



ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU A SROJÍRENSKÉ METALURGIE

DIZERTAČNÍ PRÁCE

k získání akademického titulu doktor
v oboru

Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

Vlastnosti, zkoušení a vývoj kompozitních Cr povlaků pro pístní kroužky

Autor: Ing. Ondřej Chocholatý
Školitel: Doc. Dr. Ing. Antonín Kříž

Říjen 2012

Poděkování

V úvodu bych rád poděkoval svému školiteli Doc. Dr. Ing. Antonínu Křížovi, za vedení mé dizertační práce a za jeho profesionální přístup.

Další poděkování patří pracovníkům katedry materiálu a strojírenské metalurgie, kteří prováděli některá měření.

Samozřejmě také děkuji kolegům z firmy Buzuluk a.s., bez jejichž přispění a podpory by moje práce nemohla vzniknout.

Chtěl bych také vyjádřit poděkování mojí ženě Petře a mojí rodině, kteří mi byli během studia velkou oporou.

Tato disertační práce vznikla za podpory projektů ESF OP VpK. Realizace projektu „Systém vzdělávání pro personální zabezpečení výzkumu a vývoje v oblasti moderního trendu povrchového inženýrství - integrity povrchu - CZ.1.07/2.3.00/20.0037“ umožnila konzultace s předními odborníky z oblasti povrchového inženýrství. Projekt „Posílení spolupráce mezi vysokými školami, výzkumnými ústavami a průmyslovými partnery v Plzeňském kraji - CZ.1.07/2.4.00/17.0052“ napomohl při propojení výstupů disertační práce s aplikačním a akademickým prostředím.

Prohlášení

Předkládám k posouzení dizertační práci, vypracovanou na Katedře materiálu a strojírenské metalurgie, Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Tímto prohlašuji, že jsem dizertační práci na téma:

Vlastnosti, zkoušení a vývoj kompozitních Cr povlaků pro pístní kroužky

vypracoval samostatně, pod odborným dohledem školitele a za použití pramenů uvedených v přiložené bibliografii.

V Plzni dne

.....
Ing. Ondřej Chocholatý

Upozornění

Využití a společenské uplatnění výsledků dizertační práce, včetně uvedených vědeckých poznatků nebo jakékoli nakládání s nimi, je možné pouze na základě autorské smlouvy a souhlasu fakulty strojní Západočeské univerzity v Plzni a společnosti Buzuluk a.s.

Anotace

Předložená dizertační práce se zabývá vývojem a testováním kompozitních galvanických povrchových úprav pro pístní kroužky.

Rešerše v úvodu práce byla zaměřena na problematiku chromových povrchových úprav pístních kroužků a jejich testování. Byly zde uvedeny i již dříve uskutečněné experimenty na dané téma.

V první části experimentálního programu byly připraveny vzorky několika různých povrchových úprav na bázi chromu. Jednalo se jak o povlaky již sériově vyráběné, tak o povlaky nové na bázi CR - UDDG. Vzorky povlaků byly deponovány na ocelový substrát. Povlaky byly testovány metodou „PIN-on-DISC“, kde byla sledována otěruvzdornost a koeficient tření. Hodnocení tribologických stop proběhlo několika způsoby. Na základě výsledků testu metodou „PIN-on-DISC“ byla vybrána povrchová úprava, která byla použita k výrobě prototypu pístního kroužku.

V druhé části experimentálního programu byla provedena zkouška v dieselovém spalovacím motoru. Připravené prototypy byly porovnány s kroužky, které měly sériově vyráběnou povrchovou úpravu BCr (chromkeramika). Při testu byla sledována otěruvzdornost povlaků.

Výsledky testu metodou „PIN-on-DISC“ a zkoušky ve spalovacím motoru byly porovnány.

Klíčová slova: Pístní kroužky, Tvrdé chromování, Kompozitní chrom, pin-on-disc, Dynamometr, UDDG

Annotation

Submitted thesis deals with the development and testing of composite galvanic coatings for piston rings.

The literature search in the introduction was focused on the issue of chromium coatings for piston rings and their testing. There were also mentioned previously realized experiments on this topic.

In the first part of the experimental program there were prepared samples of several different chromium based surface treatments. There were prepared both already mass-produced coatings and new coatings Cr - UDDG. Samples of coatings were deposited on a steel substrate. Coatings were tested using the „PIN-on-DISC“ method, where wear resistance and coefficient of friction were evaluated. Evaluation of the tribological track was performed in several ways. Type of coating used for manufacturing of prototypes for diesel engine was determined from results of „PIN-on-DISC“ method.

In the second part of the experiment there were prototypes tested in diesel engine. New prototypes were compared with the already mass-produced coating BCr (chromium-ceramics). The results of „PIN-on-DISC“ method and test in combustion engine were compared.

Keywords: Piston rings, Hard chromium, Composite chromium, PIN-on-DISC, Dynamometer, UDDG

Obsah

Přehled použitých značek a symbolů.....	9
Teoretická část.....	10
1. Úvod.....	10
2. Cíle dizertační práce.....	11
3. Pístní kroužky.....	12
3.1 Základní parametry pístního kroužku.....	12
3.1.1 Střední měrný tlak.....	13
3.1.2 Skutečný měrný tlak.....	13
3.1.3 Tangenciální síla.....	14
3.1.4 Výřez zámku.....	15
3.2 Těsnící pístní kroužky.....	15
3.3 Stírací pístní kroužky.....	15
3.4 Funkční podmínky pístních kroužků.....	17
3.5 Materiály pístních kroužků.....	18
3.6 Povrchové úpravy pístních kroužků.....	19
4. Opotřebení.....	20
4.1 Adhezivní opotřebení.....	20
4.2 Abrazivní opotřebení.....	21
4.3 Korozní opotřebení.....	22
4.4 Únavové opotřebení.....	22
4.5 Vibrační opotřebení.....	22
4.6 Erozní opotřebení.....	23
4.7 Opotřebení kavitací.....	23
5. Tvrdé chromování.....	24
5.1 Historie chromování.....	24
5.2 Druhy chromování.....	24
5.2.1 Dekorativní.....	24
5.2.2 Speciální.....	24
5.2.3 Tvrdé chromování (funkční).....	24
5.3 Princip vylučování galvanického chromu.....	25
5.3.1 Depozice redukcí v krocích.....	25
5.3.2 Depozice přímou redukcí chromanu.....	26
5.3.3 Reakce na anodě.....	26
5.4 Složení chromovacího elektrolytu.....	27
5.4.1 Chromovací katalyzátory.....	27
5.4.2 Tenzidy ke snížení úletu elektrolytu.....	28
5.4.3 Nečistoty v lázni.....	28
5.4.4 Chromovací elektrolyt na bázi trojmocného chromu.....	28
5.5 Chromování pístních kroužků.....	29
5.5.1 Proces chromování pístních kroužků.....	29
5.5.2 Složení elektrolytu a parametry.....	30
5.6 Toxicita oxidu chromového.....	31
6. Kompozitní galvanické povlaky.....	32
6.1 Chromové kompozitní povlaky používané pro pístní kroužky.....	33
6.1.1 Porézní chrom.....	33

6.1.2 Kompozitní chromový povlak s Al ₂ O ₃ plnivem.....	34
6.1.3 Chromový povlak s diamantem.....	36
6.1.4 Chromový povlak s CBN.....	36
6.1.5 Další typy kompozitních Cr povlaků.....	38
7. Testování a analýza chromových povlaků pístních kroužků.....	38
7.1 Přílnavost Cr.....	38
7.2 Měření tloušťky Cr vrstvy.....	39
7.3 Měření tvrdosti chromových povlaků.....	40
7.4 Analýza plniva přítomného v chromové matici.....	40
7.4.1 Metoda EDX.....	40
7.4.2 Metoda GDOES.....	41
7.4.3 Impact test.....	42
7.5 Měření oteřuvzdornosti a kluzných vlastností.....	44
7.5.1 Fretting test.....	44
7.5.2 Scratch test.....	45
7.5.3 Tribologická analýza „PIN on DISC“.....	45
8. Motorové zkoušky pístních kroužků.....	47
8.1 Zkoušky na motorové brzdě – dynamometru.....	47
8.1.1 Krátkodobé zkoušky.....	47
8.1.2 Dlouhodobé zkoušky.....	47
8.2 Motorová zkouška v automobilu.....	48
Experimentální část.....	49
9. Experimentální zařízení pro depozici Cr kompozitních vrstev.....	49
10. Použitá plniva pro přípravu vzorků.....	51
10.1 Korund – Al ₂ O ₃	51
10.2 UDDG.....	51
11. Experimentální materiál.....	53
11.1 Ocelové tyčky s rádiusem.....	53
11.2 Chromované plechy.....	53
11.2.1 Seznam a popis „plechových“ vzorků.....	55
11.3 Pístní kroužky - prototypy.....	56
12. Stav povrchu chromových povlaků po depozici.....	56
12.1 Struktura povrchu.....	56
12.2 Porovnání drsnosti povrchů.....	62
13. Chemické složení jednotlivých povrchových úprav.....	66
14. Tvrdost chromových vrstev.....	68
14.1 Tvrdost Cr matrice.....	68
14.2 Tvrdost povlaků.....	69
14.2.1 Měření tvrdosti metodou Rockwella - HRC.....	69
14.2.2 Měření tvrdosti metodou Rockwella - HRB.....	70
15. Tribologická analýza metodou „PIN-on-DISC“.....	73
15.1 Měření opotřebení metodou „PIN-on-DISC“.....	74
15.1.1 Porovnání šířky jednotlivých tribologických stop.....	75
15.1.2 Úbytek materiálu jednotlivých tribologických stop.....	78
15.2 Analýza tribologické stopy.....	81
15.3 Stanovení koeficientu tření.....	95
15.4 Zhodnocení tribologických měření a výběr povlaku pro zkoušku ve spalovacím motoru.....	98

16.Zkouška opotřebení ve spalovacím motoru.....	99
16.1 Zkušební zařízení.....	99
16.2 Příprava prototypů pro motorovou zkoušku.....	99
16.3 Průběh zkoušek KOMA 3 a KOMA 4.....	101
16.4 Vyhodnocení opotřebení prototypů po zkoušce ve spalovacím motoru.....	101
16.5 Diskuze výsledků zkoušek ve spalovacím motoru.....	109
17.Porovnání motorové zkoušky a „PIN-on-DISC“ metody.....	109
18.Diskuze a závěr.....	110
19.Použitá literatura.....	113
Přílohová část.....	117

Přehled použitých značek a symbolů

PK – pístitní kroužek

CKS-36 - obchodní název Cr povlaku s korundem firmy Goetze

PVD – fyzikální metody vytváření vrstev (Physical Vapour Deposition)

CBN – kubický nitrid boru

Ft – tangenciální síla

Fd – diametrální síla

Z – výřez zámku

CVD – chemické metody vytváření vrstev (Chemical Vapour Deposition)

B_{Cr} – Buzuluk Chromium, obchodní název Cr povlaku s korundem firmy Buzuluk a.s.

GDC – Goetze Diamond Coating, obchodní název Cr povlaku s diamantem firmy Goetze

UDD – ultra dispersed diamond

UDDG – ultra dispersed diamond graphite

EDX – Energy – dispersive x-ray spectroscopy

RTG – rentgenové záření

GD-OES – optická emisní spektroskopie s doutnavým výbojem (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)

ŘEM – řádkovací elektronový mikroskop

Teoretická část

1. Úvod

Tvrdé chromování pístních kroužků bylo zavedeno již někdy během druhé světové války. První použití bylo u leteckých motorů. Důvodem bylo výrazné snížení opotřebení pístního kroužku a snížení tření systému válec – pístní kroužek. V současné době se chromování stále používá v hojné míře jako povrchová úprava pracovní plochy těsnících i stíracích pístních kroužků jak pro benzinové i naftové spalovací motory a pro některé kompresory. Chromují se kroužky jak litinové, tak ocelové. [1]

Stále se zvyšující požadavky na spalovací motory a životnost komponentů zapříčinily, že v některých aplikacích již samotný chromový povlak přestává být vyhovující. Motory musí být lehčí a pokud možno s co nejmenším ztrátovým příkonem, musí klesat spotřeba paliva. Snižování emisí vede k výrazné redukci mazacího oleje. Při tom všem musí stoupnout výkon agregátu. Tyto požadavky mají vliv na konstrukci pístního kroužku. Snižování průřezů pístních kroužků společně se snížením axiálních výšek vedlo k tomu, že tvrdochromové povlaky byly již na hranici jejich použitelnosti.

Je nutné mít na paměti, že přednosti Cr povlaku platí pouze do určitých tepelných a mechanických hodnot zatížení pístního kroužku. Při překročení těchto podmínek vzniká nebezpečí poruch vrstvy mazacího filmu.

Prvním zlepšením Cr povlaku bylo použití takzvaného porézního chromování. Chrom je sám o sobě z důvodu vnitřních napětí v materiálu porézní. Tato porozita je u porézního chromování ještě zvýšena periodickou změnou polarity při galvanickém chromování. Mikrotrhlíky umožňují „nasáknutí“ oleje do povrchu pístního kroužku a tím zlepšení tribologických vlastností systému.

Pro zlepšení vlastností Cr vrstvy uvedla jako první firma Goetze (Federal Mogul) kroužek s chromkeramickou vrstvou CKS. Jedná se o tvrdochromový porézní povlak, kde jsou v chromové matici zakotveny částičky Al_2O_3 . Těsnící kroužky s chromkeramickou vrstvou jsou v dnešní době typické řešení pro středně a vysoce výkonné dieselové motory a pro většinu aplikací mají stále co nabídnout. Nicméně při stále se zvyšujících požadavcích na tribologický systém PK/válec a legislativu ohledně emisí brzy narazí CKS na hranice svých možností.[2]

Tlaky plynů v některých dieselových motorech již přesahu hodnotu 20MPa, jenž je brána jako hraniční pro použitelnost CKS. Těžké dieselové motory potřebují lepší komponenty, neboť jsou vystaveny vyšší teplotě a vyššímu tlaku (přes 20MPa) a působení abrazivního a oxidačního prostředí. Tyto trendy souvisí také s normami pro emise. [3]

Tento trend vede k vývoji a použití nových povlaků pro pístní kroužky. Jedná se zejména o povlaky na bázi PVD, které jsou ale velmi drahé a o zlepšení vlastností kompozitních chromových povlaků použitím jiných plniv (diamant, CBN), případně zvýšením obsahu stávajícího plniva v Cr matici.

