



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MODIFIKACE POVRCHU POKROČILÝCH HOŘČÍKOVÝCH
SLITIN POVLAKY NA BÁZI NI-P**

ADVANCED MAGNESIUM ALLOYS SURFACE MODIFICATION BY NI-P BASED COATINGS

ZKRÁCENÁ VERZE DIZERTAČNÍ PRÁCE

SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Petr Kosár

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

ŠKOLITEL SPECIALISTA

SUPERVISOR SPECIALIST

Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.

BRNO 2017

ABSTRAKT

Dizertační práce se zabývá modifikací povrchu pokročilých hořčíkových slitin povlaky na bázi Ni-P. V úvodu teoretické části jsou charakterizovány struktury použitých hořčíkových slitin a vliv jednotlivých legujících prvků na jejich vlastnosti. V navazující části práce jsou souhrnně popsány dosavadní poznatky v oblasti bezproudé depozice na kovové substráty. Teoretickou část uzavírá řešerše na téma současného výzkumu v oblasti poznatků týkajících se objasnění a stanovení možného mechanismu bezproudé depozice.

Pro následný výzkum mechanismu bezproudé depozice na hořčíkové slitiny bylo nutné v první fázi experimentální části charakterizovat mikrostrukturu a složení jednotlivých hořčíkových slitin. Přesná prvková analýza byla provedena optickým emisním spektrometrem s doutnavým výbojem a rastrovací elektronový mikroskop s EDS analýzou byl použit pro identifikaci fází hořčíkových slitin.

S využitím korozních testů v neutrální solné mlze byla provedena optimalizace niklovací lázně s cílem dosažení depozice Ni-P povlaků s nejvyšší kvalitou. K základní kompozici lázně bylo zapotřebí přidat $8 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ dodecylsíranu sodného a $500 \text{ ppm} \cdot \text{l}^{-1}$ TergitoluTM NP-9 nebo $500 \text{ ppm} \cdot \text{l}^{-1}$ TritonuTM X-100.

Pomocí elektronové rastrovací mikroskopie a podrobných prvkových analýz pokovovaného hořčíkového substrátu po jednotlivých technologických krocích depozice bylo zjištěno, že pro optimální depozici Ni-P povlaku na hořčíkové slitiny je zapotřebí kyselého moření ve směsi kyseliny octové a dusičnanu sodného.

Pomocí metody XPS bylo zjištěno, že atom fosforu v redukčním činidle dihydrido-dioxfosforečnanu sodného má náboj +V.

V závěru experimentální části byla pomocí elektronové rastrovací mikroskopie a detailních prvkových analýz sledována v prvních 120 sekundách nukleace a růst částic Ni-P na povrchu pokovovaného hořčíkového substrátu. Analýzy prokázaly, že nutný mezikrok při depozici Ni-P povlaku je navázání fluoridových iontů na pokovovanou slitinu AZ91, nejdříve na diskontinuální precipitáty a následně na substituční tuhý roztok legujících prvků v hořčíku s vyšším obsahem hliníku.

ABSTRACT

The dissertation thesis deals with the modification of the surface of advanced magnesium alloys with Ni-P based coatings. At the beginning of the theoretical part, the structures of the used magnesium alloys and the influence of individual alloying elements on their properties are characterized. In the following part of the thesis the current knowledge in the field of electroless deposition on metal substrates is summarized. The theoretical part of the thesis is closed with contemporary research study in the field of clarification and determination of possible mechanism of electroless deposition.

For the subsequent investigation of the mechanism of electroless deposition on magnesium alloys, it was necessary to characterize the microstructure and composition of individual magnesium alloys in the first phase of the experimental part. The exact composition of elements was determined using glow discharge optical emission spectroscopy and scanning electron microscopy with EDS was used for composition of phases of magnesium alloys.

With the use of corrosion tests in neutral salt spray optimization of the nickel bath has been carried out with the aim of achieving the highest corrosion resistance of the deposition of the Ni-P coatings. To the base composition of the bath, $8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ sodium dodecyl sulfate and $500 \text{ ppm}\cdot\text{l}^{-1}$ Tergitol TM NP-9 or $500 \text{ ppm}\cdot\text{l}^{-1}$ Triton TM X-100 had to be added.

Using scanning electron microscopy and detailed elemental analysis of the coated magnesium substrate, it was found that for optimal Ni-P coating deposition on magnesium alloys, acid pickling prior coating is required in a mixture of acetic acid and sodium nitrate.

Using the XPS method, it was found that the phosphorus atom in the sodium dihydride-diphosphate reducing agent has a + V charge.

At the end of the experimental part scanning electron microscopy and detailed elemental analyses were used for monitoring of the Ni-P particles nucleation and growth in the first 120 seconds of the coating process. Analyses have shown that the necessary intermediate step in the deposition of the Ni-P coating is to bond the fluoride ions with the coated alloy AZ91; first to discontinuous precipitates and then to the substitution solid solution of alloying elements in magnesium with a higher aluminum content.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčíkové slitiny, bezproudé niklové povlaky, hydridový vodík, nukleace a růst Ni-P částic, optimalizace, mechanismus, analytické metody, mikrotvrdost, neutrální solná mlha, rentgenová fotoelektronová spektrometrie, rastrovací elektronová mikroskopie, energiově dispersní spektrometrie

KEYWORDS

Magnesium alloys, electroless nickel plating, hydride anion, nucleation and growth of Ni-P particles, optimalization, mechanisms, analytical methods, microhardness, neutral salt spray, X-ray photoelectron spectrometry, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Hořčíkové slitiny	7
2.1.1	Fázové složení slitiny AZ91.....	7
2.2	Bezprůdová depozice.....	8
2.2.1	Bezprůdová depozice niklu	8
2.2.2	Přehled komponent lázně pro bezprůdovou depozici niklu	9
2.2.3	Donor-akceptorní mechanismy	10
2.2.4	Mechanismus adsorpce H_2PO_2^- a OH^- na katalyticky aktivní niklový povrch..	12
2.2.5	Využití EIS pro popis oxidace dihydrodioxofosrečnanového aniontu	13

HOŘČÍKOVÉ SLITINY

3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST I.....	18
3.1	Technologický popis hořčíkových slitin.....	18
3.2	Metodika chemického a metalografického hodnocení hořčíkových slitin	18
4	VÝSLEDKY A DISKUZE I	18
4.1	Popis struktury a chemická analýza slitiny AZ91	18

OPTIMALIZACE Ni-P LÁZNĚ

5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST II.....	20
5.1	Postup optimalizace Ni-P lázně	20
6	VÝSLEDKY A DISKUZE II.....	20
6.1	Vliv množství stabilizátoru na niklovací lázeň.....	21
6.2	Vliv množství PAL na niklovací lázeň.....	22
6.3	Maximální počet cyklů v Ni-P lázni.....	23
6.4	Výsledná kompozice niklovací lázně	24
6.4.1	Tvrdość optimalizovaného Ni-P povlaku	24

CHARAKTERIZACE POVAHY VODÍKU V MOLEKULE H_2PO_2^-

7	VÝSLEDKY A DISKUZE III	25
7.1	Hydridový vodík v molekule NaH_2PO_2	25

PŘEDÚPRAVA Mg SLITIN A JEJÍ VLIV NA NUKLEACI A RŮST Ni-P ČÁSTIC

8	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST IV.....	26
8.1	Předúprava hořčíkových slitin a její vliv na nukleaci a růst částic Ni-P	26
8.1.1	Vliv předúpravy na morfologii povrchu a nukleaci částic Ni-P.....	26
8.1.2	Pozorování nukleace a růstu Ni-P částic v závislosti na čase depozice.....	27
9	VÝSLEDKY A DISKUZE IV	27
9.1	Vliv předúpravy na depozici Ni-P povlaků.....	27
9.1.1	Kyselé moření.....	27
9.1.2	Depozice Ni-P povlaku bez kyselého moření	29
9.1.3	Depozice Ni-P povlaku včetně kyselého moření	30
9.2	Nukleace a růst Ni-P částic na substrátu AZ91	31
9.2.1	Doba depozice 3 s.....	31
9.2.2	Doba depozice 10 s.....	33

STANOVENÍ POMĚRU $\text{Ni}^{2+}/\text{NaH}_2\text{PO}_2$ A NAVRŽENÍ MECHANISMU BEZPROUDÉ DEPOZICE

10	VÝSLEDKY A DISKUZE V.....	35
10.1	Změny koncentrace základních složek Ni-P lázně v průběhu depozice.....	35
10.2	Navržení pravděpodobného mechanismu depozice Ni-P povlaků	35
10.2.1	Reakce před depozicí – v lázni.....	36
10.2.2	Mechanismus vzniku povlaku přes O, OH.....	37
10.2.3	Mechanismus vzniku Ni-P povlaku přes F.....	40
11	ZÁVĚR.....	42
12	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	44
13	ŽIVOTOPIS	47

1 ÚVOD

Aplikační potenciál ve využití hořčíkových slitin jako konstrukčního materiálu v průmyslové praxi roste z důvodu sílícího tlaku na významnou redukci hmotnosti konečných výrobků. Vhodnou povrchovou úpravou je možné významně zvýšit tento potenciál a ve výsledku začlenit hořčíkové slitiny do skupin materiálů využívaných v leteckém a hlavně automobilovém průmyslu. Hlavní požadavky na povrchové úpravy pro tyto slitiny jsou výborné mechanické vlastnosti a dobrá korozní odolnost. Těmto požadavkům úspěšně vyhovují niklové povlaky, které jsou vylučovány bezproudou depozicí z kyselých nebo alkalických niklovacích lázní.

Každý typ pokovovaného materiálu vyžaduje specificky optimalizovanou předúpravu a optimální nastavení podmínek niklovacího procesu. Hořčíkové slitiny se řadí do skupiny materiálů s velmi specifickou předúpravou, která zatím není v průmyslové praxi významně rozšířena. Zavedení výše zmíněné předúpravy do technologické praxe by mohl ve výsledku zvýšit zájem o hořčíkové slitiny jako konstrukčního materiálu.

Samotný proces bezproudé depozice Ni-P povlaku pro různé materiály je v průmyslové praxi dobře technologicky zvládnutý, nicméně stále nejsou detailněji popsány jednotlivé reakce probíhající při tomto procesu. Úprava parametrů a vývoj v oblasti optimalizace niklovací lázně pro jednotlivé materiály probíhá vždy způsobem změny jedné podmínky nebo složky a následného provedení experimentů. Studium a popsáním mechanismu by bylo možné efektivně optimalizovat niklovací lázně pro různé typy materiálů v daleko kratším čase a s nižšími finančními náklady.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hořčíkové slitiny

Hořčíkové slitiny disponují velmi nízkou měrnou hustotou a jsou tak do budoucna velmi perspektivním konstrukčním materiálem s využitím v celé řadě technologických aplikací. Pro zlepšení mechanických, technologických nebo korozivzdorných vlastností se k základnímu kovu, v tomto případě hořčíku, přidávají další legující prvky. Následné označení slitin odpovídá příslušným legujícím prvkům, jejich procentuálnímu obsahu ve slitině a způsobu dalšího zpracování. [1] Pro studium mechanismů, které probíhají během procesu bezproudého niklování, budou použity hořčíkové slitiny typu Mg-Al-Zn.

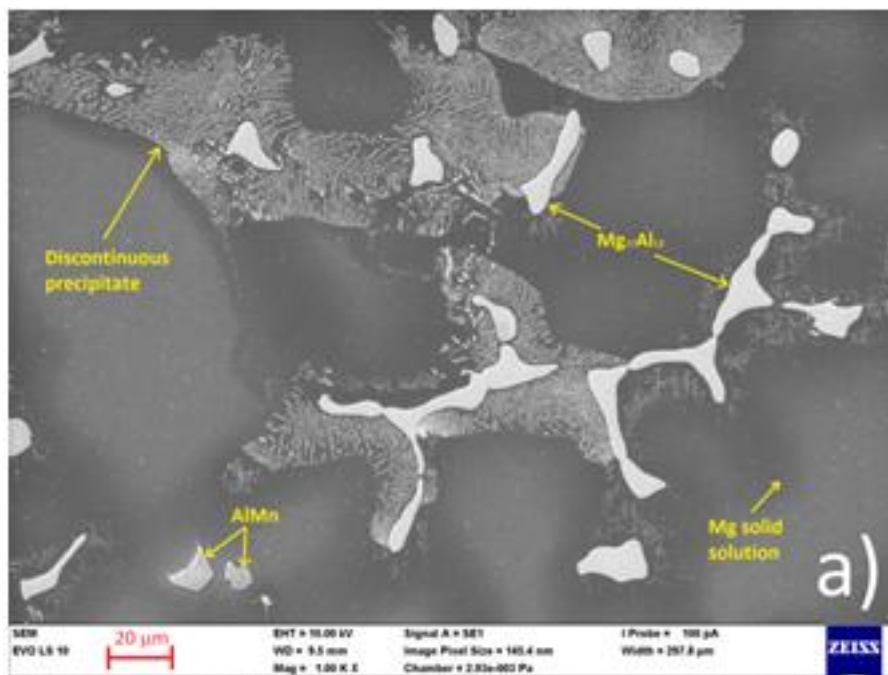
2.1.1 Fázové složení slitiny AZ91

Podle rovnovážného fázového diagramu Al-Mg by měl být v hořčíkové slitině AZ91 po ztuhnutí přítomen pouze substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku. Nicméně tuhnutí probíhá při nerovnovážných podmínkách, kdy vznikají ve slitině AZ91 velké primární krystaly δ -fáze, spotřebovávají se legující prvky a hliník je posunován směrem ven do interdendritických prostorů. V posledním stadiu tuhnutí se vytvoří při teplotě 437 °C částečně odloučená binární eutektická fáze (δ -fáze + γ -fáze). [2; 3]

V hořčíkových slitinách je typická segregace legujících prvků, kdy konkrétně v tomto případě byla nerovnoměrná distribuce hliníku v dendritických oblastech. Dendritická mikrostruktura je charakterizována přítomností substitučního tuhého roztoku a eutektickou fází (δ + γ). V centrální oblasti dendritů byl silně vyčerpán hliník, zatím co v eutektických oblastech byla jeho koncentrace vyšší. Taková distribuce hliníku je velmi často pozorována v gravitačně odlité slitině AZ91. Přítomnost malého množství manganu ve zkoumané slitině AZ91 způsobí také tvorbu fáze Al_8Mn_5 . [2; 3]

Při odlévání do pískové formy je čas tuhnutí slitiny 680 sekund, kdy během této doby se ve struktuře vytvoří diskontinuální precipitáty, které vznikají z přesyceného tuhého roztoku hliníku v hořčíku v důsledku pomalého ochlazování odlitků pod teplotu solvus (solvus – křivka charakterizující v rovnovážném fázovém diagramu závislost rozpustnosti legujícího prvku v tuhém roztoku). Diskontinuální nebo také buněčná precipitace je střídání se vrstev precipitátu a téměř rovnovážné matricové fáze (substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku). [2; 3]

Naopak v článku [4] od autora Tkacz J. a kol. je uvedeno, že diskontinuální precipitát neobklopuje eutektickou fází (δ -fáze + γ -fáze), ale intermetalickou sloučeninu $Mg_{17}Al_{12}$. Hlavní fází podle autora je stejně jako v článku [3] substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku. S ohledem na přídavek legujícího prvku manganu jsou také pozorovatelné ostře ohraničené světlé částice fáze na bázi Al_xMn_y .



Obrázek 1: Typický vzhled mikrostruktury slitiny AZ91;elektronový rastrovací mikroskop [4]

2.2 Bezproudá depozice

Proces je založen na přenosu elektronů pomocí chemické reakce, proto se někdy označuje jako proces chemické depozice. Postupy vylučování kovů bezproudou depozicí lze dle autora Gawrilova [5] rozdělit do následujících tří skupin:

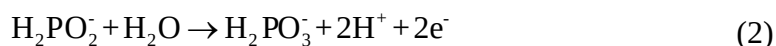
1. Depozice založená na iontové výměně nebo na výměně nábojů (cementace, ponorové povlakování¹, vytěšňovací reakce).
2. Depozice, při které je pokovovaný kov ponořen společně s druhým kovem (stejný jako kov v roztoku) do lázně obsahují pokovující kov.
3. Depozice, kdy je z roztoku obsahující redukční činidlo vylučován pokovující kov na katalyticky aktivní povrch pokovovaného kovu.

Metody založené na redukci pokovujícího kovu dosáhly širšího uplatnění až na konci 90. let 20. století, kdy v některých aplikacích nahradily galvanické vylučování těchto kovů (např. Ni,...). [6]

2.2.1 Beproudá depozice niklu

Chemickou depozicí niklu pomocí dihydrido-dioxofosforečnanu sodného (v technické praxi, a bohužel často též i v odborné literatuře, označovaného nesprávně fosforan) lze popsat níže uvedenými oxidačně redukčními reakcemi (Rovnice 1 a 2). Redoxní potenciál proti standardní vodíkové elektrodě (standard hydrogen electrode, SHE) tohoto procesu nabývá kladné hodnoty a je roven +0,25 mV. [7]

¹ Jedná se o překlad z anglického „immersion plating“, což lze v anglicky psané literatuře (např. v [55]) v dané souvislosti chápat již jako terminus technicus. Český překlad je zde poněkud zavádějící, protože ponorovým způsobem lze provádět téměř všechny typy povrchových úprav.



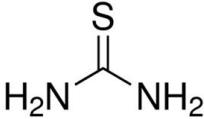
Tyto reakce nepřesně popisují průběh bezproudého pokovování, jelikož depozice kovu je také doprovázena vývinem plynného vodíku a redukcí fosforu v oxidačním čísle V na fosfor elementární. Detailní popis reakčního mechanismu bude uveden v následujících kapitolách. Výhoda chemické depozice spočívá v tom, že při stejných časech lze dosáhnout vyšších hodnot tloušťky o rovnoměrné tlusté vrstvě i u rozměrově složitých vzorků než v případě použití immersion plating. [7]

2.2.2 Přehled komponent lázně pro bezproudou depozici niklu

Lázně pro bezproudé (chemické) niklování jsou velmi komplexní systémy, které se skládají z celé řady složek. Nejvhodnější rozdělení těchto složek je dle jejich funkce, jež plní v niklovací lázni. Souhrnný přehled složek, včetně jejich funkce a příkladů jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 1). [6]

Tabulka 1: Přehled složek lázně pro bezproudou depozici niklu [6]

Složka	Obecný popis působení	Příklad
Sloučenina niklu	Zdroj nikelnatého kationtu	NiSO_4 NiCl_2 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$
Redukční činidlo	Dodává elektrony potřebné k redukcí niklu přímou oxidací některého vlastního atomu (hydrazin) nebo odštěpením redukující částice (hydridy)	NaH_2PO_2 NaBH_4 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Komplexotvorné činidlo	Tvoří nikelnaté komplexy o vhodné stereochemii a s přiměřeně nízkou konstantou stability, snižuje koncentraci volných kationtů a zabraňuje tak srážení $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, působí jako pufr.	monokarboxylové kyseliny R-COOH dikarboxylové kyseliny HOOC-R-COOH hydroxykarboxylové kyseliny HO-R-COOH Aminoalkoholy HO-R-NH_2
Urychlovač	Aktivuje H_2PO_2^- . Jedná se o brønstedovské báze, které oslabují vazbu P-H a urychlují	Aniont od mono- nebo dikarboxylové kyseliny

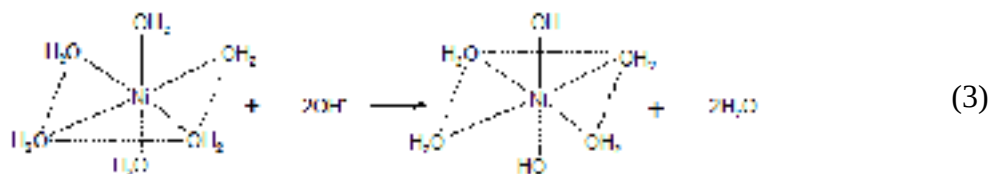
	tak depozici, mechanismus působení oponuje stabilizátorům (viz níže) a komplexotvorným činidlům (tvoří stabilnější komplexy, ze kterých se nikl obtížněji uvolňuje).	Fluoridy Boridy
Stabilizátor	Zabraňuje nežádoucím reakcím rozkladu roztoku tím, že chrání katalyticky aktivní nuklea (viz níže).	Kationty Pb, Sn, As, Mo, Cd, Tl, Thiomočovina 
Pufr	Dlouhodobější regulace pH	Sodná sůl komplexu, volba závisí na použitém pH.
Regulátor pH	Korekce pH na požadovanou hodnotu.	NH ₃ HCl H ₂ SO ₄ Na ₂ CO ₃
Smáčecí činidlo	Orientací hydrofobní části molekuly ke kovovému povrchu (případně působením na mastné znečištění) zvyšují jeho smáčivost (hydrofilní část molekuly je orientována do vodného roztoku – dojde ke snížení povrchového napětí (případně dispergaci mastných nečistot)	Iontové a neiontové povrchově aktivní látky

Tato tabulka poskytuje pouze informace obecného charakteru, proto důvody výběrů konkrétních typů látek a detailní popisy jejich funkce v niklovacích lázních jsou popsány v pracích [6], [7] a [8].

