[2]

Celkový proces růstu povlaku je také možné popsat pomocí závislosti potenciálu na čase. V závislosti těchto křivek s vlastnostmi povlaku lze rozdělit proces tvorby do těchto fází (Obrázek 2) – (a) elektrochemický atak oceli, (b) amorfni precipitace, (c) rozpouštění podkladového kovu, (d) krystalizace a růst a (e) reorganizace krystalů. [2]



Obrázek 2 – Křivka závislosti potenciálu na čase ukazující růst fosfátového povlaku [2]

2.3 Technologický proces fosfátování

Běžný fosfátovací proces se obecně skládá z devíti operací – odmaštění → oplach → moření → oplach → aktivace → fosfátování → oplach → pasivace → sušení. Podle stavu povrchu podkladového kovu, požadované technologie a aplikace fosfátování jsou některé kroky vynechány, popřípadě doplněny. Samotná technologie nanesení fosfatizačního roztoku se provádí prostým ponorem kovového vzorku nebo méně často postřikovou technikou. [2]

2.3.1 Předúpravy povrchu

Jedním z nejdůležitějších parametrů pro dokonalou formaci povlaku je správně očištěný substrát bez kontaminace oleji, tuky, vosky a korozními produkty. Ideálním čisticím prostředkem je činidlo schopné odstranit všechny druhy nečistot z povrchu kovu a zabránit jejich zpětnému usazení. [1]

V technické praxi jsou často kombinovány mechanické úpravy povrchu s následným chemickým nebo elektrochemickým čištěním. Pro odstranění hrubých nečistot a korozních produktů se v první fázi využívá mechanického čištění. Dle rozměrů ošetřovaného tělesa a požadavků na průměr nerovnosti povrchu jsou definovány metody – otryskání, broušení, honování, kartáčování, omílání a kuličkování. [7]

K odstranění zbytků nečistot ulpívajících v pórech materiálu, jako jsou brusné pasty a minerální oleje, jsou využívány chemické prostředky, které převádí nečistoty do roztoku, jež jsou následně smyty z povrchu. Odmašťovacích prostředků je známa celá řada. Dle chemického složení se dělí na – rozpouštědlové (chlorované, chlorfluorované, nearomatizované uhlovodíky), emulzní (stabilní emulze, fyzikální emulze) a vodné (alkalické, tenzidové). Kvůli toxicitě a hořlavosti organických rozpouštědel, se často nahrazují parními

odmašťovacími technikami, jejichž největší výhodou je spotřeba pouze malého množství rozpouštědla. Odstranění oxidů a korozních produktů z předchozích operací v kyselém prostředí je označováno jako moření. Pro odstranění nepatrných zbytků slabším roztokem kyseliny pak dekapování. Často používané elektrochemické odmaštění je intenzifikací alkalického odmaštění, při kterém je dosaženo lepších výsledků v důsledku mechanického účinku vyvíjeného vodíku či kyslíku. V technické praxi se dnes až na výjimky používají alkalické odmašťovací lázně, dodávané ve formě koncentrátů. [2], [7]

2.3.2 Aktivace povrchu

Mimo urychlovačů se pro kvalitní pokrytí podkladového materiálu fosfátovou vrstvou doporučuje ošetřit povrch aktivačním roztokem. Aktivační lázeň zpravidla obsahuje velmi jemně rozptýlené částičky speciálních solí, které ulpívají na substrátu a iniciují nukleaci krystalů. Dosáhne se většího počtu krystalizačních center a tím výsledného povlaku s jemnější krystalickou strukturou. V případě zinečnatých fosfátů se nejčastěji jedná o sloučeniny na bázi fosforečnanu titaničitého a u manganatých povlaků polyfosfátů manganu. [7]

2.3.3 Fosfátování

Vhodně očištěné povrchy jsou v další fázi vystaveny kyselé fosfatizační lázni, která poskytuje nerozpustnou vrstvu amorfních solí kyseliny fosforečné. Vzhledem k širokému spektru fosfatizačních prostředků je důležité správně zvolit výchozí látku a parametry lázně (teplota, čas ponoru, tloušťka vrstvy a plošná hmotnost) podle charakteru substrátu a druhu aplikace. Dle velikosti, tvaru a aplikace fosfátovaného materiálu se volí způsob technologie depozice – postřikový nebo ponorový. Výhodou postřikové metody nanášení fosfátu je krátký operační čas, menší náchylnost vůči kontaminaci roztoku a možnost ošetření velkého množství výrobků. Naopak ponorová metoda poskytuje kompaktnější vrstvu na menším pracovním prostoru. V automobilovém průmyslu se obě technologie úspěšně kombinují. Ke správnému posouzení lázně, poskytující adekvátní film, se v průmyslové praxi kontrolují a udržují konstantní hodnoty – volné kyseliny (free acid, FA), která poukazuje na přítomnost volných H^+ iontů v roztoku, celkové kyseliny (total acid, TA) určující celkový obsah fosforečnanů v roztoku, akceleratoru a dalších kovových složek. Vztah mezi obsahem volné kyseliny a celkové kyseliny se obvykle udává jako jejich poměr (acid ratio). Parametry ukazující na správně namíchanou lázeň se stanovují jednoduchými titračními metodami a udávají v bodech, kterým odpovídá spotřeba titračního roztoku. Dalším faktorem ovlivňujícím vylučování nerozpustného terciárního fosfátu je teplota lázně (konvenční proces 30–99 °C). Vyšší teplota usnadňuje precipitaci terciárního fosfátu za kratší čas, přičemž je potřeba více volné kyseliny. Oproti tomu v případě fosfátování za pokojové teploty je možná neutralizace přidáním uhličitanu kovu, který vytváří povlak (např. $Zn(CO_3)_2$). Proto je třeba obsah volné kyseliny fosforečné během fosfátování udržet na dané hodnotě dle požadovaného povlaku. Vyšší obsah kyseliny nejenom zpomalí tvorbu povlaku, ale vede i k nadměrnému úbytku kovu (viz. Odstavec 2.1.2). Pokud bude naopak obsah volné kyseliny příliš nízký, bude docházet k rozpouštění fosfátové vrstvy (hydrolyza) a povede k vysrážení nepřilnavých sekundárních fosforečnanů ve formě kalu. [2], [8]

2.3.4 Utěsnění a konzervace

Krystalický charakter fosfátových povlaků zároveň způsobuje jejich pórovitost, proto je třeba k zajištění dostatečné korozní odolnosti a kluznosti tyto póry utěsnit. Dříve bylo ke konzervaci využíváno sloučenin kyseliny chromové (vodný roztok oxidu chromového), které se v současnosti řadí mezi látky prostředí nebezpečné a karcinogenní (sloučeniny Cr^{VI}) [9]. Proto je její použití omezováno a jako náhrady se pro účely fosfátování používá zejména sloučenin zirkonia a titanu (fluorozirkoničitany a fluorotitaničitany). Mezi další možné konzervační prostředky se řadí sloučeniny stearátů, minerální oleje a organické vosky [2]. K zajištění vyšší korozní odolnosti se fosfátované dílce suší při teplotě 100–120 °C a zchlazené na laboratorní teplotu se ponoří po dobu jedné minuty do zvoleného konzervačního přípravku [10]. Dodatečné úpravy musejí být odběratelem specifikovány dle normy [10] (Tabulka 1).

Tabulka 1 – Dodatečné úpravy fosfátových povrchů [10]

Symbol	Druh úpravy
T1	Nanesení nátěrů nebo obdobných povlakových materiálů
T2	Impregnace anorganickými nebo organickými těsnícími prostředky
T3	Barvení
T4	Impregnace konzervační vazelínou nebo konzervačním olejem
T5	Impregnace konzervačním voskem
T6	Impregnace mýdlem pro tváření

2.3.5 Oplach

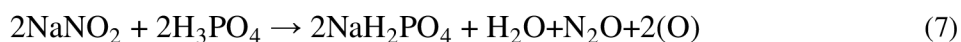
Důkladný oplach je nutné opakovaně zařadit mezi jednotlivé kroky celého procesu, protože zaručuje dekontaminovaný povrch podkladového materiálu a tím i kompaktní vrstvu fosfátového povlaku. Po fosfátování se často aplikuje dvojitý oplach, kdy se prvně smyjí zbytky kyselin a rozpustných solí a následně se ještě povrch omyje deionizovanou vodou. [2]

2.3.6 Urychlení fosfátovacího procesu

Fosfátovací reakce probíhají pomalu díky polarizaci způsobené vývinem vodíku, přičemž řídicím krokem je některý z dílčích mechanismů – přenos náboje → vznik molekuly → vnik bubliny plynu → migrace bubliny od povrchu. Proto všechny komerční lázně obsahují látky usnadňující tvorbu fosfátového povlaku urychlovače či katalyzátory.

Urychlení fosfátovacího procesu je založeno na působení těchto látek na úvodní korozní reakce, čímž se docílí i možnosti snížení procesní teploty na 43–71 °C [7]. Způsoby urychlení procesu se dají rozdělit rovněž na chemické a elektrochemické. Mezi nejběžnější chemické urychlovače patří oxidační činidla, která usnadňují depolarizaci vodíkových kationtů a tím zrychlují proces rozpouštění podkladového kovu. Chemické urychlovače jsou využívány častěji, protože chrání i proti srážení kalů železa do lázně. Nejčastěji se jedná o dusičnany, dusitany, chlorečnany, peroxidy, organické nitrosloučeniny a jejich kombinace. Přítomnost dusičnanu jako akceleratoru má značný vliv na složení a množství uvolňujícího se plynu, protože má silné oxidační účinky. Vzhledem k tomu, že se proces odehrává v prostředí kyseliny fosforečné, lze využít oxidačních schopností i v případě dusitanů (Rovnice 7) [7].

Z elektrochemických metod se k urychlení procesu využívá jak anodických a katodických, tak i pulsních metod, přičemž každá z nich má své výhody a nevýhody [1]. Získané povlaky jsou slabší a mají jemnější krystalickou strukturu, nežli vrstvy vytvořené bez použití urychlovače, které vždy obsahují krystaly fosforečnanu zinečnatého [8].



Mezi katalyzátory patří kationty kovů ušlechtilější než železo, jako je například měď a nikl. Ušlechtilé kovy usnadňují tvorbu mikročlánků na kovovém povrchu, protože podléhají cementaci na povrch podkladu a vytváří tak velké množství katodických míst.

Pokud je k vytvoření povlaku použito postříkové technologie, narůst vrstvy je rychlejší, protože je oproštěn o difúzi složek z roztoku k povrchu kovu. Takovéto povlaky jsou velmi tenké a mají jemnou krystalickou strukturu, jsou vhodné jako podklad před lakováním. [8]

3 FOSFÁTOVÉ POVLAKY

3.1 Kategorizace fosfátových povlaků

Fosfátové povlaky rozděluje norma¹ DIN EN 12476 [10] na základě kovového kationtu fosfatizačního roztoku na zinečnaté, manganaté, zinečnato-vápenaté a železnaté (Tabulka 2). Fosfátovou vrstvu v řádu až 100 mikrometrů lze úspěšně vytvořit na železných a některých nezelezných kovech, mezi něž se řadí zinek, hliník, hořčík a kadmium (Tabulka 3). V technické praxi se však vrstva fosfátu charakterizuje plošnou hmotností, v jednotkách $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, definovanou též normou [11]. Podle druhu vyloučeného fosforečnanu se odvíjí nejen mechanické, ale i chemické vlastnosti vyloučeného povlaku. Kompozice povlaku je ovlivněna řadou faktorů – metodou aplikace, složením lázně, druhem a množstvím urychlovače a přítomností dalších kovových iontů. Krystaly zaujímají dle chemického složení formy destiček, jehliček a zrn v rozmezí jednotek až desítek mikrometrů. [2], [8]

Tabulka 2 – Charakteristiky fosfátových konverzních povlaků [10]

Hlavní složky fosfátovací lázně	Typ vytvořeného povlaku	Symbol povlaku	Obvyklý vzhled povlaku	Plošná hmotnost povlaku na [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]			
				Fe*	Al	Zn	Cd
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Fosfát zinku	Znph	světle šedý až tmavošedý	1–30	0,3–10	1–20	1–20
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Fosfát zinku- vápníku	ZnCaph	světle šedý až tmavošedý	1–10	---	1–10	---
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Fosfát manganu	Mnph	tmavě šedý až černý	1–30	---	---	---
$\text{Me}(\text{I})(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Fosfát podklad. kovu (+ oxidy železa u Fe*)	Feph	$m_A = 0,1$ až $1,0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ duhový $m_A > 1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ šedý	0,1–1,5	< 0,5	0,1–2,0	---

Fe* – železné materiály, Me(I) – kationt alkalického kovu nebo $(\text{NH}_4)^+$, m_A – plošná hmotnost

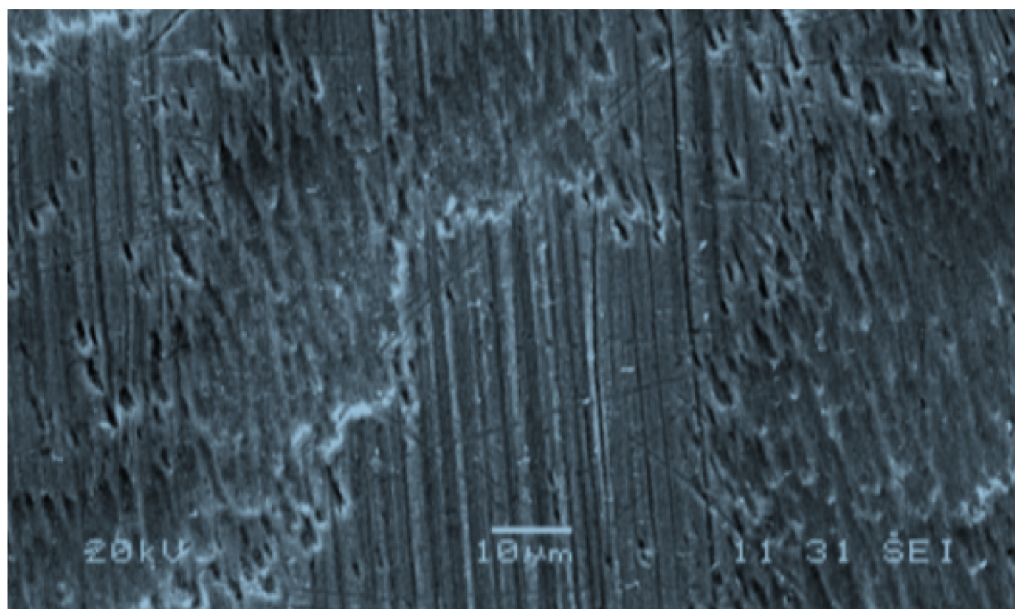
¹ Normativní zdroje citované v práci jsou přiležitostně německého původu, protože práce vznikala ve spolupráci s dceřinou společností Robert Bosch, GmbH.

Tabulka 3 – Složení fází fosfátových povlaků podle druhu podkladu [2]

Kov v lázni	Fe substrát	Zn substrát	Al substrát
Fe	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Fe ₃ H ₂ (PO ₄) ₄ ·4H ₂ O hureaulit FePO ₄ ·2H ₂ O strengit	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O Fe ₅ H ₂ (PO ₄) ₄ ·4H ₂ O	AlPO ₄
Mn	(Mn,Fe) ₅ H ₂ (PO ₄) ₄ ·4H ₂ O Mn ₅ H ₂ (PO ₄) ₄ ·4H ₂ O hureaulit	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Mn ₅ H ₂ (PO ₄) ₄ ·4H ₂ O
Zn	Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O fosfolylit Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O hopeit	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	
ZnCa	Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O Zn ₂ Ca(PO ₄) ₂ ·2H ₂ O scholzit Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O Zn ₂ Ca(PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	Zn ₂ Ca(PO ₂) ₂ ·2H ₂ O Zn ₃ (PO ₄) ₄ ·4H ₂ O

3.1.1 Fosfátování železnaté

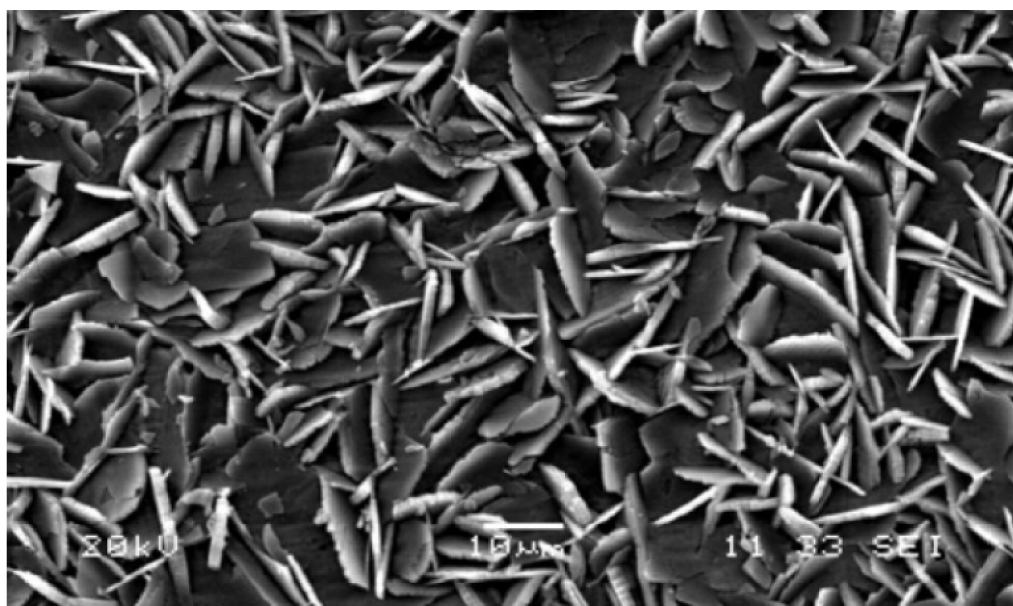
Fosfatizační lázeň neobsahuje dihydrogenfosforečnan železnatý, ale netradičně dihydrogenfosforečnan amonný, popřípadě sodný. Vyloučený konverzní film (Obrázek 3) je velice tenký a je tvořen především fází γ -Fe₂O₃ a minerálem vivianitem chemického složení Fe₃(PO₄)₂·8H₂O, krystalizujícím v monoklinické krystalové soustavě. Amorfní fosfátová vrstva je produkována po 1–5 minutové expozici v pracovní lázni o teplotě 50–60 °C. Vyloučený film má nízkou plošnou hmotnost v rozmezí 0,1–0,4 g·m⁻² poskytující minimální ochranné vlastnosti. Proto je převážně využíván jako mezivrstva pod lakování a mezioperační ochrana. [3]



Obrázek 3 – SEM snímek amorfního železnatého fosfátu [3]

3.1.2 Fosfátování zinečnaté

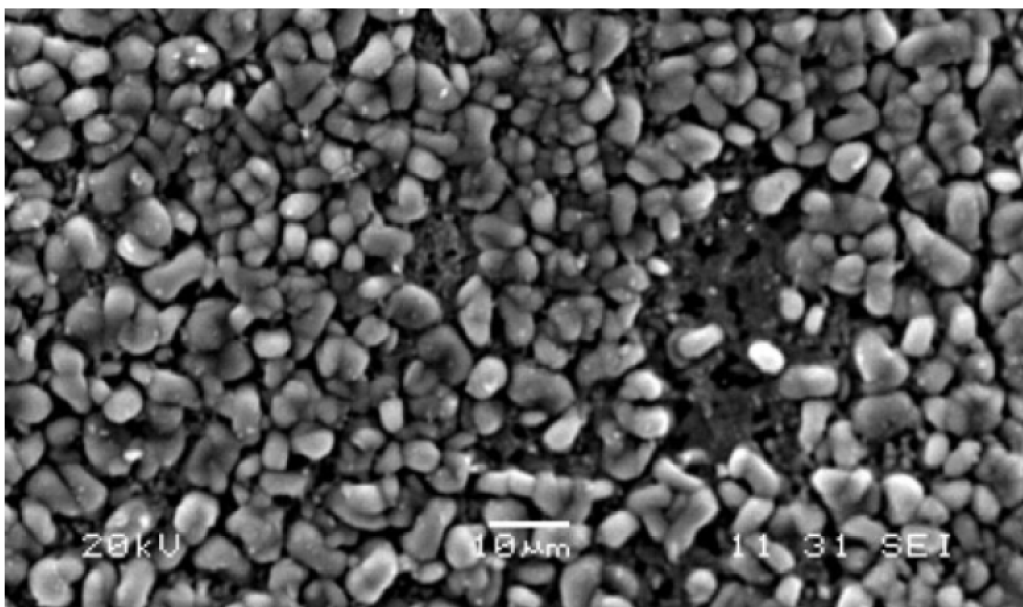
Fosfatizační lázeň obsahující dihydrogenfosforečnan zinečnatý poskytuje silnější film minerálu hopeitu $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ krystalizujícího v orthorombické krystalové soustavě s typickým lupenitým zrnem (Obrázek 4). V případě ocelového podkladu je v minoritním podílu součástí povlaku také minerál fosforylit $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, krystalující v monoklinické soustavě. Krystalická vrstva o plošné hmotnosti $1\text{--}10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ se vyloučí po 3–10 minutách expozice v roztoku teploty $40\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$. Pro speciální aplikace lze vytvořit i povlaky vyšší plošné hmotnosti až $35 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Zinečnatý fosfát je v praxi nejčastěji využíván jako podklad pod organické povlaky, elektroizolační vrstva nebo pro usnadnění tažení drátů. [3]



Obrázek 4 – SEM zobrazení krystalů hopeitu zinečnatého fosfátu [3]

3.1.3 Fosfátování zinečnato-vápenaté

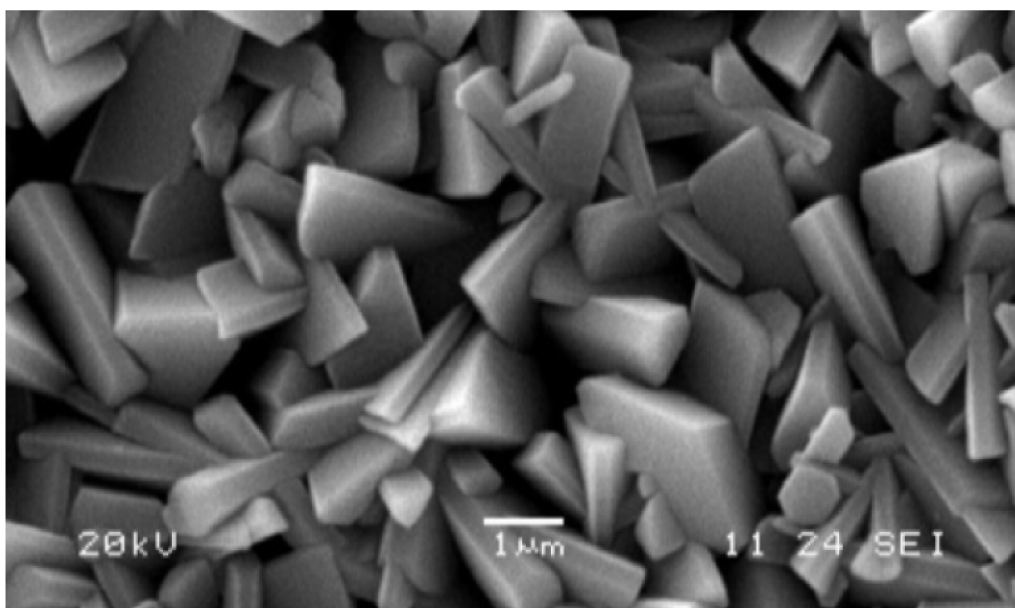
Fosfatizační lázeň je svým složením podobná zinečnatému fosfátování, ale roztok obsahuje navíc dihydrogenfosforečnan vápenatý. Produktem této lázně je krystalická vrstva velmi jemné globulární struktury minerálu scholzitu $\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ krystalizujícího v kosočtverečné krystalové soustavě (Obrázek 5). Film plošné hmotnosti v rozmezí $1,0\text{--}4,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ se vylučuje po 5–10 minutové expozici lázně teploty $50\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$. Takto připravených povlaků se nejvíce využívá pro ukotvení spojů gumy s vulkanizovaným kaučukem (např. pro kordové vrstvy pneumatik). Je také vhodný jako podkladová vrstva nátěrových systémů a jako náhrada zinečnatého fosfátování tam, kde je potřeba jemnější krystalické struktury. [3]