2. Cíle dizertační práce

Přestože se tvrdý chrom stále používá u velkého množství aplikací pro pístní kroužky, zejména pro stírací PK a jako první kroužek pro některé benzinové motory a méně výkonné naftové motory, v moderních diesellových motorech je již nedostačující z hlediska opotřebení a odolnosti proti vysokým teplotám. [2]

V moderních diesellových motorech je v současnosti pravděpodobně nejpoužívanější povlak Cr – Al₂O₃, tzv. chromkeramika. Pro vysoce výkonné motory je již však také nedostatečný. Zde se začínají používat povlaky na bázi PVD a tvrdochromové kompozity s diamantovým plnivem, popř. s CBN plnivem. V porovnání s PVD vychází Cr kompozity stále levněji. Z důvodu stále většího tlaku automobilového průmyslu na větší životnost se chromdiamantový povlak (GDC) prosazuje i do motorů běžných osobních vozidel. [3] Jelikož má firma Goetze GDC povlak dobře patentován, získává tím na trhu velkou konkurenční výhodu.

Cílem práce bylo ve spolupráci s firmou Buzuluk a.s. Komárov vyvinout funkční povlak na bázi galvanického tvrdochromu, který bude mít minimálně o cca 25% lepší otěruvzdornost v diesellovém spalovacím motoru a bude svými vlastnostmi konkurenceschopný výrobkům jako jsou GDC, či NanoBor. Buzuluk a.s. je přední český výrobce pístních kroužků.

Jelikož ve společnosti Buzuluk a.s. se sériově vyrábí PK s konvenčním chromem, porézním chromem a kompozitním chromem s Al₂O₃ plnivem (komerční název – BCr, což je Buzuluk Chromium) bude technologicky vycházno z principu cyklického měnění polaroty při povlakování. Následně bude zkoušeno přidání materiálu UDDG do Cr matrice. UDDG se jeví jako vhodné plnivo pro kompozitní Cr povlak pro pístní kroužky. Cr povlaky s UDD (nanonodiamantem) vykazují dle literatury dobré vlastnosti [28]. Přítomnost uhlíku v UDDG by mohla mít pozitivní vliv na „mazání“ plochy pístní kroužek – vložka válce při lokálním nedostatku oleje. Není také známa informace, že by nějaký přední výrobce pístních kroužků povrchovou úpravu Cr – UDDG používal. Literatura udává použití Cr – UDDG povlaků, nikoli však pro pístní kroužky (aplikace pro pístní kroužky je uvedena pouze pro kompozit Cr – UDD). Nebyla také nalezena aplikace UDD, či UDDG v chromové matrici, která je zporézněna cyklickým měněním polaroty během procesu chromování.

Dle patentové rešerše zadané na téma Porézní Cr povlak s UDDG plnivem bylo doporučeno ve vývoji pokračovat a výsledný produkt patentovat. [4]

Vzorky a prototypy budou chromovány ve zkušební vaně firmy Buzuluk a.s.. Ostatní operace při přípravě pístních kroužků budou provedeny dle standardních postupů výroby pístních kroužků.

Nejlépe vypovídající zkouška pro povlaky na pístních kroužcích je test ve spalovacím motoru. Tato zkouška je však časově i finančně velmi náročná. Proto bylo cílem povlaky nejprve otestovat rychlejší a levnější metodou „PIN-on-DISC“ a zjistit, jak je testování povlaků touto metodou srovnatelné s motorovou zkouškou.

Cílem motorové zkoušky na závěr experimentů bylo potvrdit vhodnost testů metodou „PIN-on-DISC“ a porovnat vlastnosti nově vyvinuté povrchové úpravy se sériově vyráběnými výrobky.

3. Pístní kroužky

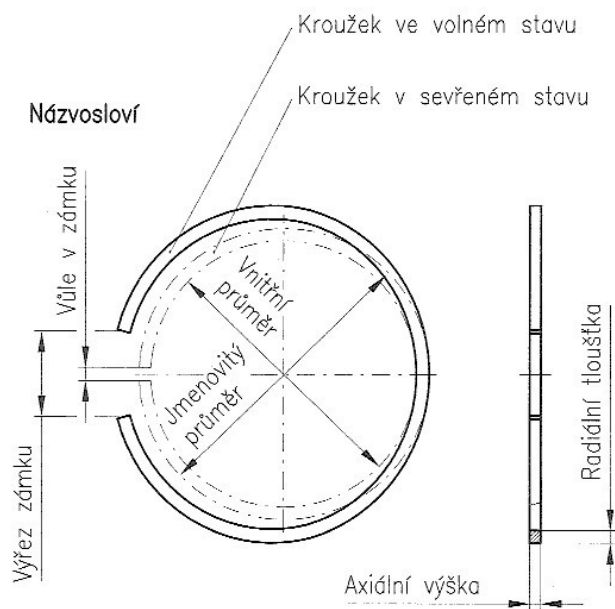
Pístní kroužky slouží k utěsnění spalovacího prostoru, distribuci a kontrole olejového filmu. Odvádějí teplo a stabilizují píst. Zabraňují průniku mazacího oleje do spalovací komory. Pístní kroužky spalovacích motorů určují většinou životnost celé pístové skupiny.

Od pístních kroužků je požadováno

- krátká doba záběhu
- co nejlepší utěsnění kompresního prostoru proti prostoru klikové skříně a naopak
- odvedení určité části tepla z tělesa pístu
- schopnost regulovat spotřebu oleje
- malé ztráty způsobené třením
- vysoká životnost i za špatných mazacích podmínkách
- co nejmenší hmotnost
- nízká cena [1]

3.1 Základní parametry pístního kroužku

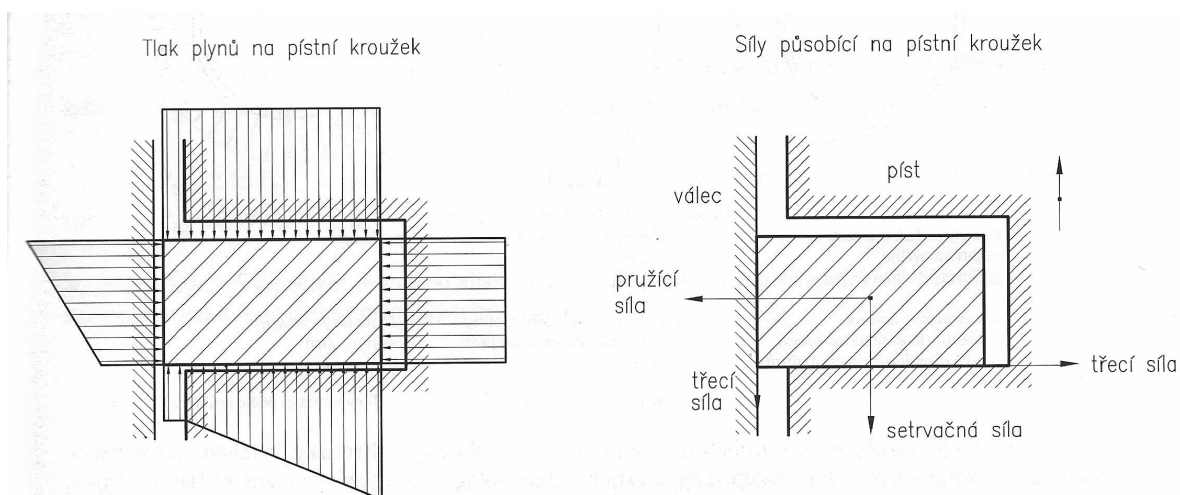
Názvosloví základních parametrů PK ukazuje obr. č. 1.



Názvosloví základních parametrů pístních kroužků

Obr. 1: Názvosloví základních parametrů pístních kroužků [1]

Obr. 2 ukazuje síly působící na pístní kroužek. Zde se vychází z předpokladu, že kroužek přiléhá po celém obvodu na stěnu válce a spodní boční plochou na odpovídající plochy drážky pístu. Z obrázku je patrné, že síla přítlaču kroužku na plochu válce se znásobuje s tlakem plynů, které proniknou do vnitřního prostoru dna drážky. [1] Se stále se zvyšujícími požadavky na moderní spalovací motory rostou tlaky plynů ve spalovacím prostoru, což vede i ke zvyšování síly, kterou je pístní kroužek přítlačován ke stěně válce. To klade stále vyšší požadavky na pracovní plochu pístního kroužku a je jedním z hlavních důvodů používání povrchových úprav na této ploše. [10]



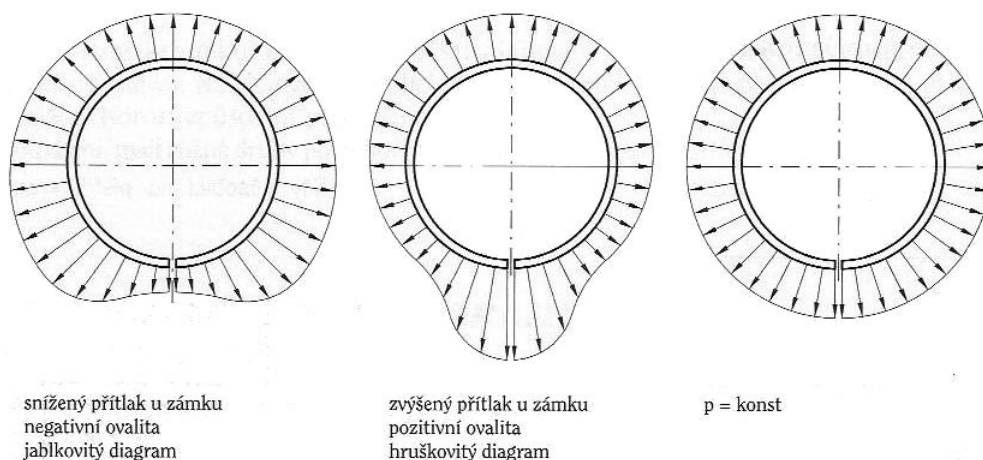
Obr. 2: Síly a tlak plynů působících na pístní kroužek [1]

3.1.1 Střední měrný tlak

Jedná se o průměrnou hodnotu tlaku pracovní plochy kroužku na stěnu válce příslušného průměru. Hodnoty jsou stanoveny v normách ČSN 02710 až 20. Pro těsnící PK leží v rozmezí $0,12 - 0,25 \text{ N/mm}^2$. Jeho velikost je závislá na rozměru pístního kroužku. [1]

3.1.2 Skutečný měrný tlak

Skutečný měrný tlak je po obvodu kroužku různý. Obr. 3 ukazuje základní typy průběhů měrného přítlaču. [1] Zde se jedná o rozložení přítlaču, který je vyvolán tvarem kroužku v otevřeném stavu, nikoli tlakem plynů.



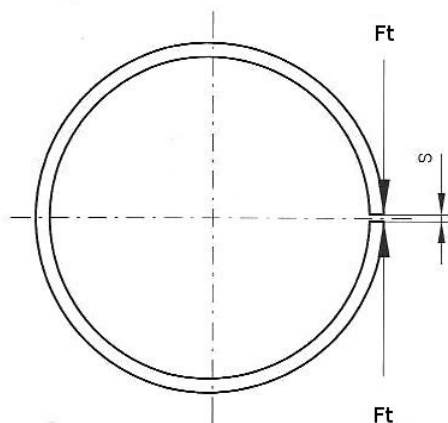
Obr. 3: Typy kroužků podle průběhu přítlaku [1]

3.1.3 Tangenciální síla

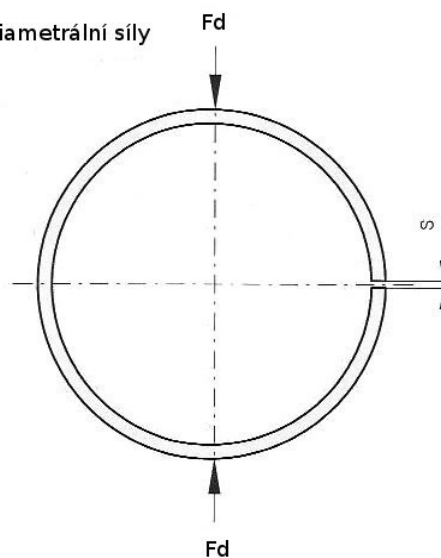
Je to síla, která se zjistí na „váze“, což je měřidlo, kde se sevře kroužek uložený v tenké kovové pásce na předepsanou vůli v zámku. Stejně lze zjistit diametrální sílu. Viz obr. 4

Při měření se vždy upřednostňuje F_t . Protože při zatížení F_d vzniká v průřezu vysoké zatížení v ohybu. To může vést až k trvalé deformaci pístního kroužku. [1]

Měření tangenciální síly



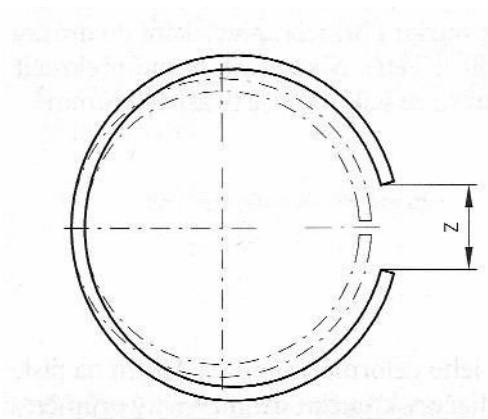
Měření diametrální síly



Obr. 4: Měření tangenciální a diametrální síly [1]

3.1.4 Výřez zámku

Výřez v zámku je mezera mezi konci nesevřeného kroužku viz obr. 5. Čím větší je výřez, tím větší je tangenciální pnutí pístního kroužku. Současně pro vytvoření zvolené tangenciální síly musí mít kroužek potřebný průřez s odpovídajícím momentem setrvačnosti a materiál s potřebným modulem pružnosti E . [1]



Obr. 5: Výřez zámku [1]

3.2 Těsnící pístní kroužky


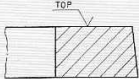
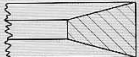








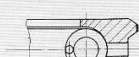
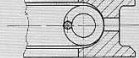

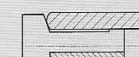
Těsnící pístní kroužky jsou kroužky s převážně těsnícím účinkem. Fungují jako těsnění mezi pístem, zabraňují průniku plynů do klikové skříňe.