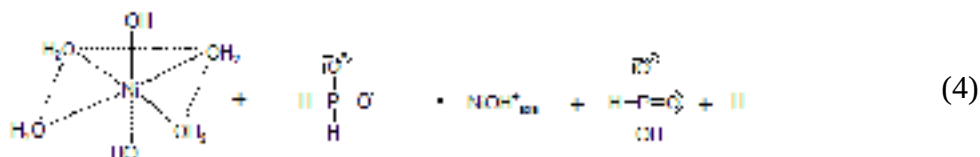
2.2.3 Donor-akceptorní mechanismy

Čtvrtý mechanismus využívá k popisu bezproudé depozice vytvoření donor akceptorových vazeb mezi hydroxylovými ionty a oktaedrickým hexaaquanikelnatým komplexem, který je přítomen v niklovací lázni. Tento mechanismus, který jako první navrhli Cavallotti a Salvago ve své práci [9], odpovídá také výsledkům kalorimetrických studií provedených autory Rondin a Hintermann. [7; 10]

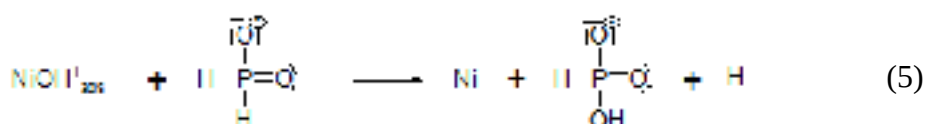
Je třeba podotknout, že v následujících odstavcích převládá naše vlastní interpretace údajů uvedených v [9] poměrně stroze. V publikaci není příliš rozváděna struktura účinkujících molekul a iontů, místy není vyrovnaná nábojová bilance reakčních schémat apod. S ohledem na výsledky uvedené v práci [8] lze považovat tento model i přes formální nedokonalost za poměrně realistický.



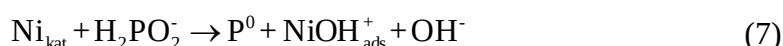
Vzniklý dihydroxotetraaquanikelnatý komplex při reakci s dihydrido-dioxofosforečnanem postupně uvolňuje hydroxidové anionty, které atakují vazbu P-H v H_2PO_2^- aniontu (pevnost vazby $321 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [11]). Reakcí vzniká hydridohydrogenfosforečnanový aniont s vazbou P-OH, jejíž pevnost je $335 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [12] a zároveň postupným vyprázdněním koordinační sféry niklu dojde ke vzniku hydroxonikelnatého kationtu. Tento kationt je naadsorbovaný na pokovovaném substrátu a vzniká v poslední fázi vyprazdňování koordinační sféry. Dochází k přesmyku a vytvoří se kovalentní vazba. Během této reakce (Rovnice 4) se také uvolňují hydridové ionty, přičemž autoři zde pravděpodobně nerespektují zachování náboje, kdy u vodíku chybí záporný náboj (hydridový aniont). [7]



V druhé fázi postupné redukce reaguje hydroxonikelnatý kationt s molekulou aniontu dihydrido-dioxofosforečnanu za vzniku kovového niklu a atomárního vodíku, který v dalším kroku reaguje za vzniku plynného vodíku.

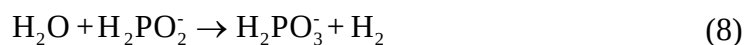


Dle autorů Cavallotti a Salvago [9] může katalyticky aktivní nikl na povrchu pokovovaného substrátu reagovat s dihydrido-dioxofosforečnanem za vzniku elementárního fosforu.

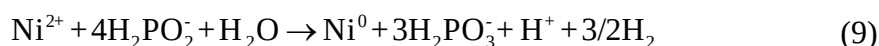


Současně probíhá zpětná hydrolyza hydroxonikelnatých kationtů. Nicméně autoři Cavallotti a Salvago připouštějí možnost konkurenční reakce katalyticky aktivního niklového povlaku s dihydrido-dioxofosforečnanovým aniontem, kdy tato reakce hraje roli v laminární morfologii obsahu fosforu v Ni-P povlaku. Jestliže je na povrchu substrátu zajištěn stálý přísun hydroxonikelnatých kationtů, tak k redukci fosforu nedochází (Rovnice 5). Pokud tomu tak není, probíhá konkurenční reakce (Rovnice 7) a v Ni-P povlaku se při redukci zvyšuje

obsah elementárního fosforu. Silné redukční účinky dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu rovněž mohou dle těchto autorů způsobovat také redukci vody za uvolňování plynného vodíku.

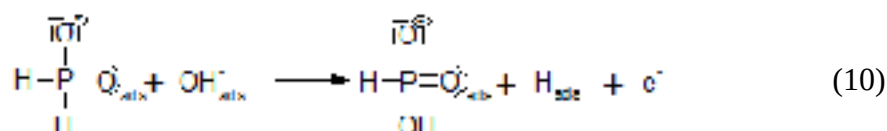


Autoři Randin a Hintermann dle konvence popisují rovnici bezproudé depozice niklu pomocí níže uvedeného schématu, kde molární poměr $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ má hodnotu 0,25. [7; 9; 10]

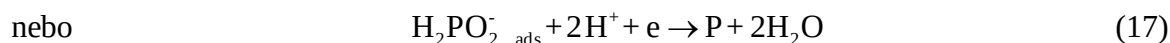
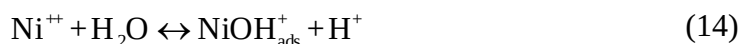
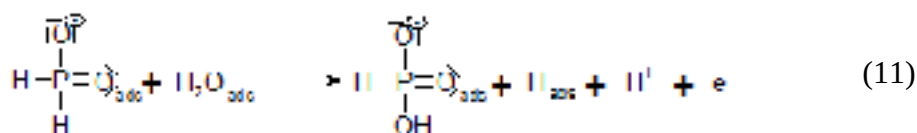


2.2.4 Mechanismus adsorpce H_2PO_2^- a OH^- na katalyticky aktivní niklový povrch

Následující mechanismus chemické depozice Ni-P povlaku na kovový substrát popsal ve své práci [13] Bielinski. Autor předpokládal, že v první fázi depozice dochází k adsorpci H_2PO_2^- a OH^- iontů na katalyticky aktivní niklový povrch (*Rovnice 10*) a v další fázi se iniciují řetězové na sebe navazující redukčně oxidační elektrochemické reakce.

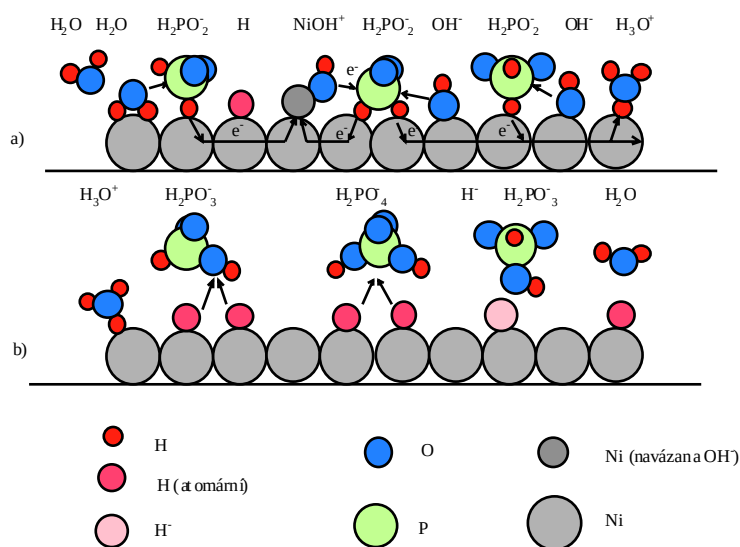


Jelikož chemická depozice niklu probíhá ve vodném prostředí, tak dihydrido-dioxofosforečnanové ionty mohou s tímto prostředím reagovat podle *rovnice 11*. Následující sled reakcí (*rovnice 12-17*) popisuje vylučování částic niklu a elementárního fosforu na pokovovaném substrátu.



Schematické znázornění vzniku Ni-P povlaku metodou bezproudé depozice podle autora Bielinského lze vidět na (*Obrázek 2*), přičemž schéma vychází z výše uvedených rovnic, které platí za těchto předpokladů. [6; 13]

1. Částice niklu na povrchu pokovovaného substrátu mají obvykle v důsledku adsorpce okolních iontů záporný náboj a před zahájením reakcí jsou adsorpčním mechanismem pokryty silnou vrstvou molekul H_2O , OH^- , NiOH^+ , H_2PO_2^- a dalšími speciemi. Důležité je, aby byly nejsilněji adsorbovány právě molekuly H_2PO_2^- .
2. Elektrony uvolněné z dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu jsou přenášeny do rohu tetraedru přes atomy vodíku a mohou být dále předány např. niklu, kde umožní jeho redukci. Může však docházet k hromadění hydridových iontů až do stavu, kdy proběhne redukce NiOH^+ nebo jiných specií.
3. Elektrokatalytické vlastnosti pokovovaného kovu ovlivňují životnost hydridových iontů na povrchu tohoto kovu.



Obrázek 2: Schéma chemické depozice Ni-P povlaku a) před depozicí, b) po depozici [13]

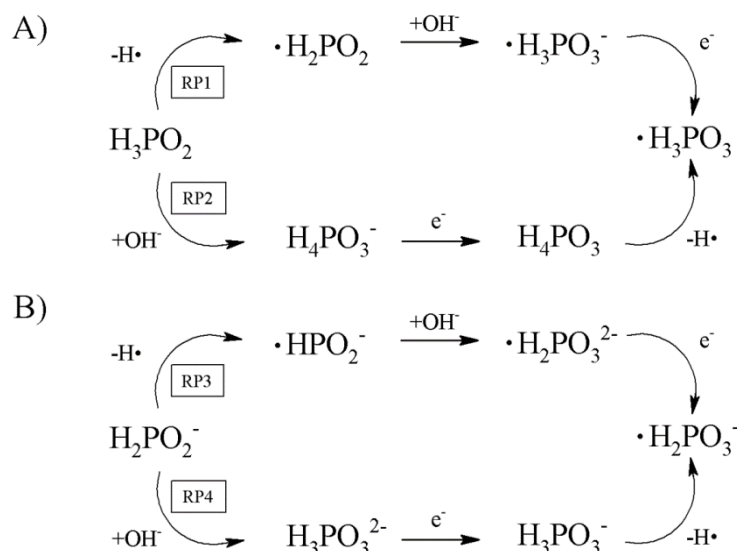
Pro úplnost lze konstatovat, že vznikla též řada publikací sledujících vlivy konkrétních podmínek při depozicích, za všechny může být zmíněno [14], kde Parker řeší vliv složení lázně na rychlost depozice, stabilitu a životnost lázně a v neposlední řadě se zabýval kvalitou depozice. Naopak autor Elze ve své práci [15] popisuje vliv inhibitorů na chemickou depozici Ni-P povlaku.

2.2.5 Využití EIS pro popis oxidace dyhydrido-dioxofosrečnanové aniontu

Na předchozí výzkum v oblasti popisu mechanismu oxidace dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu během depozice Ni-P povlaku od autorů T. Homma a kol. navázali G. Cui a kol., kteří v práci [16] využili elektrochemické impedanční spektroskopie a základů teorie funkcionalu hustoty (DFT) spolu s analýzou přirozených vazebných orbitalů (NBO) k studiu oxidace H_2PO_2^- při reakci s nikelnatými kationty v kyselých a alkalických niklovacích lázních.

Autory bylo metodu EIS prokázáno, že v rozsahu pH 5,5 až 9,5 existují tři hlavní elektrochemické děje při procesu bezproudé depozice Ni-P povlaků. První část křivky je přiřazená kapacitní smyčce ve vysokofrekvenční oblasti (CL-H), druhou je indukční smyčka v středofrekvenční složce (IL-M) a poslední kapacitní smyčka se nachází v nízkofrekvenční oblasti (CL-L). Současně v kombinaci s metodou DFT a NBO může elektrochemická

impedanční spektroskopie poskytnout přesvědčivé důkazy o probíhajících dějích a zároveň jim přiřadit příslušné EIS smyčky. V první fázi byly prokázány pro každé prostředí dvě možné reakční cesty (Obrázek 3).



Obrázek 3: Mechanismus oxidace molekuly dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu v kyselém prostředí (A) a v alkalickém prostředí (B) [16]

Jednou z nich je primární dehydrogenací molekuly dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu (D-RP, direct reduction pathways) nebo druhá adsorpce OH^- na molekulu H_2PO_2^- (A-RP, addition reduction pathways). Porovnáním energetických hladin všech reagujících specií, které se procesu účastní, bylo možné dojít k závěru, že reakční cesta přes adsorpci OH^- je energeticky výhodnější jak v kyselých tak v alkalických niklovacích lázních.

Podle výsledků získaných oběma metodami může být přítomnost smyčky IL-M ve středofrekvenční oblasti přičítána tvorbě a následnému rozpadu $[\text{Ni}^{\text{I}}-\text{H}_3\text{PO}_2(\text{OH})]$ a kapacitní smyčka (CL-L) v nízkofrekvenční oblasti odpovídá vzniku $[\text{H}_2\text{PO}_2(\text{OH})]$ na povrchu elektrody. Kombinace metod EIS a teorie DFT je užitečná a použitelná pro studium povahy interakce katodových a anodových reakcí během procesu depozice Ni-P povlaků.

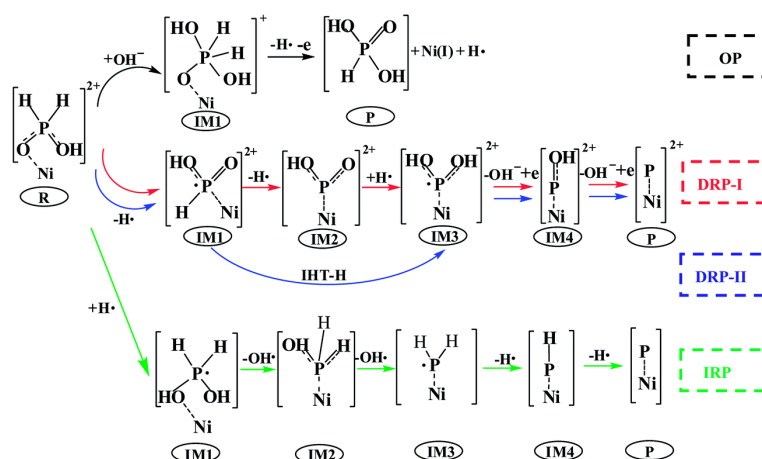
Pro popis mechanismus redukce molekuly dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu, respektive kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové existují dva možné přístupy. První popsal ve své práci [17] A. Brenner, který předpokládá přímý vznik elementárního fosforu, kdy redukční činidlo obsahující fosfor nejdříve ztratí oba navázané vodíky a v další fázi děje zanikají dvě vazby P-O. Zcela odlišná je reakční cesta popsána v literatuře [18; 19; 20], při které naopak vzniká elementární fosfor nepřímou reakcí. Klíčovým meziproduktem této reakční cesty je sloučenina PH_3 , která vznikne zánikem dvou vazeb P-O a následným spojením s jedním radikálem vodíku.

Autoři G. Cui a kol. se v článku [21] zabývali experimentálním a teoretickým popisem mechanismu depozice Ni-P povlaků pomocí metody DFT a EIS a navazujícímu využití těchto poznatků pro přípravu nemagnetických Ni-P vrstev na HDD discích. Všechny výpočty DFT metody byly provedeny softwarem Gaussian 03 za použití hybridního funkcionálu B3LYP

(nepoužívanější kvantově-chemická metoda). Při výpočtech byla pro vodík, kyslík, chlor a fosfor použita báze typu 6-311G(d,p) a báze LANL2DZ pro atomy niklu.

Metodou rentgenové fluorescence (XRF) bylo analyzováno, že s rostoucí hodnotou pH niklovací lázně klesá obsah fosforu v Ni-P povlácích z původní hodnoty 13,8 hm. % při pH = 5 na konečnou hodnotu 4,3 hm. % při pH = 9. Z tvaru hysterezních smyček Ni-P povlaků s různým obsahem fosforu bylo dále prokázáno, že Ni-P povlaky s vysokým obsahem fosforu vykazují nemagnetické vlastnosti a jsou vhodnou povrchovou úpravou pro HDD disky. [21]

Na (Obrázek 4) jsou znázorněny spřažené reakční cesty nikelnatého kationtu a molekuly redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu respektive kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové. Reakční cesty zahrnují jednu oxidační dráhu (oxidation pathway, OP) a tři možné redukční dráhy (direct reduction pathways: DRP-I, DRP-II a indirect reduction pathway: IRP). Během reakční cesty OP se adsorbuje OH^- na $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{PO}_2)]^{2+}$ a vzniká meziprodukt $[\text{Ni}(\text{H}_4\text{PO}_3)]^+$ (označení: IM1), který se dále rozkládá za uvolnění radikálu vodíku a jednoho elektronu. V případě reakční cesty DRP-I se z $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{PO}_2)]^{2+}$ postupně uvolňují dva radikály vodíku, přičemž v dalším kroku se hydrogenací změní vazba $\text{P}=\text{O}$ na vazbu jednoduchou $\text{P}-\text{OH}$. Konečným reakčním krokem je ztráta dvou hydroxylových skupin z meziproductu $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)]^{2+}$ (označení: IM3). Reakční dráha DRP-II se od předchozí DRP-I liší tím, že dochází k intermolekulárnímu přenosu vodíku u meziproductu IM1. V prvním kroku se opět z $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{PO}_2)]^{2+}$ uvolňuje jeden radikál vodíku a vzniká meziprodukt IM1. V navazující fázi dochází k intermolekulárnímu přenosu vodíku z atomu fosforu na atom kyslíku. Poslední částí je stejně jako u předchozí reakční dráhy DRP-I ztráta dvou hydroxylových aniontů. Redukce fosforu a s tím související dopování niklového povlaku fosforem probíhá reakční dráhou IRP. Na atom kyslíku v $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{PO}_2)]^{2+}$ se naadsorbuje radikál vodíku a vzniká meziprodukt IM1, který následně postupně ztrácí dva hydroxylové anionty. Vytvoří se tak radikálový meziprodukt $[\text{Ni}(\text{PH}_2)]$, z kterého se postupně odštěpí oba hydridové vodíky. [21]