Obrázek 5 – SEM zobrazení krystalů scholzitu zinečnato-vápenatého fosfátu [3]

3.1.4 Fosfatování manganaté

Fosfatizační lázeň obsahuje dihydrogenfosforečnan manganatý, jež produkuje tmavý povlak tvořený minerálem hurealitem proměnného složení $(\text{Mn,Fe})_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a jehlicovité struktury (Obrázek 6), krystalizující v monoklinické soustavě. Krystaly manganatého fosfátu dosahují největší tvrdosti (4–4,5 Mohsovy stupnice) a nejvyšší plošné hmotností (běžně větší než $7,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) ze všech výše jmenovaných. Kompaktní povlak manganatého fosfátu se vyloučí po 5–10 minutách expozice v lázni teploty 70–98 °C. Použití nalézá všude tam, kde je třeba snížit vlečné tření a také pro ozubená soukolí. [3]



Obrázek 6 – SEM zobrazení krystalů hurealitu manganatého fosfátu [3]

3.2 Testování fosfátových povlaků

Kvalitní fosfátový povlak se v první řadě dá rozeznat podle jednotného kompaktního vzhledu světle až tmavě šedé barvy. Poškrábáním fosfátové vrstvy nehtem se na povrchu objeví bílý škrábanec, způsobený poškozením krystalické struktury. [10]

Důležitým parametrem blíže charakterizující druh fosfátu je plošná hmotnost a tloušťka povlaku. Tloušťka povlaků se pohybuje v rozmezí 1–50 μm . Vzhledem ke krystalovému charakteru povlaku a riziku poškození zrn magnetickou sondou, se stanovuje pouze hmotnost na jednotku plochy (obvykle $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$). V případě potřeby lze tuto hodnotu přepočítat pomocí převodních tabulek. Destruktivní metody stanovení těchto hodnot definuje norma [11] (Tabulka 4). [2]

Absorpční schopnost a hygroskopicitata je jedním z nejdůležitějších fyzikálních vlastností fosfátových vrstev. Zhodnocení absorpční kapacity se provádí zaznamenáním zisku na váze na jednotku plochy při ponoření vzorku do diacetonalkoholu (4-hydroxy-4-methylpentan-2-on) na dvě minuty a následným dosušením. [8]

Pórovitost povlaku lze stanovit chemickou či elektrochemickou metodou. Chemické stanovení je založeno na tvorbě modrých skvrn Pruské modři (hexakvanoželezitan železitý) na filtračním papíře namočeném v roztoku hexakvanoželezitanu draselného, chloridu sodného a želatiny, aplikovaného na povrchu fosfátového filmu po dobu jedné minuty. Počet modrých skvrn na centimetr čtvereční charakterizuje pórovitost povlaku. Elektrochemická metoda je pak zaměřena na měření hodnot proudové hustoty při - 550 mV, kdy je dominantní reakcí redukce kyslíku po ponoření vzorku do vzduchem nasyceného roztoku hydroxidu sodného o pH 12. [1]

Tabulka 4 – Přípravky k rozpuštění různých fosfátových vrstev [10]

Podkladový kov	Druh fosfátu	Kompozice rozpouštěcího přípravku [hm. %]	Rozpouštěcí teplota [$^{\circ}\text{C}$]	Doba expozice [min]	Úběr materiálu [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ za 10 min]
Železo	Znph ZnCaph Feph	4 % Triethanolamin 12 % Na_4EDTA 9 % NaOH 75 % H_2O	70	5	~ 0,1
	Znph Mnph	5 % CrO_3 95 % H_2O	70	15	pod 0,05
Hliník	Znph	65 % HNO_3 35 % H_2O	25	15	Al 99 ~ 0,02 AlCuMg ~ 0,08
			75	5	Al 99 ~ 0,02 AlCuMg ~ 0,08
Zinek	Znph	2,2 % $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2,4 % NH_3 70,4 % H_2O	25	5	Zn 98,5 pod 0,01
	Znph ZnCaph	5 % CrO_3 95 % H_2O	25	5	Zn 98,5 ~ 0,05
Kadmium	Znph	4 % Triethanolamin 12 % Na_4EDTA 9 % NaOH 75 % H_2O	70	5	~ 0,1

Struktura povrchu společně s velikostí zrna a kvalitou pokrytí je pozorována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Mezi důležitý parametr rozhodující o možnostech aplikace patří korozní odolnost, která lze stanovit urychlenou metodou specifikovanou odběratelem. Například ponořením do 3% roztoku NaCl, nebo vložením zkoumaného vzorku do kondenzační komory, popřípadě dle zkoumaného prostředí s obsahem oxidu siřičitého. Pokud není tato zkouška blíže určena, testují se díly v neutrální solné mlze (NSS) podle ČSN ISO 9227 (Tabulka 5).

Tabulka 5 – Korozní odolnost fosfátovaných ocelových plechů testovaných NSS podle ČSN ISO 9227 konzervovaným standardním olejem [10]

Druh fosfátu	Znph	Znph	ZnCaph	Mnph
Plošná hmotnost [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]	5–10	přes 10	5–10	přes 16
Minimální odolnost [hod]	24	48	24	36

3.3 Aplikace fosfátových povlaků

Vzhledem k technologickému procesu fosfátování je možné využít těchto povlaků pro kovové výrobky rozličných rozměrů i množství. Fosfátové povlaky rozlišuje také norma [10] podle jejich aplikace (Tabulka 6).

Tabulka 6 – Doporučení k zajištění dobré přilnavosti nátěrů a k zlepšení odolnosti proti korozi [10]

Podkladový kov	Fosfátový povlak		Dodatečná úprava	Typické aplikace
	Doporučený typ	Plošná hmotnost [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]		
Železné materiály	Znph Mnph	> 5 ale přednostně > 10	konzervační oleje/vosky dle potřeby (po barvení)	ochrana proti korozi při přepravě a během dlouhodobého skladování
	ZnCaph	> 5		
Železné materiály Zinek Hliník Kadmium	Znph ZnCaph	1–10, ale přednostně 1–4	nátěry a obdobnými povlaky	karoserie motorových vozidel, skříně, chladničky, pračky
Železné materiály	Feph	0,1 až < 1		karoserie motorových vozidel, plechy a pásy, které jsou tvářeny po nanesení nátěru/ohýbány
Zinek	Znph	1–5		

Schopnost fosfátových povlaků chránit železné i neželezné kovové materiály proti korozi je způsobena vytvořením fyzikální bariéry mezi prostředím a podkladovým kovem. Účinek ochrany je závislý od tloušťky a hmotnosti nanesené vrstvy a v praxi je zvyšován následným nanesením konzervačního prostředku či laku. Všechny výše zmíněné druhy fosfátových povlaků jsou použitelné k ochraně proti korozi a samotný druh se volí podle požadované plošné hmotnosti a typu podkladového kovu. [2]

Další běžná aplikace fosfátových povlaků v technické praxi slouží k usnadnění tváření za studena, k čemuž je nejvhodnější fosfát zinečnatý. Krystalická vrstva se impregnuje prostředky na bázi stearanů podle technologie tváření. Ponoření do mýdlové lázně je vhodné pro tažení trubek, protlačování a pýchování za studena nebo hloubkovému tažení. Naopak suchého mýdlového prášku je používáno k usnadnění tažení drátů. Při ponoření reaguje mýdlo s vrstvou fosfátu zinku za tvorby stearanu zinečnatého vylučovaného na povrchu. Technická norma [10] blíže doporučuje rozmezí plošné hmotnosti pro jednotlivé aplikace. [1]

Fosfátové povlaky vzhledem k jejich krystalickému charakteru jsou výborné nosiče olejů a mýdel, což zvyšuje jejich lubrikační vlastnosti a snižuje frikční koeficient. Silné manganaté fosfáty jsou pro jejich vlastní schopnost lubrikace používány v průmyslu k zlepšení kluznosti a tím snížení tření dvou ocelových povrchů vůči sobě. [10]

Železnaté fosfáty slouží nejčastěji díky jejich amorfní struktuře jako efektivní báze pro lakování a lze je použít i pro metody elektroforetického a práškového lakování. [8]

4 SOUČASNÉ VÝSLEDKY VÝZKUMU FOSFÁTOVÁNÍ

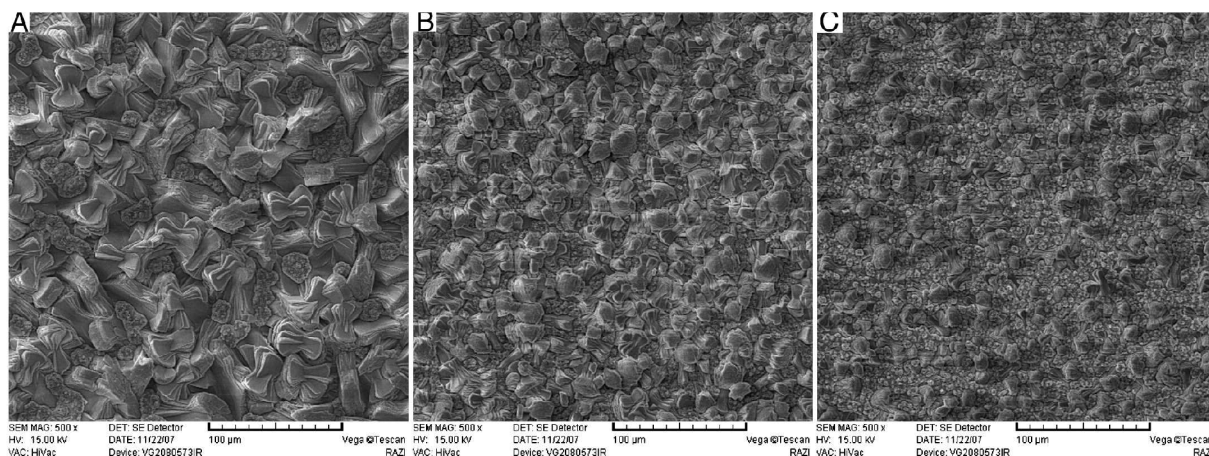
První snahy o využití fosfátových povlaků k ochraně ocelových povrchů se datuje na začátek 20. století. Jako první zmínka je znám britský patent ochrany železa proti korozi z roku 1869. V současnosti se mnoho odborníků zabývajících se konverzními povlaky soustředí na zefektivnění ochrany ocelových součástí v automobilovém průmyslu. S ohledem na téma předkládané práce se většina prostudované literatury týká samotného zlepšení procesu fosfátování či fosfátovací lázně a možností přípravy kompaktnějšího a odolnějšího povlaku. Samotné studie jsou rozděleny pro lepší orientaci v textu podle implementované změny v konvenčním fosfátovacím procesu.

4.1 Souhrn výsledků současného výzkumu modifikace podmínek konvenčního postupu fosfátování

Vliv teploty fosfátovací lázně a koncentrace akcelérátoru dusitanu sodného na morfologii a konverzi zinečnato-železnatého fosfátu na nízkouhlíkové oceli studuje ve své publikaci [12] Popić a kol. Pomocí XRD, AFM, SEM, EDS a VAD (voltametrické rozpouštění) metod bylo prokázáno, že zvýšením jednoho z těchto činitelů dochází k nárůstu konverzního povlaku. Maximální nukleace a růstu krystalů bez přídavku akcelérátoru bylo dosaženo při teplotě 70 °C. Zvýšením teploty z 50 °C dochází ke změně struktury krystalů z dlaždicové na jehlicovitou a maximálnímu 44% pokrytí povrchu. Se zvyšující teplotou je patrný výrazný růst krystalů v laterálním směru v desítkách mikrometrů oproti normálovému směru, který se pohyboval v jednotkách mikrometrů. VAD metodou bylo prokázáno, že přídavkem dusitanu sodného se výrazně zvýší konverze povrchu při teplotách pod 50 °C a nejlepšího pokrytí (62 %) bylo dosaženo při 40 °C a koncentraci dusitanu sodného 0,5 g·dm⁻³. Struktura těchto povlaků byla jehlicovitá až lamelová, přičemž obsah lamelové fáze se s vyšší teplotou

zvyšoval. Koncentrace akceleračního proudění však ovlivnila morfologii povrchu, s vyšší koncentrací NaNO_2 byly krystaly výrazně menší a povlak, vzhledem k rychlejšímu růstu, kompaktnější.

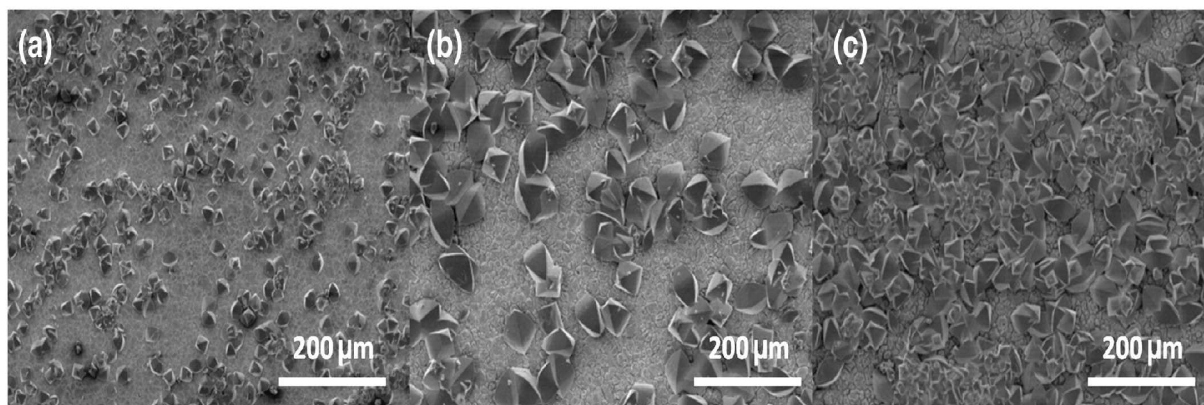
Ve studii [13] sledují Oskuje a kol. efekt katodického proudu jako urychlovače fosfátovacího procesu na strukturu trikationtového² fosfátu (Ca, Fe, Zn) na korozivzdorné oceli. Blíže byl zkoumán vliv proudové hustoty na mikrostrukturu povrchu a potřebného času k redukci vzniklé oxidické vrstvy i v přítomnosti pasivační vrstvy, kdy s rostoucí proudovou hustotou je formována jemnější struktura (Obrázek 7). Pomocí EDS a XRD analýzy bylo při vyšší proudové hustotě pozorováno více oblastí zinku v povlaku, který má vhodné antikorozní účinky. Ačkoli aplikace větší proudové hustoty zapříčiní nárůst konverzní vrstvy, způsobí také horší pokrytí povrchu povlakem (větší poréznost) a nižší elektrickou odolnost vrstvy.



Obrázek 7 – Porovnání mikrostruktury fosfátu na vzorcích z korozivzdorné oceli pomocí SEM při třech různých proudových hustotách (a) 3, (b) 6 a (c) 9 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [13]

Možností deposice fosfátu vlivem extrémních pracovních podmínek na nízkouhlíkaté oceli typu 316L se zabývali Valanezhad a kol. [14]. Vzhledem k nižší reaktivitě tohoto materiálu není fosfátování vhodnou metodou ochrany. K vytvoření zinečnatého fosfátu na tomto podkladu byl studován hydrotermální vliv fosfátovací lázně při různých teplotách a dobách působení (Obrázek 8). Po 24 hodinách a za teploty 200 °C byl připraven fosfát s hlavní složkou zinclipscobit ($\text{ZnFe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$), jehož hlavní výhodou je biokompatibilita, zvyšování biomineralizace a je hlavní složkou osteokonduktivní keramiky. Na připravených povlacích byl proveden test adheze (kyanoakrylátové lepidlo, hliníkový upínák), jehož výsledkem byla stanovena pevnost vazby vyšší než $12,0 \pm 1,4$ MPa. Povlak lze považovat za stabilní, protože nedocházelo k rozpouštění při kyselém $\text{pH} = 1$.

² Pojmem trikationtový fosfát je míněno, že povlak vzniká z roztoku, obsahujícího tři různé kovové kationty. Pro toto označení není rozhodující skutečné složení výsledného povlaku (ovlivněné podkladem a přísadami).



Obrázek 8 – Porovnání mikrostruktury fosfátu na vzorcích z nízkouhlíkaté oceli pomocí SEM při teplotě 200 °C a po (a) 6, (b) 18 a (c) 24 hodinách v lázni[14]

Formaci a charakteristiku elektrochemicky připraveného zinečnatého fosfátu anodickým a katodickým zapojením porovnávají Jegannathan a kol ve studii [15]. Elektrochemické zpracování a galvanické spojení je jednou z možných metod urychlení nízkoteplotních fosfátovacích procesů. Katodické či anodické zapojení během fosfátovacího procesu ovlivňuje mechanismus depozice, charakteristické vlastnosti a korozní odolnost získaných povlaků rozdílně. Anodická reakce vede k ukládání zinečnatého a zinečnato-železnatého fosfátu podobného elektrochemické depozici. Rozsah nárůstu povlaku je nízký, což je způsobeno regenerací kyseliny fosforečné uvolněné při převodu primárního fosforečnanu na terciární, čímž se zvyšuje kyselost na místním rozhraní. Při takovém povlakování se používá dusitanu sodného kvůli ochranné polarizaci katody a grafitové protielektrody. Oproti tomu katodické povlakování probíhá ve více fázích. V prvním kroku vzniká tenká vrstva zinku na povrchu ocele za současného vývinu vodíku. Spotřeba přítomných H^+ iontů na rozhraní kov-roztok vede k zvýšení pH mezi fázemi a začátku konverze primárního rozpustného fosfátu na terciární nerozpustný. Tímto způsobem lze dosáhnout konstantní tloušťky povlaků. Naopak při anodickém způsobu zapojení dochází ke zkrácení doby povlakování (vztaženo na stejnou plošnou hmotnost). Katodické povlaky jsou šedé s kovovým leskem a bez žádných pórů, zatímco povlaky vytvořené anodicky jsou šedobílé, bez lesku a částečně porézní (modré zbarvení pórů po reakci s hexakvanoželezitanem). Hlavní katodickou fází tvoří hopeit a elementární zinek, destičkovité a květovité struktury a anodickou fází hopeit s fosfofylitem, jehlicovité struktury (lepší termální a chemická stabilita). Ponorovými zkouškami byly prokázány nižší hmotnostní úbytky u katodického povlakování, díky vlivu bílé rzi chránící před hloubkovou korozi, a u anodického nižší úbytky ve srovnání s konvenčním postupem.

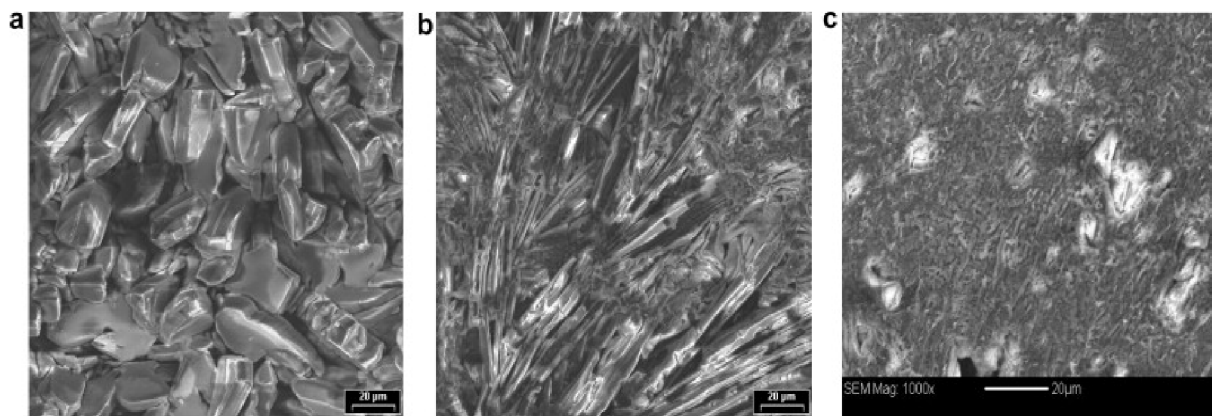
Přípravou fosfátu anodickým a katodickým galvanickým spojením na površích měkké a korozivzdorné oceli se také zabývali Sinha a Feser [16]. K vytvoření homogenního povlaku na povrchu korozivzdorné oceli bylo nutné přidat do fosfátovací lázně (ZnO_2 , H_3PO_4 , $NaOH$) chlorid vápenatý za použití stejnosměrného proudu pro katodické zapojení. Povrch byl pak podle SEM a EDS metod tvořen trikationtovým fosfátem (Zn, Fe, Ca). U měkkých ocelí byl fosfát připraven i za použití střídavého proudu, což vedlo k naleptání ocelového podkladu následovaného vytvořením vrstvy fosfátu. Takto připravené struktury obsahovaly ložiska plná malých a kubických krystalů směsného fosfátu doplněných jehlicovitými krystaly fosfátu zinečnatého.

Alternativní přípravu zinečnato-manganatého fosfátu na ocelovém povrchu navrhl ve studii [17] Li a kol. Povlak byl vytvořen nízkoteplotní metodou bez obsahu dusičnanů v lázni a jeho plošná hmotnost se pohybovala okolo $1,1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Proces přípravy těchto vrstev se skládá z a) odmaštění při pokojové teplotě, b) odmaštění a odrezení v silných kyselinách za pokojové teploty, c) oplach, d) fosfátování (7 min, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,5 \pm 0,2$) a e) přirozené sušení (2 hod). Fosfátovací lázeň obsahovala oxid zinečnatý, kyselinu fosforečnou a heptamolybdenan amonný. Vrstvy připravené tímto postupem prokázaly vyšší adhezi a není údajně nutné následné omývání vodou během jejich přípravy.

4.2 Souhrn výsledků současného výzkumu modifikací fosfátovacích lázní a vlivu podkladového materiálu

Odolnost feritické korozivzdorné oceli (SS430) po aplikaci hlinitého a hořečnatého fosfátu byla zkoumána v článku [18] Zhanga a Hatana. Ocelové vzorky byly nejprve potaženy $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ a $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 100 nm silnou vrstvou k dosažení lepší adheze sol-gel metodou a elektroforetickou depozicí. Celková tloušťka povlaku po vytvoření vrstvy fosfátu ponorem vzorků do fosfátové lázně (extrakční rychlost údajně $0,55 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) činila 200 nm (GD-OES). K porovnání korozní rychlosti bylo zaznamenáváno prolínání vodíkových iontů ($300\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$, 0,1 MPa) skrze vzorek kvadrupólovým hmotnostním analyzátozem a kapacitním manometrem za použití rotačního čerpadla. V porovnání s referenčními vzorky potaženými vrstvou paladia k obdržení rovnoměrné hodnoty průniku vodíkových iontů vykazovaly vzorky s fosfátovým povlakem 200–3 000 krát nižší redukční faktor, což dokazuje lepší ochrannou bariéru.

Snahou Manny ve studii [19] bylo napodobení tepelně a mechanicky zpracované (TMT) výztuže používané v betonových konstrukcích. Povrch ocelové výztuže se ihned po válcování ostříkáva vodou pod vysokým tlakem, což vede ke vzniku martenzitické struktury s feriticko-perlitickou strukturou v jádře. Zbytkové teplo jádra způsobuje vlastní temperování martenzitu. K tomuto výzkumu byl připraven zinečnatý fosfát na třech typech ocelového podkladu – feriticko-perlitické oceli (F-P), kalené martenzitické (T-M) a kalené martenzitické obsahující oxidické složky (T-M-O) (Obrázek 9). Nejsilnějšího a nejhrubšího povlaku s hlavní fází tvořenou hopeitem $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (93 %) s příměsí fází fosfofylitu $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5 %) a spenceritu $\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3 %) bylo dosaženo na F-P oceli. Tato rovněž prokazovala největší odolnost vůči korozi ($0,00895 \text{ mm}\cdot\text{rok}^{-1}$) a nejlepší vazbu s betonovým substrátem. Na T-M oceli byl připraven podobný povlak jako na F-P oceli, pouze s jemnější a homogennější strukturou a nižším obsahem hlavní hopeitické fáze (90 %), přičemž jeho korozní odolnost v solné mlze činila 30 hodin. Nejtenčí povlak jehlicovité struktury a hlavní spenceritické fáze (52 %) byl připraven na T-M-O oceli. Oxidické složky u těchto ocelí vystupují jako katalyzátor při tvorbě fosfátu a tím je docíleno jemnější struktury. Odolnost ochranné vrstvy povlaku závisí od poréznosti připraveného povlaku, přičemž zinečnatý fosfát prokázal menší poréznost, tudíž lepší ochranu materiálu než fosfát manganatý.