Charakteristické tvary těsnících pístních kroužků jsou uvedeny na obr. 6. [1],[5]

3.3 Stírací pístní kroužky

U čtyřdobých motorů regulují stírací pístní kroužky tloušťku olejové vrstvy na stěně válce. Důležité je, aby byla stěna válce dobře mazána a nedocházelo ke kovovému tření mezi kroužkem a válcem, a zároveň, aby byla spotřeba oleje v důsledku jeho spálení co nejmenší.

Charakteristické tvary stíracích pístních kroužků jsou uvedeny na obr. 6. [1],[5]

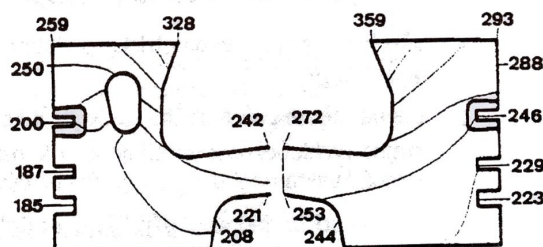
Tvar průřezu / Профиль	Kód ČSN ISO 6621-1 / Код ЧСН ISO 6621-1	
Pravoúhlý kroužek / Прямоугольное кольцо	R	
Zkosený kroužek / Кольцо с конической рабочей поверхностью	M	
Lichoběžníkový kroužek / Трапецидальное кольцо	K, T	
Pololichoběžníkový kroužek / Полутрапецидальное кольцо	HK, HT	
Stírací kroužek (osazený) / Маслосъемное кольцо (ступенчатое)	E	
Napierův kroužek (podsoustružený) / Кольцо Напиера (подточенное)	N	
Stírací kroužek s výřezy / Маслосъемное кольцо с прорезями	S	
Stírací kroužek s výřezy střechovitě zkosený / Маслосъемное кольцо с прорезями с крышным косым стыком	D	
Stírací kroužek s výřezy zkosený / Маслосъемное кольцо с прорезями с косым стыком	G	
Stírací kroužek s výřezy se šroubovitým expanderem / Маслосъемное кольцо с прорезями с винтообразным экспандером	SSF	
Stírací kroužek s výřezy, střechovitě zkos. se šroub. expanderem / Маслосъемное кольцо с прорезями с крышным косым стыком с винтообразным экспандером	DSF	
Stírací kroužek s výřezy, profilově broušený se šroub. expanderem / Маслосъемное кольцо с прорезями, профильно шлифованное с винтообразным экспандером (хромированное)	DSF-C	
Stírací kroužek s výřezy, zkosený se šroubovitým expanderem / Маслосъемное кольцо с прорезями с косым стыком с винтообразным экспандером	GSF	
Stírací kroužek lamelový s dist. expanderem typ VF / Маслосъемное кольцо пластинчатое с дистанционным экспандером тип VF	SLF	
Stírací kroužek lamelový s dist. expanderem typ MINIFLEX / Маслосъемное кольцо пластинчатое с дистанционным экспандером тип MINIFLEX	MINIFLEX	

Buzuluk *Always innovation*

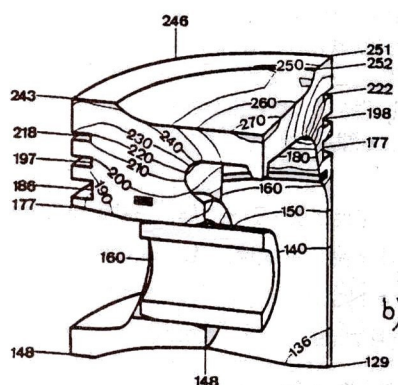
Obr. 6: Typy těsnících a stíracích pístních kroužků [6]

3.4 Funkční podmínky pístních kroužků

Obr. 7 a obr. 8 ukazují rozložení teplot na pístu vznětového a zážehového motoru. Z obrázků je patrné, že z pístních kroužků je nejvíce teplotně namáhán první kroužek. U naftového motoru se blíží teploty, kterým je vystaven těsnící pístní kroužek, 250°C u benzínového přesahují 220°C. [7]

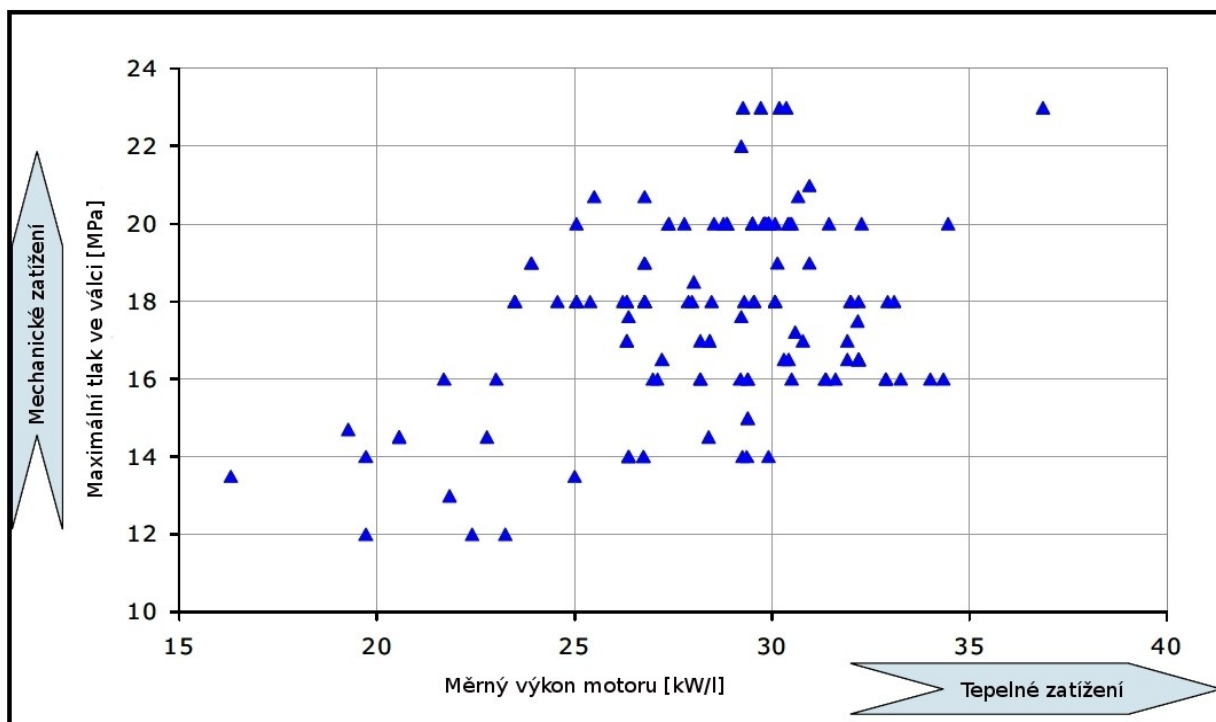


Obr. 7: Teplotní pole pístu vznětového rychloběžného motoru [°C] (Kolbenschmidt) [6]



Obr. 8: Teplotní pole pístu automobilového zážehového motoru [°C] (Kolbenschmidt) [6]

Na moderní motory jsou kladeny stále vyšší nároky, jak z hlediska emisí, tak z hlediska měrného výkonu. U dieselových motorů je třeba pro uspokojení těchto požadavků snížit spotřebu mazacího oleje, zvýšit maximální tlak ve válci, popřípadě zvýšit recirkulaci výfukových plynů. Pro pístní kroužky to znamená, že je třeba vyšší odolnosti proti opotřebení a proti zadírání. Stále se zvyšuje teplota výkonných dieselových motorů a tlaky v některých motorech již atakují hranici 20MPa. [3] Viz obr. 9.



Obr. 9: Trend maximálního tlaku ve válci a měrného výkonu motoru pro nákladní automobil [3]

3.5 Materiály pístních kroužků

Materiál pro pístní kroužky by měl mít dobrou odolnost proti opotřebení, malý sklon k zadírání, schopnost po určitou dobu vydržet i nedostatečnou lubrikaci, dobrou elasticitu a protikorozní odolnost. Materiál musí mít vyhovující parametry pevnosti, dobrou tepelnou stálost. Velmi důležité jsou dobré kluzné vlastnosti v systému kroužek – vložka válce. Aby měl kroužek při vratném pohybu co nejmenší setrvačné síly, je žádoucí co nejmenší specifická hmotnost. Samozřejmě musí být materiál lehce vyrobitelný, a obrobitelný a co nejlacinější. Pro odvod tepla z pístu do stěny válce je důležitá dobrá tepelná vodivost. Při použití povrchové úpravy je důležitá přilnavost povlaku.[1],[5]

Z tribologického pohledu je velmi dobrý materiál pro výrobu pístních kroužků jemnozrná šedá litina. Grafitová fáze litiny zde může působit jako „suchý lubrikant“ při nedostatečné lubrikaci mazacím olejem. Stejně tak grafitová fáze působí jako zásobník oleje.[1], [5]

V moderních přeplňovaných naftových motorech a moderních benzinových motorech jsou kladeny, zejména na nejvyšší těsnící kroužek, nároky, které již jsou za hranicí možností i legované šedé litiny. Zde je nasazovaná tvárná litina s kuličkovým grafitem. Pro pístní kroužky se používá tvárná litina ve zušlechťeném stavu s pevností v ohybu, která přesahuje 1100 N/mm². Oproti šedé litině má bohužel tvárná litina horší kluzné vlastnosti, a proto se téměř ve všech případech používá s povrchovou úpravou. [1]

Ocel jako materiál pro pístní kroužky se používá zejména pro lamelové stírací kroužky, které jsou chromované, nebo nitridované. [1] Jako těsnící jsou ocelové kroužky velmi rozšířené u moderních benzinových motorů.

Materiály pístních kroužků jsou specifikovány v normě ISO 6621-3

3.6 Povrchové úpravy pístních kroužků

Jelikož některé materiály pro výrobu pístních kroužků mají špatné kluzné vlastnosti, je žádoucí u některých typů pístních kroužků provádět povrchové úpravy. Povrchové úpravy snižují tření, slouží jako jakýsi „rezervoár“ mazacího oleje, zvyšují otěruvzdornost PK, zvyšují podstatně životnost výrobku. Velmi důležitou funkci má povlakování při záběhu pístního kroužku. Pístní kroužek není nikdy po montáži do motoru celou svou plochou na stěně válce. Musí se nejdříve stěně válce přizpůsobit. K tomu dopomáhají některé měkké povlaky. Jedná se zejména o galvanické cínování, ferroxaci a manganaté fosfátování. Galvanicky nanášený cín o tloušťce vrstvy 0,005 – 0,01mm se vyznačuje dobrou adhezí oleje i dobrými antikorozními vlastnostmi.

Ferroxace má dobrý vliv na záběh i životnost PK. Jedná se o oxidační proces v atmosféře přehřáté páry. Procesem se vytvoří vrstva Fe_3O_4 , která může pojmout určité množství oleje, čímž se zlepší záběh.

Manganaté fosfátování je velmi rozšířený proces chemické konverzní povrchové úpravy. Na povrchu kroužku se vytvoří cca 0,002mm silná vrstva fosforečnanu manganatého. Následné namočení v oleji zaručí, že se při záběhu vytvoří z otěru dokonalá zabrušovací pasta. [1]

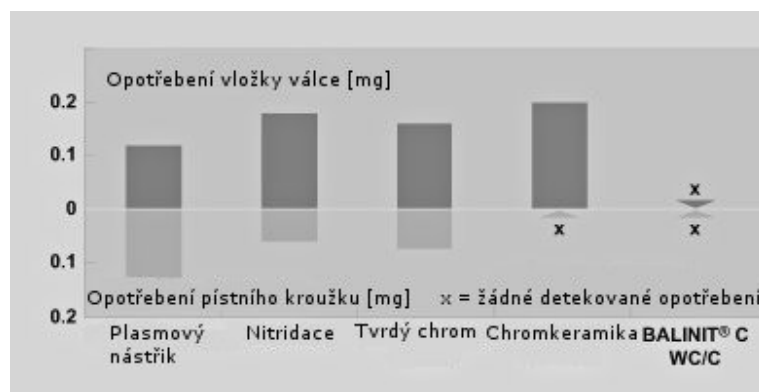
Mn fosfátování jsou postupně nahrazovány cínování a ferroxace

Tvrdé chromování je jednou z nejnámějších, a stále velice používaných, povrchových úprav pro zvýšení životnosti a kluzných vlastností pístního kroužku. Použití chromovaných kroužků zvyšuje životnost motoru 2 – 3x oproti aplikaci bez povrchové úpravy. [1], [5]

Nástřík molybdenu plamenem má proti Cr povlaku několik předností. Jedná se o nižší koeficient tření, vyšší tvrdost a vyšší tavící teplotu. Mo vrstva je částečně porézní a má schopnost do sebe nasáknout olej, čímž se zlepšuje záběh a snižuje nebezpečí zadírání. [1].

Plazmové nástříky Mo slitin a cermentů jsou z hlediska životnosti uspokojivé, ale cenově je stále chromový povlak příznivější [1]

PVD a CVD povlaky, např. TiN, CrN, WC/C, mají velmi vhodné vlastnosti pro použití na pístní kroužky viz. obr. 10, ale cena je velmi vysoká a proto se ještě nedávno používaly pouze pro speciální závodní aplikace. V současnosti se již můžeme setkat s velkoobjemovým nasazením např. CrN povlaků. [5], [8], [9], [10]



Obr. 10: Porovnání jednotlivých povrchových úprav dle firmy Oerlikon Balzers [11]

Plynová nitridace ocelových pístních kroužků se používá zejména pro aplikace v moderních benzínových motorech, případně v kombinaci s PVD povlakem pro dieselové motory.

Porézní chromové povlaky a kompozitní chromové povlaky nacházejí uplatnění v moderních dieselových motorech. Oproti standardnímu chromu disponují lepší odolností proti otěru a lepší schopností do sebe nasáknout mazací olej. [2], [8], [15]

4. Opotřebení

Opotřebení je nežádoucí změna povrchu nebo rozměrů tuhých těles, způsobená buď vzájemným působením funkčních povrchů, nebo funkčního povrchu a média, které opotřebení vyvolává. [12]

Při kontaktu strojních částí, například pístního kroužku s vložkou válce, dochází k opotřebení. K opotřebení dochází u povrchů všech vzájemně pohyblivě uložených součástí, povrchů vystavených tuhým částicím prostředí, částicím, které jsou unášeny plyny, nebo kapalinou. K opotřebení patří také kavitace či eroze povrchu průchodem elektrického proudu. [13]

Schématické znázornění hlavních druhů opotřebení ukazuje obr. 15.