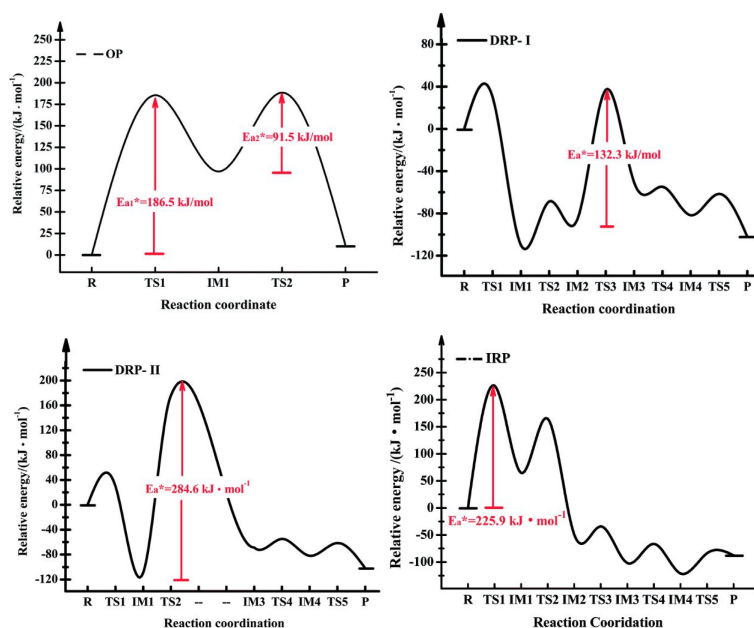
Obrázek 4: spřažené reakční cesty nikelnatého kationtu a molekuly redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu respektive kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové; oxidační dráha (OP) označena černou čarou, přímá redukční dráha (DRP-I) označena červenou čarou, přímá redukční dráha (DRP-II) označena modrou čarou a nepřímá redukční dráha (IRP) označena zelenou barvou [21]

Výše popsané reakční dráhy byly studovány také z pohledu energetických bariér, které je nutné překonat při vzniku jednotlivých intermediálních (IM) a tranzitních (T) stavů kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové. U oxidační dráhy (OP) je dosaženo nejvyšší energetické bariery $186,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ při ztrátě jednoho atomu vodíku a jednoho elektronu, kdy vzniká sloučenina typu TS1. V porovnání s hodnotu $236,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, kterou vypočítal T. Homma [22], je tato hodnota energetické bariéry nižší. Snížení hodnoty energie může být přičítáno katalytickým účinkům Ni(II) a Ni₉ klastru. [21]

Při přímé redukci DRP-I je energetická bariera sloučeniny TS1 $42,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, přičemž po zániku vazby P-H v sloučenině IM1a následné hydrogenaci atomu vodíku na vazbu P=O vzniká meziprodukt IM3 s nejvyšší energetickou bariérou $132,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. [21]

Na rozdíl od DRP-I se u reakční dráhy DRP-II uplatňuje intermolekulární přenos vodíku z atomu fosforu na atom kyslíku. Konkrétně se P-H vazba nejdříve rozdělí a v dalším kroku se vodík přenese na atom kyslíku a vytvoří se vazba P-OH. Energetická bariera vzniku meziproduktu IM3 byla vypočtena $284,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. [21]

Během nepřímé redukce se v první fázi po adsorpci radikálu vodíku na atom kyslíku přeruší vazba P=O a vzniká meziprodukt IM1 s energetickou bariérou $225,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Meziprodukt IM1 následně postupně ztrácí dva hydroxylové anionty. Vytvoří se tak radikálový meziprodukt [Ni(PH₂)], z kterého se dále odštěpí oba hydridové vodíky. V zásadě je možné konstatovat, že po překročení stavu TS1 probíhá redukce na elementární fosfor s relativně nízkými energetickými bariérami. [21]

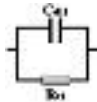
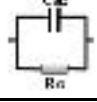


Obrázek 5: Potenciální profil energie pro jednotlivé reakční cesty s označením maximální energetické bariéry; R – reaktant, P – produkt, TS – tranzitní stav meziproduktu a IM – intermediální stav meziproduktu [21]

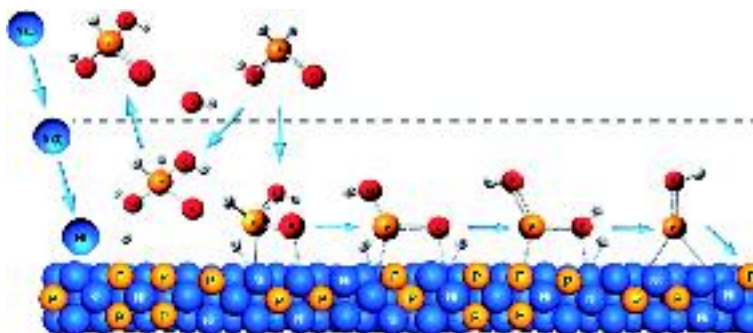
Je zřejmé, že energetická bariéra v DRP-I dráze je mnohem nižší než v případě dráhy DRP-II nebo IRP. To znamená, že DRP-I reakční cesta je považována za dominantní během redukce molekuly dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu. Současně energetická bariéra cesty IRP je blízká OP ($186,5$ vs. $225,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) a je velmi obtížné je rozlišit pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie. [21]

Elektrochemická impedanční spektroskopie prokázala, že během procesu depozice Ni-P vrstev probíhají na povrchu pokovovaného kovu tři hlavní elektrochemické procesy. Patří mezi ně nabíjení a vybíjení v elektrické dvojvrstvě, dále adsorpce nestabilních meziproduktů na povrch niklu a také adsorpce Ni-P sloučenin meziproduktů na povrch niklu.

Tabulka 2: Vztah mezi Nyquistovým grafem a mezifázovou reakční charakteristikou [21]

Frekvenční oblast	Elektrický element	Mezifázová reakční charakteristika	Odpovídající specie
Vysoká		Nabíjení - vybíjení v elektrické dvojvrstvě	Ni^{2+} , H_2PO_2^- , H_3PO_3 H^+ , OH^-
Střední		Adsorpce nestabilního meziproduktu na povrch niklu	Ni (I)
Nízká		Adsorpce Ni-P sloučenin meziproduktů na povrch niklu	OP-IM 1, H RP-IM 2, IM 3, IM 4, P

Z naměřených dat a teoretických poznatků autoři formulovali možný mechanismus procesu bezproudé depozice Ni-P povlaků (Obrázek 6). Po čas depozice přijímají nikelnaté kationty elektrony, které se uvolnily z vodíkového radikálu při reakci s hydroxylovým aniontem. Během oxidace kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové $[\text{H}_3\text{PO}_2]$ se po adsorpci hydroxylového aniontu uvolní jeden radikál vodíku a elektron. Vyšší koncentrace hydroxylových aniontů podporuje právě oxidaci kyseliny. Na druhé straně se při redukci kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové $[\text{H}_3\text{PO}_2]$ krok za krokem uvolní dva vodíkové radikály a vzniklý meziprodukt $[\text{HPO}_2]^{2+}$ je schopen zpět zachytit jeden radikál vodíku. Následné postupné uvolnění dvou hydroxylových skupin z $[\text{H}_2\text{PO}_2]^{2+}$ vede k dopování niklového povlaku elementárním fosforem. Vodíkové radikály jsou více stabilní v prostředí s relativně nízkým pH, protože nemají možnost vzájemné reakce s hydroxylovými anionty. [21]



Obrázek 6: Oxidačně-redukční reakční mechanismy kyseliny dihydrido-dioxofosforečné během depozice Ni-P povlaku na povrchu niklu [21]

Hořčíkové slitiny

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST I

3.1 Technologický popis hořčíkových slitin

Pro experimenty byly použity hořčíkové slitiny AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41, které byly dodány ve formě tvářených plechů firmou Salzgitter Magnesium-Technologie GmbH. Hořčíkové plechy AZ31 (tl. 1,6 mm), ZE10 (tl. 1,6 mm) a ZE41 (tl. 2 mm) byly vyrobeny metodou Direct Chill casting a AZ61 (tl. 0,8 mm) metodou Twin Roll casting. Naopak pláty slitiny AZ91 (tl. 5 mm) byly vyrobeny metodou tlakového lití firmou China Hunan High Broad New Material Co., Ltd.

3.2 Metodika chemického a metalografického hodnocení hořčíkových slitin

Tabulka 3: *Postup a podmínky procesu broušení a leštění hořčíkových slitin AZ31, AZ61, AZ91, ZE10 a ZE41*

Proces		Brusné/leštící medium	Smáčedlo
Broušení	#320 SiC papír	–	voda
	#800 SiC papír	–	voda
	#1200 SiC papír	–	voda
	#4000 SiC papír	–	voda
Leštění	MOL plátno	Diamantová pasta 3 μm	isopropanol
	NAP plátno	Diamantová pasta 1 μm	isopropanol
	NAP plátno	Diamantová pasta ¼ μm	isopropanol

Vyleštěné plochy vzorků slitin AZ31, AZ61, AZ91 a ZE10 byly leptány v řádu jednotek sekund pomocí leptadla acetic picral (4,2 g kyseliny pikrové, 10 ml kyseliny octové, 10 ml vody a 70 ml ethanolu). Vzorek slitiny ZE41 byl v první fázi leptán také leptadlem acetic picral, nicméně po naleptání byl ještě vystaven na několik sekund leptadlu Nital (2 hm. % kyseliny dusičné a 98 hm. % ethanolu).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE I

4.1 Popis struktury a chemická analýza slitiny AZ91

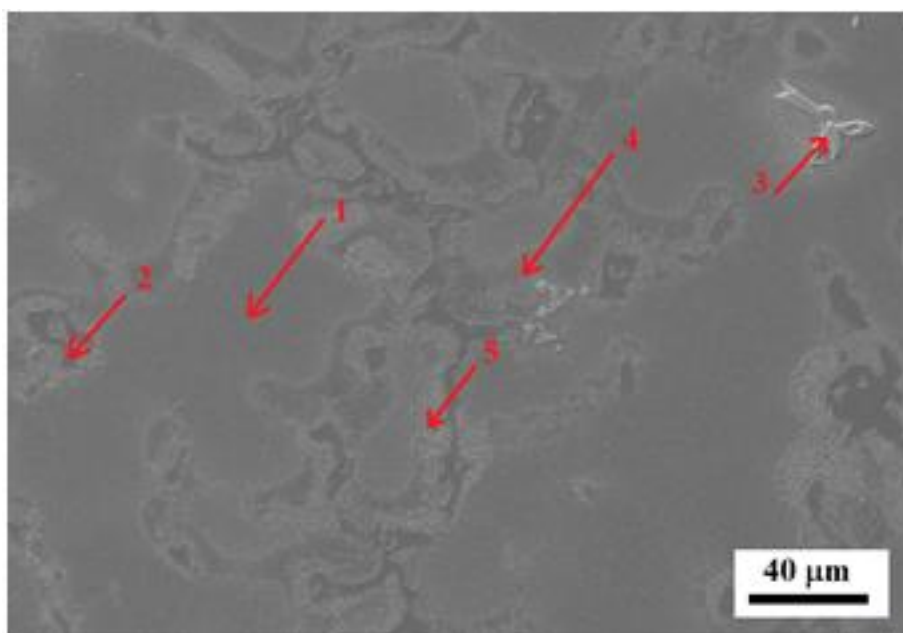
Chemické složení slitiny AZ91 změřené metodou GD-OES bylo porovnáno s předepsaným složením podle normy ASTM B93/B93M-15 a ASTM B94-13 [23; 24]. Bylo potvrzeno, že slitina AZ91 svým složením vyhovuje této normě.

Tabulka 4: Složení slitiny AZ91 definované normou ASTM B93/B93M-15, ASTM B94-13 a experimentálně stanovené metodou GD-OES

Prvek	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg	ostatní
	[hm. %]								
Norma	8,7-9,3	0,8-1,2	0-1,5	max. 0,02	max. 0,02	max. 0,005	max. 0,02	bal.	max. 0,3
Naměřené hodnoty	8,8	0,81	0,32	0,01	0,004	0,00	0,00	bal.	0,02

Po naleptání lité hořčíkové slitiny AZ91 pomocí acetic picral byla mikrostruktura slitiny pozorována rastrovacím elektronovým mikroskopu (Obrázek 7).

Majoritní fází je stejně jako u tvářených slitin AZ31 a AZ61 substituční tuhý roztok legujících prvků v hořčíku (δ -fáze), kdy ostře ohraničené tmavě šedé oblasti viz obr. 33 (označení 2) odpovídají $Mg_{17}(AlZn)_{12}$ a oblasti naopak nejsvětlejší (označení 3) ukazují na přítomnost fázi na bázi Al_xMn_y . V těsném okolí zrn $Mg_{17}(AlZn)_{12}$ jsou pozorovatelné tmavší oblasti (označení 4) fáze substitučního tuhého roztoku legujících prvků v hořčíku s vyšším obsahem hliníku. Oblasti s výraznou lamelovou strukturou (označení 5) odpovídají diskontinuálnímu precipitátu ($Mg_{17}Al_{12}$ + substituční tuhý roztok legujících prvků v hořčíku).



Obrázek 7: Popis fází hořčíkové slitiny AZ91; leptáno acetic picral; rastrovací elektronový mikroskop; 1) substituční tuhý roztok legujících prvků v hořčíku, 2) $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$, 3) světlé částice fází Al_xMn_y , 4) substituční tuhý roztok legujících prvků v hořčíku s vyšším obsahem hliníku, 5) diskontinuální precipitát ($Mg_{17}Al_{12}$ + δ -fáze)

Optimalizace Ni-P lázně

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST II

5.1 Postup optimalizace Ni-P lázně

Postup předúpravy povrchu hořčíkových slitin před depozicí a základní kompozice niklovací lázně byla převzata z práce [25]. Tato práce se zabývala prvotním primárním výzkumem v oblasti bezproudého depozice hořčíkových slitin. Celý proces povlakování je tvořen čtyřmi hlavními kroky, kdy bližší popis daného kroku včetně procesních podmínek je uveden v následující tabulce (Tabulka 5). Při přechodu z jednoho kroku na další byl u každého vzorku proveden třístupňový oplach destilovanou vodou, následně isopropanolem a na závěr osušení proudem teplého vzduchu.

Tabulka 5: Postup bezproudé depozice Ni-P povlaku na povrch hořčíkových slitin [25]

Proces	Složení	Koncentrace		Podmínky
Broušení	SiC (#1200)	–	–	–
Alkalické čištění	NaOH	10	[g·l ⁻¹]	60 °C
	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	50	[g·l ⁻¹]	20 min
Kyselé moření	NaNO ₃	5-10	[g·l ⁻¹]	20 °C
	CH ₃ COOH	20-40	[ml·l ⁻¹]	5 sekund
Besproudý povlak Ni-P	NiSO ₄ ·6H ₂ O	32,1	[g·l ⁻¹]	60 °C
	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	26,8	[g·l ⁻¹]	pH 6,8 ± 0,1
	C ₂ H ₅ NH ₂ (glycin)	16,1	[g·l ⁻¹]	(nastaveno pomocí roztoku NaOH)
	NH ₄ HF ₂	16,1	[g·l ⁻¹]	60 min

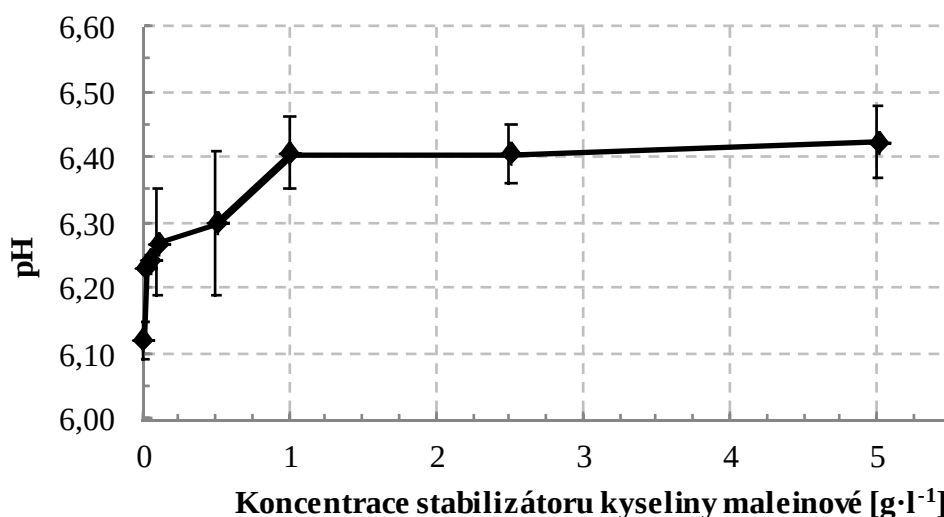
Z důvodu technologických a také kvalitativních bylo nutné výše uvedený postup depozice, respektive složení Ni-P lázně optimalizovat s cílem dosáhnout povlaků s nejvyšší jakostí. Dva důležité parametry pro každou niklovací lázeň je její stabilita a následná korozní odolnost vyloučených povlaků.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE II

Základní kompozice lázně uvedené v tabulce výše (Tabulka 5) je možné použít pro niklování hořčíkových slitin, nicméně vyloučené povlaky nesplňují požadavky na korozní odolnost a kvalitu. Současně dochází také k nežádoucímu rozkladu niklovací lázně po proběhnutí prvního MTO cyklu (metal turn over).

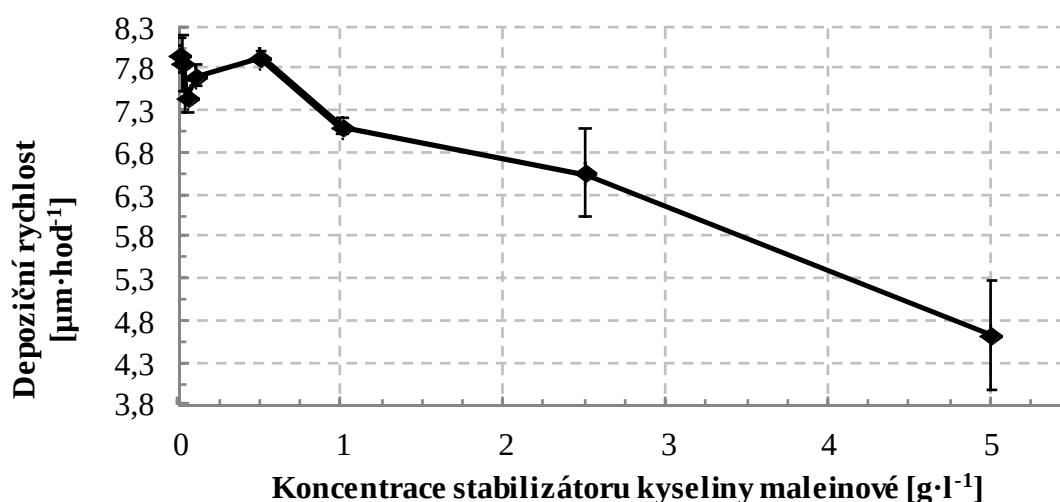
6.1 Vliv množství stabilizátoru na niklovací lázně

Lázně pro bezproudé niklování by mohly být za standartních podmínek provozovány bez přídavku stabilizátoru po dlouhou dobu, aniž by došlo k jejich rozkladu. Za běžných podmínek se však mohou lázně spontánně rozkládat. Rozkladu předchází nežádoucí zvýšení objemu uvolňovaného plynného vodíku, jenž má za následek vylučování černého kalu na dně nádoby a také na jejích stěnách.