Obrázek 9 – Porovnání mikrostruktury fosfátu pomocí SEM na vzorcích (a) F-P, (b) T-M a (c) T-M-O oceli [19]

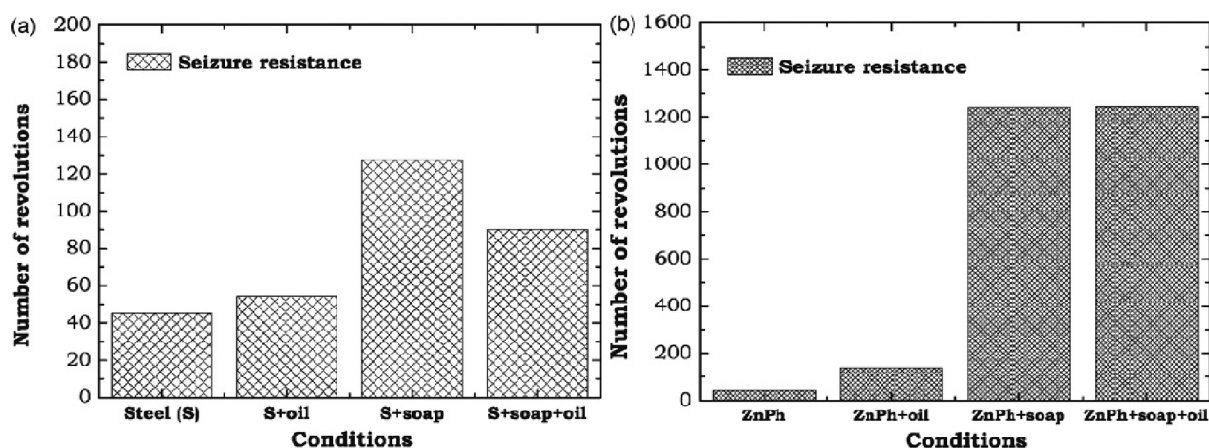
Zrychlení nízkoteplotního procesu zinečnatého fosfátování vysokouhlíkové oceli (0,82 % C) za použití ekologicky přijatelného hydroxylamin sulfátu (HAS, $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$, síran hydroxylamonný) popisuje Fang a kol. v článku [20]. K přípravě zinečnatého fosfátu byl povrch předupraven brusným papírem, odmaštěn v 10% NaOH a elektrochemicky zapojen za použití kalomelové referenční elektrody (open circuit potential, OCP) při teplotě 30 °C. Růst krystalů a jejich charakteristika byl sledován pomocí SEM, EDS a XRD metod. Fosfátovací proces byl urychlen přidavkem HAS ve všech třech fázích – amorfní precipitace (53 %), anodická depolarizace (31 %) a růst fosfátovacího povlaku (50 %). Nahrazením běžně používaných dusitanů znečišťujících životní prostředí je použitím HAS dosaženo lepší kvality fosfátu a vyšší fosfátovací rychlosti. Přidavkem urychlovače došlo ke zmenšení velikosti krystalů ze 100 µm na 50 µm a zvýšení obsahu fosfofytické fáze z 30 na 44 % na úkor fáze hopeitické.

Vliv cementace niklem v různých modelových systémech na fosfátovací proces sledují v práci [21] Zimmermann, Muñoz a Schultze. Běžná zinečnatá fosfátovací lázeň obsahuje ve vodném roztoku tyto ionty Zn^{2+} , Ni^{2+} a Mn^{2+} jako kationty a NO_2^- a NO_3^- jako akcelerátory. Přítomností Ni^{2+} ve fosfátovací lázni je dosaženo vyšší přilnavosti povlaku, což je způsobeno uzavřením pórů fosfátu. Depozice Ni^{2+} iontů během elektrolytického fosfátování ocele byla studována ve vodných roztocích pomocí měření zbytkového potenciálu a kapacity elektrody v závislosti na čase, teplotě a složení lázně. Zbytkový potenciál v různých rozpouštědlech a na výchozím stavu povrchu byl vysvětlen přítomností dočasných místních mikroskopických článků. Tato ložiska mají délku několika µm a tloušťku pár stovek nm až µm a působí jako katalyzátor povrchové reakce a zároveň zvyšují odolnost vůči korozi.

Možností nahrazení dusičnanů ve fosfátovací lázni oxidem ytřitým pro přípravu zinečnatého fosfátu na slitině z hliníku se zabýval Zhang a kol. [22]. Hlavní fázi povlaku tvořil hopeit a kovový zinek, přičemž morfologie a formace byla silně ovlivněna přítomností Y_2O_3 . Použitím oxidu ytřitého jako akcelerátoru způsobí zmenšení krystalů, umožní vytvoření kompaktnější vrstvy a vznik nerozpustného zinečnatého povlaku. Pomocí OCP metody bylo stanoveno, že přidavkem $20 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ se dosáhne stabilního potenciálu za kratší časový úsek, neboli fosfátovací proces bude urychlen a čas fosfátování zkrácen.

4.3 Souhrn výsledků současného výzkumu vlivu modifikace povlaku na tribologické vlastnosti

Vzájemným fyzikálně-chemickým chováním maziva a fosfátu se zabýval Farias a kol. [23]. V práci bylo porovnáváno frikční chování lubrikovaného povrchu zinečnatého povlaku na disku z nízkouhlíkové oceli s ocelí bez ochranného povlaku pomocí sliding wear testu (opotřebení kluzem – přítlak kuličky na rotujícím disku). Experimenty byly provedeny se stearanem sodným, parafinovým olejem a jejich kombinací, přičemž nejlepších výsledků bylo dosaženo použitím stearanu sodného (Obrázek 10). Stearan sodný prokázal lepší otěruvzdornost nežli parafinové oleje, hlavně v kombinaci s fosfátovaným povrchem. Důležitou roli pro stanovení tření hraje povaha mezifázových sil. Molekuly oleje jsou k povrchu nechráněné oceli či fosfátu přitahovány pouze Van der Walsovými silami, proto se snadněji stírá a neposkytuje dostatečnou ochranu materiálu. Naopak dobrých výsledků u mýdel je dosaženo, protože stearanové molekuly reagují se zinečnatým fosfátem a jsou adsorbovány chemisorpcí polárních koncových skupin silněji a tím vedou ke vzniku stearanu zinečnatého s nízkým koeficientem tření.



Obrázek 10 – Výsledky sliding wear testů disků z (a) oceli bez povrchové úpravy, (b) fosfátované oceli [23]

Tření a opotřebení multifunkčního povlaku na slinutých železných dílcích vyrobených práškovou metalurgií sledovali ve své práci [24] De Mello, Costa a Binder. Oxidace vodní parou je procedura vedoucí ke změně tribologických vlastností, utěsnění pórů a zlepšení estetiky slinutých železných komponent za současného vytvoření kompaktní povrchové struktury. Výhodou použitého manganatého fosfátu jsou vlastní lubrikační schopnosti a nízký frikční koeficient. Ke srovnání povlaků dvou různých tloušťek nefosfátovaného povrchu a povlaku na předem zoxidovaném povrchu byly použity testy odolnosti proti otěru a kluznému opotřebení (micro abrasion wear test, sliding wear test). Následné fosfátování již zoxidovaného povrchu vedlo ke ztenčení oxidické vrstvy, pravděpodobně vlivem probíhající chemické konverze se substrátem, a tím zvýšení rychlosti opotřebení. Pouze fosfátované vzorky vykazovaly větší drsnost a lepší kluzné vlastnosti za sucha. Výhodou multifunkčního povlaku je docílení vysoké tvrdosti a utěsnění pórů za současných dobrých kluzných vlastností.

Vliv tepelného zpracování na třecí vlastnosti manganatého fosfátu hureaulitické fáze $(\text{Mn,Fe})_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na ocelových površích zkoumal Hivart a kol. v [25]. Testy kluznosti prokázaly, že modifikace povlaku tepelným zpracováním (dehydratace, vznik nových fází) vede ke zvýšení třecích vlastností v závislosti na tepelném zpracování: 100–700 °C, 1–100 minut. SEM snímky prokázaly defekty šířící se skrz krystaly vzniklé modifikací povlaku. Kolmé defekty k povrchu vzniklé dehydratací hureaulitu při 250–350 °C nevedou k ovlivnění kluzných vlastností a jejich koncentrace a šířka se zvyšuje s teplotou. Celkové dehydratace hureaulitické fáze je dosaženo ve vzduchu při 300 °C a plně krystalický produkt je zaručen v rozmezí teplot 550–700 °C, čímž se docílí 30% snížení hmotnosti povlaku. Lubrikant tak může reagovat na hranicích zrn zpracovaného povrchu a vytvořit adherentní film zvyšující odolnost proti opotřebení. Snížením teploty a zkrácením doby tepelného zpracování je cílem průmyslových aplikací. Nejvhodnějšími kombinacemi se prokázaly: 15 minut při 450 °C, 25 minut při 350 °C a 65 minut při 250 °C.

Testů kluznosti využil již Hivart a kol. ve starším článku [26], kdy byl sledován mimo jiné vliv obsahu uhlíku v souboru nelegovaných ocelí. Bylo pozorováno, že proces nukleace je řízen nejjednodušší reakcí, tj. rozpouštěním. U heterogenních struktur (obsah C 0,35–0,47 %), u kterých je rozpouštění snadné a zárodečná místa jsou četná, jsou výsledkem menší krystaly, rychlejší pokrytí povrchu a vyšší odolnost během testů kluznosti.

5 VLIV CHARAKTERU KOVOVÉHO SUBSTRÁTU

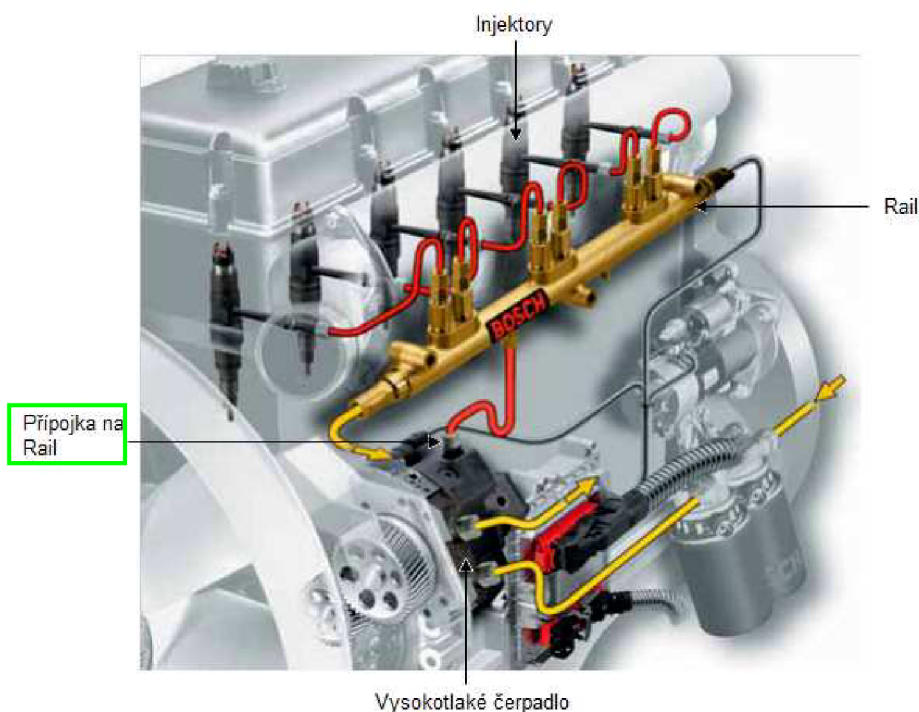
Přítomnost legujících prvků a jejich chemická podstata způsobuje diametrální rozdíl v procesu fosfátování kovového podkladu. Je známo, že ocel s obsahem ušlechtlejších kovů (200–300 ppm) jako chrom, nikl, molybden a vanad lze fosfátovat bez větších obtíží. Pokud však koncentrace těchto legujících přísad překročí stanovené množství (celkové množství nad 800 ppm), zpomalí se působení kyseliny na ocelový podklad, což má za následek špatnou tvorbu povlaku. Z ušlechtilých kovů je chrom považován za neškodlivější. Množství ostatních prvků – uhlíku, fosforu, síry, manganu a křemíku ovlivňuje taktéž rozsah fosfátování. Na nízkouhlíkových ocelích se zpravidla vylučuje kvalitní fosfátový povlak, přičemž s vyšším obsahem uhlíku se snižuje rychlost fosfátování a tím se docílí větších krystalů. Důležitým kritériem u uhlíkatých ocelí je distribuce a forma přítomného uhlíku. Ferit usnadňuje napadení kovu a rostoucí koncentrace perlitu způsobuje zhrubnutí krystalů. [2], [8]

Stav povrchu podkladového kovu má podobný vliv na výsledné složení fosfátového povlaku jako chemické složení. Obecné pravidlo udává, že větší drsnost povrchu zapříčiňuje vyšší plošnou hmotnost povlaku a požaduje kratší dobu expozice. Navíc zvýšením drsnosti povrchu je dosaženo jemnějších krystalů, zatímco leštěné povrchy jsou jen obtížně fosfátovatelné. [8]

Termické či mechanické zpracování má za následek tvorbu nových fází, které obvykle ovlivňují velikost zrna. Po tepelném zpracování se distribuce základních prvků mění a tím probíhají katodické i anodické počáteční reakce rozdílně. Silně opracované povrchy bývají méně reaktivní a vytváří se na nich pórovité povlaky. [8]

B – EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Společnost Bosch Diesel v Jihlavě se zabývá výrobou komponent automobilové techniky pro divizi diesellových systémů jak pro osobní, tak i nákladní dopravu. Jedná se o výrobu radiálních pístových čerpadel s tlakovými zásobníky (Rail), které jsou v uvedeném případě (CRS 3) schopny dosáhnout tlaku až 2 000 bar (Obrázek 11) [27]. Oproti dřívějším způsobům vstřikování paliva pod tlakem pomocí čerpadel s vačkami, je tlak u pístových čerpadel stálý. Takto vysoký tlak je vytvořen posuvem pístu axiálně nebo radiálně k ose čerpadla a je regulován elektromagnetickým ventilem. Čerpadla jsou, u soustav vysokotlakého přímého vstřikování do spalovacího motoru, poháněna klikovou (axiální) či vačkovou (radiální) hřídelí motoru [28]. Výhodami systému Common Rail, používaným společností Bosch Diesel, oproti konvečním systémům jsou – nízká spotřeba paliva, vyšší účinnost pracovního cyklu motoru, přesné vstřikování, zvýšení točivého momentu, stálý vysoký tlak a tím lepší rozptýlení směsi, tišší chod motoru a nižší emise. [27]

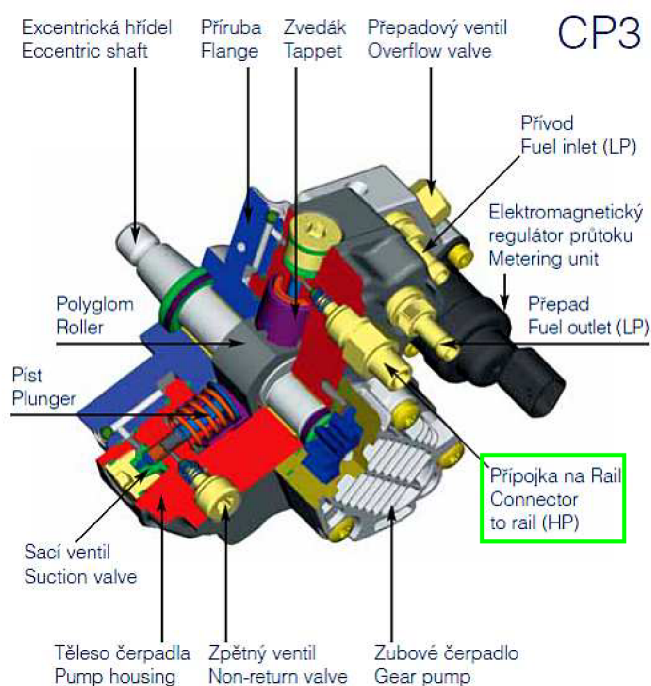


Obrázek 11 – Systém Common Rail společnosti Bosch Diesel, s. r. o. [27]

Netěsnost šroubového spojení byla analyzována na součástce ventilového šroubu výrobního označení M16×1,5“ (Obrázek 12, Příloha 1) zašroubovaného do kostry vysokotlakého čerpadla CP3 (Obrázek 13), která slouží jako přípojka na Rail.

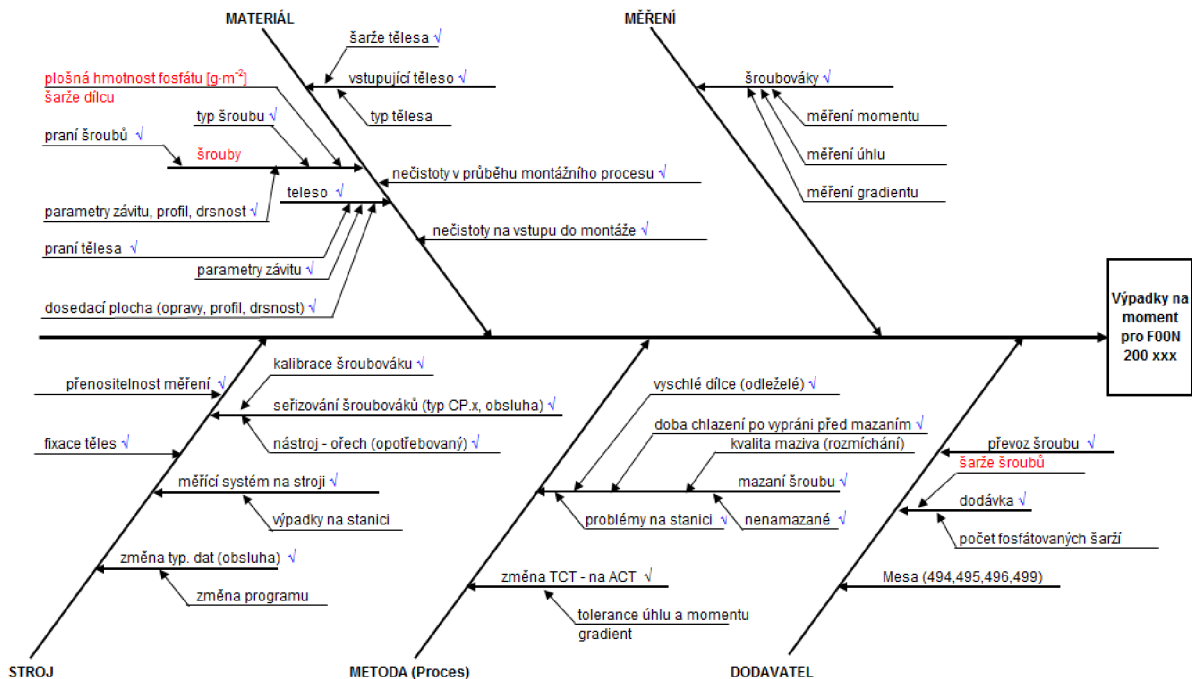


Obrázek 12 – Šroubový ventil (a) odmořený, (b) fosfátovaný dodavatelem



Obrázek 13 – Vysokotlaké čerpadlo CP3[27]

Příčina netěsnosti čerpadla byla ve společnosti již v minulosti analyzována pomocí Ishikawa metody (Obrázek 14). Problematika byla řešena z hlediska vlivu podkladového materiálu, a to měřením plastické deformace a oblastí přetvoření podle tvrdosti materiálu [29]. Změnou technologie procesu utahování z dotahování na moment (torque controlled tightening, TCT) na dotahování na úhel (angle controlled tightening, ACT). Jako další možný důvod netěsnosti se jeví provedení povrchové úpravy materiálu. Blíže pak vliv plošné hmotnosti fosfátového povlaku a jeho struktura na dotažení šroubového spojení. K samotné analýze byly proto připraveny fosfátové vrstvy za odlišných podmínek procesu fosfátování s cílem vytvoření rozdílných struktur.



Obrázek 14 – Ishikawa diagram pro utahovací proces

6 CÍLE PRÁCE

Záměrem diplomové práce je účast na zjištění příčiny netěsnosti palivového čerpadla CP3 ve společnosti Bosch Diesel, s.r.o. Hlavní náplní je vytvoření kompaktního fosfátového povlaku, který by vyhovoval interním normám společnosti, a zároveň by takto povrchově upravené součástky nevykazovaly výpadky během šroubovacího procesu. Pro konkretizaci cílů lze očekávané oblasti zaměření práce shrnout následovně:

- aspekty technologie povrchové úpravy fosfátování
- dokumentace stavu fosfátovaných dílců
- zhodnocení vlivu vzniklé mikrogeometrie povrchu na šroubový proces
- stanovení vlivu technologických parametrů na strukturu povrchu
- stanovení mechanických parametrů získaných povlaků
- analýza příčin netěsnosti šroubového ventilu v čerpadle

7 ANALÝZA PŮVODNÍHO STAVU DODANÝCH SOUČÁSTEK

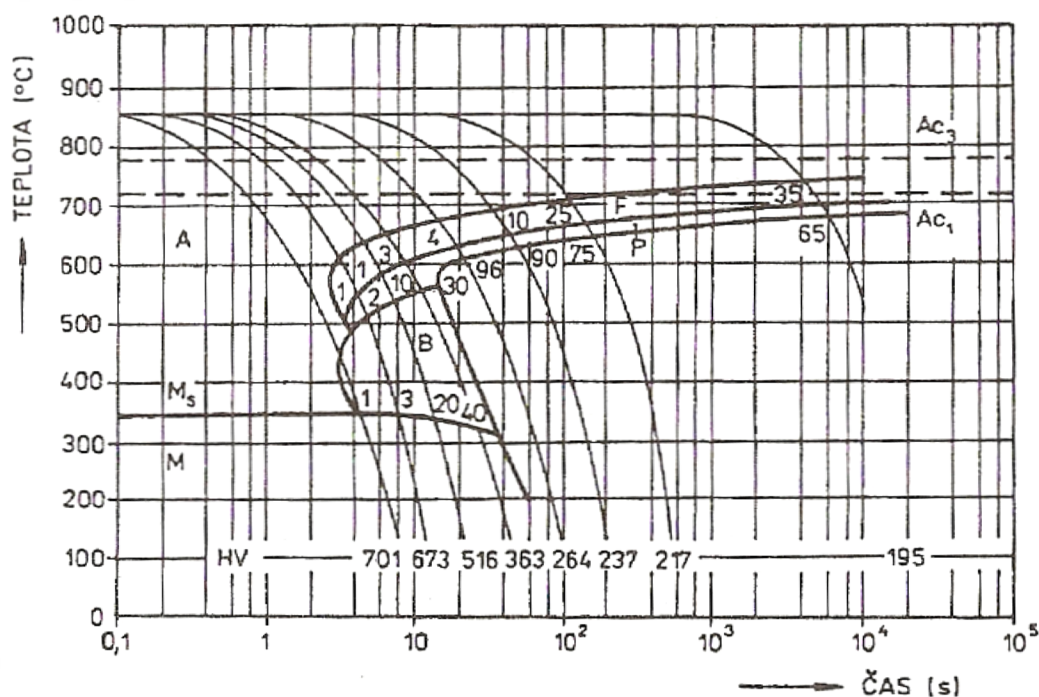
7.1 Povaha fosfátovaného substrátu

Šroubový ventil je dodavatelem vysoustružen z ušlechtilé nelegované uhlíkové oceli typu 12 050 dle normy ČSN 41 2050 [30]. Oceli třídy 12 mají vymezené hranice chemického složení (Tabulka 7) a jsou tedy vhodné k zušlechťování a povrchovému kalení. Z diagramu (Obrázek 15) anizotermického rozpadu austenitu (ARA) oceli 12 050 je patrné, že prokalitelnost nelegovaných ocelí je i při vyšším obsahu uhlíku nízká. Povrchové kalení ocelí se provádí plamenem nebo indukčně a hloubka zakalené vrstvy se pohybuje v rozmezí 1 až 3 mm. [30]

K charakterizaci materiálu a jeho chemického složení byla provedena SA-OES analýza (Tabulka 7) pomocí analyzátoru SpectoLab M (Spectro CS). Ke kontrole předepsaných interních parametrů tepelného zpracování (HV10 290±20) byla proměřena tvrdost na šesti vybraných vzorcích dle Vickerse (Tabulka 8) na tvrdoměru Dia Testor 7551 (Wolpert). Homogenita tepelného zpracování materiálu (vyloučení vlivu nechtěného nauhličení nebo oduhlíčení povrchu) byla ověřena měřením mikro-tvrdosti v 6 bodech ve vzdálenosti 100 μm od povrchu (interval 150 μm, zatížení 0,3 kg) ke středu na mikro-tvrdoměru Testor Instron 2100 (Wolpert). Dále byla sledována martenzitická struktura pozorováním vybroušeného, vyleštěného a naleptaného řezu (Obrázek 16) třech dílců na světelném mikroskopu Axioplan 2 (Zeiss).