Dále jsou zmíněny základní druhy opotřebení.

4.1 Adhezivní opotřebení

Adhezivní opotřebení nastává, když jsou při klouzavém pohybu funkčních povrchů vytrhávány částičky jednoho materiálu a přenášeny na druhý. Dochází ke vzniku mikrosvárů, které jsou vytrhávány. Velikost opotřebené je přímo úměrná zatížení velikosti posuvu, nepřímo mezi kluzu materiálu. Minimálního opotřebení lze dosáhnout volbou vhodných materiálů. [12], [13]

Příklad adhezivního opotřebení pístové skupiny je uveden na obr. 11 a 12.



Obr. 11: Zadřený píst, motor VW 2.0 TDI
PD



Obr. 12: Zadřený píst, motor VW 2.0 TDI
PD



Obr. 13: Zetor, zadřený motor (Databáze
Buzuluk a.s.)

4.2 Abrazivní opotřebení

Je způsobeno, když tvrdý a hrubý povrch jednoho tělesa klouže po měkkém povrchu jiného tělesa. Při tomto pohybu tvrdý materiál odebírá částice z měkkého. Abrazivní opotřebení nastává také, když se dostanou tvrdé částice mezi měkké po sobě se pohybující plochy. Velikost opotřebení je závislá na hrubosti povrchu, případně na množství, velikosti, tvaru a tvrdosti cizích částic. [12], [13]

Obrázky 11 a 12 ukazují vedle adhezivního i příklad abrazivního opotřebení pístu a pístních kroužků. Další příklad abrazivního opotřebení je uveden na obrázku 13, kde jsou však patrné i stopy microweldingu, tedy adhezivního opotřebení.

4.3 Korozní opotřebení

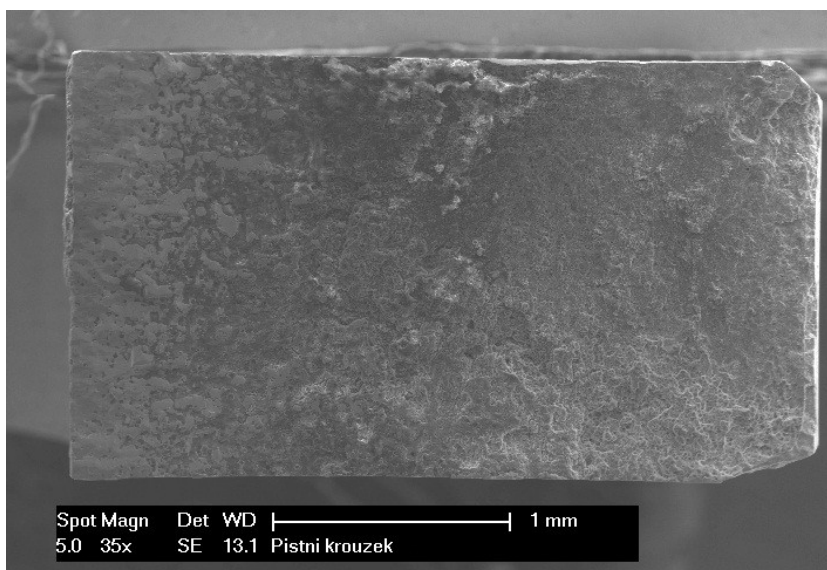
Nastává, když jsou korozní produkty z materiálů odstraňovány působením adheze, nebo abraze. Typické je pro tento druh opotřebení tvoření ochranných oxidických vrstev na exponovaných plochách. [13]

4.4 Únavové opotřebení

Únavové opotřebení je charakterizováno kumulací poruch materiálu při opakovaní stykových napětí v oblastech funkčních povrchů. Objevuje se zejména v převodových soukolích, valivých ložiskách, zdvihátkách ventilů, u pneumatických kladiv, pístních kroužků atd.

Při delším působení, kdy je materiál trvale cyklicky namáhán, se mohou tvořit velmi jemné trhlinky, které se šíří rovnoměrně s povrchem a mohou způsobit odlupování materiálu. Přestože je únavové opotřebení děj vázaný zejména na povrchové vrstvy, může iniciovat i únavové lomy, viz obr. 14.

K prevenci před únavou lze doporučit vysokou tvrdost povrchových vrstev, nízkou drsnost styčných ploch a co nejmenší počet vměstků a jiných materiálových vad. [12], [13]



Obr. 14: Lomová plocha prasklého pístního kroužku [14]

4.5 Vibrační opotřebení

Charakterizováno je poškozováním povrchu a oddělováním částic povrchu materiálu vzájemnými kmitavými tangenciálními pohyby funkčních povrchů těles při působení normálového zatížení. V místech styku může dojít v případě mikronerovností k vytlačení, nebo znehodnocení maziva.

Vibrační opotřebení se vyskytuje zejména u zařízení, na které se přenášejí kmity. Nejčastěji jde o valivá ložiska, čepy, hřídele, spojky, pístní kroužky.

U vibračního opotřebení se narušují povrchové vrstvy, a to i u velmi kvalitních a

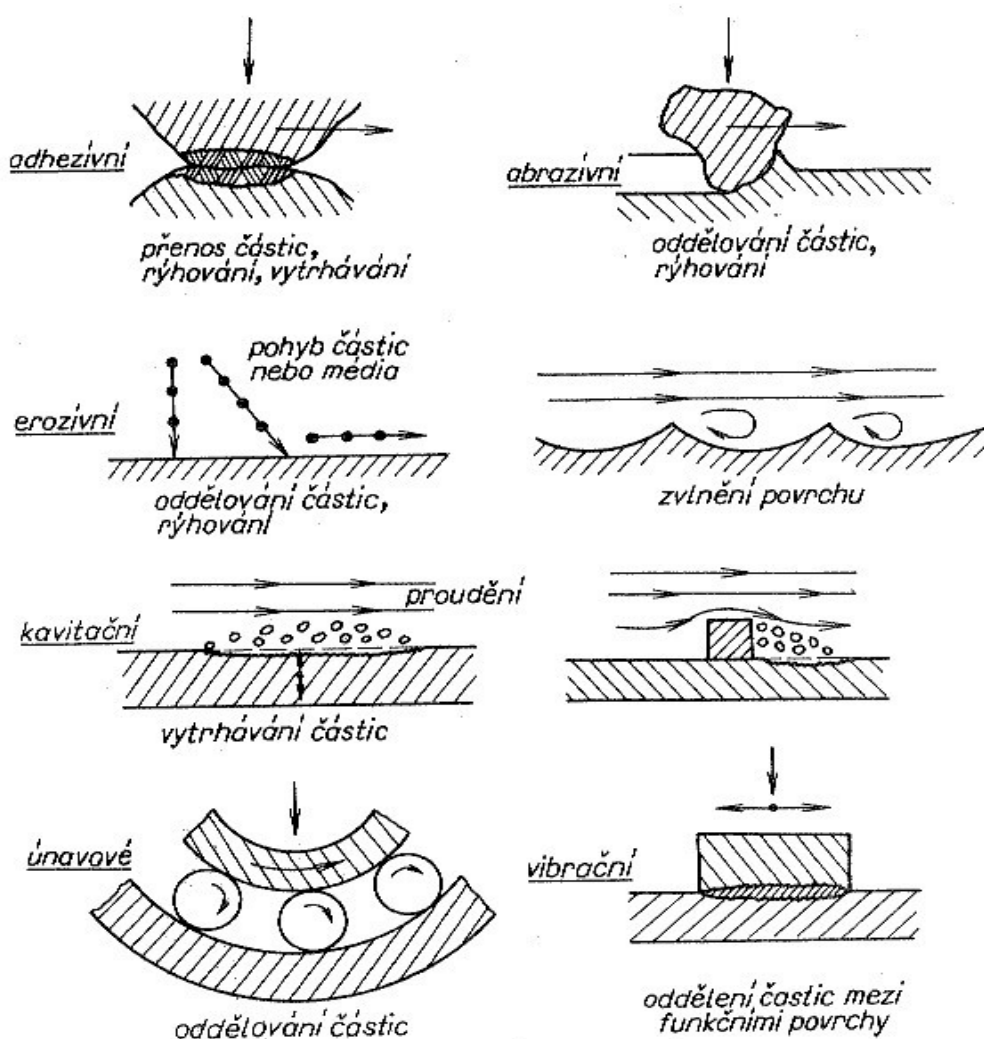
tvrdých materiálů. Tím může dojít i k iniciaci únavového lomu. [12]

4.6 Erozní opotřebení

Erozní opotřebení je povrchové rozrušování materiálu tuhými částicemi, které jsou unášeny proudícím médiem. Míra opotřebení závisí na druhu unášených částic. [13]

4.7 Opotřebení kavitací

Opotřebení kavitací vzniká, když se v proudícím kapalném prostředí vyskytují rázy. [13]



Obr. 15: Schematické znázornění hlavních druhů opotřebení [12]

5. Tvrdé chromování

5.1 Historie chromování

Chrom je známý již více než 200 let. Počátky technologie chromování se však datují do poloviny 19. století. Junot de Bussy v letech 1848 – 1849 poprvé provedl galvanické nanesení chromu. Tím odstartoval pomyslný souboj vědců v oblasti galvanického vylučování chromu. Složení prvních chromovacích lázní se výrazně lišilo od stávajících. Dá se říci, že z pohledu dnešního chromaře bylo více, než krkolonné. Poprvé vyloučil chromový povlak z vodného roztoku kyseliny chromové až německý elektrochemik Anton Geuther roku 1856, čímž položil historické základy pro dnešní chromování. Reese zjistil v roce 1899, že z čistého roztoku kyseliny chromové, která neobsahuje kyselinu sírovou, se chrom nevylučuje. Začne se vylučovat teprve s přidávkem kyseliny sírové. Tím položil základy dnešního elektrolytu. Collin G. Fink ve Spojených státech a E. Liebreich v Německu stanovili současně, že množství kyseliny sírové musí být v určitém poměru k množství kyseliny chromové. Oběma pracovníkům byl udělen patent, a to E. Liebreichovi DRP 448526 z 22.7. 1924 a C. G. Finkovi USP 1,581.188 z 20.4. 1924. [16],[17], [19]

5.2 Druhy chromování

5.2.1 Dekorativní

Tloušťka povlaku se pohybuje mezi 0,2 – 0,5 μ m. Používají se pro ozdobně ochranné pokovení. Pro zvýšení korozní odolnosti se aplikují nejčastěji v kombinaci s niklem, či mědí.

5.2.2 Speciální

Do této kategorie zařazujeme např. černé, nebo duplexní chromování s využitím mléčných povlaků chromu. Speciální chromování tvoří volnou spojnici mezi dekorativním a funkčním chromováním.

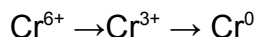
5.2.3 Tvrdé chromování (funkční)

Při tvrdém chromování jsou vytvářeny tvrdé a otěruvzdorné povlaky chromu. Vrstvy se pohybují od několika mikrometrů až do několika set mikrometrů. Vyloučení, na rozdíl od dekorativních povlaků, trvá i řadu hodin. Použití tvrdého chromu je velmi rozmanité a rozšířené v mnoha odvětvích průmyslu, v aplikacích, kde je třeba vysoké odolnosti proti otěru a nízký koeficient tření. Jedná se zejména o letectví, zemědělství, automobilový, chemický, těžební, potravinářský, polygrafický průmysl...

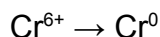
Tvrdé chromování se používá pro pístní kroužky a tvrdý chrom slouží jako matrice pro kompozitní chromové povlaky. [16]

5.3 Princip vylučování galvanického chromu

Princip depozice chromu stále není jednoznačně prokázán. *Liebrich* přišel s teorií, že vylučování probíhá v několika krocích [17], [18]



E Müller byl první, kdo obhajoval teorii o přímé depozici chromu z šestimocného stavu:

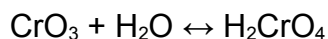


Tyto teorie jsou stále diskutovány. [17]

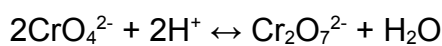
5.3.1 Depozice redukcí v krocích

Jedna z teorií vylučování chromu je redukce v krocích.

CrO_3 je používán jako zdroj kovového chromu ve většině komerčních chromovacích lázní. Ve vodě se rozpouští na kyselinu chromovou a dichromovou:

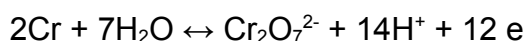


ve vodném roztoku vznikne rovnováha



Z důvodu vysokého obsahu chromanu v chromovací lázni je rovnováha posunuta doprava. V roztoku jsou tedy obsaženy hlavně dichromany.

Celková rovnice depozice:



ukazuje, že pro vyloučení dvou atomů chromu je třeba reakce dvaceti sedmi reaktantů. I když nebudeme brát v potaz elektrony, stále zbývá jeden dichromanový ion a čtrnáct vodíků, které by se měli srazit zároveň. Taková srážka je téměř nemožná a celková reakce prakticky nemůže proběhnout. To znamená, že musí proběhnout několik částečných reakcí, při kterých reaguje méně reaktantů.

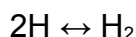
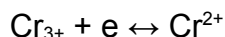
Během elektrolýzy se v chromovacím elektrolytu objevují ionty trojmocného chromu. Z toho lze usuzovat, že zde probíhá parciální reakce

Na začátku elektrolýzy, než se vytvoří film na katodě, je šestimocenní chrom redukován pouze na chrom třívalentní.