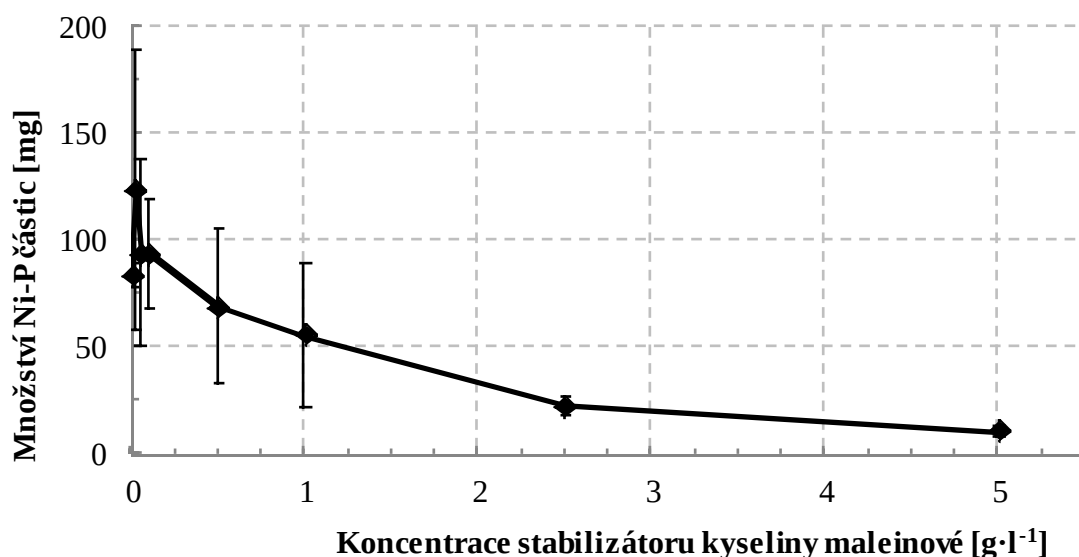


Obrázek 8: Vliv množství stabilizátoru kyseliny maleinové na pH niklovací lázně; měřeno po 12 hodinách po skončení depozice Ni-P povlaků na substrát AZ61

Vliv množství stabilizátoru kyseliny maleinové v niklovací lázni potvrzuje také množství nežádoucích Ni-P částic vyloučených v lázni po 12 hodinách od ukončení procesu pokovování. Po prvotním zvýšení při koncentraci 0,02 g·l⁻¹ dochází k postupnému snižování až na hodnotu $10,5 \pm 2,7$ mg při koncentraci stabilizátoru 5,00 g·l⁻¹. Pokud by stabilizace proběhla na 100 %, mělo by být množství vyloučených částic nulové. Nicméně nelze zanedbat skutečnost, že určitá část solí z lázně mohla i přes důkladné vícestupňové promytí zůstat na filtračních papírech. S ohledem na všechny stanovované parametry je možné konstatovat, že optimální koncentrace stabilizátoru kyseliny maleinové se pohybuje v rozsahu od 1,00 do 2,00 g·l⁻¹ niklovací lázně.



Obrázek 9 Vliv množství stabilizátoru kyseliny maleinové na depoziční rychlost; depozice nikl-fosforových povlaků na substrát AZ61



Obrázek 10: Vliv množství stabilizátoru kyseliny maleinové na množství vyloučených Ni-P částic z niklovací lázně; váženo po 12 hodinách po skončení depozice Ni-P povlaků na substrát AZ61

6.2 Vliv množství PAL na niklovací lázeň

Během procesu vylučování Ni-P povlaků vznikají jako vedlejší produkty kationty vodíku, respektive se uvolňuje plynný vodík. Vysoká koncentrace stabilizátoru v niklovací lázni by zabránila uvolňování vodíku, nicméně by se významně snížila depoziční rychlost nebo dokonce depozici zcela zastavila (Obrázek 9). Z tohoto důvodu je nutné do lázně přidat látku nebo kombinaci látek, které budou odvádět kationty vodíku, respektive plynný vodík od pokovovaného substrátu a současně negativně neovlivní proces pokovování. Plynný vodík na povrchu pokovovaného substrátu způsobuje vznik nežádoucích pórů a výsledného snížení korozní odolnosti připravených povlaků. Tyto požadavky splňuje skupina látek označovaných jako povrchově aktivní (zkráceně PAL). Povrchově aktivní látky mohou zvýšit smáčivost povrchu Ni-P povlaku snížením povrchového napětí, respektive se sníží vertikální složka (složka kohezní síly, která je k povrchu kapaliny kolmá) sil povrchového napětí mezi pevným povrchem a plynovou plochou vytvořené bubliny H₂. [26]

Tabulka 6: Synergetické účinky konstantního množství SDS (8,0 g·l⁻¹) a různého množství TergitolTM NP-9; zlepšení korozní odolnosti (ZELENÁ), nesplněny požadavky na korozní odolnost (ČERVENÁ)

Číslo experimentu			1	2	3	4	5	6
SDS	Koncentrace	[g·l ⁻¹]	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Tergitol TM NP-9	Koncentrace	[ppm·l ⁻¹]	50	100	200	500	750	1000
Doba expozice			[hod]					
			>10	>10	10-72	~72	~72	~72

Stejná sada experimentů (Tabulka 7) byla provedena také s povrchově aktivní látkou TritonTM X-100, kdy výsledky korozních testů byly stejné, jako v případě TergitoluTM NP-9. Niklovací lázeň je složitý systém, který obsahuje celou řadu složek, které se mohou vzájemně

ovlivňovat. Množství TergitoluTM NP-9 ani TritonuTM X-100 vyšší jak 500 ppm·l⁻¹ nevedlo k snížení porosity, respektive zvýšení korozní odolnosti povlaků.

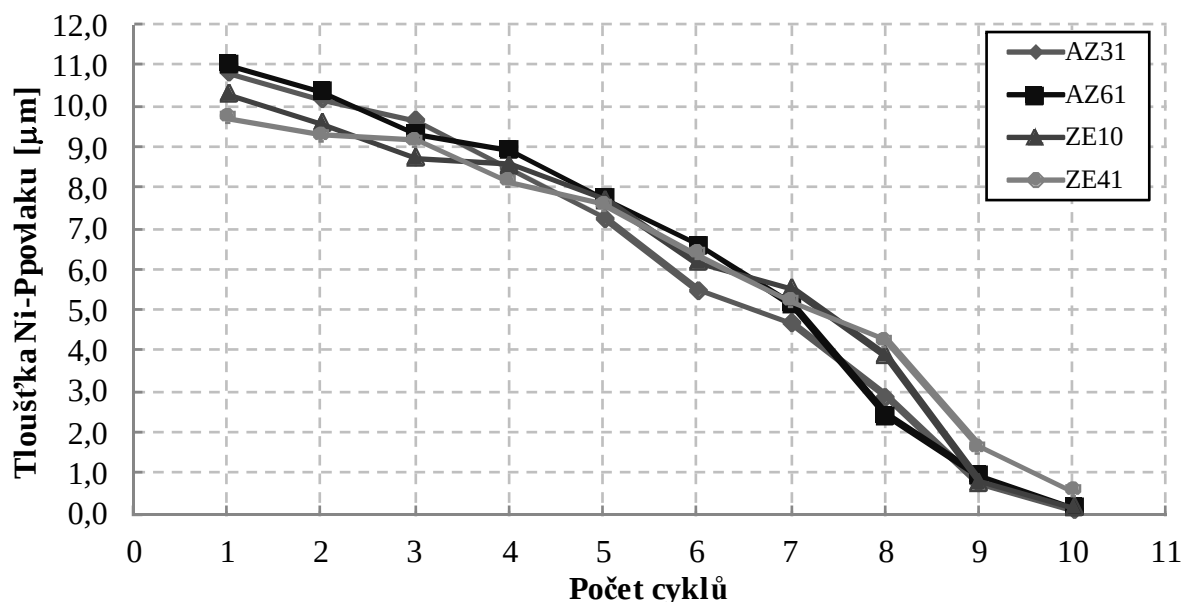
Tabulka 7: Synergetické účinky konstantního množství SDS (8,0 g·l⁻¹) a různého množství TritonuTM X-100; zlepšení korozní odolnosti (ZELENÁ), nesplněny požadavky na korozní odolnost (ČERVENÁ)

Číslo experimentu			1	2	3	4	5	6
SDS	Koncentrace	[g·l ⁻¹]	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Tritonu TM X-100	Koncentrace	[ppm·l ⁻¹]	50	100	200	500	750	1000
Doba expozice			[hod]	[hod]	[hod]	[hod]	[hod]	[hod]
			>10	>10	10-72	~72	~72	~72

Z výsledků stanovení korozní odolnosti Ni-P povlaků vyloučených na hořčíkových slitinách s různým typem povrchově aktivních látek, respektive jejich kombinací a množstvím vychází jako nejlepší řešení 8 g·l⁻¹ dodecylsíranu sodného a 500 ppm·l⁻¹ TritonuTM X-100 nebo 500 ppm·l⁻¹ TergitoluTM NP-9.

6.3 Maximální počet cyklů v Ni-P lázni

Výsledkem stanovení životnosti niklovací lázně bylo zjištění počtu cyklů (jeden cyklus = jedna hodina depozice na substrát AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41), kdy ještě nedochází k významnému poklesu depoziční rychlosti. Nejvyšší depoziční rychlosti bylo dosaženo během prvního procesu povlakování, při kterém byla rychlost depozice na jednotlivé hořčíkové slitiny v rozsahu od 11,0 do 9,7 μm·hod⁻¹. Po dosažení čtvrtého depozičního cyklu začal významný pokles depoziční rychlosti až na konečnou hodnotu od 0,1 do 0,6 μm·hod⁻¹ při desátém cyklu.



Obrázek 11: Závislost tloušťky Ni-P povlaku po 1 hodině depozice na počtu cyklů (jeden cyklus odpovídá ponoření, depozici 1 hodinu a vytažení jednoho kusu vzorku z Ni-P lázně); počet cyklů vyjadřuje množství postupně pokovených jednotlivých vzorků hořčíkových slitin

6.4 Výsledná kompozice niklovací lázně

V předchozích odstavcích jsou postupně komentovány výsledky optimalizace procesu depozice Ni-P povlaků, respektive složení niklovací lázně pro pokovení různých typů hořčíkových slitin. Pro přehlednost je konečná kompozice niklovací lázně a postup uveden níže v tabulce (Tabulka 8).

Tabulka 8: *Optimalizovaný postup bezproudé depozice Ni-P povlaku na povrch hořčíkových slitin*

Proces	Složení	Koncentrace		Podmínky
Broušení	SiC (#1200)	–	–	–
Alkalické čištění	NaOH	10	[g·l ⁻¹]	60 °C
	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	50	[g·l ⁻¹]	20 min
Kyselé moření	NaNO ₃	5-10	[g·l ⁻¹]	20 °C
	CH ₃ COOH	20-40	[ml·l ⁻¹]	5 sekund
Bezproudý povlak Ni-P	NiSO ₄ ·6H ₂ O	32,1	[g·l ⁻¹]	60 °C pH 6,8 ± 0,1 (nastaveno pomocí roztoku NaOH) 60 min
	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	26,8	[g·l ⁻¹]	
	C ₂ H ₅ NH ₂ (glycin)	16,1	[g·l ⁻¹]	
	NH ₄ HF ₂	16,1	[g·l ⁻¹]	
	Kyselina maleinová	1,0-2,0	[g·l ⁻¹]	
	Dodecylsíran sodný	8,0	[g·l ⁻¹]	
	Triton TM X-100	500	[pmm·l ⁻¹]	

Tento postup byl použit pro pokovení hořčíkové slitiny AZ31, AZ61, AZ91, ZE10 a ZE41, kdy u vyloučených povlaků byla provedena jejich základní charakterizace. Na obrázcích (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**) a (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**) jsou snímky povrchu Ni-P povlaků vyloučených na jednotlivých hořčíkových slitinách.

6.4.1 Tvrdost optimalizovaného Ni-P povlaku

Změřené hodnoty mikrotvrdosti podle Vickerse a tloušťky povlaku byly vždy pro každý vzorek statisticky zpracovány Dean-Dixonovým testem pro n = 10 a při hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Kritéria tohoto testu splnily všechny změřené hodnoty, proto nebylo nutné žádnou z nich vyřadit. Následně byla pro každý vzorek vypočtena příslušná průměrná hodnota.

Tabulka 9: *Základní charakterizace Ni-P povlaků vyloučených na různých typech hořčíkových slitin*

	AZ31	AZ61	AZ91	ZE10	ZE41
Depoziční rychlost	7,5 ± 0,3	7,0 ± 0,2	8,1 ± 0,4	7,2 ± 0,4	7,5 ± 0,1

$[\mu\text{m}\cdot\text{hod}^{-1}]$					
Tvrdość HV 0,025	710 ± 40	700 ± 20	670 ± 30	750 ± 80	770 ± 70
Složení Ni-P	$95,5 \pm 0,5 \text{ hm. \% Ni} + 4,5 \pm 0,5 \text{ hm. \% P}$				

Výsledky uvedené výše potvrdily, že nikl-fosforové povlaky fungují na principu bariéry [27]. Změnou pokovovaného substrátu není možné změnit vlastnosti vyloučeného Ni-P povlaku, ale s vhodnou předúpravou je možná jejich depozice na jakoukoliv hořčíkovou slitinu.

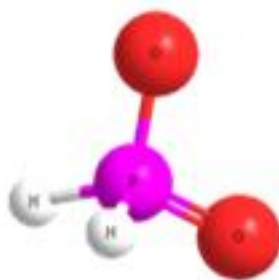
Charakterizace povahy vodíku v molekule H_2PO_2^-

7 VÝSLEDKY A DISKUZE III

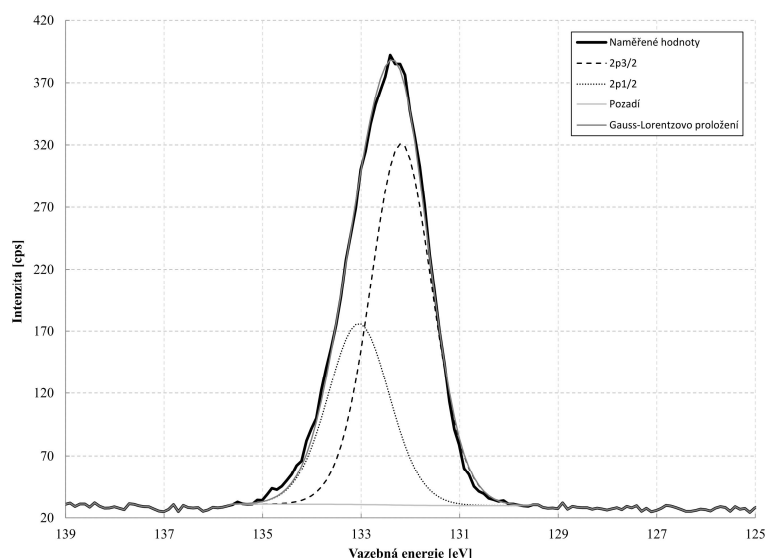
7.1 Hydridový vodík v molekule NaH_2PO_2

Jednou z hlavních složek niklovací lázně je redukční činidlo dihydrido-dioxofosforečnan sodný (oxidační číslo fosforu +V), který je velmi často odbornou veřejností nesprávně označován jako fosfornan sodný s oxidačním číslem fosforu +I. Základním předpokladem pro přesné určení oxidačního stavu fosforu, respektive jeho oxidačního čísla v sloučenině dihydrido-dioxofosforečnanu sodného je použití správných pravidel uvedených v tzv. Zlaté knize (Compendium of Chemical Terminology).

Na základě výše uvedených teoretických poznatků je možné konstatovat, že v redukčním činidle dihydrido-dioxofosforečnanu sodném je fosfor v oxidačním stavu +1, ale oxidační číslo je +V. Podle názvosloví IUPAC pro koordinační sloučeniny je nejpřesnější sumární zápis redukčního činidla pro bezproudou depozici $\text{Na}[\text{P}(\text{H})_2(\text{O})_2]$.



Obrázek 12: Kuličkový model aniontu redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného



Obrázek 13: XPS analýza molekuly redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného; rentgenové fotoelektronové spektrometrie

Teoretické poznatky a také měření na XPS potvrdily, že oxidační číslo fosforu v molekule redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného nabývá hodnoty +V a ve struktuře se nachází dva hydridové anionty.

Předúprava Mg slitin a její vliv na nukleaci a růst částic Ni-P

8 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST IV

8.1 Předúprava hořčíkových slitin a její vliv na nukleaci a růst částic Ni-P

Na základě pozorování jednotlivých naleptaných struktur, bylo usouzeno, že pro studium nukleace a růstu Ni-P částic bude nejvhodnější slitina AZ91. Pro experimenty byly připraveny vzorky slitiny AZ91 o přibližných rozměrech 10×10×5 mm.

8.1.1 Vliv předúpravy na morfologii povrchu a nukleaci částic Ni-P

Změna morfologie povrchu slitiny AZ91 po jednotlivých procesních krocích depozice Ni-P povlaků byla studována na vzorcích s označením A až E, kdy pouze u vzorků C a E byla provedena také pěti minutová depozice Ni-P povlaku.

Tabulka 10: Shrnutí procesních kroků realizovaných na jednotlivých vzorcích hořčíkové slitiny AZ91; zelená značka – krok realizovaný, červený křížek – krok nerealizovaný

Proces	Vzorek A	Vzorek B	Vzorek C	Vzorek D	Vzorek E
Broušení #1200	✓	✓	✓	✓	✓
Alkalické čištění	✗	✓	✓	✓	✓

Kyselé moření	✗	✗	✗	✓	✓
Bezprůdý povlak Ni-P	✗	✗	✓	✗	✓

8.1.2 Pozorování nukleace a růstu Ni-P částic v závislosti na čase depozice

Pro nukleaci a následný růst Ni-P částic jsou klíčové první okamžiky po vložení pokovovaného substrátu (AZ91) do niklovací lázně. Z tohoto důvodu byly pro pozorování těchto dějů zvoleny následující časy 3, 10, 30, 60 a 120 sekund. Pro následnou snazší orientaci ve výsledcích bylo u vzorků zvoleno označení F až J.