Tabulka 7 – Porovnání chemického složení udávaného normou a naměřeného [%]

Prvek	C	Mn	Si	P max.	S max.	Cr max.	Ni max.	Cu max.
Norma [30]	0,42–0,50	0,5–0,80	0,17–0,37	0,040	0,040	0,25	0,30	0,30
OES analýza	0,42	0,75	0,30	0,011	0,022	0,15	0,02	0,028



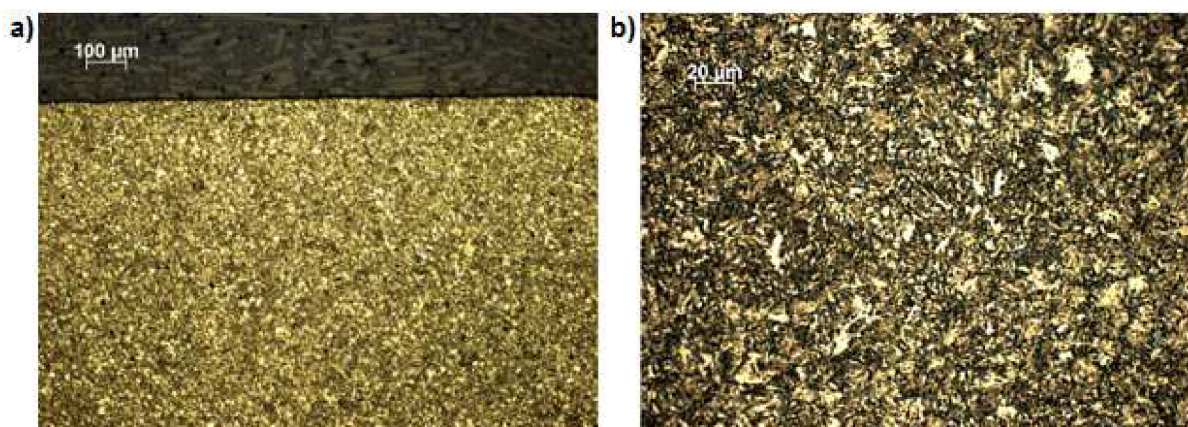
Obrázek 15 – ARA diagram materiálu 12 050[31]

Tabulka 8 – Tvrdość dle Vickerse
zkušebních vzorků

Vzorek	Tvrdość HV10
1	291
2	283
3	292
4	283
5	290
6	288
Průměr	288

Tabulka 9 – Měření tvrdości v závislosti
vzdálenosti od povrchu

Vzorek	Tvrdość HV0,3	Vzdálenost [μm]
1	297	100
2	297	250
3	293	400
4	299	550
5	291	700
6	292	850



Obrázek 16 – Mikrostruktura oceli typu 12 050 leptané 3% roztokem nitalu po dobu 5 s
(a) zvětšené 100 \times , (b) 500 \times

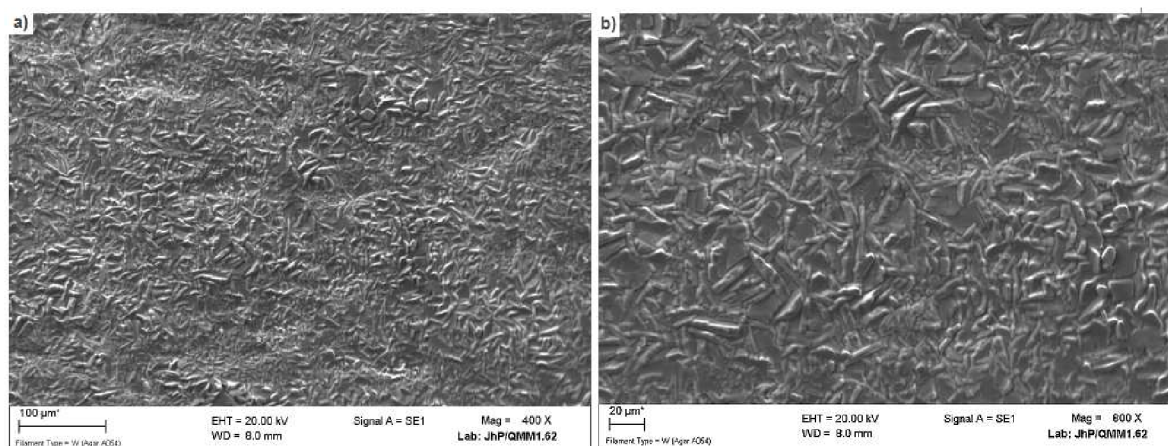
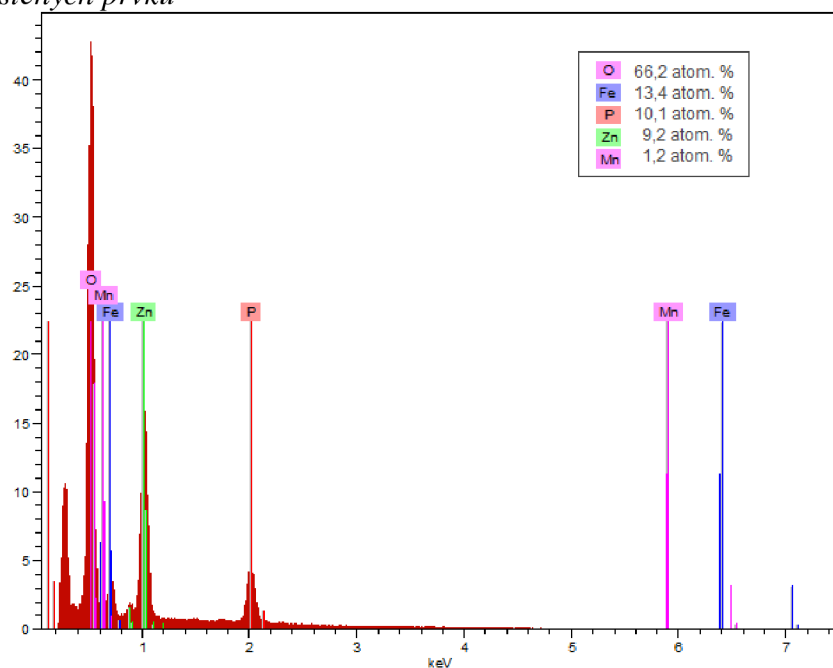
Z naměřených hodnot je patrné, že dodané dílce vyhovují interním předpisům společnosti Bosch Diesel, s.r.o. pro utahování a technickým normám.

7.2 Charakterizace fosfátového povlaku

Šroubové ventily jsou po třískovém opracování subdodavatelsky fosfátovány. Vzhledem k nedostatečným informacím o charakteru dodávaného fosfátového povlaku byla provedena EDS analýza pomocí analyzátoru X-Flasch (Bruker) k určení zastoupení prvků (Graf 1). Porovnáním struktury s typickými krystaly známých minerálů je patrné, že se nejedná o čistý hopeit a hurealit, proto lze předpokládat dva a více kovových kationtů v lázni. Nejvyvinutější zrna se pohybují v řádu 20 μm , z čehož lze usuzovat na urychlený a aktivovaný proces fosfátování (Obrázek 17). Výsledný fosfátový povlak slouží jako lubrikant pro správné dotažení a utěsnění šroubového spojení, proto by se měla jeho plošná hmotnost dle interních předpisů pohybovat do 5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Dále chrání kovový dílec proti korozi po dostatečnou dobu a zaručuje požadavky zákazníka po vizuální stránce. Podle zjištěného chemického složení a konečné aplikace šroubových ventilů, byly po konzultaci se společností Henkel ČR³, s.r.o. navrženy tři druhy vhodných fosfátovacích přípravků (Tabulka 10).

³ Bylo zjištěno, že subdodavatel fosfátující ventily pro Bosch Diesel, s.r.o., nakupuje chemikálie právě od společnosti Henkel ČR, s.r.o.

Graf 1 – EDS analýza dodávaného fosfátového povlaku s procentuelním zastoupením zjištěných prvků



Obrázek 17 – Zobrazení mikrostruktury dodávaného fosfátu pomocí SEM zvětšené (a) 400×, (b) 800×

Tabulka 10 – Navržené druhy adekvátního fosfátu pro řešení netěsnosti čerpadla

Druh fosfátu	Označení prodejce	Urychlovač	Plošná hmotnost	Koncentrace lázně	Teplota lázně	Funkce
Trikationt (Zn, Mn, Ni)	Granodine 4551 IT	Grano Toner 130 báze NaNO ₂	2–4 g·m ⁻²	30 g·dm ⁻³	45–55 °C	lakařský fosfát
Dikationt (Zn, Mn)	Granodine 4104 IT	Grano Toner 130 báze NaNO ₂	6–8 g·m ⁻²	100 g·dm ⁻³	60–65 °C	pro tváření
Dikationt (Zn, Mn)	Granodine 4104 IT	žádný přidávaný (na straně Fe ⁴)	6–10 g·m ⁻²	100 g·dm ⁻³	45–55 °C	pro tváření a tažení

⁴ Do lázně není přidáván urychlovač. Jedná se o tzv. fosfátování na straně železa. Jako urychlovač působí železo rozpuštěné v průběhu elektrochemické fáze z podkladového materiálu.

8 PARAMETRY EXPERIMENTŮ

8.1 Navržené experimenty fosfátovacího procesu

K vyloučení kompaktního fosfátového povlaku, po vizuální stránce, byl plně napodoben konvenční fosfátovací proces a rozšířen dle nastaveného utahovacího procesu na montážní lince: odmaštění → dvojitý oplach (voda, demineralizovaná voda) → moření → dvojitý oplach → aktivace → fosfátování → dvojitý oplach → sušení → praní → pasivace → mazání. Experiment byl prováděn od přípravy fosfatizační lázně po sušení v chemické laboratoři Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a následné operace, utahování a vyhodnocení ve společnosti Bosch Diesel v Jihlavě. Fosfátování bylo prováděno ponorem vždy 5 kusů ventilů do jednotlivých lázní objemu 0,5 dm³, připravených z koncentrátů dodaných společností Henkel ČR, s.r.o., o požadované koncentraci dle technických listů (Příloha 2). Pro vytvoření rozdílných struktur jednotlivých druhů fosfátů byly zkoumány vlivy aktivace, teploty, času ponoru a koncentrace lázně. K možnosti jednoznačného vyhodnocení jednotlivých vlivů vybraných kroků na strukturu krystalů bylo navrženo 12 rozdílných sérií experimentu, kdy byl vždy měněn pouze jeden aspekt procesu fosfátování (Tabulka 11).

Tabulka 11 – Navržené experimenty fosfatizačních procesů s ohledem na zkoumané aspekty

Test	Aktivace*	Fosfát	Urychlovač	Teplota lázně [°C]	Doba ponoru [min]
I	Fixodine 6220 IT	Granodine 4551 IT	Grano Toner 130	50–55	7
II	Fixodine X	Granodine 4551 IT	Grano Toner 130	50–55	7
III	žádná	Granodine 4551 IT	Grano Toner 130	50–55	7
IV	Fixodine 6220 IT	Granodine 4104 IT	Grano Toner 130	50–55	7
V	Fixodine X	Granodine 4104 IT	Grano Toner 130	50–55	7
VI	žádná	Granodine 4104 IT	Grano Toner 130	50–55	10
VII	Fixodine 6220 IT	Granodine 4104 IT	žádný	50–55	7
VIII	Fixodine X	Granodine 4104 IT	žádný	50–55	7
IX	žádná	Granodine 4104 IT	žádný	50–55	10
X	žádná	Granodine 4104 IT	Grano Toner 130	85–90	10
XI	Fixodine 6220 IT	Granodine 4104 IT	Grano Toner 130	50–55	14
XII	Fixodine 6220 IT	Granodine 4104 IT 2x vyšší koncentrace	Grano Toner 130	50–55	7

* Aktivační lázně jsou provozovány za laboratorní teploty. Doba ponoru odmořeného dílce v lázni pro případ Fixodine 6220 IT byla 60 s a pro Fixodine X 90 s.

V případě experimentů I–IX se jedná o jednoduché variace procesů navržených společností Henkel ČR (Tabulka 10) s tím, že pro jednotlivé druhy fosfátů byly voleny alternativní aktivační přípravky. U obou aktivačních lázní se předpokládalo dosažení obdobných výsledků jemné krystalické struktury. Pro porovnání byly zařazeny procesy zcela bez aktivace. Již v sérii III bylo zjištěno, že bez použití aktivace není po sedmi minutách fosfátování dosaženo

kompaktního povlaku. Z hlediska systematičnosti výzkumu by bylo vhodné ponechat totožný čas expozice (7 minut) i u dalších neaktivovaných procesů (VI, IX). Oproti tomu stojí požadavek maximální účelnosti jednotlivých experimentálních kroků, který odpovídá praktickému zaměření práce a skutečným výrobním problémům zadávajícího podniku. Pro jednoznačné posouzení procesu a dle specifikace odběratele je třeba připravovat povlaky souvislé. Z hlediska vědecké systematiky by tedy bylo zcela legitimní série III, VI a IX provést s řádnou sedmiminutovou expozicí a následně je z dalšího výzkumu vyřadit z důvodu nekompaktnosti povlaku. S ohledem na praktickou efektivitu experimentů však byla zvolena cesta využití všech uvedených kombinací, avšak za cenu prodloužení doby ponoru neaktivovaných procesů (VI a IX) na 10 minut.

Dalším cílem experimentální části je zjištění podmínek procesu, kdy získaný povlak nevyhovuje montážním požadavkům. Proto byly dále provedeny experimenty X–XII, u nichž došlo záměrně k simulaci porušení technologického postupu. Varianty byly voleny tak, aby byly zdůrazněny vlivy faktorů, které mají dle literární rešerše největší význam z hlediska sledovaných parametrů. K těmto sériím byl zvolen přípravek Granodine 4104, který poskytuje hrubší povlaky než lázeň s použitím Granodine 4551. Důvodem k této volbě byla také možnost práce s touto lázní i za vysokých teplot (až 90 °C), což umožnilo zařazení teplotního faktoru. K posílení sledovaných negativních efektů byl vybrán urychlený proces s použitím Grano Toner 130. Z hlediska sledovaných vlivů byl tedy zkoumán vliv zvýšené teploty (Experiment X při úplném odstranění aktivace), prodloužené expozice (Experiment XI) a dvojnásobné koncentrace fosfatizační lázně (Experiment XII).

Ostatní kroky procesu zůstávají pro všechny experimenty stejné – odmaštění, moření, pasivace a mazání (Tabulka 12). V každé sérii bylo fosfátováno 30 šroubových ventilů, přičemž 25 z nich bylo ponecháno k utažení a měření plastické deformace. Dalších 5 bylo zkoumáno z hlediska struktury a plošné hmotnosti.

Tabulka 12 – Jednotné kroky fosfatizačního procesu pro všechny experimenty

<i>Operace</i>	<i>Přípravek</i>	<i>Koncentrace</i>	<i>Doba působení</i>	<i>Teplota</i>
Odmaštění	Ridoline 1427	30 g·dm ⁻³	1–5 minut	50–80 °C
Moření	HCl Pragolod AC 202	18% HCl 1 % mořící inhibitor ⁵	3–8 minut	laboratorní
Pasivace	Prevox 6748 Neutracon 5088	0,5–0,2 % 0,5–2,8 %	30 sekund	70±10 °C
Mazání	Molykote W15	postřik 100 %	1 sekunda	laboratorní

Ke kontrole připravené lázně se v praxi pro jednoduchost a rychlost stanovení jejích parametrů využívá titračních reakcí. Spotřeba odměrného roztoku je udávána v takzvaných bodech, které odpovídají mililitrům, proto je často v technických listech udáván termín bodovitost lázně. Kontrola těchto hodnot odpovídá stanovení kyselosti či alkality a koncentraci kovových iontů v roztoku. Pokud se stanovené množství neshoduje s udávanými body, jsou ke koncentrátům fosfatizačních a aktivačních lázní dodávána aditiva zvyšující, popřípadě snižující, naměřené hodnoty (Příloha 2). Tato aditiva jsou také v technické praxi používána k doplňování lázní po určitém objemu prošlého kovového zboží a

⁵ Viz. příloha 2

často se jedná o kontinuální proces. Životnost aktivačních lázní se pohybuje v rozmezí týdne a fosfatizačních lázní v řádu několika týdnů. Pro laboratorní účely, byly vždy připraveny nové aktivační a fosfatizační lázně, proto byly hodnoty pouze titračně ověřeny a lázně nebyly dále doplňovány (Tabulka 13). Taktéž stanovení určující koncentrace kovových iontů v roztoku nebyla prováděna, protože se jednalo o čerstvě připravené lázně s definovaným obsahem kovových iontů. Výjimkou bylo stanovení Fe^{2+} pro postup na straně železa⁶, kdy je koncentrace rozpuštěného železa v roztoku rozhodující pro kvalitní povlak. Z tohoto důvodu bylo u těchto lázní simulováno tzv. zapracování lázně. To spočívalo v umístění přibližně 20 g ocelové drti na dně dvoulitrové nádoby s fosfatizačním roztokem po dobu jednoho týdne. Odměrné roztoky byly pro přesná stanovení standardizovány dle obecných postupů.

Tabulka 13 – Předepsané parametry lázní ověřované před vlastními experimenty

<i>Parametr lázně</i>	<i>Druh titrace</i>	<i>Odměrný roztok</i>	<i>Indikátor (zbarvení)</i>	<i>Přídavek ke vzorku</i>	<i>Spotřeba roztoku [ml]</i> G. 4551 G. 4104	
Celková kyselina	alkalimetrie	NaOH 0,1 M	fenolftalein (růžová)	DEMI voda	max. 32	18–22
Volná kyselina	alkalimetrie	NaOH 0,1 M	metyloranž (žlutá)	25% KCl (G. 4551)	min. 4,5	1,0–1,5
Množství akcelarátoru	manganometrie	KMnO ₄ 0,1 M	žádný (růžová)	50% H ₂ SO ₄	8	1,2–1,5
Koncentrace Fe ²⁺	manganometrie	KMnO ₄ 0,1 M	žádný (růžová)	DEMI voda 50% H ₂ SO ₄	přepočet max. 7 g·dm ⁻³	---

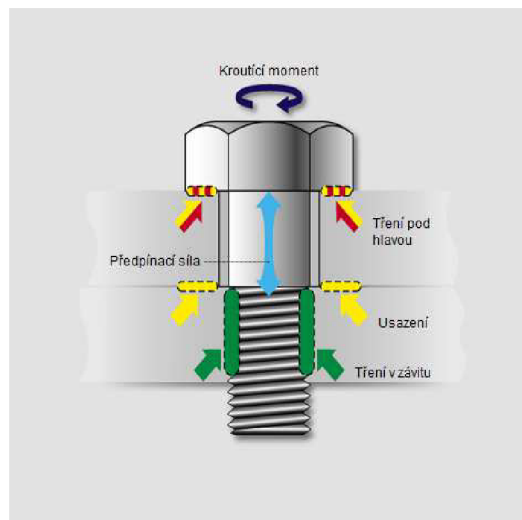
K posouzení kvality připravených fosfátových povlaků bylo vždy pět vzorků z každé série odebráno k prostudování struktury a stanovení plošné hmotnosti. Struktura byla pozorována pomocí elektronového mikroskopu Leo 1455 VP (Zeiss) při stejných zvětšení, vždy na těsníci ploše ventilu (Příloha 1). Plošná hmotnost byla stanovena jako fosfátové zinkové povlaky dle normy [10] zvážením hmotnostního úbytku po rozpuštění vrstvy v roztoku hydroxidu sodného, dihydrátu tetrasodné soli kyseliny ethylendiamin-tetraoctové kyseliny a ethanolaminu. Celková plocha stanovovaných vzorků by se dle normy měla pohybovat okolo 200 cm². Jelikož se povlak vylučoval na samotných dílcích odlišněji než na referenčních plíšcích o dané ploše, byla plošná hmotnost stanovena přímo z fosfátovaných šroubových ventilů. Této aproximace je možné využít jen v případě, pokud nám nejde o zcela přesnou hodnotu plošné hmotnosti, ale pouze o informaci, zda se připravený povlak pohybuje v interních mezích tolerance 1–5 g·m².

8.2 Utahovací proces a deformace styčných ploch

Výhodou šroubového spojení je možnost uvolnění spoje bez destrukce, vysoké konstantní předpětí a zanedbatelné uvolnění při provozním zatížení [32]. Utahovací proces je kontrolován prostřednictvím dvou parametrů – krouticího momentu a úhlu dotažení a je ukončen, pokud dojde k dosažení předem definovaných hodnot alespoň jedné z veličin [33].