Z důvodu velké spotřeby vodíku při této reakci pH na katodě stoupá. Tak vznikají podmínky pro vznik chrom chromanového filmu

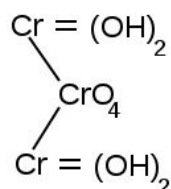
Vedle následujících reakcí vzniká velké množství vodíku:



Vzhledem k tomu, že vodík je v atomovém stavu, je velice reaktivní. To vede k diskuzi mezi zastánci depozice v krocích o tom, zda všechny reakce probíhají prostřednictvím přímého přenosu elektronů, nebo zda se atomový vodík s vysokou redukční schopností také podílí na reakcích. [15], [17], [18]

5.3.2 Depozice přímou redukcí chromanu

Dle práce *E. Müllera*, vzniká na katodě chromanový film. Film by měl mít následující složení:



Na základě zkoumání roztoků čisté kyseliny chromové a kyseliny chromové s přídavkem kyseliny sírové došel *Müller* k závěru:

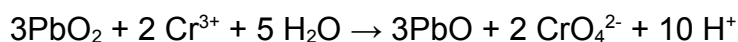
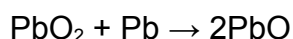
- kyselina chromová je redukována bez mezikroku přímo na kovový chrom
- přídavek katalyzátoru způsobuje vytvoření porézního filmu na katodě

C. Kasper má poněkud jiné vysvětlení. První reakcí je vytvoření $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$, který přejde na chroman chromitý. Přítomnost síranů způsobu porézní film na katodě. [17]

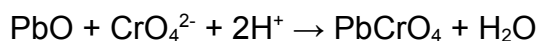
5.3.3 Reakce na anodě

Jako materiál pro výrobu anod se obecně používá olovo. Dalšími materiály, které jsou vhodné pro použití jsou poplatinovaný titan, měď, nebo niob. Jakmile začne elektrolyza, povrch olovené anody je zoxidován.

Na anodě se z vody vylučuje kyslík. Cr^{3+} se oxiduje zpět na Cr^{6+} . Tato reakce probíhá při anodické proudové hustotě cca $35\text{A}/\text{dm}^2$. Při přerušení proudu se olovičité ionty mohou redukovat na olovnaté.



Chroman olovnatý může vzniknout reakcí oxidu olovnatého s chromanem:



Tyto reakce probíhají ve všech typech roztoků založených na kyselině chromové.

Při použití poplatinovaných anod tyto reakce neprobíhají. Je tedy nutno do roztoku dodat olovo, aby se na povrchu platiny vytvořil tenký olověný film. [17]

5.4 Složení chromovacího elektrolytu

Roztok chromovacího elektrolytu se skládá z kyseliny chromové a katalyzátorů.

Složení základní „síranové“ lázně se pohybuje v rozmezí 200 – 300 g/l CrO_3 a 2,5 – 3 g/l H_2SO_4 , optimální koncentrace je 250 g/l CrO_3 a 2,5g/l H_2SO_4 . Tento roztok je levný, ale proudový výtěžek se pohybuje nemnoho nad 10%. [16], [17], [19] Moderní chromovací roztoky používající 2 katalyzátory mají proudový výtěžek přesahující 25%. Zároveň kvalita a tvrdost povlaku je lepší. [16], [17]

5.4.1 Chromovací katalyzátory

Snaha o zvýšení proudového výtěžku chromovacích lázní a snaha o snížení koncentrace šestimocného chromu na 150 – 200 g/l, z důvodu snížení výnosu Cr^{6+} do odpadních vod, si vynutila použití chromovacích katalyzátorů. Katalyzátory jsou velice důležitou složkou moderních chromovacích lázní. Jejich použití má velmi výrazný vliv na chod a proudovou účinnost chromování, tedy i na ekonomiku procesu. Bylo zjištěno, že primárním katalyzátorem jsou sírany, které se do lázně přidávají ve formě kyseliny sírové. Krom síranů mají katalytický vliv jednoduché fluoridy a komplexní soli obsahující fluoroboritanový, nebo fluorokřemičitanový aniont. Bohužel přítomnost těchto látek nejen zvýší katodický proudový výtěžek, ale také zvyšuje agresivitu elektrolytu vůči základnímu materiálu. Zvýšenou agresivitou dochází z nárůstu rozpouštění železa v elektrolytu a tím jeho znehodnocování. Nárůstem znečištění lázně rozpouštěnými kovy dochází ke zvýšení svorkového napětí a tím se zvyšuje spotřeba elektrické energie.

Nejnovějším trendem jsou katalyzátory na organickém základu, především alkyl sulfonované kyseliny a jejich deriváty v kombinaci s primárním katalytickým účinkem síranů.

Tyto katalyzátory použila jako první firma M&T Chemicals a později také LPW. Při aplikaci došlo k výraznému zlepšení technologie chromování. Byl zvýšen katodový proudový výtěžek a ani při použití proudových hustot okolo $100\text{A}/\text{dm}^2$, nedochází k napalování vylučované vrstvy chromu. Také teplotu elektrolytu je možno s katalyzátory zvýšit až na 80°C . Porovnání proudových výtěžků lázní s různými druhy katalyzátorů udává tabulka 1. [16], [17]

Příklad proudových výtěžků chromovacího katalyzátoru Heef 25 od firmy Atotech je v tabulce 2.

Při chromování se 10 – 30% (výtěžek závisí v nemalé míře na použitém katalyzátoru) z dodaného proudu spotřebuje na redukci šestimocného chromu na kovový. Jedná se o katodický proudový výtěžek. Další přibližně 30% proudu jde na redukci šestimocného chromu na trojmocný, který zůstává rozpuštěn v elektrolytu a již se dál neredukuje. Zbývající dodaný proud je spotřebován na vývoj vodíku. [16]

Tabulka 1: Porovnání katodových výtěžků u lázní pro funkční chromování [16]

Typ funkční chromovací lázně	Katodický proudový výtěžek [%]
Běžná síranová	10 – 13
Fluoridová	18 - 22
S organickým katalyzátorem	24 - 28

Tabulka 2: Rychlost vylučování chromu a proudový výtěžek lázně s katalyzátorem Heef 25 [16]

A/dm ²	μm/hod. při 60°C	Proudový výtěžek [%]
40	43	23.1
50	56	25,0
60	71	26.2
70	85	26.8
80	100	27.2
90	115	27.4
100	130	27.7

5.4.2 Tenzidy ke snížení úletu elektrolytu

Velmi významná část dodaného proudu pro chromování je spotřebována na vývoj vodíku, jak je uvedeno v kapitole 5.3 a 5.4.1. Tento vodík s sebou vynáší značné množství chromovacího elektrolytu ve formě velmi agresivního kyselého aerosolu. Ke snížení úletu aerosolu se do lázně přidávají tenzidy, které snižují povrchové napětí elektrolytu a tvoří na povrchu lázně pěnu, která snižuje úlet aerosolu. Tímto je možno snížit nároky na odsávací zařízení. [16], [17]

5.4.3 Nečistoty v lázni

Balastní kovy jsou nechtěnou součástí chromovací lázně. Jedná se zejména o železo, trojmocný chrom a některé těžké kovy. Nárůst nečistot způsobuje snížení proudového výtěžku, snížení vodivosti lázně, a tím v důsledku zvýšení svorkového napětí dochází k nárůstu spotřeby elektrické energie. [16]

5.4.4 Chromovací elektrolyt na bázi trojmocného chromu

Jelikož jsou chemikálie obsahující Cr⁶⁺ zdraví škodlivé a karcinogenní, je snaha vylučovat chromové povlaky z elektrolytu, který obsahuje pouze Cr³⁺ ionty. Na trhu jsou již technologie pro dekorativní chromování. Pro funkční chromování zatím není

technologie vylučování z elektrolytu s trojmocným chromem, která by byla dostatečně stabilní. [17]

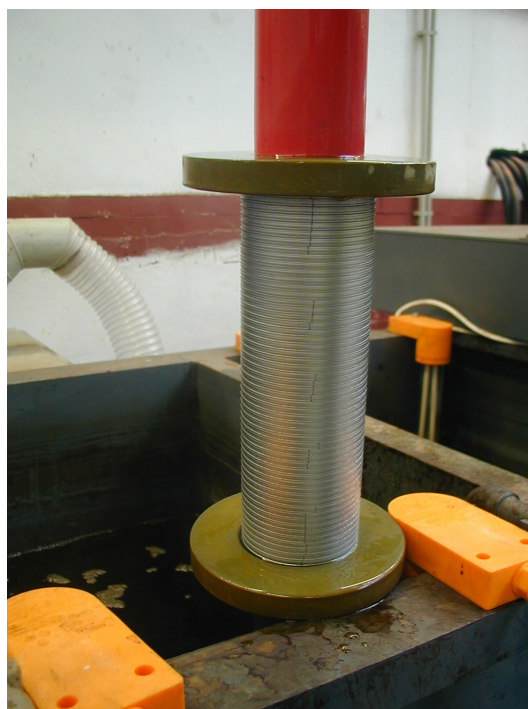
5.5 Chromování pístních kroužků

Přestože první chromované pístní kroužky byly používány pro letecké motory již během druhé světové války, je tvrdý chrom stále hojně používanou povrchovou úpravou. Chromovány jsou jak stírací, tak těsnící kroužky. Používány jsou v benzínových i naftových motorech a kompresorech. [1], [15], [20]

Pístní kroužky se po chromování tvarově brousí a honují, případně pouze honují. Finální vrstva chromového povlaku na pístních kroužcích se pohybuje od 50 μ m do cca 150 μ m, z toho vyplývá, že je nutno chromovat vrstvu 100 – 200 μ m. Pro některé speciální aplikace může být vrstva i vyšší, ale je trend chromovou vrstvu snižovat.

5.5.1 Proces chromování pístních kroužků

Pístní kroužky se chromují ve staženém tvaru upevněné na chromovací trn obr. 16. Zámky jsou utěsněny lakem, aby nedošlo ke špatnému nachromování v jejich okolí v důsledku vznikajícího vodíku. Dříve se pro utěsnění používalo olovo.



Obr. 16: Chromovací trn s pístními kroužky (Buzuluk a.s.)

Proces chromování je následující:

- tryskání korundem za mokra (hydrofiniš)
- tlakové mytí vodou
- pasivace v kyselině chromové cca 100 g/l
- maskování přípravků
- navěšení na katovou tyč
- transport zboží do chromovací vany
- anodické naleptání (zdrsnění),
- proudový náraz, cca 130% chromovacího proudu po dobu 2 – 5 minut
- chromování
- několikastupňový oplach

5.5.2 Složení elektrolytu a parametry

Přední výrobci písních kroužků používají z ekonomického a kvalitativního hlediska již téměř výlučně moderní chromovací elektrolyty s organickým katalyzátorem, viz kapitola 5.4.1. Koncentrace kyseliny chromové se pohybuje v rozmezí 180 – 250g/l a 1,8 – 2,5 kyseliny sírové + organický katalyzátor dávkovaný dle pokynů výrobce.

Proudové hustoty se pohybují v rozmezí 50 – 80A/dm². [1], [8], [21]

Jelikož velká část písních kroužků je z litiny, má zásadní vliv na kvalitu povlaku, a to zejména na přilnavost chromu, anodické leptání (zdrsnění) před začátkem chromování. Tento parametr je nutno volit v závislosti na druhu chromovaného materiálu. Jiný je pro tvárnou litinu, pro šedou litinu i ocel. (zkušenosti autora)



Obr. 17: Chromovací vana pro písní kroužky (Buzuluk a.s.)

5.6 Toxicita oxidu chromového


Toxicita chromu zásadně závisí na mocenství prvku. Jako nejvíce toxický je šestimocný chrom Cr^{6+} , který je obsažen v oxidu chromovém používaném pro galvanické chromování. Cr^{3+} , který vzniká při neutralizaci odpadních vod z chromování, je nebezpečný pouze z hlediska místního podráždění, které se může projevit formou alergie. Obr. 18, 19 a 20 ukazuje vybrané identifikace nebezpečnosti a značení CrO_3 dle bezpečnostního listu [23]

Klasifikace dle Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č.1272/2008 v platném znění:

Indexové číslo/ Číslo ES/CAS	Název	Klasifikace
024-001-00-0/ 215-607-8/1333-82-0	oxid chromový	Oxidující tuhá látka kat.1; H271 Karcinogenita kat.A; H350 Mutagenita v zárodečných buňkách kat.1B; H340 Toxicita pro reprodukci kat.2; H361f*** Akutní toxicita (inhalačně) kat.2*; H330 Akutní toxicita (dermálně) kat.3*; H311 Akutní toxicita (orálně) kat.3*; H301 Toxicita pro specifické cílové orgány po opakované expozici kat.1; H372** Žiravost/dráždivost pro kůži kat.1A; H314 Senzibilizace dýchacích cest kat.1; H334 Senzibilizace kůže kat.1; H317 Nebezpečný pro vodní prostředí (akutně); H400 Nebezpečný pro vodní prostředí (chronicky); H410

Obr. 18: Klasifikace CrO_3 dle nařízení EU [23]

Dle Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č.1272/2008 v platném znění:

Výstražný symbol GHS	
Signální slovo	Nebezpečí
Standardní a doplňkové standardní věty o nebezpečnosti	H271 Může způsobit požár nebo výbuch; silný oxidant. H350 Může vyvolat rakovinu. H340 Může vyvolat genetické poškození. H361 Podezření na poškození reprodukční schopnosti nebo plodu v těle matky. H330 Při vdechování může způsobit smrt. H310 Při styku s kůží může způsobit smrt. H301 Toxický při požití. H372 Způsobuje poškození orgánů při prodloužené nebo opakované expozici. H314 Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí. H334 Při vdechování může vyvolat příznaky alergie nebo astmatu nebo dýchací potíže.
Pokyn pro bezpečné zacházení - prevence	P201 Před použitím si obstarejte speciální instrukce. P210 Chraňte před teplem/jiskrami/otevřeným plamenem/horkými povrchy. – Zákaz

Obr. 19: Značení a nebezpečí oxidu chromového [23]

4. POKYNY PRO PRVNÍ POMOC

4.1 Popis první pomoci:

- Při vdechnutí: Zajistit přísun čerstvého vzduchu; při dýchacích potížích zajistit přísun kyslíku. Při zástavě dýchání poskytnout dýchání umělé. Okamžitě přivolat lékaře. Monitorovat postiženého alespoň 72 h.
- Při styku s kůží: Okamžitě svléci kontaminovaný oděv a obuv a postižená místa omýt velkým množstvím vody. Okamžitě přivolat lékaře.
- Při styku s očima: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyměňte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování. Okamžitě vyhledat lékaře.
- Při požití: Nevyvolávat zvracení. Okamžitě přivolat lékaře. Nechat postiženého vypít velké množství vody. Zvrací-li postižený, zajistit průchodné dýchací cesty a podat velké množství vody. Nikdy nepodávat nic ústy osobám v bezvědomí.