Tabulka 11: Shrnutí procesních kroků realizovaných na jednotlivých vzorcích hořčíkové slitiny AZ91; zelená značka – krok realizovaný včetně konkrétní doby depozice

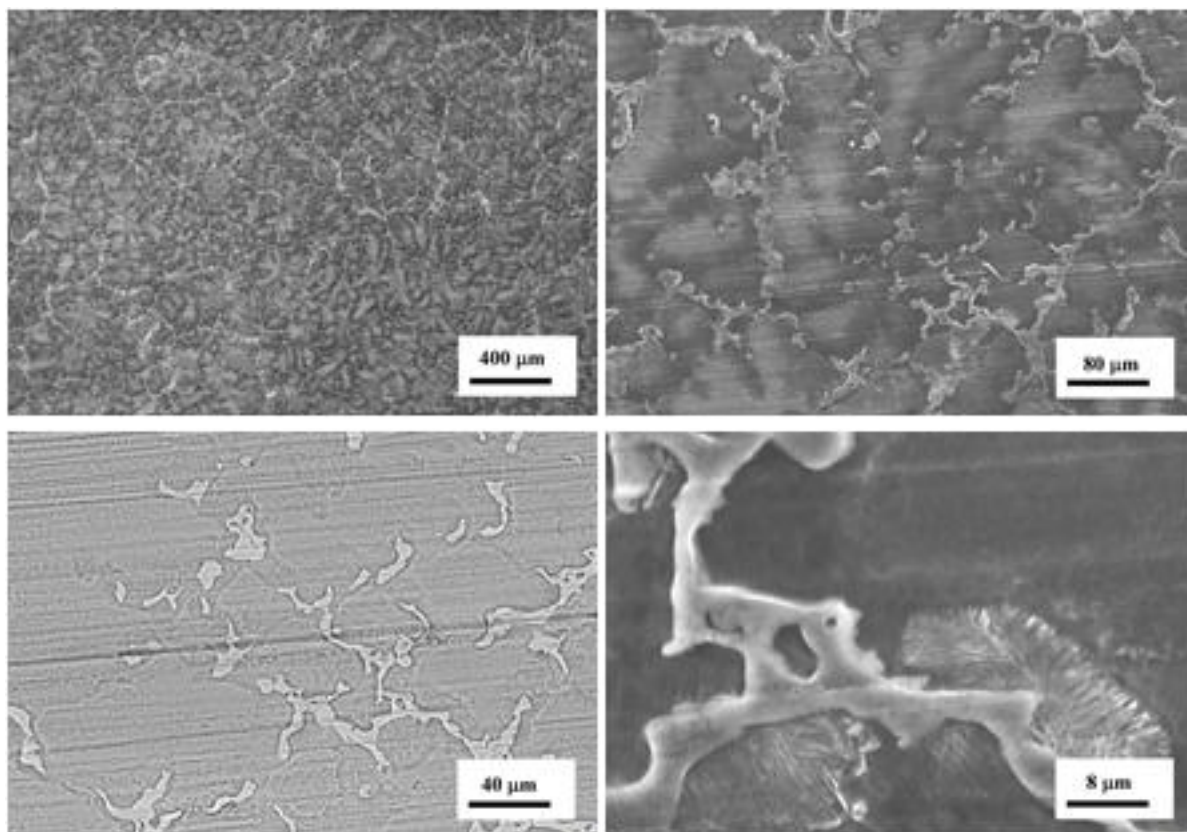
Proces	Vzorek F	Vzorek G	Vzorek H	Vzorek I	Vzorek J
Broušení #1200	✓	✓	✓	✓	✓
Alkalické čištění	✓	✓	✓	✓	✓
Kyselé moření	✓	✓	✓	✓	✓
Bezprůdý povlak Ni-P	✓ 3 s	✓ 10 s	✓ 30 s	✓ 60 s	✓ 120 s

9 VÝSLEDKY A DISKUZE IV

9.1 Vliv předúpravy na depozici Ni-P povlaků

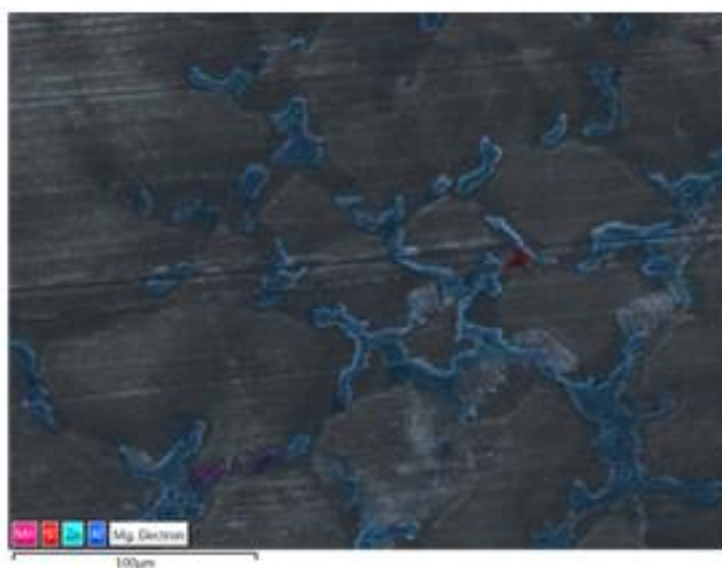
9.1.1 Kyselé moření

Proces kyselého moření je pro přípravu povrchu před depozicí bezprůdého Ni-P povlaku zcela klíčový. Během tohoto procesu byl v alkalickém roztoku očištěný povrch krátce a řízeně naleptán ve směsi kyseliny octové a dusičnanu sodného. Na obrázku (Obrázek 14) je možné pozorovat povrch slitiny po kyselém moření, kde každá z fází je leptána jinou rychlostí (liší se hodnoty korozních potenciálů). Hodnota korozního potenciálu fáze $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ nabývá hodnoty -1,31 V [28] a substitučního tuhého roztoku hliníku v hořčíku -1,55 V [28]. Z hodnot korozních potenciálů vyplývá, že substituční tuhé roztoky legujících prvků v hořčíku bude rozpouštěn vyšší rychlostí než $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$. Tento děj bylo následně možné pozorovat níže na snímcích reliéfu povrchu po procesu kyselého moření, kdy největší úbytky byly pozorovány u substitučního tuhého roztoku legujících prvků s vyšším obsahem hliníku a naopak u γ -fáze nebyl téměř patrný.



Obrázek 14: Snímky povrchu hořčíkové slitiny AZ91 po kyselém moření, na snímku vpravo dole detail lamelové struktury diskontinuálního precipitátu; vzorek C; rastrovací elektronový mikroskop (1., 2. a 4. snímek – SE; 3. snímek – BSE)

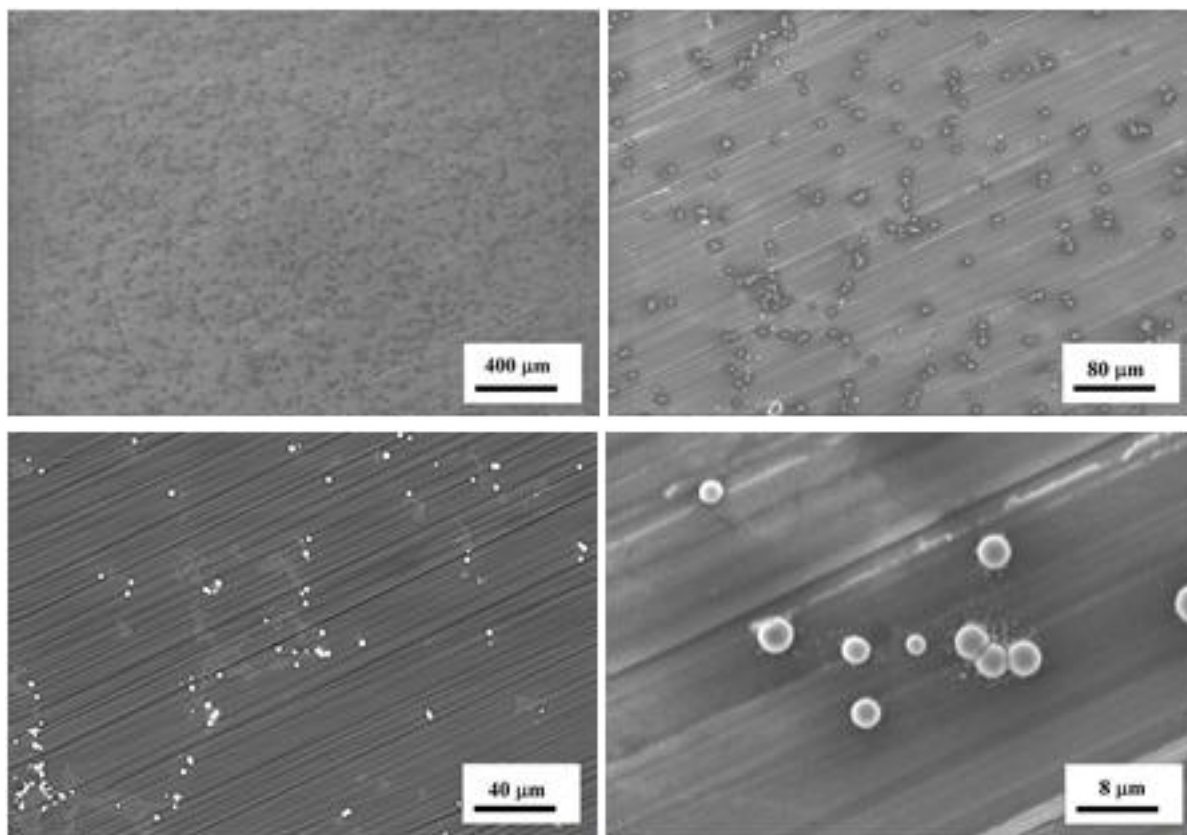
Jelikož roztok pro kyselé moření obsahuje určité množství kyseliny octové, tak se chová podobně jako leptací roztoky pro odhalení mikrostruktury. Vedlejší efektem kyselého moření bylo naleptání povrchu hořčíkové slitiny s následnou možností pozorovat, na které z fází začíná nukleace a růst Ni-P částic (více v navazující části této práce).



Obrázek 15: Kompletace jednotlivých prvkových map povrchu slitiny AZ91 po kyselém moření; červená oblast – částice na bázi křemíku, růžovo-fialová oblast – fáze Al_xMn_y , modré oblasti – fáze $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$; vzorek C; rastrovací elektronový mikroskop s EDS analýzou

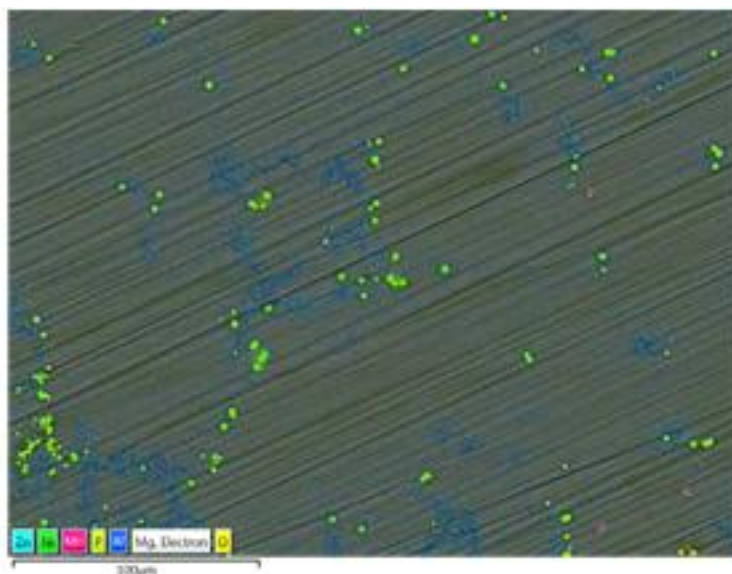
9.1.2 Depozice Ni-P povlaku bez kyselého moření

Na obrázku (Obrázek 16) jsou snímky povrchu slitiny AZ91 po pěti minutách depozice v niklovací lázni.



Obrázek 16: Snímky povrchu hořčíkové slitiny AZ91 po pěti minutách depozice v Ni-P lázni bez kyselého moření, kde je pozorovatelná zcela náhodná pomalá nukleace světlých částic Ni-P na celém pokovovaném povrchu slitiny AZ91; vzorek D; rastrovací elektronový mikroskop (1., 2. a 4. snímek – SE; 3. snímek – BSE)

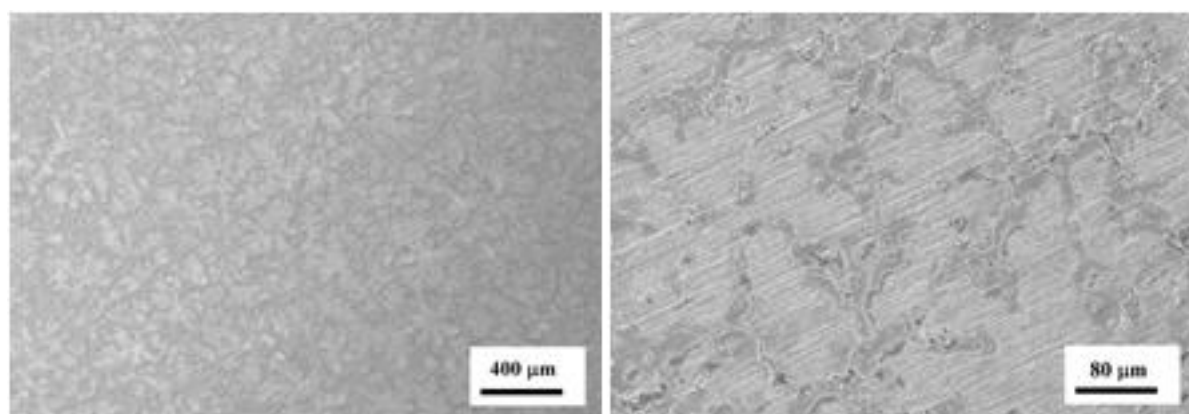
Na povrchu slitiny se nacházely světlé kulovité částice, kdy prvkové mapování zastoupení jednotlivých prvků na povrchu hořčíkové slitiny AZ91 po pěti minutách depozice v Ni-P lázni prokázalo, že tyto částice odpovídají svým složením částicím Ni-P. Nukleace a růst Ni-P částic probíhal zcela rovnoměrně po celém povrchu slitiny AZ91, přičemž částice Ni-P nepreferovaly žádnou z fází (Obrázek 17) a celý proces probíhal velmi pomalu (velmi nízká depoziční rychlost).

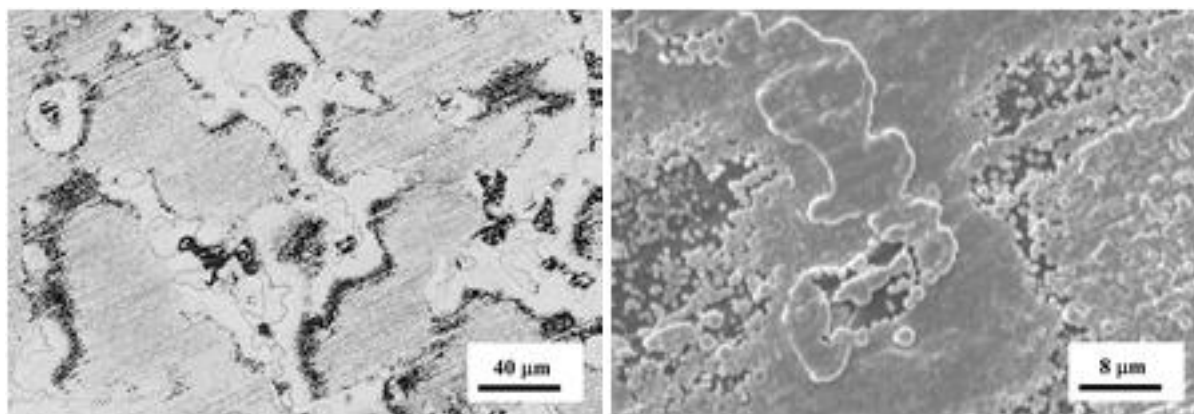


Obrázek 17: Kompletace jednotlivých prvkových map povrchu slitiny AZ91 po pěti minutách depozice v Ni-P lázni bez kyselého moření, růžovo-fialová oblast – fáze Al_xMn_y , modré oblasti – fáze $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$, světle zelené tečky – částice Ni-P; vzorek D; rastrovací elektronový mikroskop s EDS analýzou

9.1.3 Depozice Ni-P povlaku včetně kyselého moření

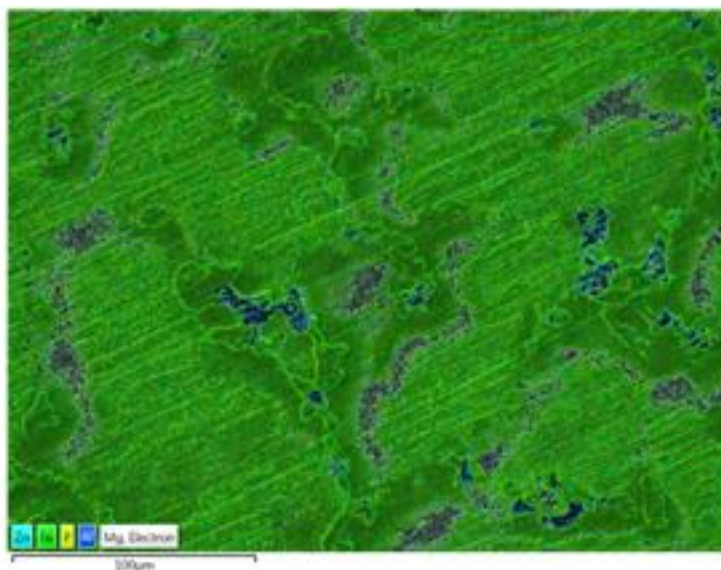
V předchozí kapitole 11.1.4 byl sledován vliv kyselého moření na nukleaci a růst Ni-P částic. Bylo prokázáno, že vynechání kyselého moření v procesu bezproudé depozice má negativní vliv na nukleaci a růst Ni-P částic. Na obrázku níže (Obrázek 18) jsou snímky povrchu slitiny AZ91 po pěti minutách depozice v niklovací lázni při provedení kompletní předúpravy, tj. i kroku kyselého moření. Povrch slitiny AZ91 byl více jak ze třech čtvrtin pokryt souvislými oblastmi Ni-P částic a v porovnání s depozicí na nemořený povrch (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**) je zřejmé, že depoziční rychlost byla řádově vyšší. S ohledem na délku depozice 5 minut nebylo možné určit, na které fázi nebo fázích začínala nukleace a následný růst Ni-P částic.





Obrázek 18: Snímky povrchu AZ91 po pěti minutách depozice v Ni-P lázni, nukleace a růst kulovitých Ni-P částic v celé ploše pokovovaného substrátu, povrch vzorku pokryt více jak ze třech čtvrtin; vzorek E; rastrovací elektronový mikroskop (1.,2. a 4. snímek – SE; 3. snímek – BSE)

Pro ověření přítomnosti Ni-P částic na povrchu slitiny AZ91 bylo provedeno prvkové mapování zastoupení jednotlivých prvků s výsledkem potvrzení přítomnosti oblastí Ni-P částic. Na souhrnné prvkové mapě (Obrázek 19) je možné pozorovat, že na hranicích fáze $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ docházelo k zvýšenému růstu Ni-P částic, kdežto rozhraní mezi substitučním tuhým roztokem legujících prvků v hořčíku a substitučním tuhým roztokem legujících prvků v hořčíku se zvýšeným obsahem hliníku nebylo ještě v 5 minutách depozice zcela pokryto.



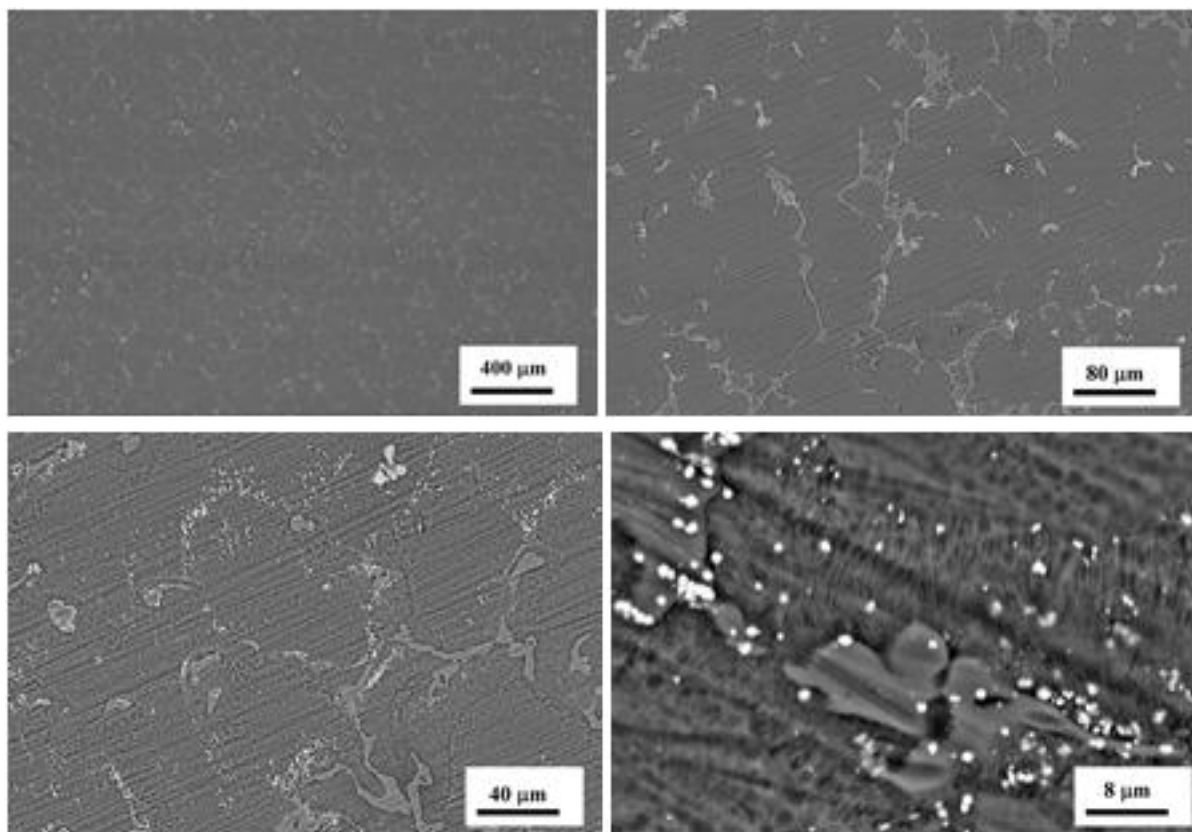
Obrázek 19: Kompletace jednotlivých prvkových map povrchu slitiny AZ91 po pěti minutách depozice v Ni-P lázni, malé modré oblasti – fáze $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$, světle zelené oblasti a samostatné tečky – částice Ni-P; vzorek E; rastrovací elektronový mikroskop s EDS analýzou