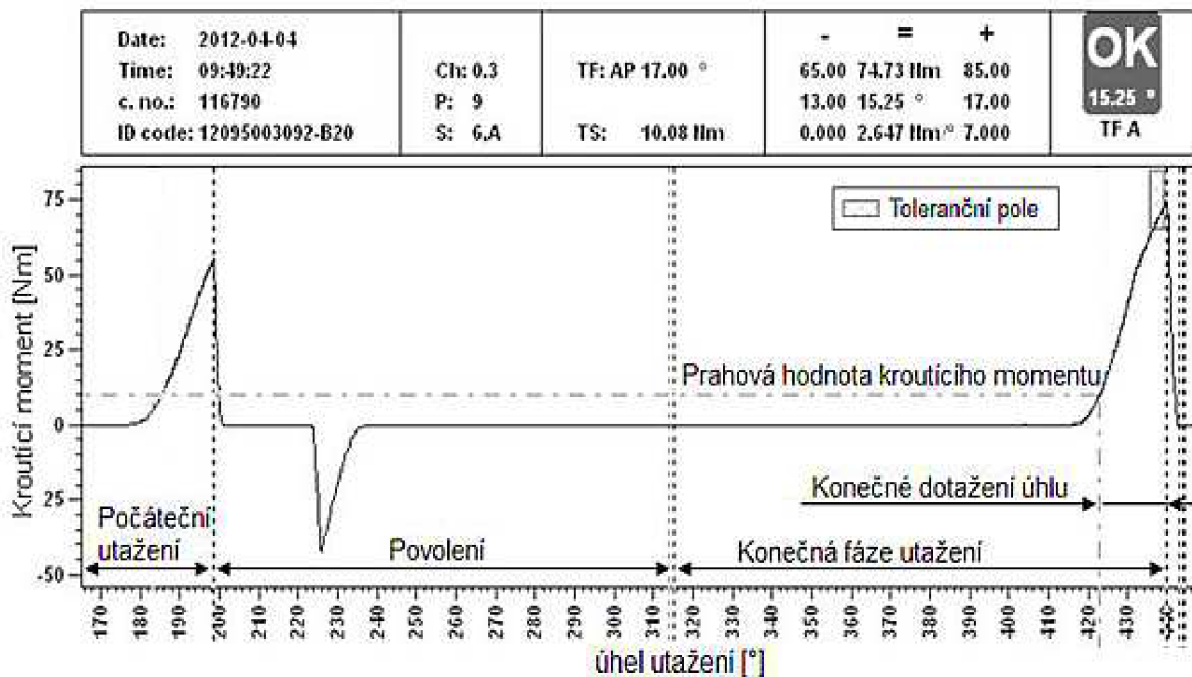
⁶ Viz. poznámka 4, str. 31

Během metody monitorování krouticího momentu (TCT metoda) působící moment vyvolá sílu osovou a tření v závitě, přičemž osová síla je závislá na tomto tření. Pokud je vysoké tření v závitě, je dosaženo menší deformace na těsnící ploše a naopak. Z toho vyplývá, že kvalita utěsnění spoje odpovídá deformacím na těsnící ploše. K eliminaci tohoto vlivu se, v rámci zjištění příčiny netěsnosti šroubových spojení, přešlo ve společnosti Bosch Diesel na utahování na definovaný úhel (ACT metoda). V tomto případě je působící síla závislá pouze na úhlu dotažení a tření v závitě nemá vliv na deformaci dosedací plochy. Dotažením na požadovaný úhel je docíleno nezbytné plastické deformace zajišťující utěsnění spoje (Obrázek 18). K vyloučení vedlejších vlivů na dostatečné utěsnění spoje je šroubovací proces rozdělen na tři etapy – počáteční utažení, úplné povolení a konečné dotažení (Graf 2). Počáteční utažení je do procesu zařazeno kvůli doleštění povrchu závitu a menší změně koeficientu tření, tedy ke snížení rozptylu deformací těsnící plochy. [33]



Obrázek 18 – Důležité veličiny působící během utahování

Graf 2 – Zobrazení závislosti krouticího momentu na úhlu během šroubovacího procesu

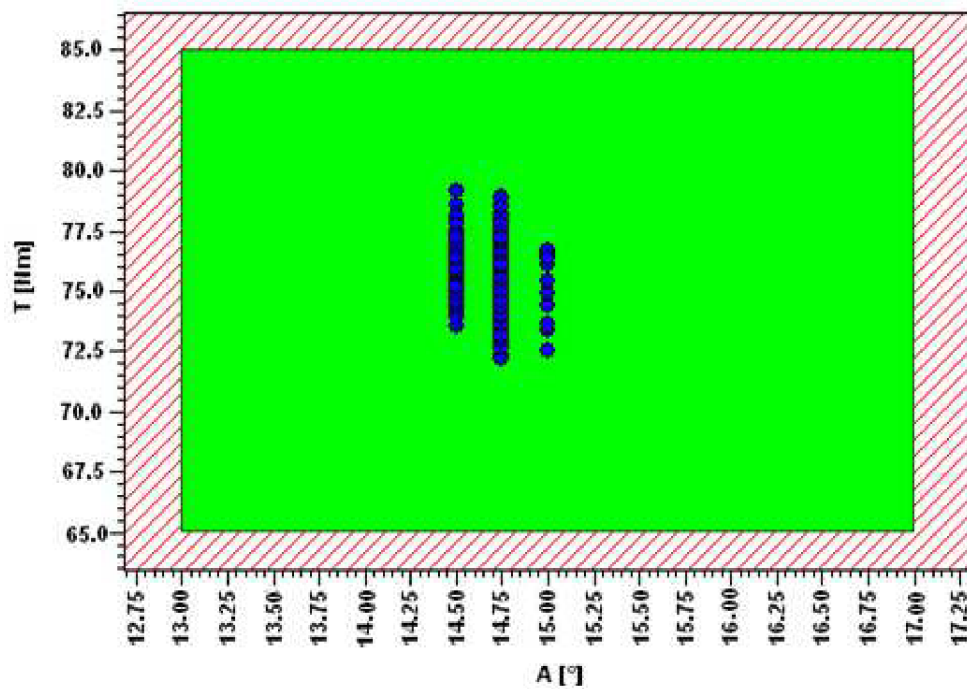


Šroubování ventilů probíhalo ve společnosti Bosch Diesel na sestavě Bosch Rexroth 300 (Příloha 3) simulující skutečný proces probíhající na provozních linkách. Šroubovací stanice se skládá z výstupní hlavičky, snímače úhlu a momentu a upínacího stolku. Vše je připojeno k centrální řídicí jednotce vyhodnocující přímo naměřená data dle nastaveného programu (Tabulka 14). Definovaný úhel k dotažení je automaticky odměřován utahovací stanicí od dosažení prahové hodnoty krouticího momentu podle jejího nastavení (Graf 2, Tabulka 14). V případě obdržení hodnot spadajících do tolerančního pole, tvořeného předepsanými hodnotami, je zajištěna dostatečná těsnost spoje. Přesnost odečtu šroubováku je $0,25^\circ$, čímž je dáno znázornění ve třech svislých řadách. Skutečné hodnoty tedy kontinuálně pokrývají pásmo cca $14,37^\circ$ – $15,13^\circ$ (Obrázek 19).

Po vyšroubování ventilu z tělesa čerpadla, upevněného ke stanici přes přírubu, jsou na dosedací ploše patrná opotřebení způsobená plastickou deformací. K zajištění těsnosti šroubového spoje musí být podle interních požadavků na základě ustanovení oddělení vývoje hodnota přetvoření větší než $20\ \mu\text{m}$ [34]. Digitálním mikrometrem (Mitutoyo) se změří ve čtyřech bodech výška od čela šroubu po těsnící plochu před utažením a následně po vyšroubování (Příloha 1). Rozdíl získaných hodnot je zprůměrován a výsledná hodnota odpovídá deformaci těsnící plochy.

Tabulka 14 – Parametry šroubovacího procesu ventilu M16×1,5[33]

<i>Šroubový ventil F00N 200 499</i>			<i>Nastavení šroubováku (řízení)</i>		<i>Meze tolerance (kontrola)</i>	
<i>Šroubovací parametry</i>	<i>Otáčky [min⁻¹]</i>	<i>Prahová hodnota krouticího momentu TS [Nm]</i>	<i>Krouticí moment T[Nm]</i>	<i>Úhel A [°]</i>	<i>Krouticí moment T [Nm]</i>	<i>Úhel A [°]</i>
Počáteční utažení	10	10	55	---	50–60	6–26
Povolení	- 25	---	60	---	55–65	---
Konečné utažení	10	10	86	15	65–85	13–17



Obrázek 19 – Výstup hodnot utahovacího procesu spadajících do tolerančního pole obdržených ze šroubovací stanice na provozní lince

9 VÝSLEDKY A DISKUZE EXPERIMENTŮ

V experimentální části práce byl nejprve hodnocen vliv jednotlivých kroků fosfátovacího procesu na samotnou kvalitu povlaku. Následně byly připravené povlaky zkoumány jako celek, v rámci jednotlivých sérií, během utahovacího procesu.

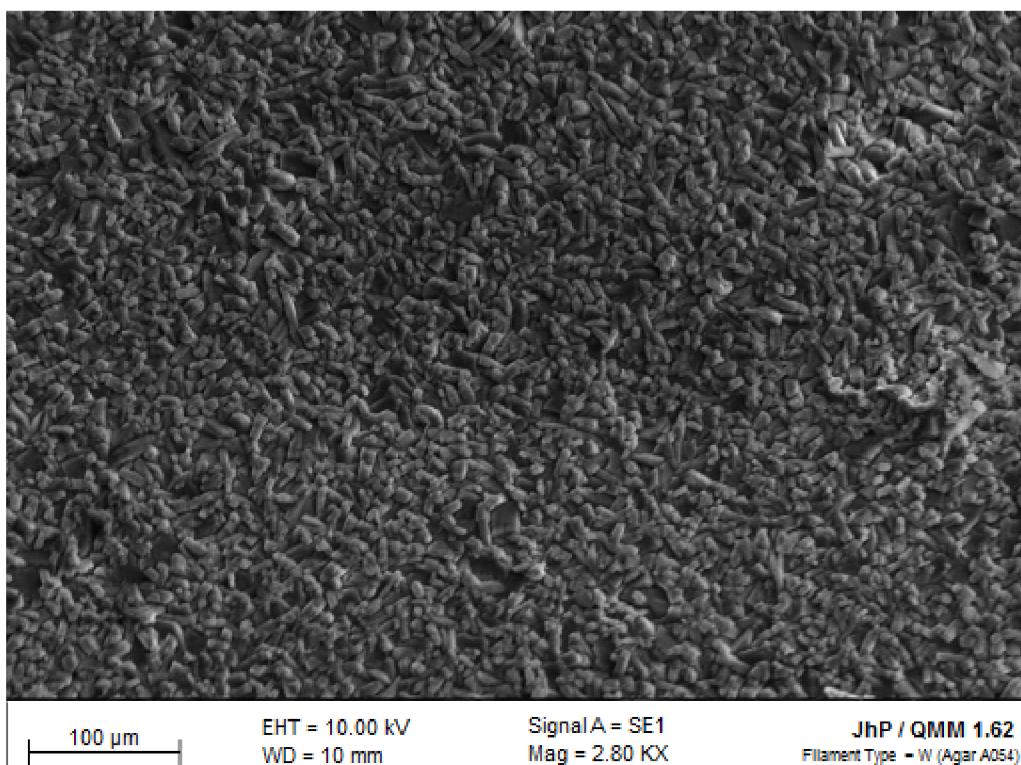
9.1 Vyhodnocení kvality připravených povlaků dle jejich struktury

Předpokladem k zjištění netěsností šroubového spojení bylo cílené vytvoření vhodné struktury a plošné hmotnosti fosfátového povlaku. Po prostudování současných výsledků zkoumání v oblasti fosfátování byly k tomuto účelu sledovány vlivy aktivace povrchu, doba ponoru vzorku, teplota a koncentrace fosfatizační lázně. Ve všech případech zůstávají ostatní parametry fosfátování stejné. Z obrázků vrstev pořízených elektronovým mikroskopem Leo 1455 VP (Zeiss) a stanovené plošné hmotnosti je patrné, že tyto předpoklady byly správné a vybrané kroky procesu mají rozhodující vliv na strukturu povlaku (Tabulka 15, Obrázek 21–Obrázek 26).

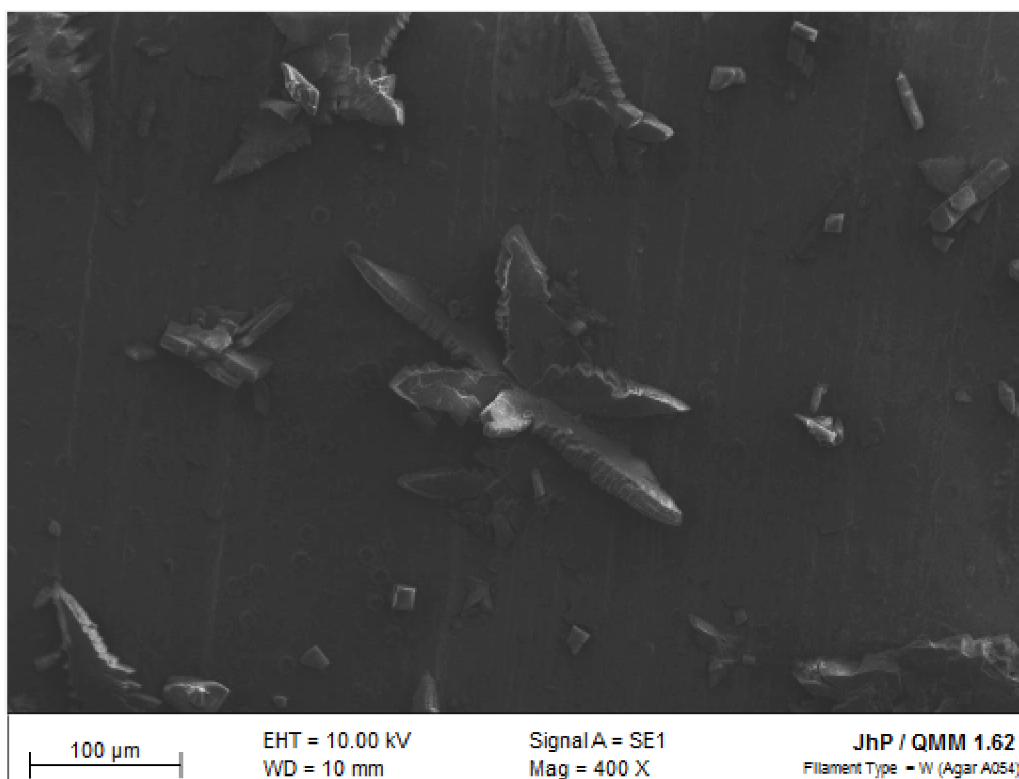
Tabulka 15 – Hodnocení připravených povlaků z hlediska jejich struktury

Experiment	Kompaktní povlak	Orientační délka zrna[μm]	Tvar zrna krystalu	Rovnoměrná vrstva	Orientační plošná hmotnost [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]
0	ano	10–30	deska/kvádr	ano	5
I	ano	1–10	kvádr	ano	3
II	ano	0,3–3	kvádr	ano	3
III	ne	1–5/ 100–150	polokoule/ hvězdice	ne	5
IV	ano	20–70	jehlice/lupen	ano	5
V	ano	5–20	jehlice	ano	4
VI	ano	30–100	jehlice/lupen	ne	7
VII	ano	5–15	deska	ano	7
VIII	ano	0,5–5	deska	ano	3
IX	ano	30–100	jehlice/lupen	ne	11
X	ano	30–100	lupen/deska	ne	8
XI	ano	20–70	deska	ano	13
XII	ano	20–50	deska	ano	11

Vliv aktivace byl hodnocen za použití dvou různých aktivačních přípravků (Příloha 2) – kapalný na bázi zinku (Fixodine X) a práškový na bázi titanu (Fixodine 6220). K ověření byly taktéž provedeny experimenty bez jejich aplikace (Experiment III, VI, IX). Použitím aktivačního přípravku Fixodine X (Experiment II, V, VII) je dosaženo nejjemnější struktury (Obrázek 20), což odpovídá popisu produktu dodavatelem. Bez použití aktivace dochází k vzniku menšího počtu zárodečných center, čímž je dosaženo větších krystalů. Při dodržení stejné doby ponoru (7 minut) nemusí však dojít k vytvoření kompaktního povlaku (Experiment III, Obrázek 21). Z tohoto důvodu byla u dalších experimentů bez použití aktivace (Experiment VI a IX) prodloužena doba ponoru ze 7 na 10 minut.



Obrázek 20 – Mikrostruktura fosfátového povlaku při použití aktivace Fixodine X, Experiment II zvětšený 2 800×

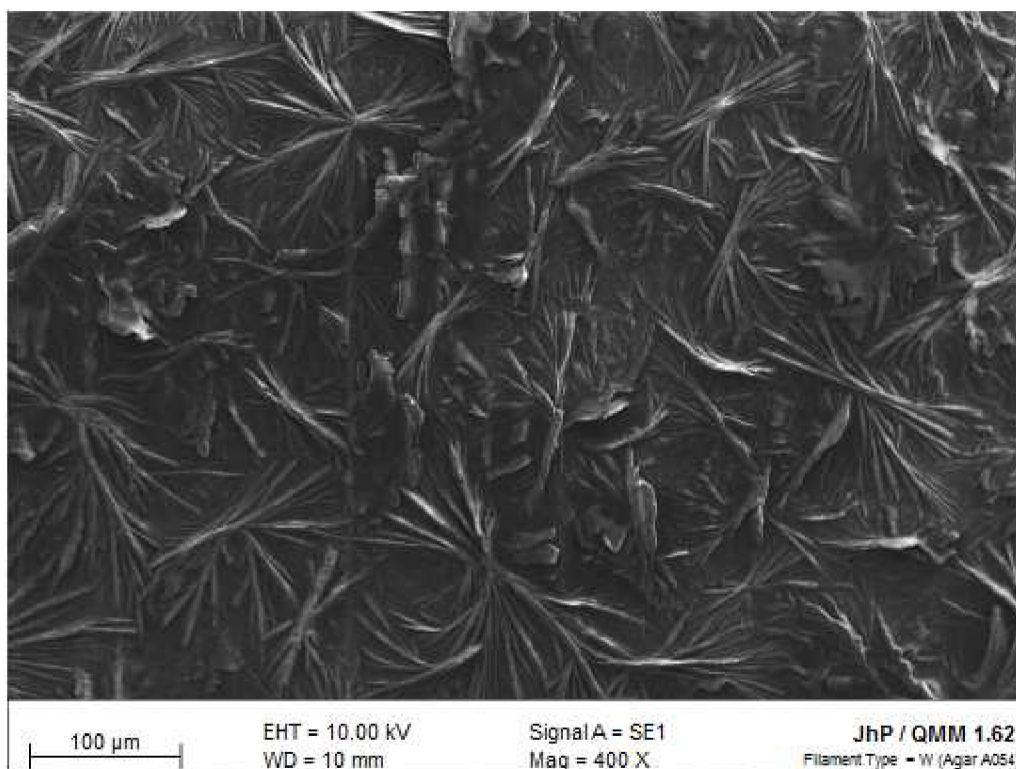


Obrázek 21 – Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku bez použití aktivace, Experiment III zvětšený 400×

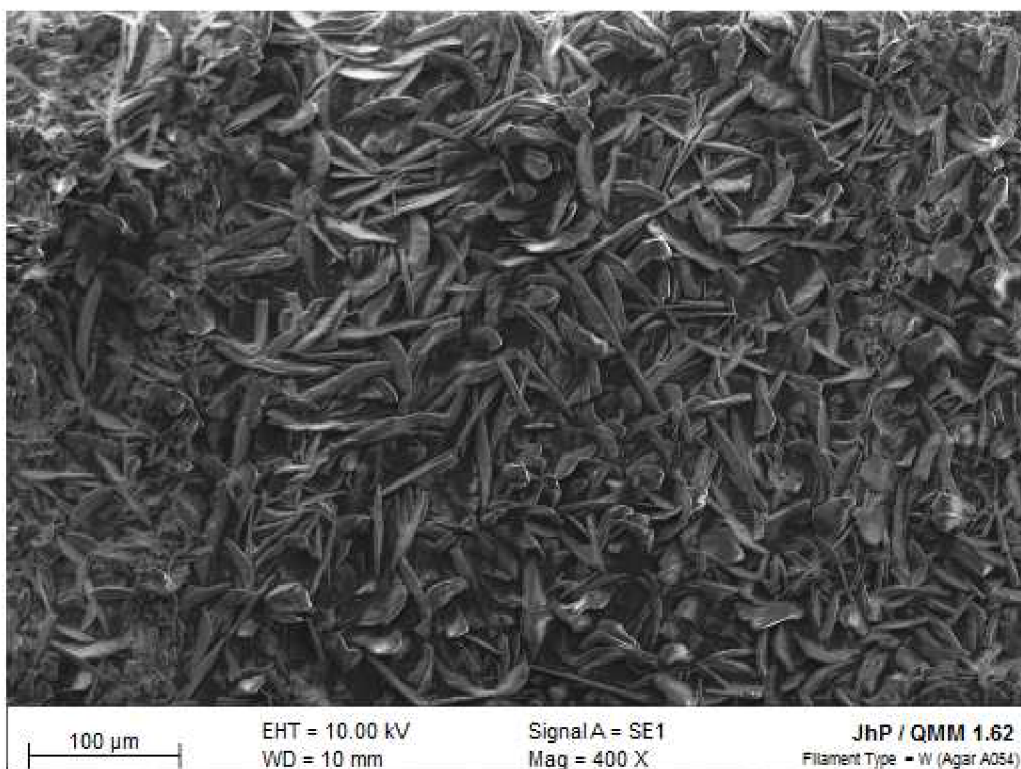
Dalším sledovaným parametrem byla teplota fosfatizační lázně. Běžně se za účelem snížení procesní teploty využívají urychlené lázně, které poskytují jemnější krystalickou strukturu. K jednoznačnému určení vlivu tohoto parametru byla pro stejný technologický postup fosfátování zvýšena teplota o 35 °C (Experiment VI → Experiment X). Navržený experiment byl prováděn bez použití aktivace s cílem současného sledování kompaktního pokrytí povrchu zvýšením teploty. Tyto předpoklady se jednoznačně potvrdily zvýšením plošné hmotnosti (Tabulka 15) i úplným pokrytím povrchu vyvinutějšími krystaly (Obrázek 23, Obrázek 24).

Obdobných výsledků jako při zvýšení teploty lázně bylo dosaženo při prodloužení doby ponoru vzorku na dvojnásobný čas, tj. 14 minut (Experiment IV → Experiment XI). Krystaly si zachovaly tvar, ale během delšího působení fosfatizačního roztoku došlo k nárůstu menších krystalů a jejich úplnému vyvinutí do podoby destiček (Obrázek 24, Obrázek 25). Výsledná vrstva krystalů má tedy homogennější strukturu a je docíleno i vyšší plošné hmotnosti (Tabulka 15).

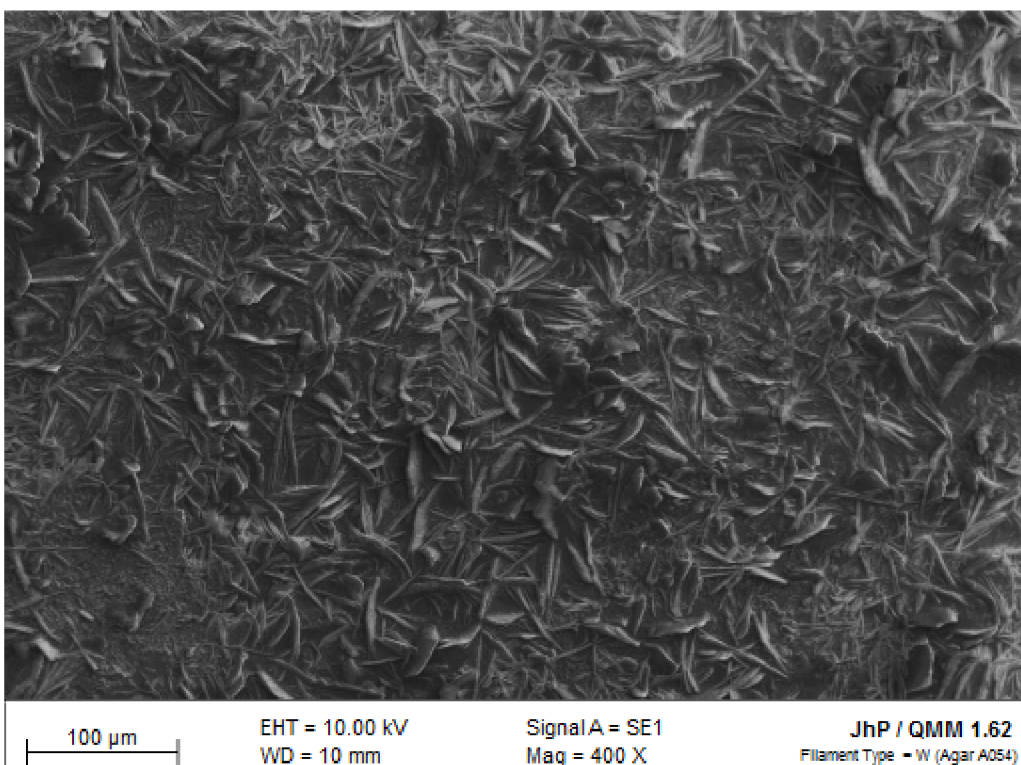
Posledním sledovaným parametrem byla koncentrace fosfatizační lázně. Zvýšením koncentrace roztoku fosfátu Granodine 4104 na dvojnásobnou hodnotu ($200 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, Experiment IV → Experiment XII) byla vytvořena podobná krystalická struktura jako v případě zvýšení teploty lázně (Obrázek 26). Došlo ke zvýšení plošné hmotnosti povlaku (Tabulka 15) a vyvinutí drobnějších krystalů, avšak v menším rozsahu nežli u Experimentu XI.