4.2 Nejdůležitější akutní a opožděné symptomy a účinky: viz 2.2

4.3 Pokyn týkající se okamžité lékařské pomoci a zvláštního ošetření: Nutná okamžitá lékařská pomoc.

Obr. 20: Pokyny první pomoci, oxid chromový [23]

Sloučeniny Cr^{6+} mají silný oxidační účinek, účinek neurotický je zde nebezpečí karcinogenity. Při dlouhodobé expozici chromového aerosolu na člověka dochází k podráždění nosní sliznice, které může vést až k proděravění nosní přepážky. [23], [24],[25], [26]

Jelikož je práce při chromování, v prostředí výparů CrO_3 , riziková, je nutno zajistit dostatečné odsávání a používat vhodné ochranné pomůcky. Jedná se zejména o pracovní kyselině odolný oděv, rukavice, ochranné brýle, případně respirátor [23]. Omezování expozice dle bezpečnostního listu ukazuje obr. 21. Bohužel, pracovníci provozů chromovny se ne vždy těmito nařízeními řídí a vystavují se tak ohrožení na zdraví!

8. OMEZOVÁNÍ EXPOZICE/OSOBNÍ OCHRANNÉ PROSTŘEDKY

8.1 Kontrolní parametry:

1333-82-0 Oxid chromový	
DMEL inhalačně	inhalačně 0,02 mg.m ⁻³
DNEL inhalačně	inhalačně 6,6 ng.m ⁻³
DNEL orálně	orálně 0,0007 mg.kg ⁻¹ .d ⁻¹
IWA	0,05 mg.m ⁻³ (sloučeniny Cr _{VI})

8.2 Omezování expozice:

8.2.1 Vhodné technické kontroly: Zajistit dostatečné větrání/odsávání pracoviště.

8.2.2 Individuální ochranná opatření včetně osobních ochranných prostředků:

Uchovávat odděleně od potravin, nápojů a krmiv. Okamžitě svléci kontaminovaný oděv/obuv. Před přestávkou a po práci umýt ruce. Zamezit kontaktu s kůží a očima.

Ochrana očí a obličeje: těsně přiléhající ochranné brýle, ochrana obličeje

Ochrana kůže, rukou: ochranný pracovní oděv a obuv; ochranné rukavice, odolnost rukavic musí být předem vyzkoušena

Ochrana dýchacích cest: schválený respirátor s filtrem proti prachu

8.2.3 Omezování expozice životního prostředí: nenechat unikat do kanalizace, povrchových a podpovrchových vod

Obr. 21: Omezování expozice/osobní ochranné prostředky dle bezpečnostní listu [23]

6. Kompozitní galvanické povlaky

První publikace týkající se galvanických kompozitních povlaků byla publikována již v roce 1929. [28]

Vývoj kompozitních elektrochemicky vylučovaných povlaků je v současné době jedním z nejdůležitějších směrů stávající galvaniky. Princip vylučování kompozitních elektrochemických povlaků je takový, že částice různých druhů materiálů a velikostí jsou rozptýleny jako suspenze v elektrolytu a během depozičního procesu zabudovány do struktury vyloučeného povlaku. Rozptýlené částice v povlaku podstatně zlepšují jeho užité vlastnosti (tvrdost, oteřuvzdornost, korozní odolnost). Také mohou povlaku přidat nové vlastnosti (magnetismus, katalytické vlastnosti). Díky tomu nacházejí tyto povrchové úpravy širokého uplatnění ve strojírenství, lékařských pomůckách, chemickém a automobilovém průmyslu. [28], [29], [30]

Kovová matrice kompozitních galvanických povlaků je obvykle nikl, chrom, měď, železo, zinek, cín, vzácné kovy, stejně jako bezproudově aplikované slitiny (Ni-P, Ni-B).[28], [36]

Jako plnivo se používají částice, které většinou nepřekročí velikost 3-5 μm , ale v některých případech se používají částice, které dosahují několika desítek mikrometrů. Používají se různé materiály. Mohou to být oxidy (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2), binární sloučeniny d-prvků (TiN , TiB_2 , ZrC , WC , Cr_2C_3 , MoS_2), kovové a nekovové prášky (Cr, Mo, W, Si, grafit, diamant, fulereny), soli (BaSO_4 , CaF_2),

vysokomolekulární sloučeniny (polytetrafluorethylen, kaprolaktam. V poslední době se také začínají studovat a používat plniva na bázi nanomateriálů. [27] [28], [29]. *Vinokurov* ještě uvádí B_4C , TiC , ZrB_2 , WC , CeO_2 , SiC , UDD, grafit. [29]. Dále Al_2O_3 vlákna [36], uhlíková vlákna [37], CBN [3]

Několik publikací zejména ruských autorů se zabývá problematikou povlaků Cr-nanodiamant (UDD). [28], [29], [30], [31], [32], [33], [34], [35] UDD je nanodiamant vyrobený detonační syntézou.[27] Použití UDD jako plniva do Cr povlaku zvyšuje otěruvzdornost a tvrdost v povlaku. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití koncentrace plniva v elektrolytu 15-20g/l, kdy se v porovnání s konvenčním chromem zvýšila otěruvzdornost až čtyřikrát. [28], [29] Je zmiňováno použití samotného grafitu, jako plniva, ale zde dochází při větší koncentraci grafitu v elektrolytu než jsou 4g/l ke zvýšení drsnosti povrchu výsledného povlaku. [28] *Tseiukin* zmiňuje také použití nevyčištěného UDD (75% UDD) pro kompozitní chromování. Zde dochází ke zvýšení otěruvzdornosti oproti tvrdochromu více jak 2x při koncentraci plniva v elektrolytu 5g/l. Při vyšší koncentraci již ke zlepšení nedochází. [28]

Kinetika tvorby elektrochemických kompozitních povlaků je následující: přenos rozptýlených částic plniva na katodu, jejich hromadění na povrchu katody a překrytí vylučovaným kovem. Přenos částic na katodu může být proveden mícháním, brownovým pohybem, gravitací, stejně jako adsorbci na kationty deponovaného kovu. [28] Částičky zachycené na katodě iniciují nukleaci na místě jejich kontaktu s povrchem, tím stimulují jejich obalení kovem. Variací pokovovacích parametrů se vytvoří v povlaku reliéf, který odpovídá velikosti částic plniva. [28]. V případě chromových povlaků je nutno při depozici obrátit polaritu proudu a v povlaku vytvořit póry ve kterých se zachytí plnivo. [2].

6.1 Chromové kompozitní povlaky používané pro pístní kroužky

Stále se zvyšující požadavky na moderní motory si vynucují vyšší nároky pro jednotlivé díly viz kapitola 3.4. Velké tepelné a mechanické zatížení, zvláště v naftových motorech, spolu s požadavkem na zvýšení životnosti si žádá nové povrchové úpravy pístních kroužků. S ohledem na dobré kluzné vlastnosti, velkou korozní odolnost ,odolnost proti opotřebení tvrdochromového povlaku je stále pracováno na zlepšení vlastností této povrchové úpravy. Tvrdý chrom také vykazuje nízká opotřebení povrchu válce. [2].

V mikronové oblasti tvoří chrom při galvanickém nanášení na povrchu rovnoměrnou vrstvu mikrotrhlinek o velikosti mikrometrů. Příčinou jsou nestabilní Cr hydridy, které způsobují tahové napětí. Působením Cr hydridů vzniká kubický chrom, který má menší objem, než hexagonální struktura Cr hydridu. S narůstající tloušťkou vrstvy vzniká přes objemovou kontrakci napětí, které od určité výšky překročí pevnost v tahu. Chromová vrstva se odlehčí roztržením. Tím vzniká charakteristická síť mikrotrhlin. [2], [17]

6.1.1 Porézní chrom

Jelikož schopnost chromové vrstvy udržet olejový film není vysoká, mohou vznikat určité potíže při záběhu. Proto ze začalo používat zporézňení pracovní plochy obrácením polaritu proudu při chromování, případně mechanické úpravy

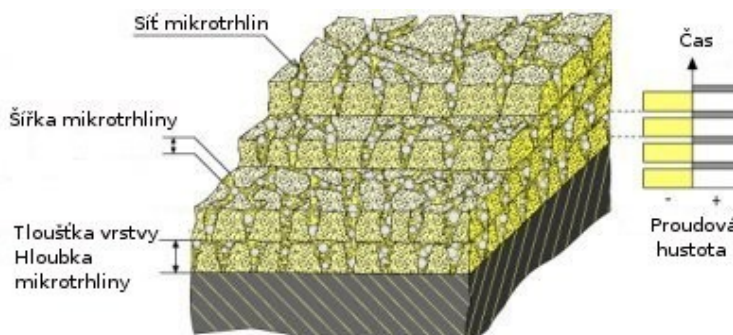
pracovní plochy kroužku (Sonderlappung). [1], [38]

Dalším vylepšením tvrdochromového povlaku pro pístní kroužky je tzv. „porézní chrom“. Jedná se o tvrdochromový povlak, kde cyklickou změnou polaritý chromovacího proudu došlo k zvětšení mikrotrhlinek v chromu, a to v celém rozsahu vrstvy. Tyto mikrotrhlinky působí jako rezervoár oleje. Tím zlepšují vlastnosti pístních kroužků zejména při záběhu a při místním krátkodobém nedostatku mazacího oleje. [1], [8], [38]

6.1.2 Kompozitní chromový povlak s Al_2O_3 plnivem

Německá firma Goetze (dnes součást koncernu Federal Mogul) uvedla jako první na trh kompozitní tvrdochromový povlak pro pístní kroužky označený jako CKS-36 (chromkeramika). Tato povrchová úprava se skládá z chromové matrice, ve které je cyklickou změnou polaritý při nanášení povlaku (viz kapitola 6.1.1) vytvořena síť mikrotrhlin. Zároveň je v chromovacím elektrolytu míchána suspenze částic Al_2O_3 o velikosti 2 – 5 μm . Při tom se ukládá určitý podíl suspenze z elektrolytu v chromové matrici. Ukládání probíhá při anodické fázi procesu, protože jsou mikrotrhlinky při naleptání „otevřené“ a nedochází k vývinu vodíku.

Schéma kompozitního Cr povlaku ukazuje obr. 22.



Obr. 22: Schéma porézního Cr povlaku vyztuženého tvrdými částicemi [2], [39]

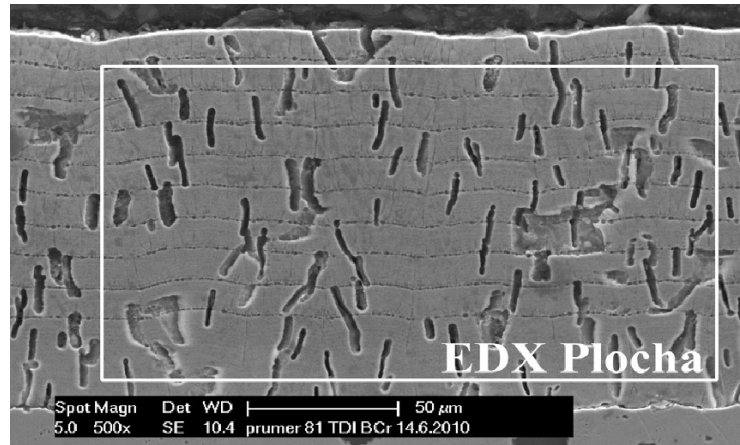
Tento princip kompozitního chromování se používá i u ostatních kompozitních chromových povlaků pístních kroužků.

Pro volbu Al_2O_3 jako plniva je rozhodující vysoká rezistence vůči adhezivnímu opotřebení, vhodné kluzné vlastnosti a vysoká tvrdost. Přítomnost Al_2O_3 zvyšuje podstatně odolnost povlaku proti opotřebení a termickou odolnost. [2], [8]

V současné době vyrábí kroužky s chromkeramickým povlakem většina předních výrobců pístních kroužků.

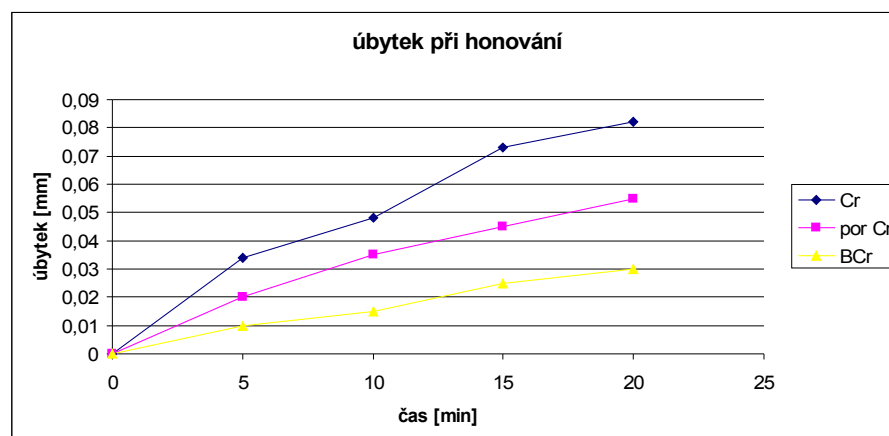
Obr. 23 ukazuje chromový povlak s Al_2O_3 vyrobený firmou Buzuluk a.s., Komárov. Na obrázku, sou dobře vidět jednotlivé vrstvy vzniklé při změně polaritý a síť mikrotrhlin.

Objem plniva v chromové matici se pohybuje od 4 – 7% obj. v závislosti na typu povlaku.



Obr. 23: Chromový povlak s Al_2O_3 . Výrobce Buzuluk a.s. Komerční označení povrchové úpravy BCr [8], [40]

Federal Mogul udává, že odolnost CKS-36 proti opotřebení je v porovnání s konvenčním chromem dvojnásobná [2], [39]. Obr. 24 ukazuje porovnání úbytku materiálu při honování pístních kroužků s konvenčním chromem, porézním chromem a BCr vrstvou [8]. Výsledek potvrzuje více než dvojnásobnou otěruvzdornost chromkeramického povlaku oproti konvenčnímu chromu.



Obr. 24: Porovnání jednotlivých chromových povlaků honováním. [8]

Chromkeramický povlak byl vyvinut zejména pro použití na prvním kroužku pístové skupiny, ale používá se i pro stírací kroužky.