9.2 Nukleace a růst Ni-P částic na substrátu AZ91

9.2.1 Doba depozice 3 s

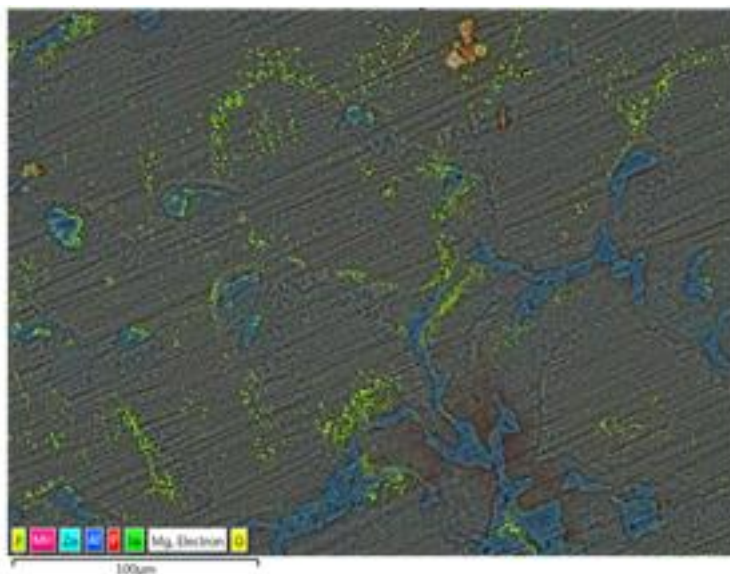
Jelikož nebylo možné po 5 minutách bezproudé depozice Ni-P povlaku na hořčíkovou slitinu AZ91 detailně pozorovat proces nukleace a následný růst Ni-P částic, tak bylo nutné pro popis a studium obou procesů zvolit kratší časy: 3, 10, 30, 60 a 120 sekund. V první fázi (doba depozice 3 sekundy) začala na povrchu AZ91 nukleace Ni-P částic s jemnými atomárními

vlákny Ni-P (Obrázek 22 a **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**), přičemž samotná velikost částic byla v řádu jednotek mikrometrů (Obrázek 20). Pozorování nukleace a růstu částic Ni-P na rastrovacím elektronovém mikroskopu ukázalo, že částice při nukleaci a následném růstu upřednostňovaly fázi $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$, také hranice zrn $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ a substitučního tuhého roztoku legujících prvků v hořčíku se zvýšeným obsahem hliníku, zároveň hranice mezi zrny δ -fází a v neposlední řadě také mezi substitučním tuhým roztokem legujících prvků v hořčíku se zvýšeným obsahem hliníku a δ -fází (Obrázek 21).



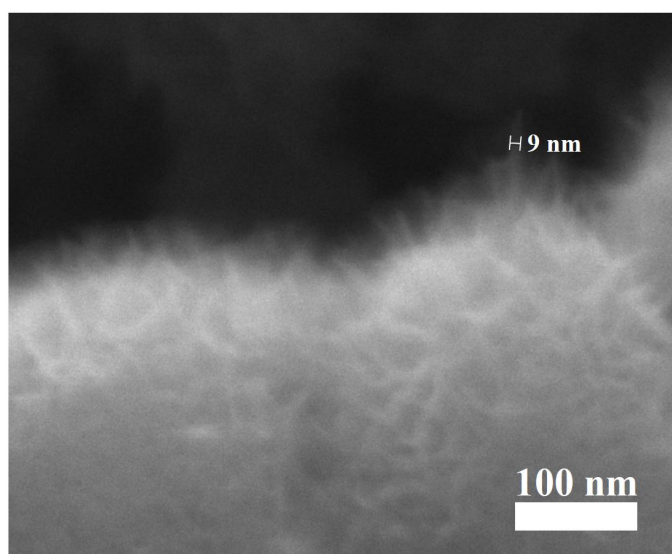
Obrázek 20: Snímky povrchu slitiny AZ91 po 3 sekundách od začátku depozice Ni-P povlaku; vzorek F; rastrovací elektronový mikroskop (1.,2. a 4. snímek – SE; 3. snímek – BSE)

Prvkové mapování zastoupení jednotlivých prvků na povrchu slitiny AZ91 po třech sekundách depozice zjistilo, že během krátkého časového intervalu dochází k navázání fluoridových aniontů na povrch slitiny za vzniku MgF_2 . Význam tohoto kroku je popsán v následující kapitole.



Obrázek 21: Kompletace jednotlivých prvkových map povrchu slitiny AZ91 po 3 sekundách od začátku depozice Ni-P povlaku, modré oblasti – fáze $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$, světle zelené oblasti a samostatné tečky – částice Ni-P povlaku; slabě červené oblasti – MgF_2 ; vzorek F; rastrovací elektronový mikroskop s EDS analýzou

Na obrázku níže (Obrázek 22) je detailní snímek částic Ni-P s jemnými atomárními vlákny Ni-P, kdy tyto částice striktně kopírovaly reliéf povrchu pokovované slitiny (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**).

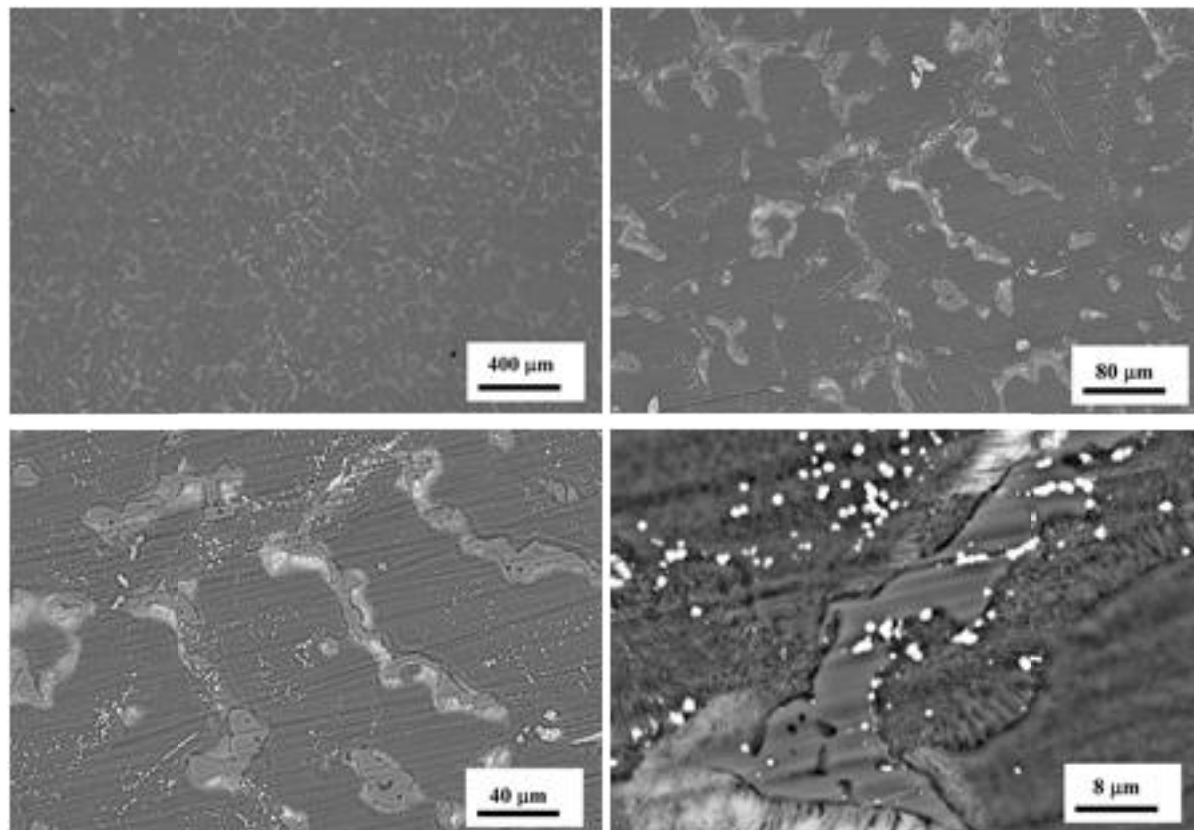


Obrázek 22: Detail Ni-P částice s jemnými atomárními vlákny Ni-P na povrchu slitiny AZ91 po 3 sekundách depozice v niklovací lázni; vzorek F; rastrovací elektronový mikroskop

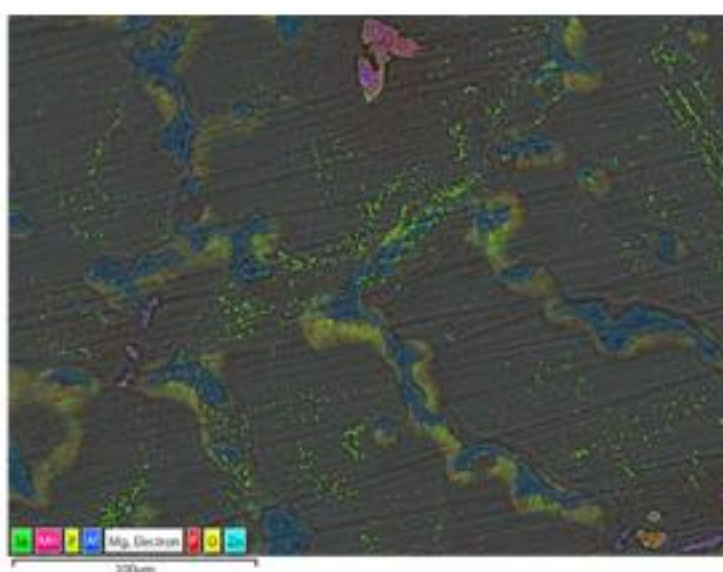
9.2.2 Doba depozice 10 s

EDS analýzy povrchu slitiny AZ91 po 10 s depozice Ni-P povlaku potvrdily, že pro další fázi nukleace a růstu Ni-P částic je reakce fluoridových aniontů s povrchem slitiny zcela klíčová. V místech s vyšším obsahem MgF_2 probíhala snáze nukleace a růst Ni-P částic o velikosti desítek nanometrů, přičemž každá z kulovitých Ni-P částic byla tvořena dalšími menšími částicemi/atomy o velikosti stovek pikometrů (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**). Na snímcích níže (Obrázek 23) je možné pozorovat na fázi substitučního tuhého roztoku

legujících prvků v hořčíku se zvýšeným obsahem hliníku světlé oblasti kulovitých velmi jemných částic Ni-P (velikost v řádu desítek nanometrů). Analýzami nebylo potvrzeno, že by nukleace a růst těchto částic probíhaly na další jiné fázi nebo se výrazným způsobem rozšiřovaly dále do plochy směrem k substitučnímu tuhému roztoku legujících prvků v hořčíku.



Obrázek 23: Snímky povrchu slitiny AZ91 po 10 sekundách od začátku depozice Ni-P povlaku; vzorek G; rastrovací elektronový mikroskop (1.,2. a 4. snímek – SE; 3. snímek – BSE)



Obrázek 24: Kompletace jednotlivých prvkových map povrchu slitiny AZ91 po 10 sekundách od začátku depozice Ni-P povlaku, modré oblasti – fáze $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$, světle zelené oblasti a

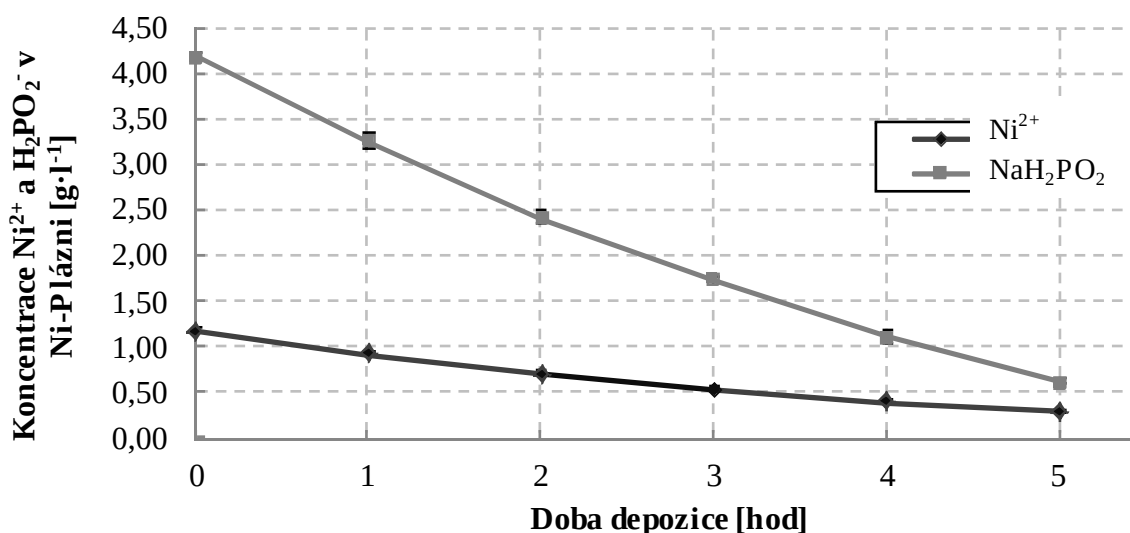
samostatné tečky – částice Ni-P povlaku; slabě červené oblasti – MgF_2 , růžovo-fialová oblast – fáze Al_xMn_y ; vzorek G; rastrovací elektronový mikroskop s EDS analýzou

Stanovení poměru Ni^{2+}/NaH_2PO_2 a navržení mechanismu bezproudé depozice

10 VÝSLEDKY A DISKUZE V

10.1 Změny koncentrace základních složek Ni-P lázně v průběhu depozice

Odměrnou analýzou bylo ve zvolených časových intervalech stanoveno množství zdroje nikelnatých kationtů hexahydrátu síranu nikelnatého a redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného v niklovací lázni, kdy s rostoucím časem depozice Ni-P povlaku na slitinu AZ61 postupně klesalo množství obou složek (Obrázek 25).



Obrázek 25: Závislost koncentrace nikelnatých kationtů a dihydridodioxo-fosforečnanu sodného v niklovací lázni na čase depozice

Výchozí koncentrace $1,1720 g \cdot l^{-1} Ni^{2+}$ v niklovací lázni klesla po pěti hodinách depozice Ni-P povlaku na konečnou hodnotu $0,2898 g \cdot l^{-1}$ a v případě redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného ze $4,1888 g \cdot l^{-1}$ na $0,6167 g \cdot l^{-1}$. Pro každý čas depozice byl následně vypočten poměr $Ni^{2+}/Na[P(H)_2(O)_2]$, kdy v časech depozice 0, 1, 2, 3 hodiny byl v rozsahu od 3,6 až 3,3, přičemž od času depozice Ni-P povlaku 4 hodiny začal postupně klesat od hodnoty 2,9 až na konečnou hodnotu 2,1 v čase depozice 5 hodin. Tento trend (klesající poměr $Ni^{2+}/Na[P(H)_2(O)_2]$) souhlasí s naměřeným daty životnosti lázně (Obrázek 11), kdy v čase 4 hodiny od začátku depozice Ni-P začal významný pokles depoziční rychlosti Ni-P povlaku.

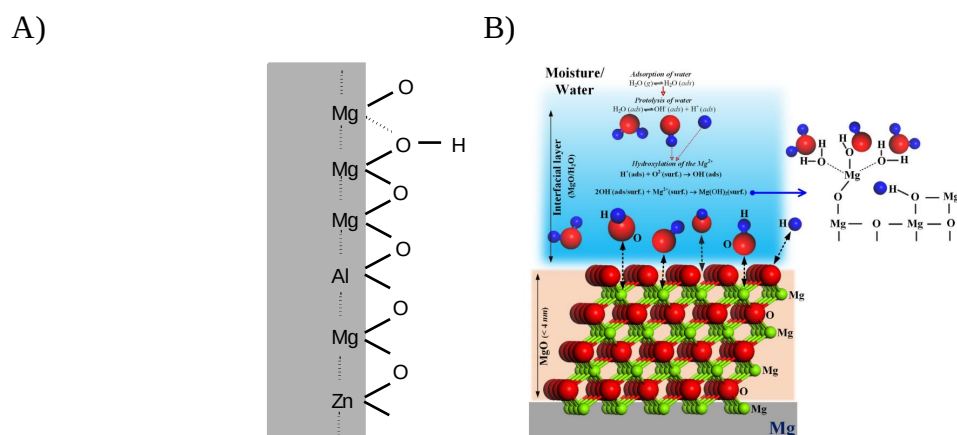
10.2 Navržení pravděpodobného mechanismu depozice Ni-P povlaků

Na úvod této kapitoly je důležité zmínit několik faktů týkajících se v současné době dostupným výzkumům a informacím v oblasti bezproudé depozice Ni-P povlaků na kovové substráty. Všechny mechanismy depozice uvedené v teoretické části této dizertační práce obsahují celou řadu nepřesností (není zachován náboj sloučenin nebo molekul, významné

zjednodušení struktur zúčastňujících se depozice, atd.). A co hlavně, v žádném mechanismu není objasněna fáze depozice, kdy se vyloučí úplně první částice Ni-P povlaku na pokovovaném substrátu (v našem případě AZ91). Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu a prvkové mapování zastoupení jednotlivých prvků na povrchu slitiny AZ91 během nukleace a růstu Ni-P částic v časovém intervalu 3 až 120 sekund poskytly dostatečné množství informací pro navržení možného mechanismu depozice Ni-P povlaku.

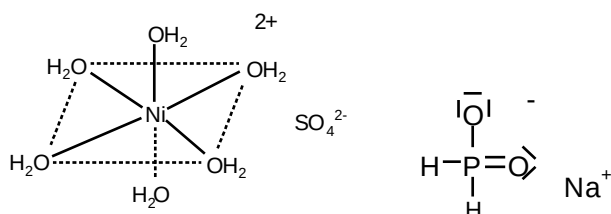
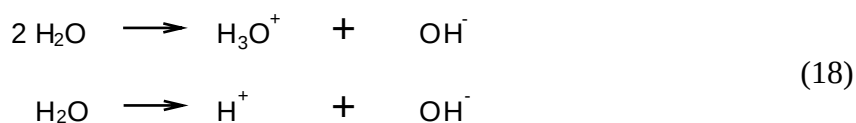
10.2.1 Reakce před depozicí – v lázni

Úplně první fází depozice Ni-P povlaku není samotné ponoření pokovovaného vzorku do niklovací lázně, ale už samotná její příprava, respektive zahřátí na pracovní teplotu (v tomto případě 60 °C) a současného provedení kyselého moření hořčíkové slitiny AZ91, kdy se na povrchu vytvoří oxidy a hydroxidy hořečnaté (Obrázek 26).



Obrázek 26: A) Schématický náčrt stavu povrchu slitiny AZ91 po procesu kyselého moření; B) povrch hořčíkové slitiny během expozice ve vodném prostředí [29]

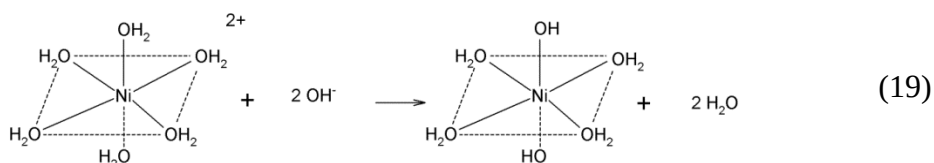
V niklovací lázni zahřáté na teplotu 60 °C začne disociace vody (Rovnice 18) a také disociace hlavních základních složek zdroje Ni^{2+} hexahydrátu síranu nikelnatého a redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného (Obrázek 27).