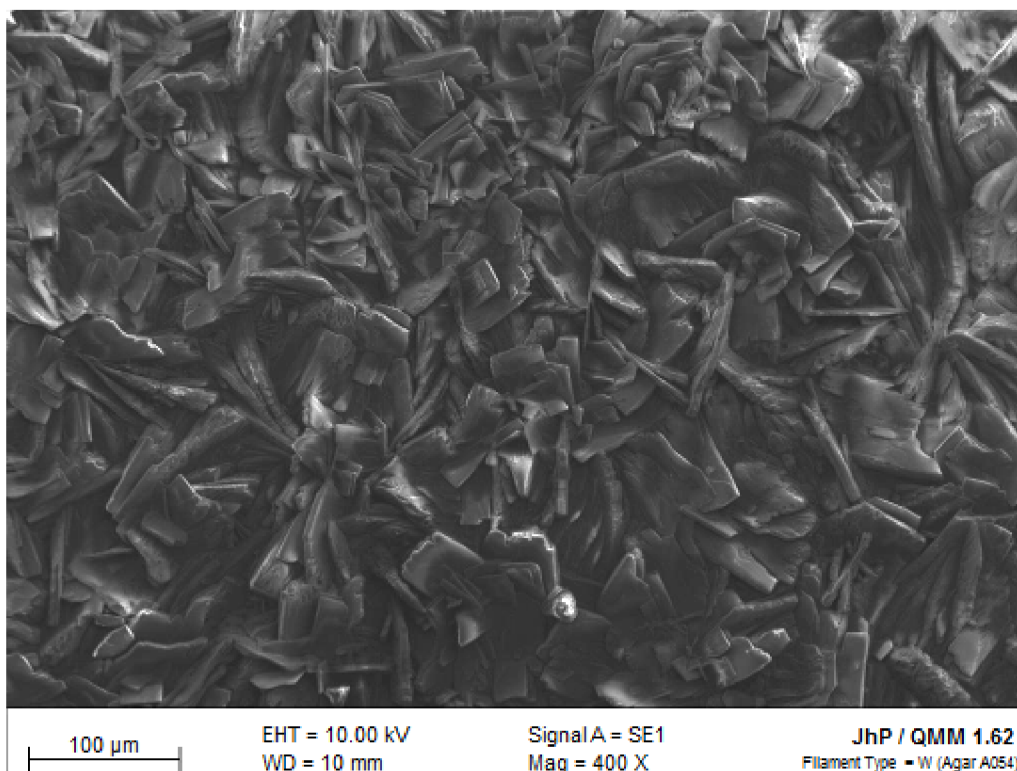
Obrázek 22 – Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku vytvořeného při teplotě 50 °C, Experiment VI zvětšený 400×



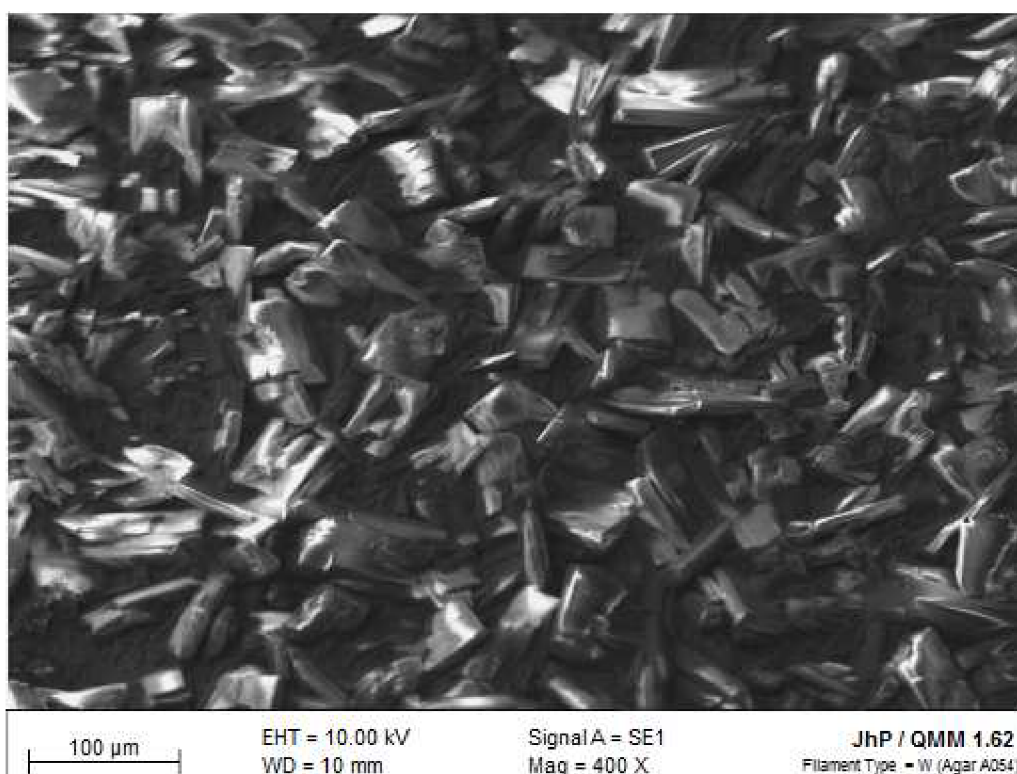
Obrázek 23 – Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku vytvořeného při teplotě 85 °C, Experiment X zvětšený 400×



Obrázek 24 – Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku vytvořeného za 7 minut, Experiment IV zvětšený 400×



Obrázek 25 – Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku vytvořeného za 14 minut, Experiment XI zvětšený 400×



Obrázek 26 – Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku z lázně dvojnásobné koncentrace, Experiment XII zvětšený 400×

Zobrazení struktury všech 12 provedených sérií experimentů jsou uvedeny v přílohách podle druhu fosfátu a zkoumaného parametru (Příloha 5–Příloha 8). Povlak je pomocí těchto příloh vizuálně charakterizován dle typu a velikosti krystalů a z hlediska rovnoměrnosti (hrubosti) vrstvy (Tabulka 15). Jednotlivé druhy fosfátu poskytují stejný druh krystalů, které se podle podmínek fosfátování vyvíjí rozdílně.

U všech vzorků byla provedena EDS analýza (20 kV, zvětšeno 200×) jejich složení (Tabulka 16). Hodnoty obsahu jednotlivých prvků jsou pouze orientační, avšak je patrný pokles obsahu železa a současný nárůst obsahu zinku se zvyšující se plošnou hmotností, což poukazuje na silnější vrstvu povlaku (porovnání Tabulka 15 a Tabulka 16). V případě nekompaktního pokrytí povrchu u Experimentu III se rapidně zvýšil obsah železa a manganu, který pochází z podkladu. Dle provedené analýzy je svým složením původnímu povlaku (Experiment 0) nejvíce podobný Experiment VII.

Tabulka 16 – Porovnání zastoupení prvků jednotlivých povlaků pomocí EDS analýzy

<i>Experiment</i>	<i>0</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>	<i>IX</i>	<i>X</i>	<i>XI</i>	<i>XII</i>
O atom. %	66,2	46,2	50,6	13,7	49,0	46,8	45,6	60,8	50,9	54,8	55,5	60,3	60,1
Fe atom. %	13,4	57,0	30,7	78,1	23,2	29,8	28,6	13,5	26,8	17,4	14,8	7,3	7,8
P atom. %	10,1	6,4	8,2	1,2	11,9	10,1	10,8	11,1	10,2	10,5	11,2	11,8	11,6
Zn atom. %	9,2	13,0	8,4	2,5	15,3	12,6	14,2	14,1	11,3	16,6	17,7	20,2	20,1
Mn atom. %	1,2	3,2	2,1	4,5	0,7	0,7	0,9	0,6	0,7	0,7	0,6	0,4	0,4

9.2 Vyhodnocení kvality povlaku s ohledem na prvkové složení povlaku

Během utahování dílce je využito trvalého přetvoření povrchu k zajištění těsnosti v systému tlakového čerpadla CP3. K vyhodnocení povlaků je sledováno dotažení spoje charakterizované tolerančním polem tvořeným definovaným úhlem a krouticím momentem (Tabulka 14, Obrázek 19). Z naměřených hodnot pro jednotlivé série během utahovacího procesu je patrné, že s rostoucí plošnou hmotností se zvyšuje krouticí moment při dotažení a povolení. Taktéž dochází k současnému nárůstu hodnot gradientu tření, který je definován jako směrnice utahovací křivky od prahového momentu (Graf 2) a lze jej vypočítat jako podíl hodnot krouticího momentu a úhlu. Při jeho zvýšení na hodnotu 3,2 dochází již k nedostatečnému dotažení spoje (výpadkům ventilů z provozní linky při dotažení dílců, Tabulka 17). Zobrazení tolerančních polí a plastických deformací jednotlivých sérií jsou řazeny v přílohách pro všechny zkoumané dílce (Příloha 9 a Příloha 10).

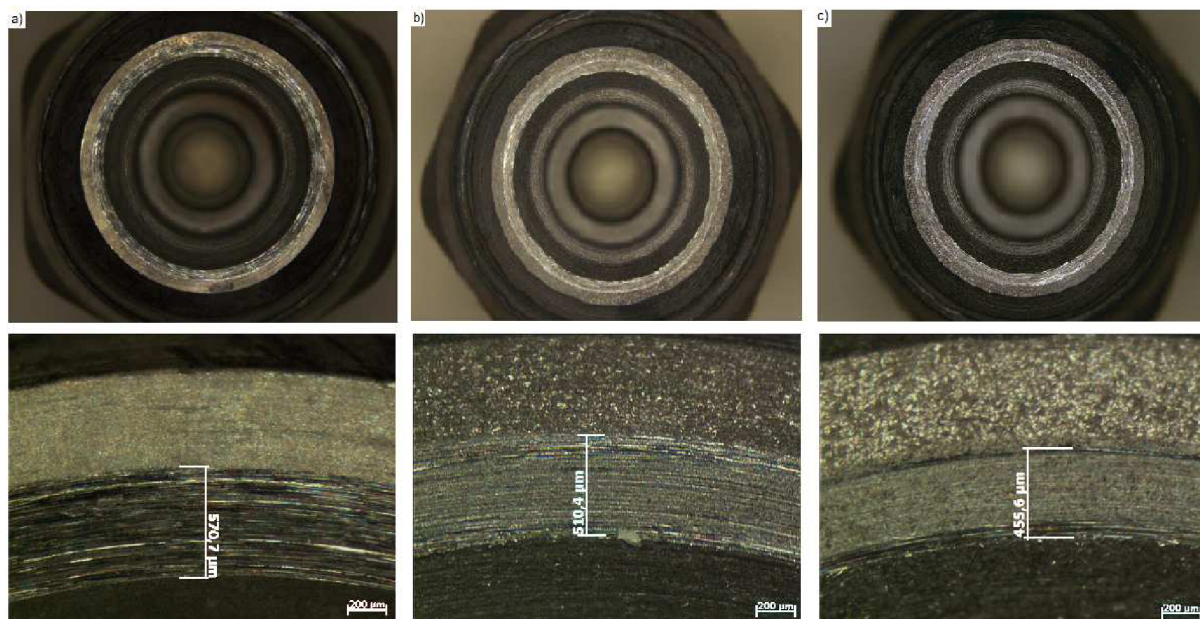
Těsnost spoje je hodnocena na základě hodnot plastických deformací a taktéž s ohledem na rovnoměrnost struktury fosfátového povlaku. Těsnění spoje je pak zajištěno po překročení hodnoty 20 μm trvalého přetvoření materiálu po dotažení spoje. Pokud se plošná hmotnost pohybuje v rozsahu do 5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ je vrstva natolik slabá, že nemá rozhodující vliv na dotažení spoje. Kromě nárůstu plošné hmotnosti se k utěsnění spoje ukazuje jako podstatné uspořádání krystalů orientovaných za vzniku rovnoměrného povrchu (Tabulka 18). Rozsah přetvoření materiálu vlivem plastické deformace je patrný z opotřebení těsnící plochy pro vybrané ventily (pořízeno optickým mikroskopem Stemi 2000 C od firmy Zeiss) a pohybuje se v rozmezí 450 až 575 μm (Obrázek 27) – (a) nejvyšší dosažená deformace (Experiment I, 38 μm), (b) průměrná (Experiment V, 20 μm) a (c) nejnižší (Experiment X, 13 μm).

Tabulka 17 – Porovnání hodnot jednotlivých povlaků získaných během šroubovacího procesu

Experiment	\bar{T} dotažení [Nm]	\bar{A} dotažení [°]	\bar{T} povolení [Nm]	\bar{G} tření	Dotažení spoje	Plošná hmotnost [g·m ⁻²]
I	72,7±2,15	14,7±0,14	53,8±2,69	2,8±0,14	ano	3
II	71,6±2,00	14,7±0,17	52,1±2,34	2,7±0,14	ano	3
III	72,7±1,79	14,7±0,11	55,8±2,79	2,8±0,11	ano	5
IV	71,6±2,42	14,7±0,14	54,9±2,50	2,7±0,18	ano	5
V	72,0±1,67	14,7±0,18	55,2±2,14	2,7±0,10	ano	4
VI	73,6±2,83	14,6±0,13	59,3±2,70	2,8±0,16	ano	7
VII	74,9±4,31	14,6±0,18	59,9±3,82	3,1±0,28	ano	7
VIII	72,1±2,43	14,8±0,18	56,9±3,00	2,8±0,20	ano	3
IX	78,0±4,11	14,5±0,20	63,0±3,78	3,4±0,36	ne	11
X	75,3±2,55	14,8±0,13	60,5±2,14	2,9±0,18	ano	8
XI	80,3±3,97	14,6±0,23	64,3±3,32	3,2±0,29	ne	13
XII	84,42±1,95	14,25±0,4	69,02±1,8	3,8±0,29	ne	11

Tabulka 18 – Hodnocení připravených povlaků z hlediska struktury a utahovacího procesu

Experiment	\bar{T} dotažení [Nm]	\bar{G} tření	Dotažení spoje	Plošná hmotnost [g·m ⁻²]	Plastická def.(průměr) [μm]	Rovnoměrná vrstva	Potenciál těsnosti
I	72,7	2,8	ano	3	20–38 (26)	ano	ano
II	71,63	2,7	ano	3	23–28 (25)	ano	ano
III	72,69	2,8	ano	5	21–27 (24)	ne	ano
IV	71,62	2,7	ano	5	17–27 (22)	ano	možný
V	71,96	2,7	ano	4	17–27 (21)	ano	možný
VI	73,59	2,8	ano	7	16–24 (20)	ne	ne
VII	74,93	3,1	ano	7	15–29 (23)	ano	ne
VIII	72,09	2,8	ano	3	17–25 (20)	ano	možný
IX	78,04	3,4	ne	11	15–24 (18)	ne	ne
X	75,31	2,9	ano	8	13–25 (22)	ne	ne
XI	80,31	3,2	ne	13	18–32 (24)	ano	možný
XII	84,42	3,8	ne	11	19–31 (24)	ano	možný



Obrázek 27 – Zobrazení přetvoření materiálu po utažení vlivem plastické deformace
 (a) nejvyšší, (b) průměrné, (c) nejnižší

10 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá povrchovou úpravou kovových materiálů konverzními povlaky, přesněji fosfátováním. Jedná se o široce rozšířenou metodu v technické praxi, převážně v automobilovém průmyslu, vzhledem k její rozsáhlé aplikovatelnosti za současné dostupnosti a spolehlivosti povlaků. Zadání experimentální části vychází z reálného problému řešení netěsnosti šroubového spojení vysokotlakého čerpadla společnosti Bosch Diesel, s.r.o.

Cílem experimentální části práce bylo zhodnocení vlivu struktury připravených fosfátových povlaků na deformační vlastnosti šroubového ventilu během utahovacího procesu. Za tímto účelem byl nejprve zhodnocen materiálový stav dodávaných součástek, který dle stanovených hodnot vyhovuje interním předpisům i technickým normám. Po analýze povrchové úpravy současně dodávaných dílců a konzultaci s dodavatelem fosfatizačních přípravků byly navrženy tři druhy lázní vhodných k určené aplikaci šroubového ventilu. Jednotlivé druhy se od sebe liší typem urychlovače a průměrnou plošnou hmotností připravených povlaků. K zhodnocení vlivu struktury byly sledovány čtyři parametry fosfátovacího procesu (aktivace, doba ponoru, koncentrace a teplota lázně) a tím pádem připraveno 12 sérií experimentů vždy s jedním odlišným parametrem. Série byly navrženy za účelem připravení vyhovujícího povlaku utahovacími parametry a současně k zjištění vlivu možných příčin netěsnosti fosfátovaného dílce. Po zhodnocení kvality připravených povlaků byly dílce utaženy na šroubovací stanici obdobné jako na provozní lince.

Dle obdržených výsledků se jako vhodné fosfátové povlaky jeví experimenty s plošnou hmotností do $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ s izotropní orientací krystalů. Těmto požadavkům plně vyhovují první tři experimenty fosfátu Granodine 4551 IT. Fosfát je dodavatelem určený jako předúprava před lakováním a dosahuje plošné hmotnosti okolo $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. V třetím experimentu bez použití aktivačního přípravku nebylo dosaženo kompaktního povlaku, přesto povlak vyhovuje utahovacími předpisům. Z tohoto výsledku lze usuzovat, že plošná hmotnost povlaku má významnou roli až po překročení určité hodnoty a fosfátový povlak není z hlediska dotažení spoje podstatný. Z tohoto hlediska se jeví úprava analyzované součástky fosfátováním jako nadbytečná a pro krátkodobou ochranu proti korozi by se dala využít jiná méně technologicky, tedy i ekonomicky, náročná povrchová ochrana (např. černění).

Naopak připravené povlaky s plošnou hmotností nad $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ (Experiment IX, XI a XII) nebyly šroubovací stanici dotaženy. V případě experimentů XI a XII však hodnoty plastické deformace poukazují na možné těsnění šroubového spoje. Rozdílem mezi jednotlivými povlaky je pak pouze velikost, tvar a orientace krystalů. V případě experimentu IX nebyla použita aktivace a bylo tedy dosaženo větších krystalů jehlicovitého tvaru a náhodné orientace. Oproti tomu za použití aktivace došlo k úplnému vyvinutí menších krystalů do podoby destiček, tedy rovnoměrnějšího povrchu.

Z těchto výsledků je patrné, že interní předpis charakterizující vyhovující fosfátový povlak, dle plošné hmotnosti do $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, je dostačující. Netěsnost spoje může být tedy způsobena nevhodně navrženým fosfatizačním přípravkem či odchýlením od konvenčního postupu fosfátování, ať v jednom či více parametrech. Aby nedocházelo k opakování obdobných výpadků ve výrobním procesu, lze doporučit změnu ochrany dílce (snížení nákladů poměrně náročného technologického procesu fosfátování) či jeho bližší specifikace dodavateli (druh fosfatizačního a aktivačního přípravku, teplota a čas ponoru).

11 SEZNAM POUŽITÝCH CHEMIKÁLIÍ A PŘÍSTROJŮ

Tabulka 19 – Použité chemikálie k vytvoření fosfátových povlaků a kontrole připravených lázní

Název chemikálie	Vzorec/Zkratka/Ch. báze	Čistota	Dodavatel
Additive 48977B	KOH, K ₃ PO ₄		Henkel ČR, spol.s. r.o
Additive Ni-3	Ni(NO ₃) ₂		Henkel ČR, spol.s. r.o
Červeň methylová	C ₁₅ H ₁₄ N ₃ NaO ₂ /MČ		Merci, s.r.o.
Deionizová voda	H ₂ O/DEMI	0,04 μS·cm ⁻¹	VUT Brno FCH
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	96,2%	Lihovar Kojetín
Etanolamin	NH ₂ (CH ₂) ₂ OH	99,0 %, p.a.	Vitrum, s.r.o.
Fenolftalein prášek	C ₂₀ H ₁₄ O ₄ /FFT		Lach-Ner, s.r.o.
Fixodine 6220 IT	Na ₃ PO ₄ , oxysulfát titanu		Henkel ČR, spol.s. r.o
Fixodine X	Zn ₃ (PO ₄) ₂		Henkel ČR, spol.s. r.o
Grano Starter 65	NaOH		Henkel ČR, spol.s. r.o
Grano Toner 130	NaNO ₂		Henkel ČR, spol.s. r.o
Granodine 4104 IT	Zn(H ₂ PO ₄) ₂ , H ₃ PO ₄ , Zn(NO ₃) ₂		Henkel ČR, spol.s. r.o
Granodine 4551 IT	Zn(H ₂ PO ₄) ₂ , HF, Ni(NO ₃) ₂ Sr(NO ₃) ₂		Henkel ČR, spol.s. r.o
Hydroxid sodný	NaOH	p.a.	Vitrum, s.r.o.
Chlorid draselný	KCl	čistý	Lachema, a.s.
Chlorid vápenatý bezvodý	CaCl ₂	p.a.	Lach-Ner, s.r.o.
Kyselina sírová	H ₂ SO ₄	čistá 98%	Lachema, a.s.
Kyselina šťavelová dihydrát	C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O	p.a.	Lachema, a.s.
Manganistan draselný	KMnO ₄	p.a.	Lach-Ner, s.r.o.
Molykote W15	ZnO, minerální olej		
Neutron 5088	(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ N		Henkel ČR, spol.s. r.o
Oxid chromový	CrO ₃	čistý	Lach-Ner, s.r.o.
Pragolod AC 202	deriváty acetylenu		Pragochema, s.r.o.
Prevox 6748	NH ₂ (CH ₂) ₂ OH, NaOH		Henkel ČR, spol.s. r.o
Ridoline 1427	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na		Henkel ČR, spol.s. r.o
Starter 3102 IT	NaNO ₃ , H ₃ PO ₄		Henkel ČR, spol.s. r.o
Tetra-Na-EDTA dihydrát	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₄ O ₈ ·2H ₂ O	p.a.	Vitrum, s.r.o.