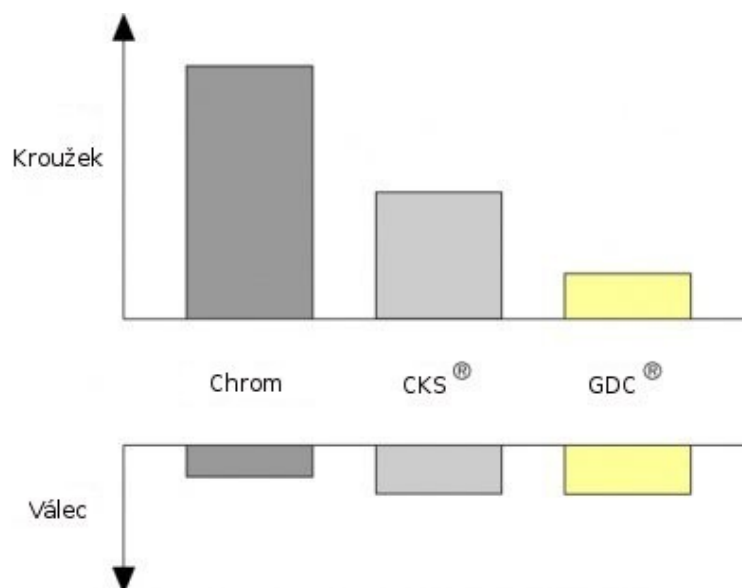
6.1.3 Chromový povlak s diamantem

Jelikož vývoj jde stále kupředu, zvyšuje se tepelné a mechanické zatížení tribologického systému kroužek/válec. K tomu se, zejména u nákladních automobilů, zvyšují servisní intervaly. Chromkeramický povlak již začíná být nedostačující. To vedlo firmu Goetze k vývoji chromdiamantové vrstvy pro pístní kroužky.

Jedná se o povrchovou úpravu na stejném principu, jako CKS, či BCr, ale Al_2O_3 plnivo je nahrazeno vysoce čistým diamantem. Výhoda chromdiamantové vrstvy je, že povlak má vyšší otěruvzdornost (viz Obr.25)a diamantové plnivo také zvyšuje horní teplotní mez, při které již dochází k příděrům. V extrémních podmínkách, jako je vysoký tlak a teplota, se diamant přemění na grafit, čímž napomůže mazání. V porovnání s chromkeramikou (velikost částic plniva 2 – 5 μ m) jsou částice diamantu menší (0,25 – 0,5 μ m). [39], [41]

Během testů v šestiválcovém motoru (12l zdvihový objem, 577H při plném výkonu) bylo zjištěno, že opotřebení GDC je čtyřikrát menší, při srovnání s konvenčním chromem a dvakrát v porovnání s CKS.

Ve stejné aplikaci tvrdý chrom vykazoval jasné znaky zadírání, na CKS povlaku byly patrné prvotní znaky přídírání a GDC povlak byl bez příděrů. [41]

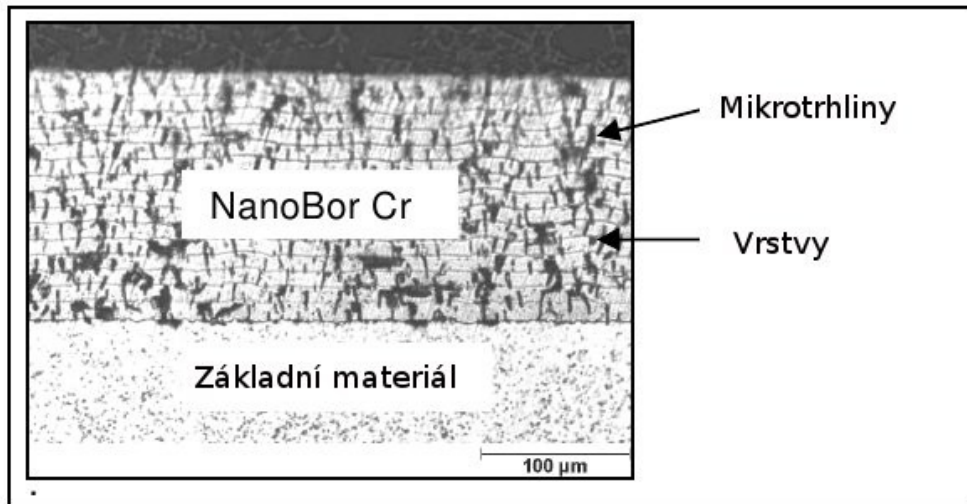


Obr. 25: Porovnání jednotlivých Cr povrchových úprav Goetze (Federal Mogul) [39]

6.1.4 Chromový povlak s CBN

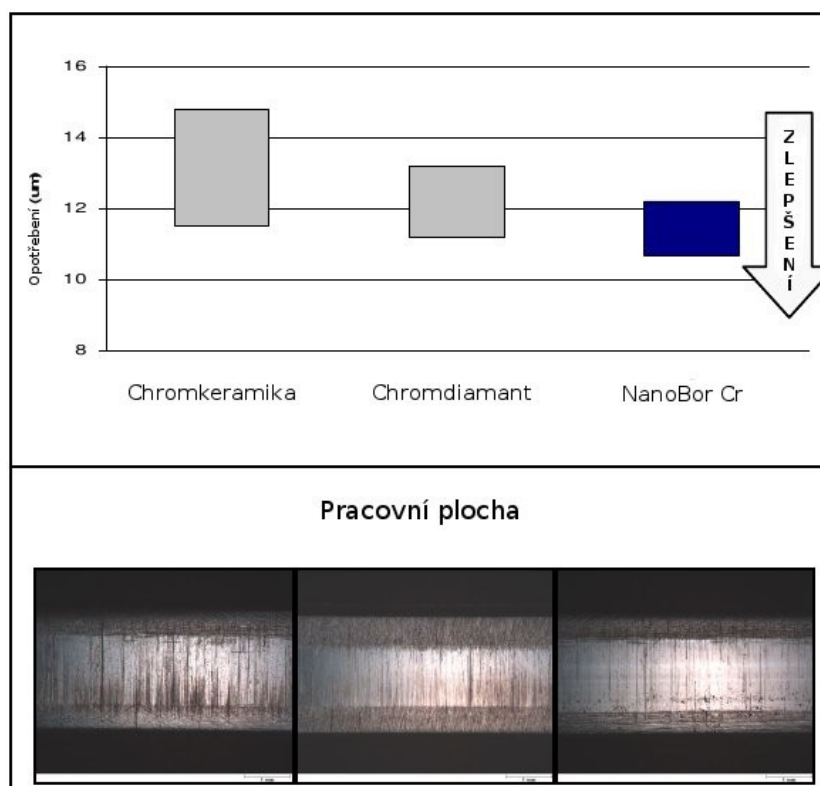
Ze stejných důvodů, pro které byl vyvinut povlak CDG (viz kapitola 6.1.3), připravila firma Mahle kompozitní tvrdochromový povlak, kde je plnivem ultrajemný CBN (kubický nitrid boru). Komerční název této povrchové úpravy je „NanoBor Chromium“.

Z obrázku 26 je patrné, že struktura povlaku a způsob výroby je velmi podobný ostatním chromovým kompozitním vrstvám pro pístní kroužky [3]



Obr. 26: Příčný výbrus, leptáno 25% HCl [3]

Obr. 27 ukazuje porovnání chromkeramiky Mahle, GDC, a NanoBor Chrome povlaků v nákladním dieselovém motoru.



Obr. 27: 12,8l HDD motor, 6 válců, 325 kW, 2000rpm, 200 bar, 500 h test [3]

6.1.5 Další typy kompozitních Cr povlaků

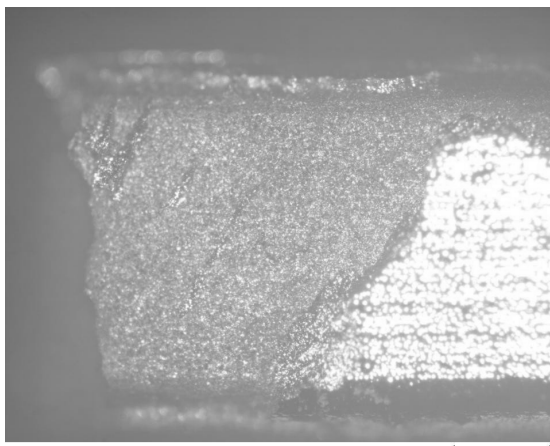
Jednotliví výrobci si své technologie střeží, a tak je velmi těžké odhadnout na čem právě pracují a jaké výrobky mají např. ve formě prototypu. Jsou zde indicie, že probíhá vývoj povlaku s SiC, či Mo₂S, ale není možné to doložit relevantními podklady.

7. Testování a analýza chromových povlaků písních kroužků

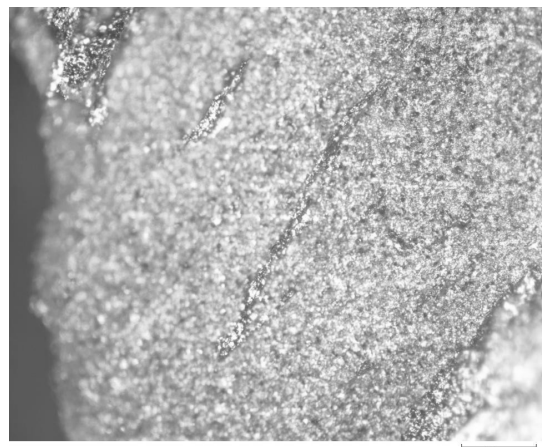
7.1 Přílnavost Cr

Test přílnavosti chromu na písním kroužku se zkouší zkroucením výrobku o stanovený úhel. V případě, že se povlak neodloupne, je přílnavost dobrá, v opačném případě je nevyhovující. Jedná se o destruktivní zkoušku. Tento test je velmi dobře proveditelný na tvárné litině a na oceli. Při testování písních kroužků vyšších průměrů, a tedy i radiálních a axiálních rozměrů, je třeba vynaložit vyšší síly a kroužek někdy praskne. Šedá litina nedovoluje kroucení výrobku, protože praskne, zde je nutno kroužek zlomit a zhodnotit stav povlaku v okolí lomu. [8]

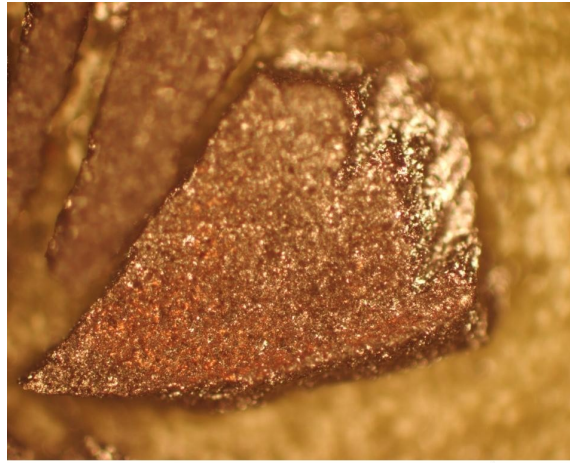
A. Jones, prováděl testování přílnavosti Cr povlaku pomocí impact testu, výsledek testování je na obr. 28 - 30 [42]



Obr. 28: Místo impact testu (zvětšeno 50x) [42]



Obr. 29: Místo impact testu (zvětšeno 100x) [42]



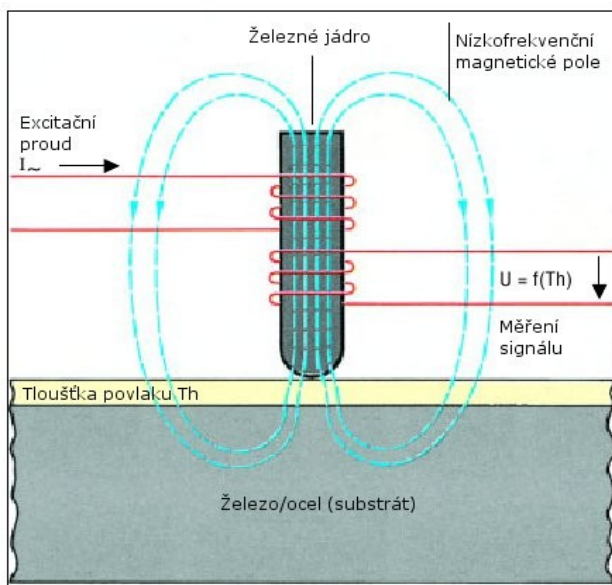
Obr. 30: Odloupnutý kus Cr vrstvy [42]

7.2 Měření tloušťky Cr vrstvy

Nejspolehlivější metodou zjištění tloušťky chromové vrstvy na pístním kroužku je měření optickým mikroskopem na příčném výbrusu. Na výbrusu lze i dobře měřit tloušťku jednotlivých vrstev u kompozitních povlaků viz. obr. 23. Nevýhodou této metody je, že se jedná o destruktivní zkoušku a je časově a materiálně náročná. V dnešní době je tento způsob již nevhodný pro průběžnou kontrolu kvality sériové výroby, kdy je třeba během směny provést několik desítek měření. [8]

Pro nedestruktivní procesní kontrolu se používá měřidlo se sondou na principu magnetické indukce (DIN EN ISO 2178, ASTM B499). Jedná se o kontaktní metodu měření. Nízkofrekvenční střídavý proud generuje nízkofrekvenční magnetické pole. Magnetická indukce závisí na vzdálenosti mezi měřicí sondou a feromagnetickým podkladem. Signál sondy je generován cívkou. Přístroj vyhodnocuje signál sondy na základě informací o druhu sondy a pomocí vhodného matematického modelu (obr. 31) [43]

Na obrázku 32 je přístroj pro měření tloušťek vrstev FISHERSCOPE MMS PC.



Obr. 31: Princip magnetické indukce [43]



Obr. 32: FISHERSCOPE MMS PC pro měření chromové vrstvy PK (Buzuluk a.s.)

7.3 Měření tvrdosti chromových povlaků

Tvrdot funkčního chromového povlak se pohybuje v rozmezí 800 – 1200HV_{0,1}. Stanovuje se dle normy ČSN EN ISO 4516 Kovové a jiné anorganické povlaky – Zkoušky mikrotvrdoti podle Vickerse a podle Knoopu.

U kompozitních porézních povlaků je stanovována tvrdost chromové matrice.