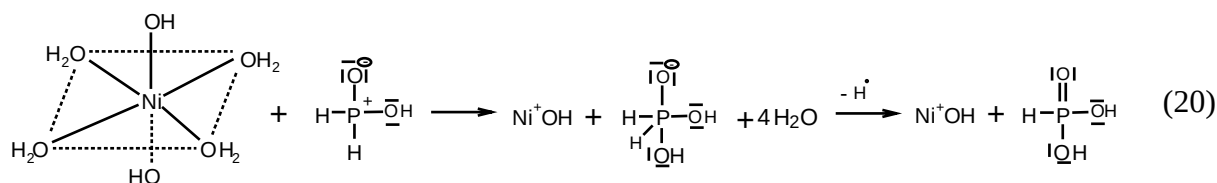
Obrázek 27: Schématické nákresy hexahydrátu síranu nikelnatého a redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného v niklovací lázni; pracovní teplota lázně 60 °C

Současně v niklovací lázni o teplotě 60 °C probíhá reakce mezi disociovaným hexaaquanikelnatým komplexem a dvěma hydroxylovými skupinami, které vznikly disociací

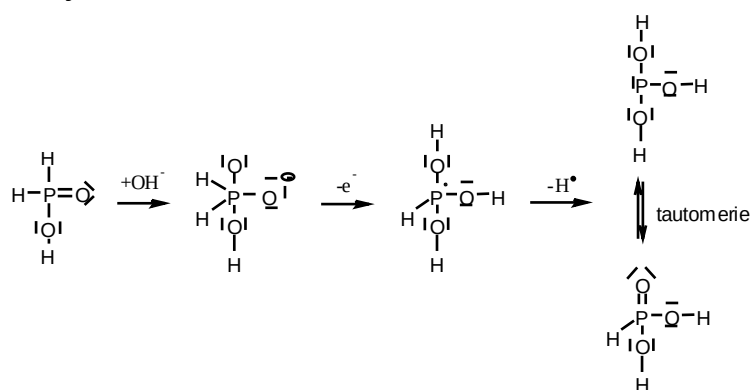
vodného prostředí. Reakcí vznikne dihydroxotetraaquanikelnatý komplex a uvolní se dvě molekuly vody.



V předchozí reakci vzniklý dihydroxotetraaquanikelnatý komplex (Rovnice 19) reaguje s dihydrido-dioxofosforečnanem sodným, respektive kyselinou dihydrido-dioxofosforečnou (Rovnice 20), která je v niklovací lázni přítomna po disociaci molekuly redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného a reakcí s oxóniovým kationtem. Ve stejný okamžik probíhá v niklovací lázni konkurenční reakce a to oxidace kyseliny dihydrido-dioxofosforečné podle mechanismu níže (Obrázek 28).



V neposlední řadě je důležité zmínit, že niklovací lázeň obsahovala také smáčecí činidla a stabilizátory, kde stabilizátory chrání přítomné specíe a meziprodukty reakcí před samovolnými nežádoucími oxidačně-redukčními reakcemi vedoucí až ke vzniku Ni-P povlaku na povrchu nádoby pro bezproudé niklování. Úloha smáčecích činidel vychází už z jejich názvu, neboť tyto činidla po navázání svojí hydrofobní částí na pokovovaný substrát a hydrofilní do niklovacího roztoku snižují povrchové napětí pokovovaného substrátu a v další části procesu usnadňují nukleaci a růst Ni-P.



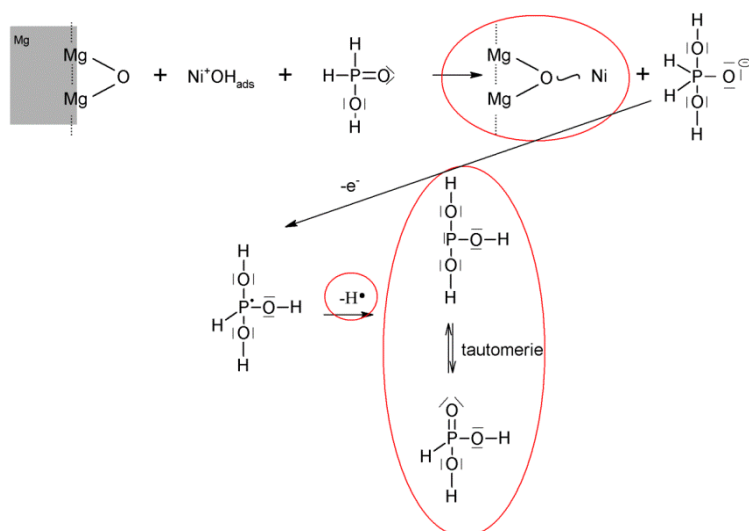
Obrázek 28: Mechanismus oxidace molekuly kyseliny dihydrido-dioxofosforečné v slabě kyselém prostředí niklovací lázně

10.2.2 Mechanismus vzniku povlaku přes O, OH

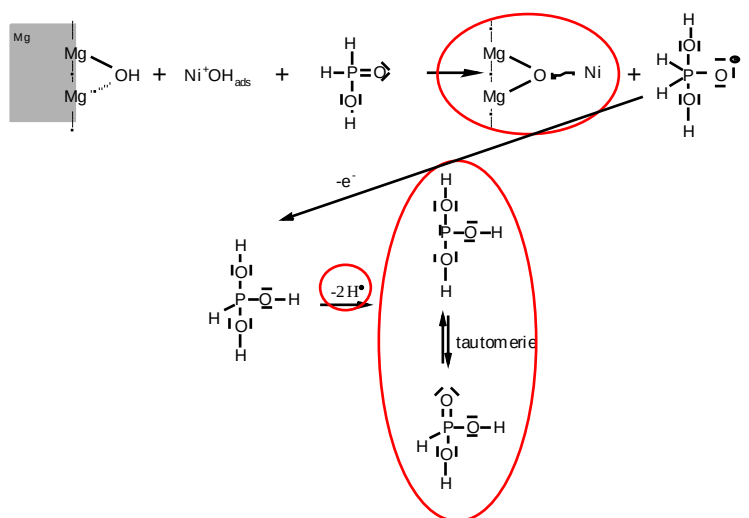
Předchozí část byla věnována stavu niklovací lázně po zahřátí na pracovní teplotu a povrchu slitiny AZ91 před ponořením do niklovací lázně. V následující části jsou, pospány mechanismy probíhající na povrchu slitiny AZ91 po ponoření do niklovací lázně. Na začátek budou definovány a upřesněny jednotlivé termíny uplatňující se v mechanismech níže. Pro zjednodušení je jako výchozí stav nakreslena ilustrativní část povrchu slitiny po kyselém

moření, kdy dochází k oxidaci a vytvoření oxidů, respektive hydroxidů hořečnatých. Vazba mezi atomem kyslíku navázaného na hořčíkový substrát a kovovým niklem je zobrazena „vlnkou“, kdy tato „vlnka“ reprezentuje slabé vazebné interakce (Van der Waalsovy síly).

Po ponoření vzorku slitiny AZ91 do niklovací lázně dochází k adsorpci Ni^+OH na povrch slitiny pokryté oxidy hořečnatými v přítomnosti kyseliny dihydrido-dioxofosforečné. Začne probíhat oxidačně-redukční reakce na povrchu pokovovaného substrátu za vzniku kovového niklu a dihydrido-trioxofosforečnaného aniontu (Obrázek 29), který se okamžitě oxidauje podle mechanismu (Obrázek 28) na H_3PO_3 . Vedlejším produktem reakce je radikál vodíku, který rekombinuje a z lázně se uvolňuje jako plyný vodík (uvolňující bublinky vodíku jsou pozorovatelné přibližně po uplynutí 1 sekundy depozice). Stejným mechanismem probíhá reakce v případě přítomnosti hydroxidu hořečnatého na povrchu AZ91 po kyselém moření, jen množství vzniklých radikálů vodíků je dvojnásobné, respektive se uvolňuje dvojnásobné množství plynného vodíku (Obrázek 30).

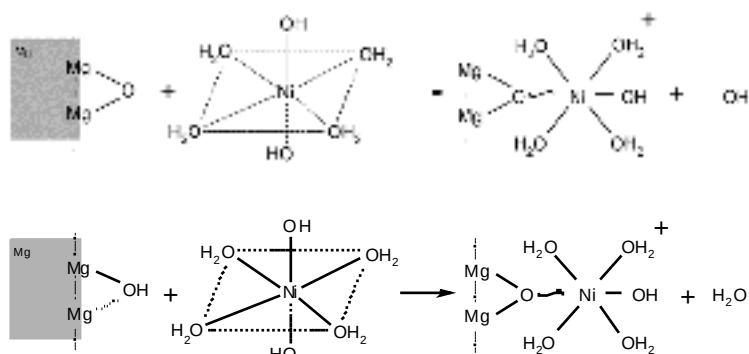


Obrázek 29: Mechanismus vyloučení kovového niklu na povrchu hořčíkové slitiny AZ91 v případě přítomnosti oxidu hořečnatého na pokovovaném substrátu po kyselém moření



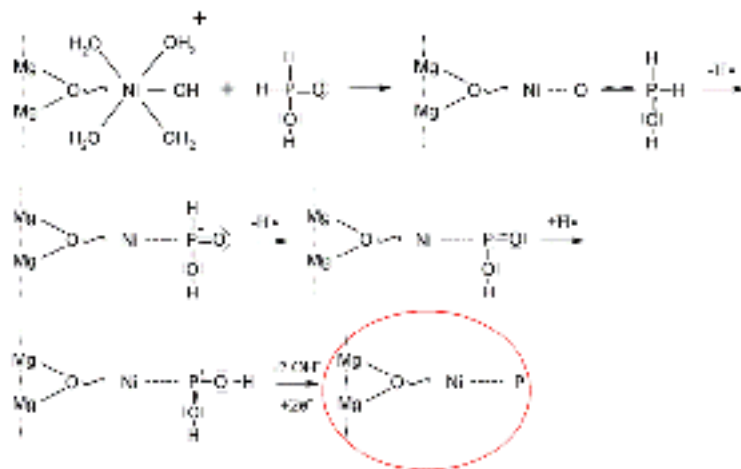
Obrázek 30: Mechanismus vyloučení kovového niklu na povrchu hořčíkové slitiny AZ91 v případě přítomnosti hydroxidu hořečnatého na pokovovaném substrátu po kyselém moření

Druhou reagující specií přítomnou v niklovací lázni je dihydroxotetraaquanikelnatý komplex, který se slabými Van der Waalsovými silami naváže na povrch pokrytý oxidy, respektive hydroxidy hořečnatými, přičemž se uvolní hydroxidový aniont, respektive jedna molekula vody (Obrázek 31).



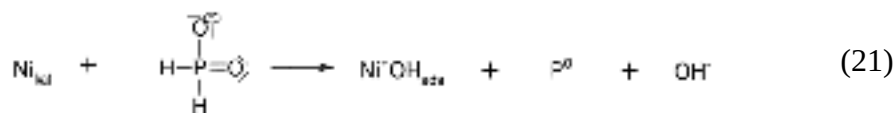
Obrázek 31: Mechanismus adsorpce specie dihydroxotetraaquanikelnatého komplexu na povrch hořečkové slitiny AZ91 po kyselém moření (přítomnost oxidů a hydroxidů hořečnatých)

V dalším kroku depozice přistoupí k povrchu a následně se naadsorbuje molekula kyseliny dihydrido-dioxofosforečné. Začne probíhat reakce (Obrázek 32) po energetické stránce nejvýhodnější a v literatuře [21] označovaná jako DRP-I (přímá redukční dráha-I) s konečným produktem kovového niklu a elementárního fosforu.



Obrázek 32: Mechanismus vyloučení kovového niklu a elementárního fosforu na povrchu hořečkové slitiny AZ91 po adsorpci specie dihydroxotetraaquanikelnatého komplexu

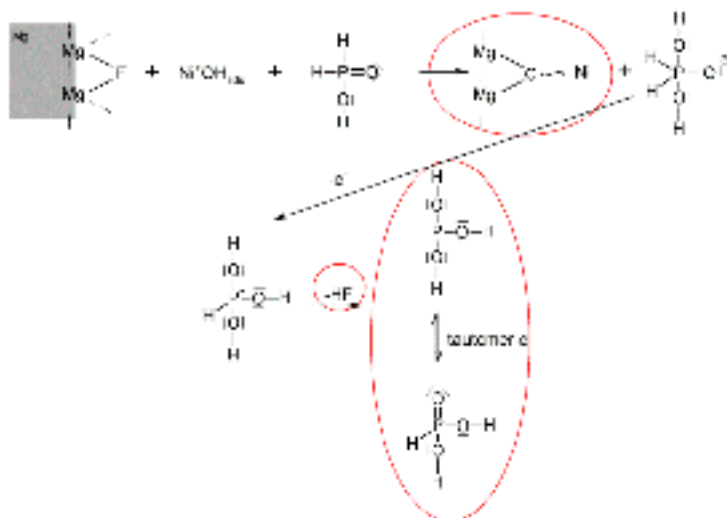
V situaci, kdy jsou na povrchu hořečkové slitiny AZ91 vyloučeny první částice Ni-P, tak se může začít uplatňovat efekt katalyticky aktivního povrchu niklu (Rovnice 21). Na povrchu katalyticky aktivního niklu dochází k redukci dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu za vzniku elementárního fosforu a molekuly $\text{Ni}^+\text{OH}_{\text{ads}}$, která se v dalším kroku redukuje podle mechanismus (Obrázek 29 nebo Obrázek 30) na kovový nikl. Jelikož tato redukce probíhá na povrchu částic Ni-P, tak lze předpokládat, že atomární vlákna Ni-P (Obrázek 22) mohou vznikat právě touto reakcí na katalyticky aktivním povrchu niklu.



10.2.3 Mechanismus vzniku Ni-P povlaku přes F

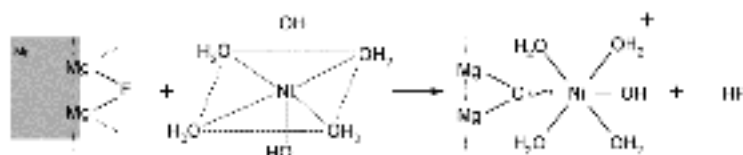
Po uplynutí prvních deseti sekund depozice Ni-P povlaku byla prvkovým mapováním zastoupení jednotlivých prvků na povrchu slitiny AZ91 prokázána zvýšená přítomnost fluoridových aniontů, respektive fluoridu hořečnatého. V oblastech substitučního tuhého roztoku legujících prvků v hořčíku ze zvýšeného obsahu hliníku, kde byly přítomny MgO (energie vazby Mg-O $394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), Al_2O_3 (energie vazby Al-O $512 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (energie vazby Mg-OH $238 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) došlo k zániku vazeb Mg-O (Al-O) a vzniku MgF_2 (energie vazby Mg-F $462 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) či AlF_3 (energie vazby Al-F $664 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). V tento okamžik se depozice podle výše uvedených mechanismů (Obrázek 96 až 98) velmi zpomalí a další fáze depozice probíhá přednostně podle níže uvedených mechanismů. Tento efekt byl také pozorován na velikosti vylučovaných Ni-P částic, kdy do třech sekund vznikala nuklea a rostly částice o velikosti jednotek mikrometrů, ale v čase depozice 10 sekund začala nukleace a růst částic o velikosti desítek nanometrů.

Po 10 sekundách depozice Ni-P povlaku na slitinu ZA91 dochází k adsorpci Ni^+OH na povrch substituční tuhého roztoku legujících prvků v hořčíku se zvýšeným obsahem hliníku pokrytého fluoridy hořečnatými v přítomnosti kyseliny dihydrido-dioxfosforečné. Začne probíhat oxidačně-redukční reakce na povrchu pokovovaného substrátu za vzniku kovového niklu a dihydrido-trioxfosforečného aniontu (Obrázek 33), který se okamžitě oxidauje podle mechanismu (Obrázek 28) na H_3PO_3 a vedlejším produktem reakce je kyselina fluorovodíková. Důkazem vzniku kyseliny fluorovodíkové je známý fakt, že pro niklovací lázně není vhodným materiálem sklo, které se během provozu znehodnocuje/naleptává.



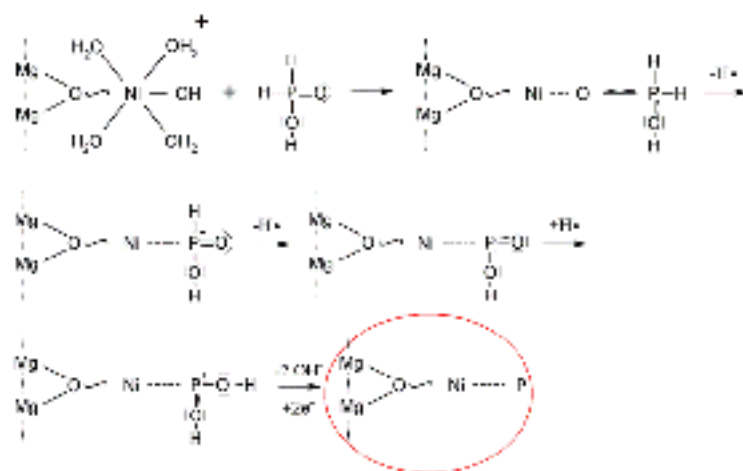
Obrázek 33: Mechanismus vyloučení kovového niklu na povrchu hořčíkové slitiny AZ91 po 3 sekundách depozice v niklovací lázni, kdy se na povrch navázaly fluoridové anionty, respektive vznikl fluorid hořečnatý

Dihydroxotetraaquanikelnatý komplex se slabými Van der Waalsovými silami naváže na povrch pokrytý fluoridem hořečnatým, přičemž se uvolní jedna molekula kyseliny fluorovodíkové.



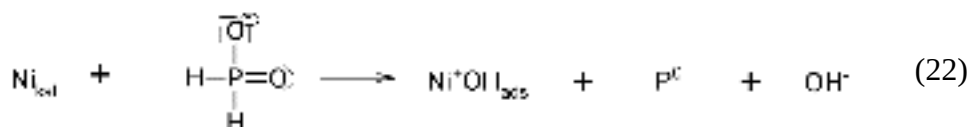
Obrázek 34: Mechanismus adsorpce specie dihydroxotetraaquanikelnatého komplexu na povrch hořčíkové slitiny AZ91 po 3 sekundách depozice v niklovací lázni, kdy se na povrch navázaly fluoridové anionty, respektive vznikl fluorid hořečnatý

V dalším kroku depozice přistoupí k povrchu a následně se naadsorbuje molekula kyseliny dihydrido-dioxofosforečné. Začne probíhat reakce (Obrázek 35) po energetické stránce nejvýhodnější a v literatuře [21] označovaná jako DRP-I (přímá redukční dráha-I) s konečným produktem kovového niklu a elementárního fosforu.



Obrázek 35: Mechanismus vyloučení kovového niklu a elementárního fosforu na povrchu hořčíkové slitiny AZ91 po adsorpci specie dihydroxotetraaquanikelnatého komplexu; po uplynutí 3 sekund depozice v niklovací lázni

Stejně jako v případě předchozího mechanismu, tak může na katalyticky aktivním povrchu niklu probíhat redukce dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu (Rovnice 22) za vzniku elementárního fosforu a molekuly $\text{Ni}^+\text{OH}_{\text{ads}}$, která dále reaguje podle schématu (Obrázek 33). Atomární vlákna Ni-P již nebyla pozorována, kdy jsou uvedeny 3 pravděpodobné důvody: 1. 10 sekund depozice je již pokročilé stádium vylučování (7 sekund možného nárůstu nanočástic Ni-P); 2. reakce s fluoridovými anionty je přednostní i před reakcí na katalyticky aktivním niklu a 3. velké množství nukleačních center nepodporuje nárůst energeticky náročnějších útvarů (vláken), ale dochází přímo k ukládání atomů do energeticky výhodnějšího tvaru (koulí).



11 ZÁVĚR

V disertační práci byla provedena detailní rešerše dosavadních publikovaných výsledků zabývajících se mechanismem bezproudého nanášení nikl-fosforového povlaku a to od roku 1946 až do roku 2017.