Tabulka 20 – Použité přístroje k přípravě a charakterizaci fosfátových vrstev

<i>Název zařízení</i>	<i>Označení přístroje a materiálu</i>	<i>Výrobce</i>
Analytické váhy		Sartorius
Automatická leštička	Phoenix 4000	Phoenix
Brusné kotouče	400–800 μm	Buehler
Diamantová leštící pasta	9–1 μm	Metadi
EDS analyzátor	X-Flash	Bruker
HV Tvrdoměr	Dia Testor 7551	Wolpert
Laboratorní sklo		Simax
Lisovací hmota	Epomet	Buehler
Magnetická míchačka		MLW
Metalografická řezačka	Discotom 5	Struers
Metalografický lis	SimpliMet 3000	Buehler
Mikrometr		Mitutoyo
Mikrotvrdoměr	Testor Instron 2100	Wolpert
Optický mikroskop	Axioplan 2, Stemi 2 000 C	Zeiss
SA-OES analyzátor	SpectroLab M	Spectro CS
SEM mikroskop	Leo 1455 VP	Zeiss
Sušárna na vzorky	LSIS - B2V/IC22	BMT Medical Technology
Termostat	KL2	MLW
Ultrazvuková lázeň	5	Kraintek
Utahovací stroj	Bosch Rextroth 300	Bosch Rextroth
Vaříč	3109	ETA

12 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Tabulka 21 – Zkratky a veličiny vyskytující se v diplomové práci

<i>Symbol</i>	<i>Český název</i>	<i>Anglický název</i>
A	Úhel dotažení [°]	Angle of turn
ACT	Utahování na úhel	Angle Controlled Tightening
AFM	Mikroskopie atomárních sil	Atomic Force Microscopy
EDS (EDX)	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie	Energy dispersive X-ray spectroscopy
EDTA	Kyselina ethylendiamintetraoctová	Ethylendiaminetetraacetic acid
FA	Obsah volné kyseliny	Free acid value
FTIR	Fourierova transformační infračervená spektroskopie	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GD-OES	Optická emisní spektrometrie s doutnavým výbojem	Glow discharge optical emission spectroscopy
NSS	Neutrální solná mlha	Salt spray test
OCF	Otevřený cyklický potenciál	Open circuit potential
ppm	Částic (dílů) na jeden milion	Parts per milion
SA-OES	Emisní spektrometrie s jiskrovým buzením	Spark analysis optical emission spectrometry
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie	Scanning Electron Microscope
SIET	Skenovací iontově elektrodová technika	Scanning Ion-selective Electrode Technique
SVET	Skenovací vibrační elektrodová technika	Scanning Vibrating Electrode Technique
T	Krouticí moment [Nm]	Torque moment
TA	Obsah celkové kyseliny	Total acid value
TCT	Utahování na moment	Torque Controlled Tightening
VAD	Voltametrické anodické rozpouštění	Voltammetric anodic dissolution
XRD	Rentgenová difrakce	X-ray diffraction

13 SEZNAM LITERATURY

- [1] KRAUS, V. *Povrchy a jejich úpravy*. 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. 216 s. ISBN 80-7082-668-1.
- [2] NARAYANAN, T.S.N. A review: Surface pretreatment by phosphate conversion coatings, *Advanced Material Science*. [online] 2005, roč. 9, č. 2, s. 130-177 [cit. 2012-02-17]. ISSN 1606-5131. Dostupné z: http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_2905/narayanan.pdf
- [3] POKORNÝ P., V. MEJTA a P. SZELAG. *Povrchová úprava: Příspěvek k teoretickým základům tvorby fosfátového povlaku* [online]. Hradec Králové: IMPEA, s. r. o., 2011, VII, [cit. 2012-02-19]. ISSN 1801-707X. Dostupné z: <http://www.povrchovauprava.cz/uploads/assets/casopisy/pu-2011-03.pdf>
- [4] FONTANA, M. G. *Corrosion engineering*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1986, 556 s. ISBN 00-702-1463-8.
- [5] GREENWOOD, N. a A. EARNSHAW. *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997, 1341 s. ISBN 07-506-3365-4.
- [6] KLIKORKA, J., B. HÁJEK aj. VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1989, 592 s.
- [7] HRUBÝ, F. *Povrchová úprava: Pro III. ročník středních průmyslových škol hutnických*, Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1962. 96 s. ISBN 17-04-001.
- [8] SHREIR L.L., R.A. JARMAN a G.T. BURSTEIN. *Corrosion: Phosphate coatings* [online]. 3rd Edition: Elsevier, 1994, Volumes 1-2, Pages 15/22-37 [cit. 2012-02-17]. ISBN 978-0-0805-2351-4. Dostupné z: http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=713&VerticalID=0
- [9] Směrnice Evropského parlamentu a rady 2002/95/ES ze dne 27. Ledna 2003 o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních.
- [10] DIN EN 12476. *Phosphatierüberzüge auf Metallen: Verfahren für die Festlegung von Anforderungen*. Brüssel: Europäisches Komitee für Normung, 2000.
- [11] ČSN ISO 3892. *Konverzní povlaky na kovových materiálech: Stanovení plošné hmotnosti povlaku gravimetrickými metodami*. Změna 1. Praha: Státní výzkumný ústav ochrany materiálů, 1995.
- [12] POPIĆ, J.P., B.V. JEGDIĆ, J.B. BAJAT, Đ. VELJOVIĆ, S.I. STEVANOVIĆ a V.B. MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ. The effect of deposition temperature on the surface coverage and morphology of iron-phosphate coatings on low carbon steel. *Applied Surface Science*

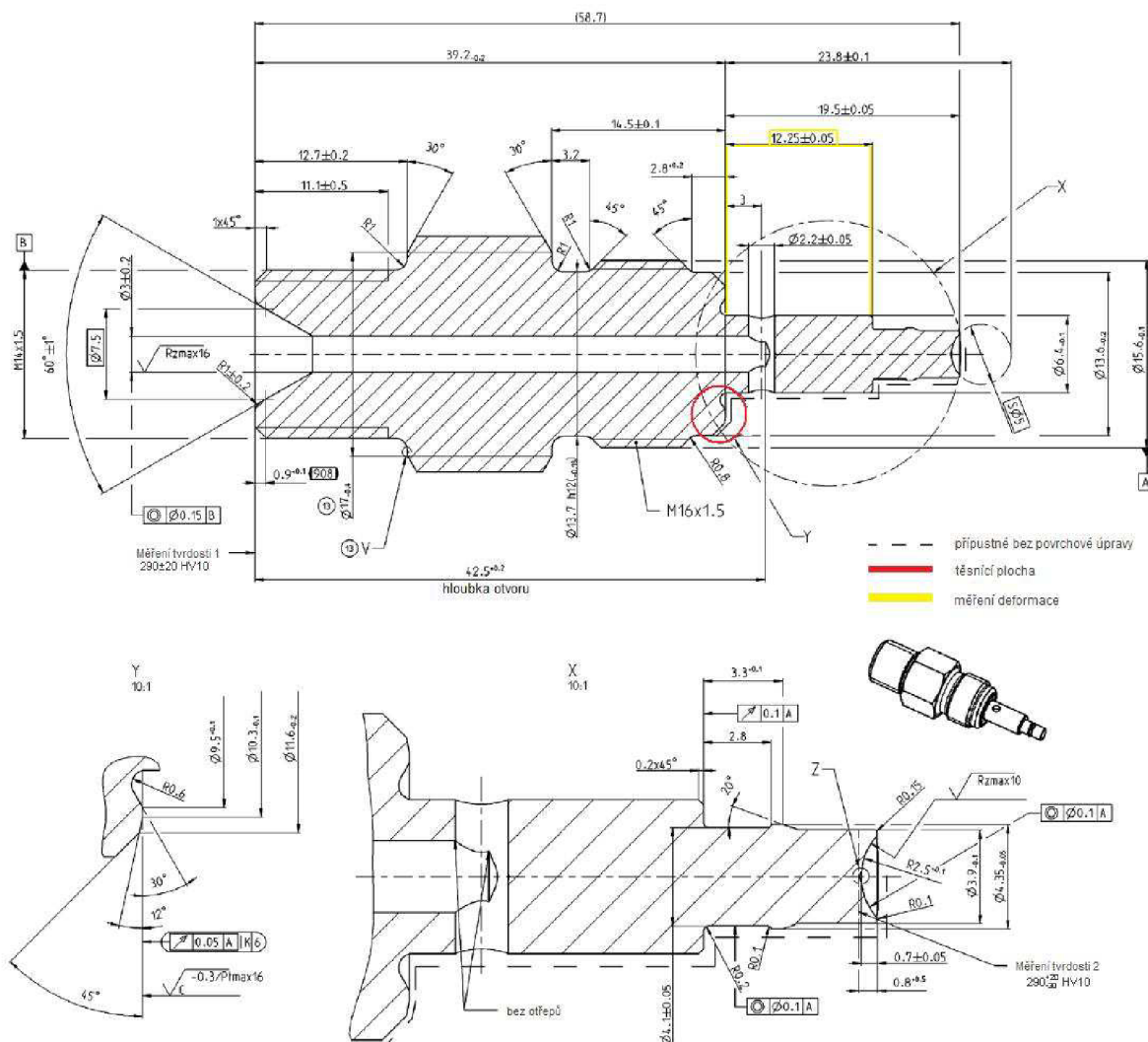
- [online]. 2011, roč. 257, č. 24, s. 10855-10862 [cit. 2011-12-31]. ISSN 0169-4332. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211011895>
- [13] OSKUIE A. A., A. AFSHAR a H. HASANNEJAD. Effect of current density on DC electrochemical phosphating of stainless steel 316. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2010, roč. 205, č. 7, s. 2302-2306 [cit. 2011-12-31]. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897210008303>
- [14] VALANEZHAD, A., K. TSURU, M. MARUTA, G. KAWACHI, S. MATSUYA a K. ISHIKAWA. Zinc phosphate coating on 316L-type stainless steel using hydrothermal treatment. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2010, roč. 205, č. 7, s. 2538-2541 [cit. 2011-12-31]. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897210008741>
- [15] JEGANNATHAN, S., T.K. ARUMUGAM, T.S.N. Sankara NARAYANAN a RAVICHANDRAN. Formation and characteristics of zinc phosphate coatings obtained by electrochemical treatment: Cathodic vs. anodic. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2009, roč. 65, č. 2, s. 229-236 [cit. 2012-04-18]. ISSN 03009440. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944008002956>
- [16] SINHA, P.K. a R. FESER. Phosphate coating on steel surfaces by an electrochemical method, *Surface and Coatings Technology* [online]. 2002, roč. 161, č. 2-3 s. 158-168 [cit. 2011-12-31]. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897202005212>
- [17] LI, R., Q. YU, Ch. YANG, H. CHEN, G. XIE a J. GUO. Innovative cleaner production for steel phosphorization using Zn–Mn phosphating solution, *Journal of Cleaner Production* [online]. 2010, roč. 18, č. 10-11, s. 1040-1044 [cit. 2011-12-31]. ISSN 0959-6526. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652610000302>
- [18] ZHANG, K. a Y. HATANO. Preparation of Mg and Al phosphate coatings on ferritic steel by wet-chemical method as tritium permeation barrier, *Fusion Engineering and Design* [online]. 2010, roč. 85, č. 7-9, s. 1090-1093 [cit. 2011-12-31]. ISSN 0920-3796. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920379610000384>
- [19] MANNA, M. Effect of steel substrate for phosphate treatment: An option to simulate TMT rebar surface, *Corrosion Science* [online]. 2009, roč. 51, č. 3, s. 451-457 [cit. 2011-12-31]. ISSN 0010-938X. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X08005167>
- [20] FANG, F., J.-H. JIANG, S. TAN, A. MA a J.-Q. JIANG. Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate, *Surface and Coatings Technology* [online]. 2010, roč. 204, č. 15, s. 2381-2385, [cit. 2011-12-31]. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897210000137>

- [21] ZIMMERMANN, D., A.G. MUÑOZ a J.W. SCHULTZE. Microscopic local elements in the phosphating process, *Electrochimica Acta* [online]. 2003, roč. 48, č. 20-22, s. 3267-3277 [cit. 2011-12-31]. ISSN 0013-4686.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468603003852>
- [22] ZHANG S.-L., H.-H. CHEN, X.-L. ZHANG a M.-M. ZHANG. The growth of zinc phosphate coatings on 6061-Al alloy, *Surface and Coatings Technology* [online]. 2008 roč. 202, č. 9, s. 1674-1680 [cit. 2011-12-31]. ISSN 0257-8972.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897207007827>
- [23] FARIAS, M.C.M., C.A.L. SANTOS, Z. PANOSSIAN a A. SINATORA. Friction behavior of lubricated zinc phosphate coatings, *Wear* [online]. 2009, roč. 266, č. 7-8, s. 873-877 [cit. 2011-12-31]. ISSN 0043-1648.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164808004031>
- [24] DE MELLO, J.D.B., H.L. COSTA a R. BINDER. Friction and wear behaviour of steam-oxidized sintered iron components coated with manganese phosphate, *Wear* [online]. 2007, roč. 263, č. 1-6, s. 842-848 [cit. 2011-12-31]. ISSN 0043-1648.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004316480700261X>
- [25] HIVART, P., B. HAUW, J. CRAMPON a J.P. BRICOUT. Annealing improvement of tribological properties of manganese phosphate coatings, *Wear* [online]. 1998 roč. 219, č. 2, s. 195-204 [cit. 2011-12-31].
Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032172820&partnerID=40&md5=09394abf98d80f8388c25a3985fcff71>
- [26] HIVART, P., B. HAUW, J.P. BRICOUT a J. OUDIN. Seizure behaviour of manganese phosphate coatings according to the process conditions, *Tribology International* [online], 1997, roč. 30, č. 8, s. 561-570 [cit. 2011-12-31]. ISSN 0301-679X.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X97000194>
- [27] BOSCH DIESEL, S. R. O. *BOSCH: Stvořeno pro život* [online], Jihlava, 2009 [cit. 2012-03-19]. Dostupné z: <http://www.bosch.cz/content/language1/html/2927.htm>
- [28] FERENC, B. *Spalovací motory: karburátory a vstřikování paliva*. Praha: Computer Press, 2004, 388 s. ISBN 80-251-0207-6.
- [29] HROUZKOVÁ, A. *Optimalizace výrobní a montážní technologie ventilového čepu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 40 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Doležal, Ph.D.
- [30] ČSN 41 2050. *Ocel 12 050*. [s.l.]: Úřad pro normalizaci a měření, vyd. 2., 1994. 16 s.
- [31] FREMUNT, P. a T. PODRÁBSKÝ. *Konstrukční oceli*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s. r. o., 1996. ISBN 80-85867-95-8.

- [32] BEŇO, L. *Materiály a základní strojní součásti: studijní modul 6*, Brno: Akademické nakladatelství CERM, s. r. o., 2004. ISBN: 80-7204-352-8.
- [33] ROBERT BOSCH GMBH. *Prozessvorschrift: Schraubvorschrift für WAM-Anziehen der CP3. X-Bauteile*, 6. vyd. [Stuttgart], 2006, 6 s.
- [34] BOSCH DIESEL, s.r.o. Maximální hodnota plastické deformace pro zaručení těsnosti spoje. Jihlava, oddělení vývoje.

14 PŘÍLOHY

Příloha 1 – Výřez technického výkresu šroubového ventilu



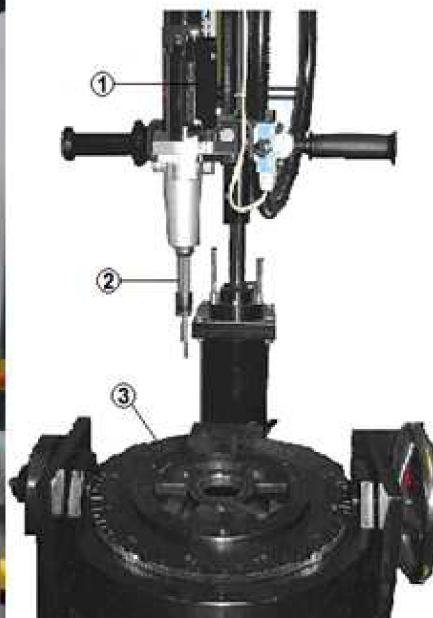
Příloha 2 – Seznam dodaných prostředků pro kompozici lázní k fosfátování

<i>Dodaný přípravek</i>	<i>Funkce</i>	<i>Vlastnosti</i>	<i>Chemická báze</i>
Additive 4977B	přísada ke korekci a zvýšení pH	pH alkalické čirý až žlutý roztok	hydroxid draselný fosforečnan draselný pyrofosforečnan ⁷ tetradsaselný
Additive Ni-3	přísada do lázní ke korekci obsahu niklu	pH 3,7 zelený roztok	dusičnan nikelnatý
Fixodine 6220 IT	aktivační přípravek	pH 8,5–10 bílý jemný prášek	ortho fosforečnan sodný oxysulfát titanu ⁸
Fixodine X	aktivační přípravek	pH 8–11 kapalina	fosforečnan zinečnatý
Grano Starter 65	přídavný výrobek ke snížení volné kyseliny	pH zásadité čistá tekutina	hydroxid sodný
Granodine 4104 IT	zinkofosfát pro tváření oceli za studena	bezbarvá kapalina	dihydrogenfosforečnan zinečnatý dusičnan zinečnatý kyselina fosforečná kyselina dusičná dusičnan nikelnatý
Granodine 4551 IT	trikationtový fosfát určený k předúpravě před lakováním	světlezelená kapalina	dihydrogenfosforečnan zinečnatý kyselina fosforečná kyselina fluorovodíková dusičnan nikelnatý kyselina hexafluorokřemičitá
Pragolod AC 202	mořící inhibitor	pH 11,2-11,8 nažloutlá kapalina	neionogenní tenzidy deriváty acetylénu
Ridoline 1427	odmašťovací přípravek ocele	pH alkalické bílý prášek	dodecylbenzensulfonát sodný mastný alkohol, C12-18, hydroxid sodný
Starter 3102 IT	přísada ke zvýšení celkové kyseliny	bezbarvá kapalina	dusičnan sodný kyselé fosforečnany
Toner 130	výrobek k doplnění katalyzátoru dusitanu	pH slabě alkalické bílý až žlutý prášek	dusitan sodný

⁷ Systematický název je difosforečnan draselný

⁸ Systematický název je monohydrát oxid-síranu titaničitého

Příloha 3 – Šroubovací stanice Bosch Rexroth 300

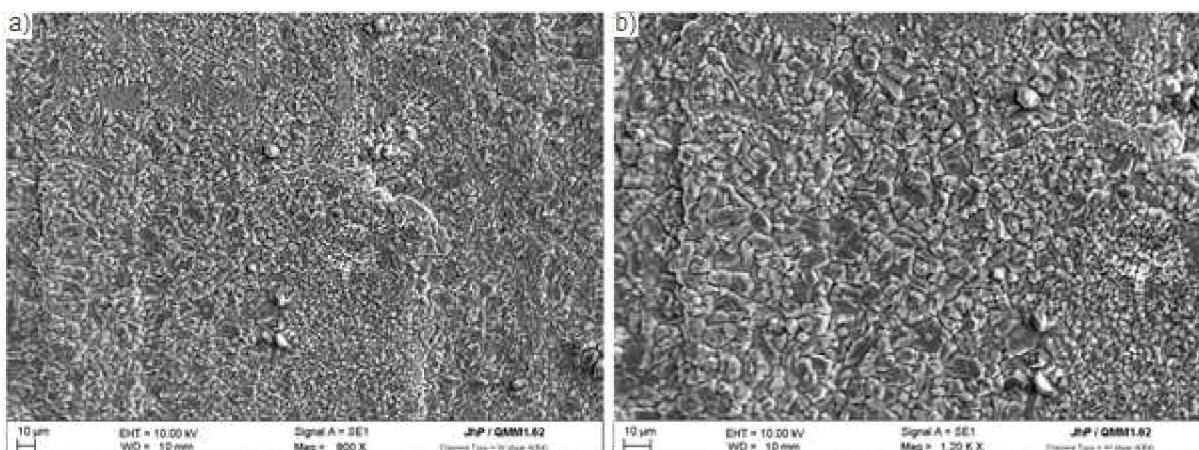


- 1 – snímač úhlu a momentu*
- 2 – výstupní hlavička*
- 3 – upínací stolek*

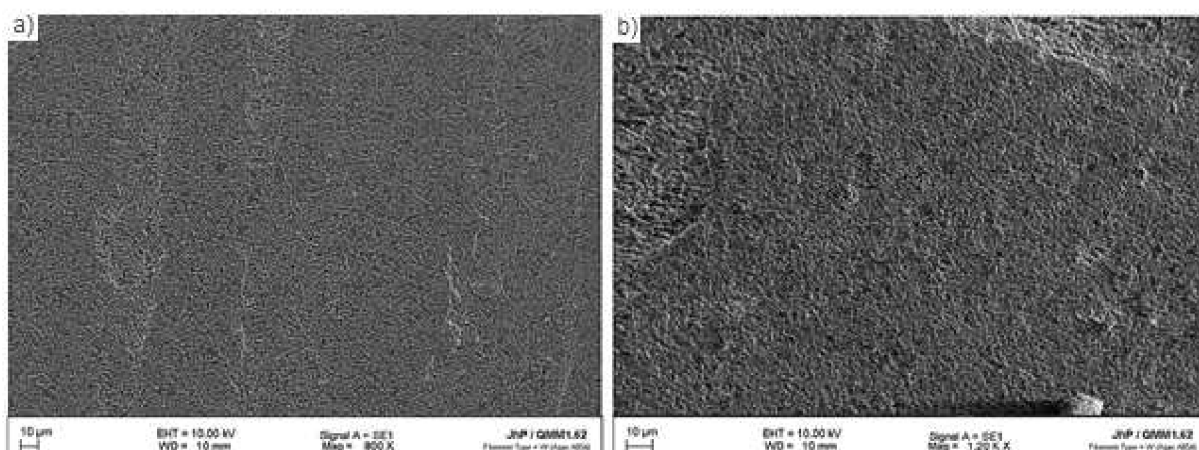
Příloha 4 – Srovnání připravených fosfátových povlaků pro navržené experimenty



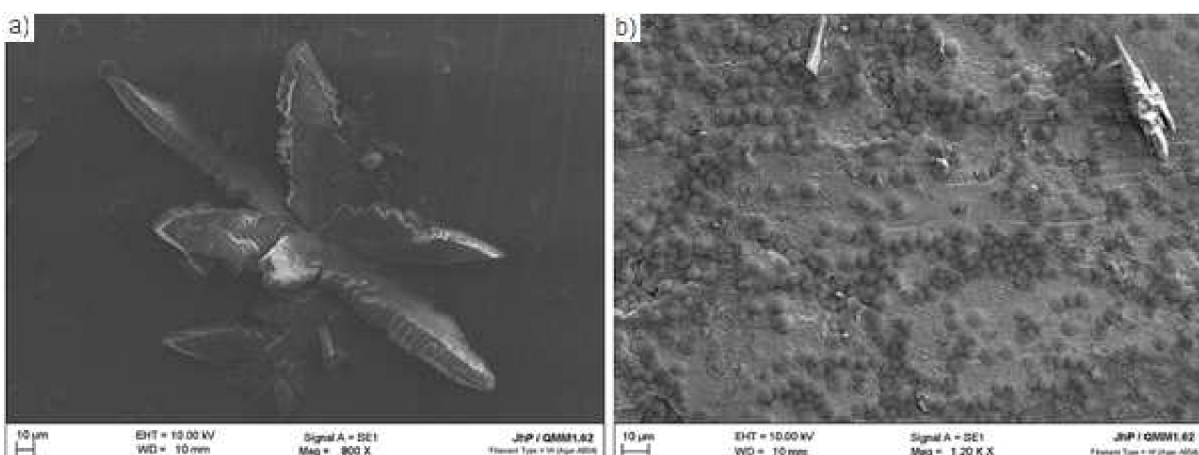
Příloha 5 – Snímky struktury fosfátových povlaků z Granodine 4551 s odlišnými aktivacemi



Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku experimentu I pomocí SEM, zvětšeno (a) 800×, (b) 1200×

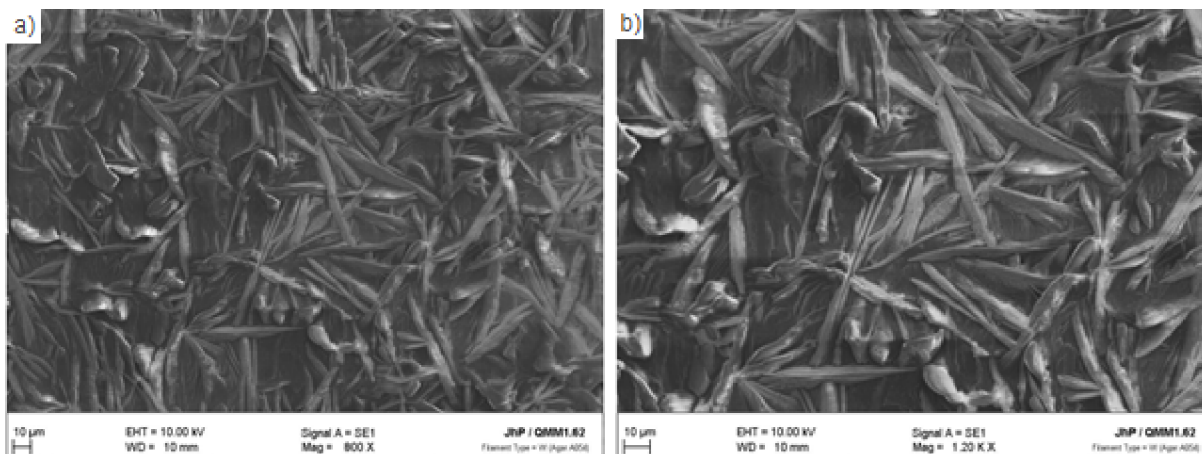


Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku experimentu II pomocí SEM, zvětšeno (a) 800×, (b) 1200×

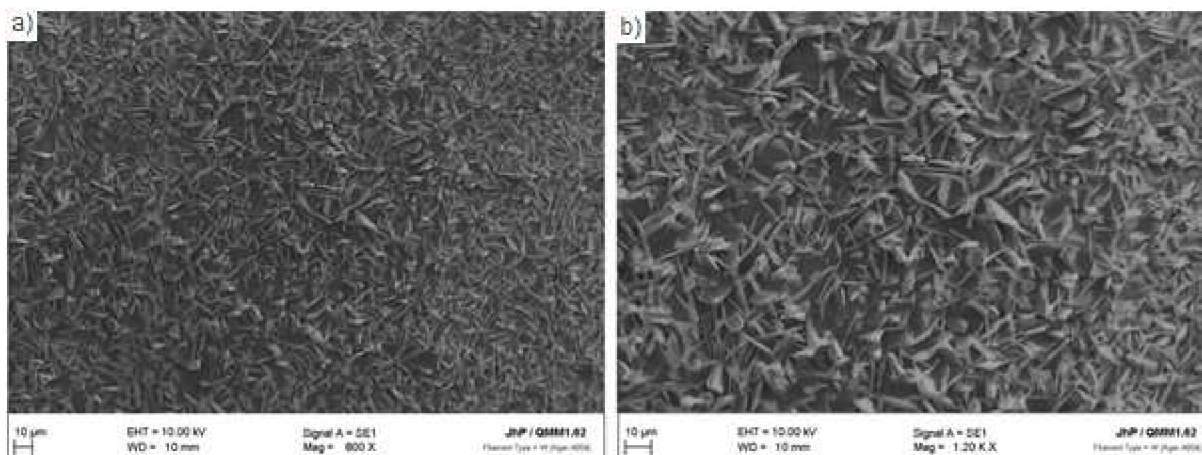


Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku experimentu III pomocí SEM, zvětšeno (a) 800×, (b) 1200×