Pro testy kvality a rychlosti depozice Ni-P povlaku bylo použito pět hořčíkových slitin (AZ31, AZ61, AZ91, ZE10 a ZE41), které byly vybrány na základě potenciálu pro průmyslové využití. V *experimentální části I* byly všechny tyto používané slitiny podrobně charakterizovány a popsány.

V *experimentální části II* byly provedeny stovky testů (jen zmíněných testů v této disertaci je 114, kdy mnohé „zkušební“ experimenty nejsou uvedeny) za účelem optimalizace Ni-P lázně. Uvedený počet testů byl nižší z důvodu dříve optimalizované [8] předúpravy hořčíkových slitin. Při optimalizaci Ni-P bylo pamatováno na všechny požadované vlastnosti pro použití v průmyslové praxi, tj. stabilita lázně, životnost lázně, kvalita vyloučeného povlaku, depoziční rychlost, korozní odolnost (v rámci obsahu P) a navíc snížení provozní teploty lázně na 60 °C (ze standardně používaných 90 °C) a použití chemikálií nezatěžujících životní prostředí, či zdraví (Cr^{VI} , Cd^{II} , Pb^{II} free). Všechny uvedené požadavky byly splněny a bylo nalezeno optimální složení niklovací lázně pro bezproudou depozici Ni-P povlaku. Výsledné složení: $32,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $26,8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$; $16,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$; $16,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ NH_4HF_2 ; $1,0\text{-}2,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ kyseliny maleinové; $8,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ dodecylsíranu sodného a $500 \text{ ppm}\cdot\text{l}^{-1}$ TritonTM X-100. Uvedená niklovací lázeň je zároveň univerzální pro všechny bezproudově/chemicky pokovovatelné materiály – od ocelí, přes hořčíkové slitiny, až po plastové materiály s vhodnou předúpravou.

Pomocí metody rentgenové fotoelektronové spektrometrie, v *experimentální části III*, bylo jednoznačně potvrzeno, že oxidační číslo fosforu, v molekule redukčního činidla dihydridodioxofosforečnanu sodného, má hodnotu $^{+V}$. Ve struktuře molekuly NaH_2PO_2 se také nachází dva hydridové anionty, viz kapitola 9.1.

Prvková analýza ve spojení s rastrovacím elektronovým mikroskopem byla použita pro studium vlivu předúpravy hořčíkových slitin na bezproudou depozici Ni-P povlaku. V *experimentální části IV* (kapitola 11.1) byl prokázán zásadní vliv kyselého moření povrchu hořčíkových slitin před bezproudou depozicí. Bez kyselého moření nebyl povrch hořčíkových slitin dostatečně aktivován/zoxidován pro následný rychlý vznik velkého množství nukleačních center, tj. proces bezproudého niklování byl velmi pomalý a lokalizace nukleačních center byla zcela nahodilá.

V kapitole 11.2 byl studován děj nukleace a následný růst částic Ni-P na slitině AZ91 s heterogenním fázovým složením. Byly zaznamenány a popsány zcela unikátní výsledky, které nebyly nalezeny v dostupné odborné literatuře, např. výsledný stav povrchu hořčíkové slitiny AZ91 v prvních sekundách depozice. Bylo zjištěno, že nuklea se přednostně vytvářejí na hranici fází $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$. Po pokrytí části povrchu hranice zmíněné fáze částicemi Ni/Ni-P (dokonalém „okopírování“ reliéfu) bylo pozorováno, že následně vznikají atomární vlákna niklu/nikl-fosforu. Zároveň byly pozorovány oblasti (především substituční tuhý roztok legujících prvků v hořčíku se zvýšeným obsahem hliníku), kde reagoval fluor z molekuly NH_4HF_2 a vznikl nejpravděpodobněji fluorid hořečnatý. Po vzniku těchto oblastí s MgF_2 byl zcela změněn mechanismus a tím i oblast vzniku Ni-P povlaku. Toto bylo prokázáno na

vzorcích po deseti sekundách depozice, kdy byl pozorován přednostní vznik jemných (nano) Ni-P částic přesně v oblastech kde byl přítomen MgF_2 . Tento trend byl potvrzen na vzorcích po třiceti sekundách depozice. Na vzorcích po 60 a 120 sekundách depozice docházelo především k narůstu vrstvy Ni-P na již pokrytých vrstvách Ni-P částicemi a postupnému rozrůstání po povrchu hořčíkové slitiny. Z následného pozorování bylo zjištěno, že dalšími pokovovanými oblastmi byl substituční tuhý roztok legujících prvků v hořčíku a jako poslední pokovovaná oblast bylo rozhraní mezi substitučním tuhým roztokem legujících prvků v hořčíku a substitučním tuhým roztokem legujících prvků v hořčíku se zvýšeným obsahem hliníku, která nebyla ještě v 5 minutách depozice zcela pokryta.

V závěrečné části (*experimentální část V*) byl, pomocí všech dosavadních výzkumů i vlastních výsledků a stanovení obsahů/poměru Ni^{2+} a NaH_2PO_2 v lázni během depozice, navržen pravděpodobný mechanismus bezproudé depozice.

- V první fázi navrhování mechanismu bylo nutné uvažovat složitost samotné niklovací lázně, ještě před vlastním ponořením hořčíkové slitiny. V lázni při 60 °C se vyskytuje značné množství reaktantů, meziproduktů i produktů dílčích reakcí. Nejdůležitějšími jsou kationty niklu (např. Ni^+OH), které jsou však v daném prostředí energeticky nestabilní (připravené k reakci na konečné/nejstabilnější produkty), proto jsou v lázni přítomny stabilizátory, které je stabilizují až do doby ponoření substrátu.
- Po ponoření substrátu je reakce/depozice velice rychlá a již po pouhých 3 sekundách jsou pozorovatelné tisíce nukleačních center (na ploše cca 0,06 mm² – viz Obrázek 21), která jsou každá složena z mnoha atomů niklu a fosforu, viz **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..** Na každém z těchto nukleačních center začne probíhat katalytická reakce přes nikl (vznik atomárních vláken), která se upřednostní před další nukleací na zoxidovaném povrchu Mg slitiny, viz kapitola 13.2.2.
- Další reakcí, která probíhá na povrchu hořčíkové slitiny, je navázání fluoru na hořčík, případně i hliník. Po vzniku oblastí s navázaným fluorem (především substituční tuhý roztok legujících prvků v hořčíku se zvýšeným obsahem hliníku) zde byla zcela upřednostněna nukleace a došlo ke změně mechanismu, tento mechanismus je popsán v kapitole 13.2.3. Tento mechanismus poprvé vysvětluje známé pozitivní působení fluoru na rychlost a kvalitu depozice Ni-P povlaku.

Vzhledem k popsaným výsledkům i složitosti samotné niklovací lázně je mechanismus značně rozsáhlý a není možné jej zjednodušit pouze do závěru, proto lze uvádět pouze v plném rozsahu a to v kapitole 13.2.

Vzhledem k výše uvedeným bodům lze konstatovat, že úlohy disertační práce byly splněny.

12 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. **ROUČKA, Jaromír.** *Metalurgie neželezných slitin*. Vyd. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004, 148 s. ISBN 80-214-2790-6.
2. **BRASZCZYŃSKA-MALIK, K. N. a A. ZYSKA.** Influence of solidification rate on microstructure of gravity cast AZ91 magnesium alloy. *Archives of Foundry Engineering*. 2010, 10(1), 23-26.
3. **BRASZCZYŃSKA-MALIK, K.** Precipitates of γ -Mg₁₇Al₁₂ Phase in AZ91 Alloy. CZERWINSKI, F. *Magnesium alloys - Design, Processing and Properties*. . InTech, 2011, s. 95-112. DOI: 10.5772/13115. ISBN 978-953-307-520-4. Dostupné také z: <https://www.intechopen.com/books/magnesium-alloys-design-processing-and-properties/precipitates-of-gamma-mg17al12-phase-in-mg-al-alloys>.
4. **TKACZ, J., J. MINDA, S. FINTOVÁ a J. WASSERBAUER.** Comparison of Electrochemical Methods for the Evaluation of Cast AZ91 Magnesium Alloy. *Materials*. 2016, 9(11), 925-. DOI: 10.3390/ma9110925. ISSN 1996-1944. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/9/11/925>.
5. **GAWRILOV, G.G.** *Chemical (Electroless) Nickel Plating*. Redhill: Portcullis Press. 1979, 189 s. ISBN 0861080238.
6. **RIEDEL, Wolfgang.** *Electroless nickel plating*. Reprinted. Metals Park, Ohio: ASM International, 1991. ISBN 09-044-7712-6.
7. **MALLORY G. O., JUAN B. HAJDU.** *Electroless plating: fundamentals and applications*. Reprint ed. Norwich, NY: Knoyes Publications/William Andrew Publishing, 2009. ISBN 978-081-5512-776.
8. **KOSÁR, P.** *Niklové povlaky hořčíkových slitin*. Brno, 2013. Diplomová práce. VUT Brno, Fakulta chemická. Vedoucí práce ZMRZLÝ, M.
9. **CAVALLOTTI, P. a G. SALVAGO.** Studies on chemical reduction of nickel and cobalt by hypophosphite II. Characteristics of the process. *Electrochimica Metallorum*. 1968, roč. 3, s. 239-266.
10. **RANDIN, J. P. a HINTERMANN . A.** Calorimetric Study of the Electroless Deposition of Nickel. *The Electrochemical Society*. 1970, roč. 117, č. 2, s. 160-167.
11. **KOTLÍK, B. et al.** *Matematické, fyzikální a chemické tabulky*. 1. vydání. Havlíčkův Brod: Fragment DTP, s.r.o., 2005, 288 s. ISBN 80-7200-521-9.
12. **COTTRELL, T. L.** *The Strengths Of Chemical Bonds*. 2. vydání. London: Butterworths scientific publications, 1958, 317 s.
13. **BIELINSKI, J.** Untersuchugen zur Optinierugn von Loesunger zur chemischen Vernickeling. *Metalloberfläche*. 1984, roč. 38, č. 1, s. 20-26.
14. **PARKER, K.** The formulation of electroless nickel-phosphorus plating bath. *Plating and Surface Finishing*. 1987, roč. 74, č. 2, s. 60-65.
15. **ELZE, J.** *Mettal*. 1960, roč. 14, s. 104-112.

16. **CUI, G., H. LIU, G. WU, J. ZHAO, S. SONG a P. K. SHEN.** Electrochemical Impedance Spectroscopy and First-Principle Investigations on the Oxidation Mechanism of Hypophosphite Anion in the Electroless Deposition System of Nickel. . *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, 112(12), 4601-4607. DOI: 10.1021/jp7097119. ISSN 1932-7447. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp7097119>.
17. **BRENNER, A.** *Electrodeposition of alloys : principles and practice*. 2. New York: Academic Press, 1963, 714 s. ISBN 978-1-4831-9807-1.
18. **SAITOU, M., Y. OKUDAIRA a W. OSHIKAWA.** Amorphous Structures and Kinetics of Phosphorous Incorporation in Electrodeposited Ni-P Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*. 2003, 150(3), 140-143. DOI: 10.1149/1.1545459. ISSN 00134651. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1545459>.
19. **ZELLER, R. L.** Electrodeposition of Ductile Ni-P Amorphous Alloys Using Periodic-Reverse Current. *Journal of The Electrochemical Society*. 1991, 138(4), 1010-1017. DOI: 10.1149/1.2085707. ISSN 00134651. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2085707>.
20. **HARRIS, T. M.** The Mechanism of Phosphorus Incorporation during the Electrodeposition of Nickel-Phosphorus Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*. 1993, 140(1), 81-83. DOI: 10.1149/1.2056114. ISSN 00134651. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2056114>.
21. **CUI, G., S. LIU, K. WANG, Q. LI a G. WU.** Discovering p-doped mechanism in non-magnetic Ni-P films for HDD substrate: a combined experimental and theoretical study. *RSC Advances*. 2014, 4(28), 14663-14672. DOI: 10.1039/c3ra47217e. ISSN 2046-2069. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra47217e>.
22. **NAKAI, H., T. HOMMA, I. KOMATSU a T. OSAKA.** Ab Initio Molecular Orbital Study of the Oxidation Mechanism of Hypophosphite Ion as a Reductant for an Electroless Deposition Process. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001, 105(9), 1701-1704. DOI: 10.1021/jp001816p. ISSN 1520-6106. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp001816p>.
23. **ASTM B93 / B93M-15.** *Standard Specification for Magnesium Alloys in Ingot Form for Sand Castings, Permanent Mold Castings, and Die Castings*. West Conshohocken: ASTM International, 2015.
24. **ASTM B94-13:** *Standard Specification for Magnesium-Alloy Die Castings*. . West Conshohocke: ASTM International, 2013.
25. **BUCHTÍK, M.** *Příprava povlaků na bázi Ni-P na tvářených hořčíkových slitinách*. Brno: VUT Brno, Fakulta chemická, 2016. 76 s. Vedoucí diplomové práce Jaromír Wasserbauer.
26. **SUDAGAR, J., J.S. LIAN, Q. JIANG, Z.H. JIANG, G.Y. LI a R. ELANSEZHIAN.** The performance of surfactant on the surface characteristics of electroless nickel coating on magnesium alloy. *Progress in Organic Coatings*. 2012, 74(4), 788-793. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.10.022. ISSN 03009440. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944011003651>.
27. **SONG, G. L.** *Corrosion prevention of magnesium alloys*. Oxford: Woodhead Publishing, 2013, 582 s. ISBN 08-570-9896-9.

28. **MATHIEU, S., a kol.** A corrosion study of the main constituent phases of AZ91. *Corrosion Science*. . 2003, no. 45, s. 2741-2755. DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00109-4.
29. **ESMAILY, M., J.E. SVENSSON, S. FAJARDO, a kol.** Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. . *Progress in Materials Science*. . 2017, 89, 92-193. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.011. ISSN 00796425. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642517300506>.

13 ŽIVOTOPIS

Titul: Ing.
Jméno a příjmení: Petr Kosár
Datum narození: 1. 10. 1988
Kontakt: kosar.petr@seznam.cz

Vzdělání:

2008-2011 VUT v Brně, FCH, Purkyňova 118, 612 00 Brno, získán titul Bc. (bakalářská práce: Reologie v technologii anorganických pojiv).

2011-2013 VUT v Brně, FCH, Purkyňova 118, 612 00 Brno, získán titul Ing. (diplomová práce: Niklové povlaky hořčíkových slitin).

2013-2017 VUT v Brně, FCH, Purkyňova 118, 612 00 Brno, doktorské studium stále trvá (dizertační práce: Modifikace povrchu pokročilých hořčíkových slitin povlaky na bázi Ni-P).

Zahraniční stáže

duben 2015 – červenec 2015, Program ERASMUS+, TU Wien, (Rakousko)

říjen 2016, Vědecko-výzkumná stáž, Žilinská univerzita v Žiline, (Slovensko)

říjen 2017 – květen 2017, Vědecko-výzkumná stáž, Žilinská univerzita v Žiline, (Slovensko)

Pedagogická činnost

Praktikum z preparačních a testovacích metod III, 2013/2014

Praktikum z anorganické chemie I, 2013/2014

Praktikum z kovových materiálů, 2015/2016

Praktikum z kovových materiálů, 2016/2017

Konzultace prací:

Bakalářská práce – Tepelné vytvrzování povlaků na bázi Ni-P připravených na tvářených hořčíkových slitinách, Bc. Vojtěch Kotland, 2015/2016

Diplomová práce – Příprava povlaků na bázi Ni-P připravených na tvářených hořčíkových slitinách, Ing. Martin Buchtík, 2015/2016

Vedoucí prací:

Bakalářská práce – Příprava povlaků na bázi Ni-P na tvářené hořčíkové slitině AZ61 po tepelném zpracování, Bc Dominik Otoupal, 2015/2016

Účast na konferencích

AČSZ – 19. konference žárového zinkování, Špindlerův mlýn, Česká republika, 2013

Konference AKI, Přelouč, Česká republika, 2013

46. celostátní aktiv galvanizérů, Jihlava, Česká republika, 2013

Progresivní technologie povrchových úprav, Jihlava, Česká republika, 2013

Mezinárodní konference Junior Euromat 2014, Lausanne, Švýcarsko, 2014

13. ročník konference Přínos metalografie při řešení výrobních problémů, Lázně Libverda, 2014

Konference AKI, Kutná hora, Česká republika, 2016

Znalosti a dovednosti

MS Windows, MS Office (Word, Excel, PowerPoint), ChemSketch, OriginPro

Metalografie (především STRUERS)

Rastrovací elektronový mikroskop (ZEISS EVO LS10) s EDS analyzátozem

Světelný mikroskop (ZEISS AXIO OBSERVER Z1m, ZEISS STEMI 2000-C)

Mikrotvrdoměr (LECO AMH-43, LECO AMH-50)

Korozní komory (LIEBISCH: solná mlha – SKB 400 A-TR, oxid siřičitý – KBE300)

Seznam publikací

BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; DOLEŽAL, P. Charakterizace Ni-P povlaku připraveného bezproudou depozicí na hořčíkové slitině AZ31. Koroze a ochrana materiálu. (on-line) Asociace korozních inženýrů JK, 2017, roč. 61, č. 1, s. 1-6. ISSN: 1804-1213.

BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; ZMRZLÝ, M. Electroless Deposition of Ni-P/ SiO₂ Composite Coating. Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis, 2016, roč. 64, č. 5, s. 1459-1464. ISSN: 1211-8516.

BÍLEK Jr., V.; PAŘÍZEK, L.; KOSÁR, P.; KRATOCHVÍL, J.; KALINA, L. Strength and Porosity of Materials on the Basis of Blast Furnace Slag Activated by Liquid Sodium Silicate. In 6th Conference on Chemistry and Life. Materials Science Forum. Switzerland: Trans Tech Publications, 2016. s. 45-50. ISSN: 0255-5476.

WASSERBAUER, J.; DOLEŽAL, P.; KOSÁR, P.; BUCHTÍK, M. Electroless Deposition of Ni-P Coating on Wrought Mg-3Al- 1Zn Magnesium Alloys. Programme and The Book of Abstracts / Seventeenth Annual Conference YUCOMAT 205, Herceg Novi, August 31–September 4, 2015. Dragan P. Uskoković, Velimir R. Radmilović. Belgrade: Materials Research Society of Serbia, 2015. s. 58-58. ISBN: 978-86-919111-0-2.

KOSÁR, P.; ZMRZLÝ, M.; WASSERBAUER, J. Využití metalografie při charakterizaci procesu bezproudého niklování. In Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů. 2014. s. 121-126. ISBN: 978-80-01-04822-1.

SOLNÝ, T.; KOSÁR, P.; KALINA, L. Surface treatment of concrete roof tiles. In Ecology and New Building Materials and Products. Advanced Materials Research. Switzerland: Trans Tech Publications, 2014. s. 261-264. ISSN: 1022-6680.

KOSÁR, P.; ZMRZLÝ, M.; WASSERBAUER, J. Electroless nickel plating of the magnesium alloys. In XXI. International Students' Day of Metallurgy. 2014. s. 56-58. ISBN: 978-3-00-045996-2.

KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; HAVLICA, J. Electroless nickel plating as corrosion resistant layer on the magnesium alloy AZ91. In Studentská odborná konference Chemie je život 2014. 2014. s. 293-296. ISBN: 978-80-214-5078-3.

BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; ZMRZLÝ, M. Bezproudá depozice kompozitního povlaku na bázi Ni-P/ SiO₂. In Studentská odborná konference Chemie je život 2013. 2013. s. 38-43. ISBN: 978-80-214-4823-0.

KOSÁR, P.; ZMRZLÝ, M.; WASSERBAUER, J. Bimolekulární mechanismus bezproudého niklování na hořčíkových slitinách. Koroze a ochrana materiálu. (on-line) Asociace korozních inženýrů JK, 2013, roč. 4, č. 57, s. 99-103. ISSN: 1804- 1213.