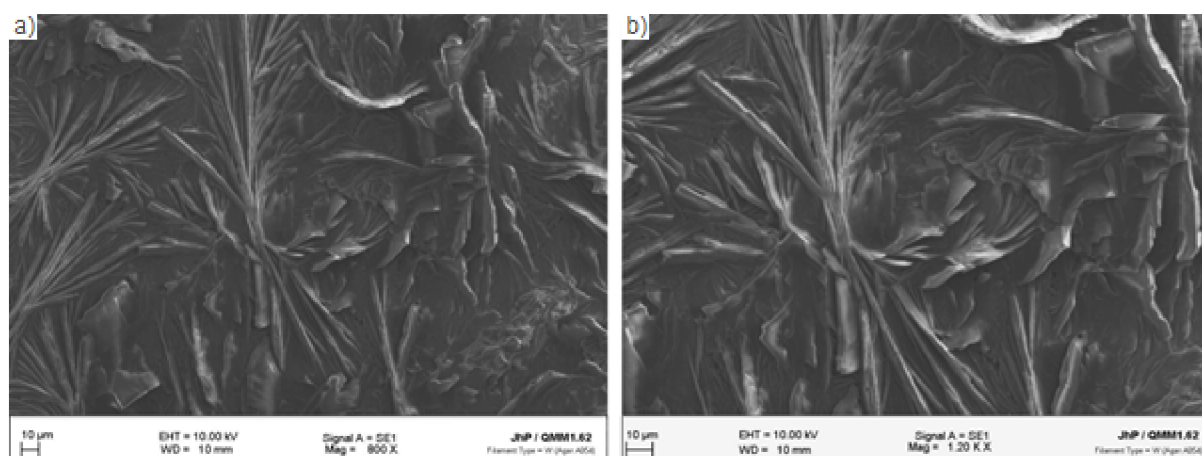
Příloha 6 – Snímky struktury fosfátových povlaků z Granodine 4104 s NaNO₂ s odlišnými aktivacemi



Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku experimentu IV pomocí SEM, zvětšeno (a) 800×, (b) 1200×

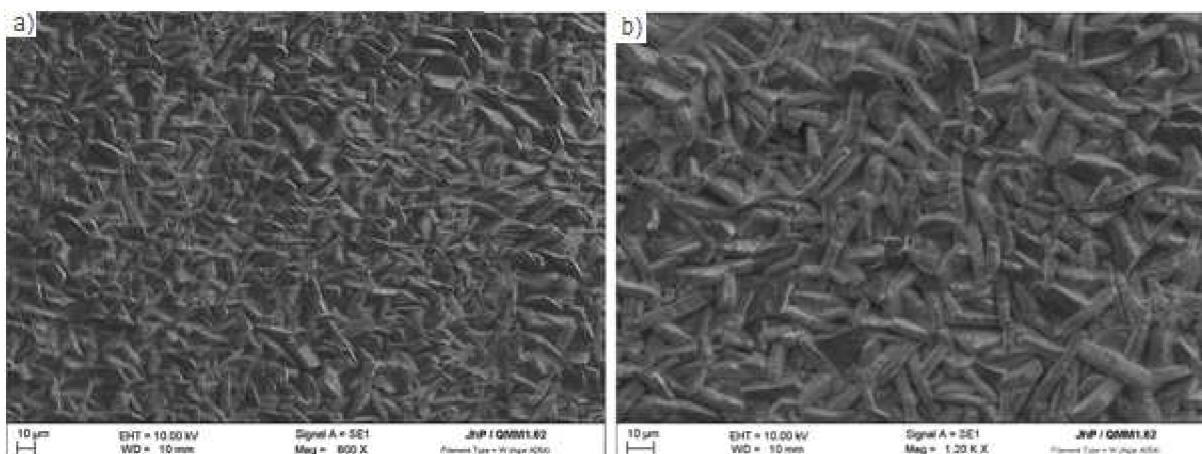


Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku experimentu V pomocí SEM, zvětšeno (a) 800×, (b) 1200×

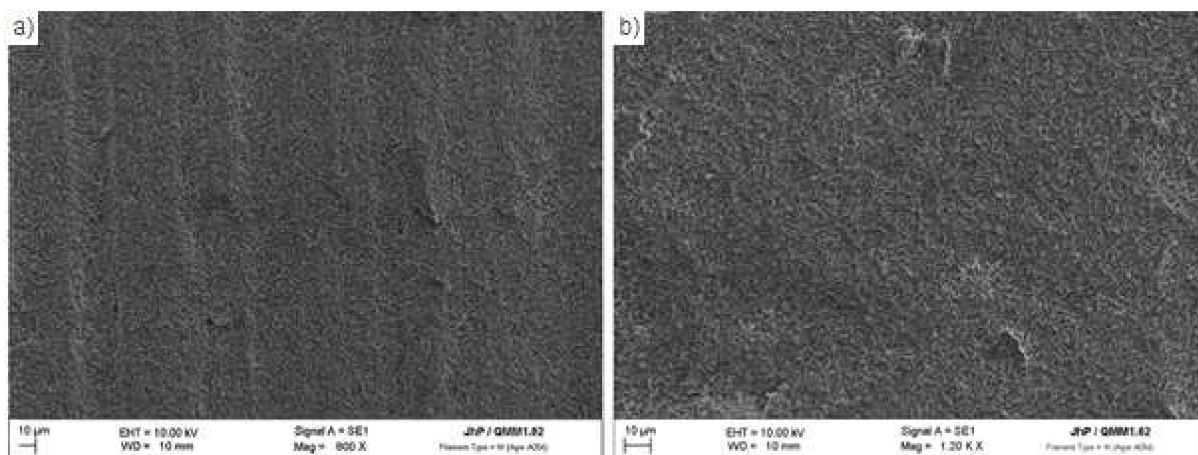


Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku experimentu VI pomocí SEM, zvětšeno (a) 800×, (b) 1200×

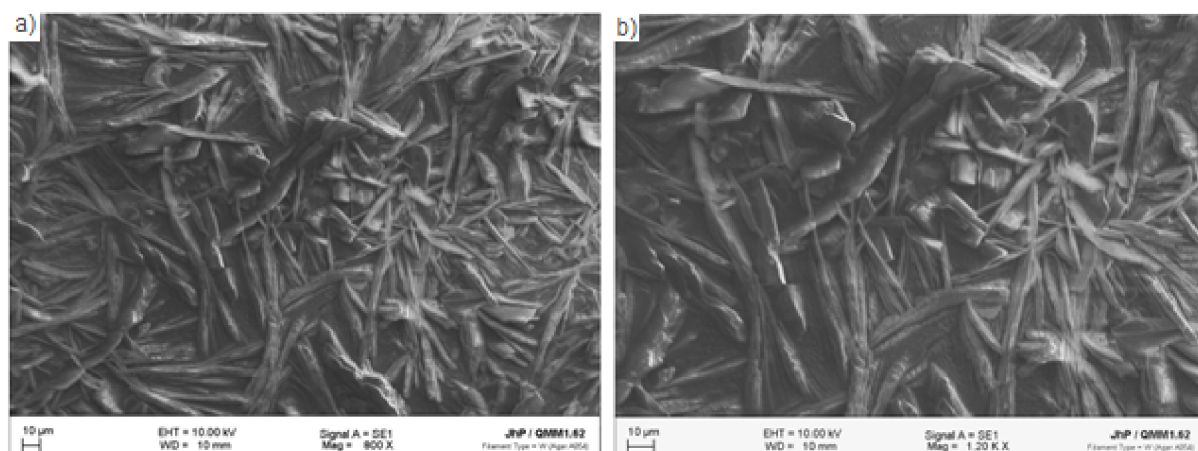
Příloha 7 – Snímky struktury fosfátových povlaků z Granodine 4104 bez urychlovače s odlišnými aktivacemi



Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku experimentu VII pomocí SEM, zvětšeno (a) 800×, (b) 1200×

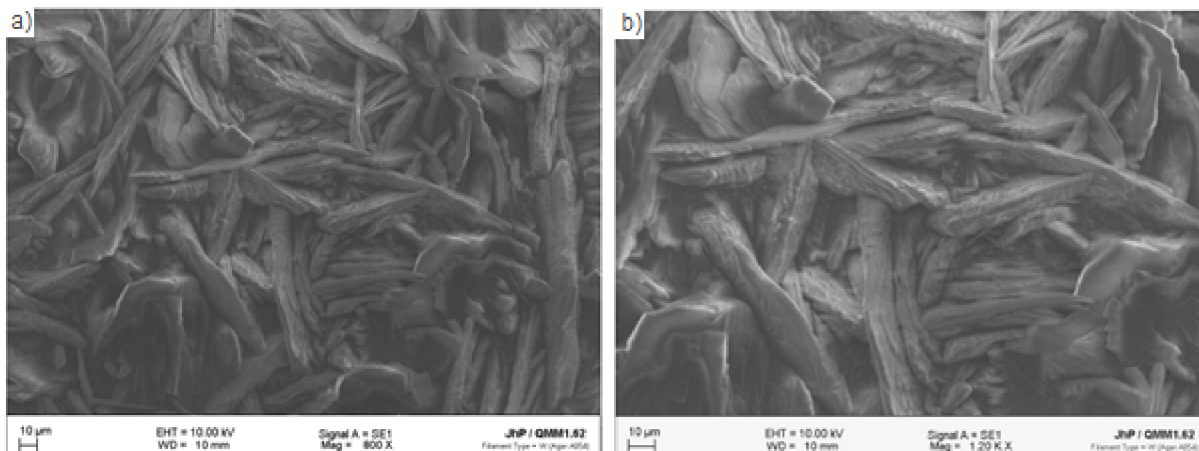


Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku experimentu VIII pomocí SEM, zvětšeno (a) 800×, (b) 1200×

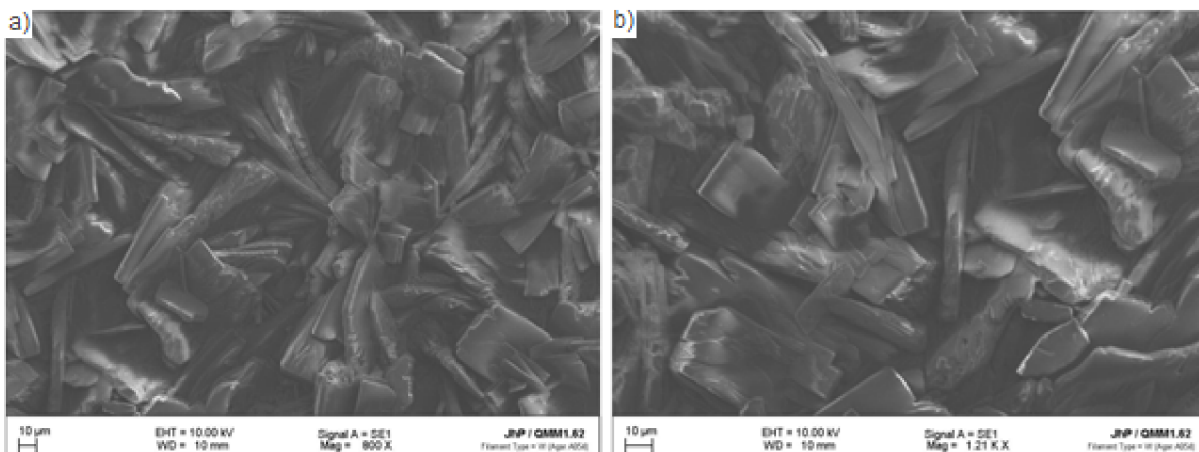


Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku experimentu IX pomocí SEM, zvětšeno (a) 800×, (b) 1200×

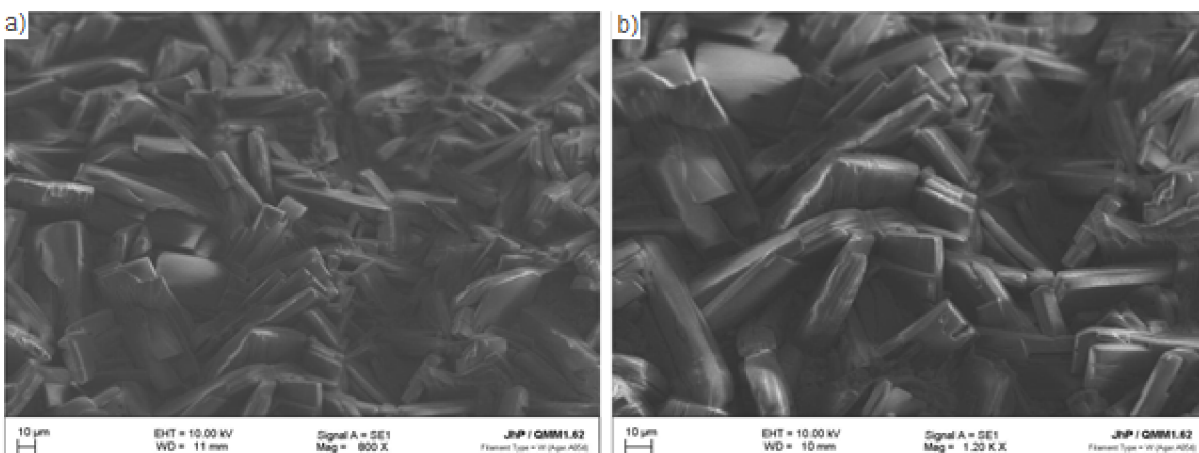
Příloha 8 – Snímky struktury fosfátových povlaků z Granodine 4104 s cílenou vyšší plošnou hmotností



Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku experimentu X pomocí SEM, zvětšeno (a) 800×, (b) 1200×

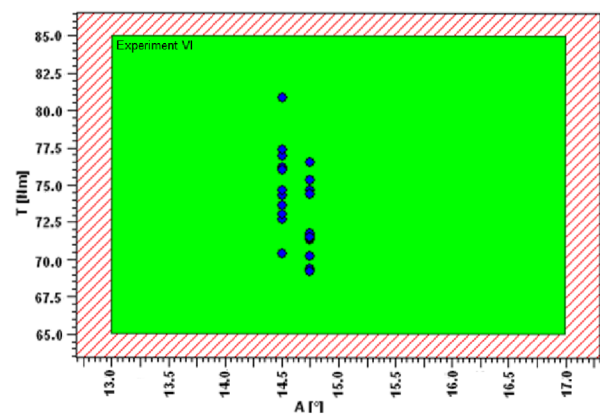
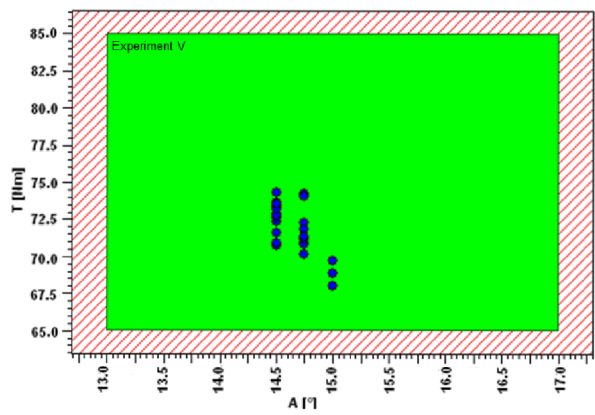
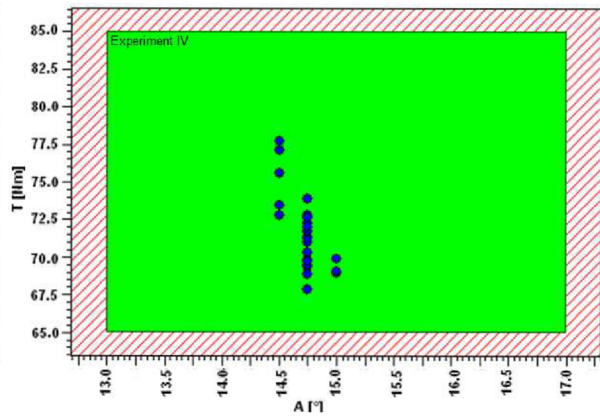
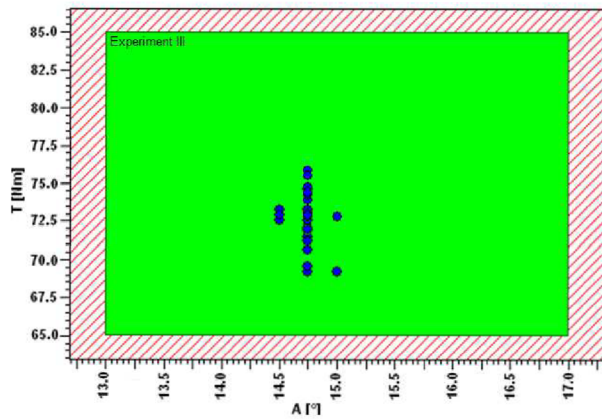
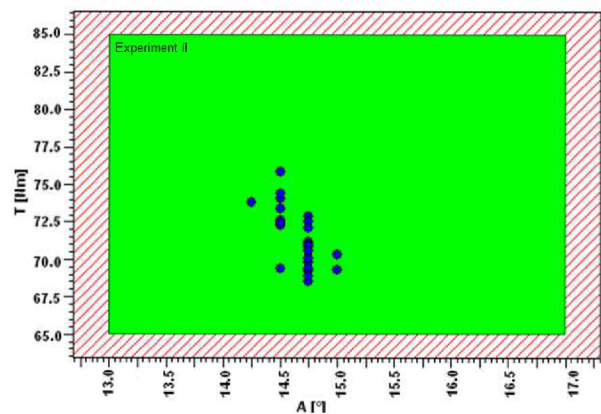
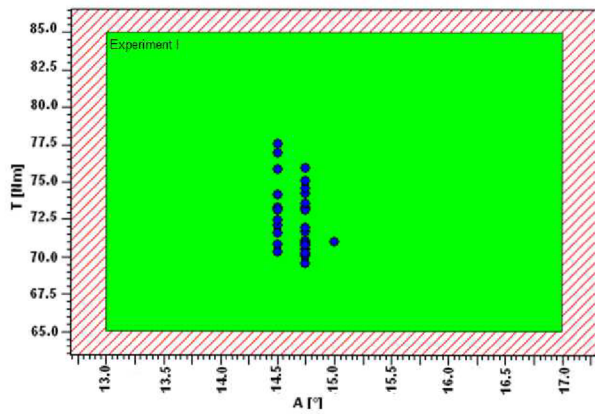


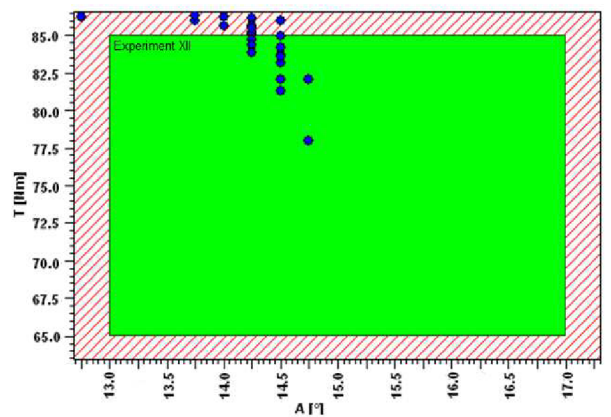
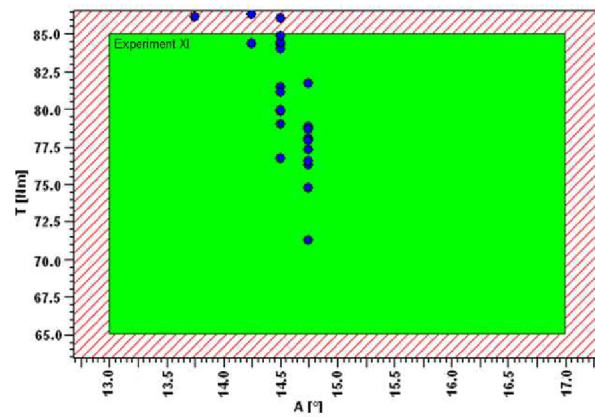
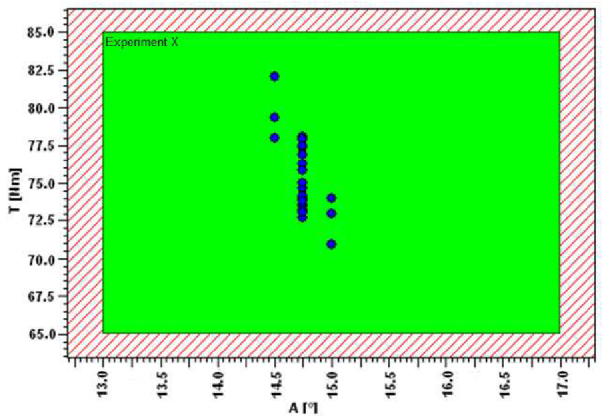
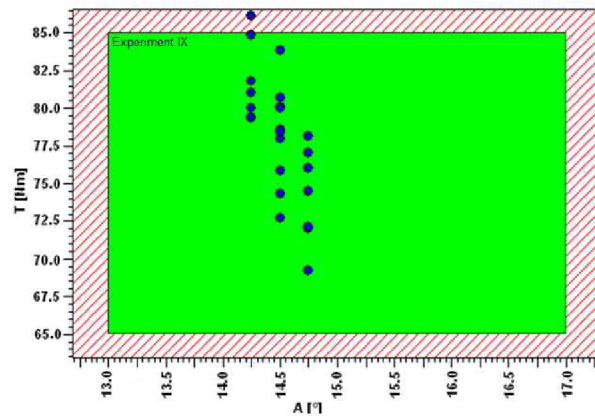
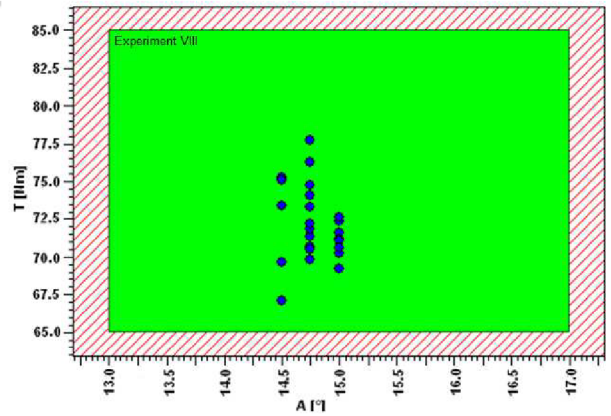
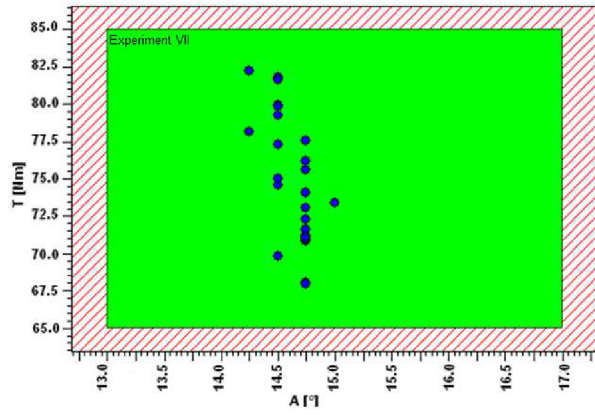
Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku experimentu XI pomocí SEM, zvětšeno (a) 800×, (b) 1200×



Zobrazení mikrostruktury fosfátového povlaku experimentu XII pomocí SEM, zvětšeno (a) 800×, (b) 1200×

Příloha 9 – Vyhodnocení utahovacího procesu jednotlivých sérií





Příloha 10 – Vyhodnocení plastických deformací jednotlivých sérií