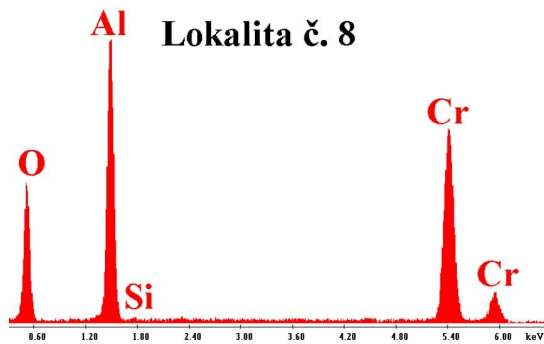
7.4 Analýza plniva přítomného v chromové matici

7.4.1 Metoda EDX

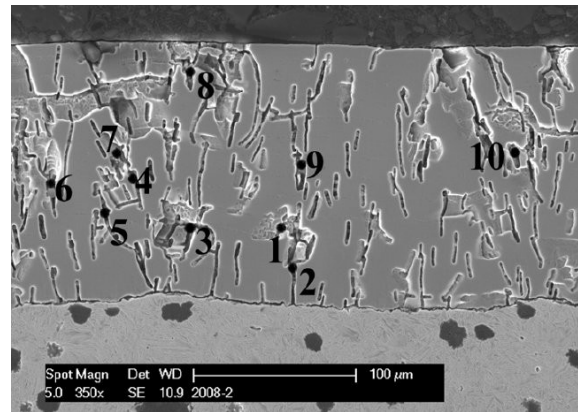
Energy-dispersive X-ray spectroscopy je analytická metoda pro elementární analýzu, nebo chemickou charakteristiku vzorku.

Při ozáření materiálu elektrony vzniká RTG záření, které je vyvoláno vzájemným působením elektronů a materiálu. Toto záření obsahuje pro každý prvek jistou specifickou energii, která je užita k identifikaci prvků obsažených ve vzorku. Buzení RTG záření se dělí na spojité brzdové záření a záření charakteristické pro jednotlivé prvky. Charakteristické RTG záření vzniká, pokud jsou zásahem primárních elektronů vytrženy jednotlivé elektrony z vnitřních hladin atomového obalu. Jejich nahrazením elektrony z vyšších energetických hladin se uvolní rozdílová energie ve formě záření. Tato energie je charakteristická pro každý prvek. Na záznamu z analyzátoru se brzdové záření podílí na spojitém pozadí a charakteristické záření prvků tvoří peaky. [49]

Příklad EXD analýzy korundového plniva v BCr povlaku ukazují následující snímky.



Obr. 33: EDX spektrum

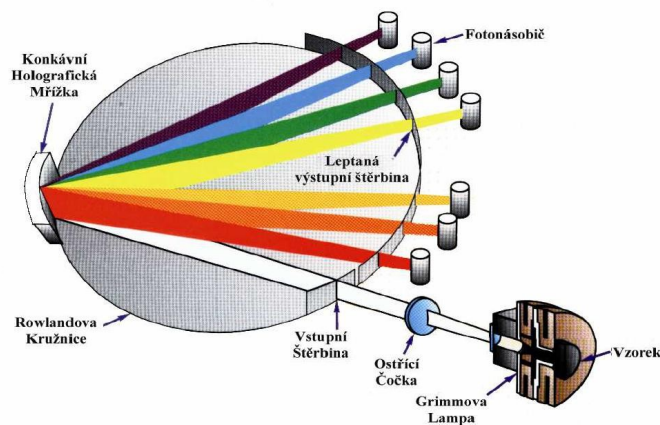


Obr. 34: Řez povlakem BCr na pístním kroužku

Metoda EDX je vhodná pro stanovení přítomnosti plniva v kompozitním povlaku, ale její nevýhodou je dlouhá příprava vzorku a časová náročnost přesné analýzy. Rovněž je třeba počítat s tzv. hruškovitým tvarem prozářené oblasti, která může zkreslit výsledek měření.

7.4.2 Metoda GDOES

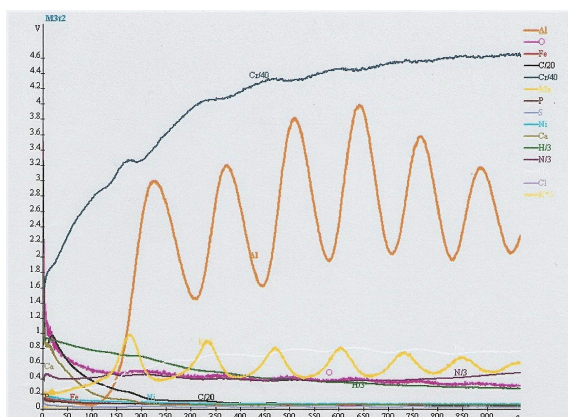
Metoda GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) je modifikace optické emisní spektroskopie, která jako budící zdroj využívá Grimmovu lampu pracující v režimu doutnavého výboje (obr. 35).



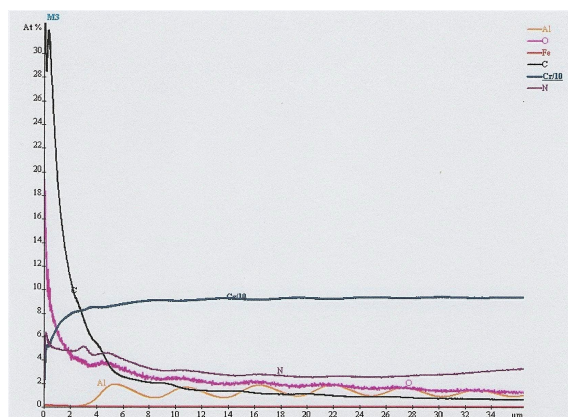
Obr. 35: Schéma přístroje GD-OES [30]

Výboj je za nízkého tlaku a laboratorní teploty. Vzorek je katoda, aparatura je evakuována a naplněna na nízký tlak argonem. Přivedením napětí řádově několik set voltů dojde k zažehnutí doutnavého elektrického výboje, který hoří v dutině anody. Napětí na elektrodách způsobí, že se elektrony pohybují s vysokou energií od povrchu vzorku k anodě. Excitací atomů se získá záření o vlnové délce typické pro daný prvek, které je po výstupu z lampy analyzováno optickým spektrometrem. Při postupném odprašování vzorku vstupují do výboje atomy z jednotlivých hloubkových vrstev. Je tedy možno sledovat závislost koncentrace prvků na analyzované hloubce [44].

Metodu lze použít pro analýzu kompozitních chromových povlaků. Analýza chromové vrstvy s korundem (BCr) byla provedena na přístroji JY GD-PROFILER 2. Na obrázku 36 je kvalitativní analýza BCr povlaku a na obrázku 37 je kvantitativní analýza. Ve vzorcích je prokazatelně hliník a kyslík, což prokazuje přítomnost korundu. Nevýhodou je nemožnost použít měření přímo na pístním kroužku, neboť zde není dostatečně velká a rovná plocha. BCr povlak musel být deponován na podkladový materiál s dostatečnou plochou. [46]



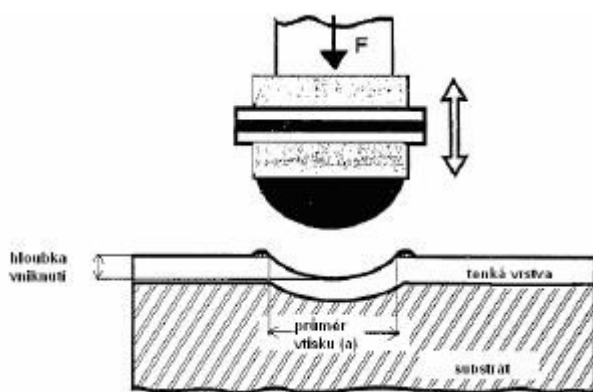
Obr. 36: Kvantitativní analýza BCr povlaku, osa y udává intenzitu jednotlivých prvků, x je čas [46]



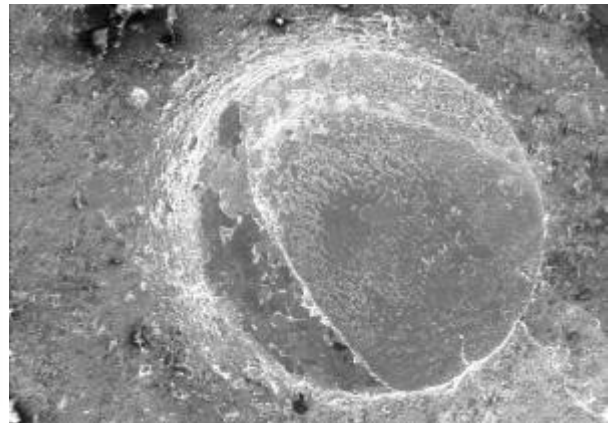
Obr. 37: Kvalitativní analýza BCr povlaku [46]

7.4.3 Impact test

Impact test spočívá v cyklickém rázovém zatěžování povrchu materiálu indentorem, který většinou tvoří karbidová kulička (obr. 38). Na povrchu dochází ke vzniku plastické deformace a posléze ke zpevnění povrchových vrstev. Tímto zatěžováním vzniká na povrchu testovaného materiálu poškození, které se označuje jako „impact kráter“ (obr. 54). Po vyčerpání plastických vlastností dochází ke tvorbě různých degradačních jevů, jako jsou trhliny a odlupy materiálu. [47]

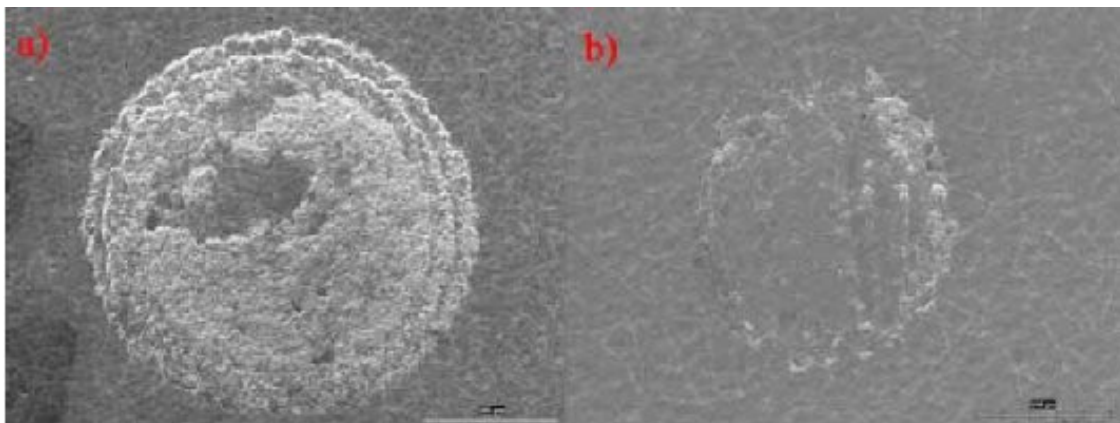


Obr. 38: Uspořádání impact testu [47]



Obr. 39: Příklad "impact kráteru" [47]

Při testování kompozitního galvanického povlaku Cr s Al_2O_3 plnivem a porézního Cr povlaku bez plniva impact testem bylo zjištěno, že povrchové póry významně ovlivňují odolnost povlaku vůči rázovému dynamickému zatížení. Je to dáno schopností těchto pórů eliminovat účinky naakumulovaných tahových napětí vzniklých v podpovrchové oblasti povlaku v důsledku rázových úderů. Částice Al_2O_3 obsažené v povlaku mohou svým rozložením negativně ovlivňovat soudržnost povlaku. To by mohlo být jednou z příčin nadměrného poškození povlaku s Al_2O_3 plnivem (obr. 40). Tuto metodu lze použít k testování přítomnosti plniva v povlaku. [48]

Obr. 40: Kráter po 5000 impactech, a) povlak s Al_2O_3 plnivem, b) povlak bez plniva [48]

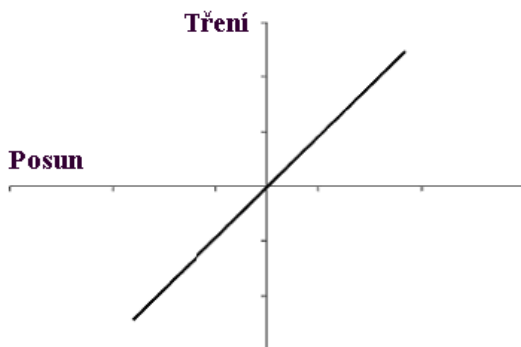
7.5 Měření otěruvzdornosti a kluzných vlastností

7.5.1 Fretting test

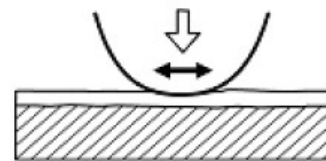
Principem fretting testu je prolešťování vrstvy kuličkou, nebo hrotem pohybujícím se nízkofrekvenčními kmity. Opotřebení frettingem je jev povrchového porušení, který může nastat u většiny průmyslových aplikací, kde je kontakt ovlivněn mechanickými vibracemi.

Výstupem měření je průběh koeficientu tření (tzv. fretting koeficientu) v závislosti na počtu cyklů. Dále se zjišťuje opotřebení tělíska, charakter a velikost vytvořené tribologické stopy

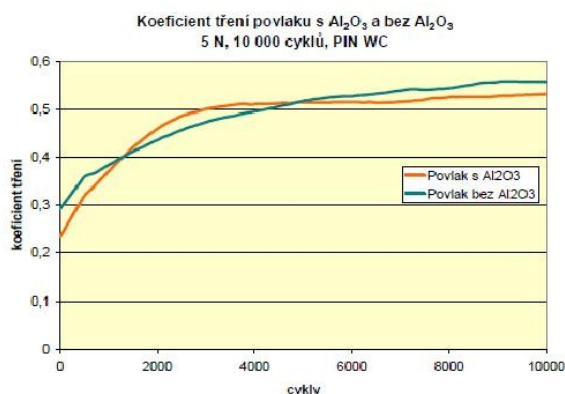
Fretting lze přiblížit jako speciální případ únavového opotřebení povrchu. Reciproční tření způsobuje povrchová pnutí, která mohou vést k tvorbě trhlin a únavě frettingem.



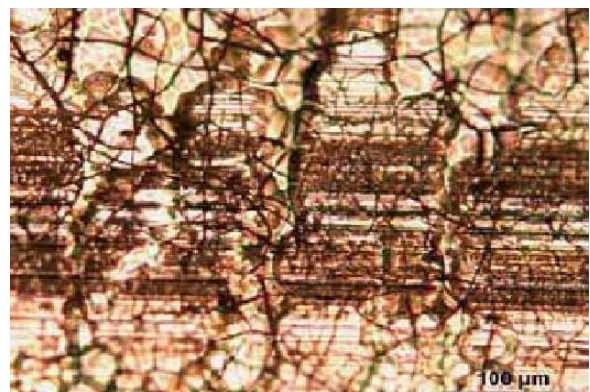
Obr. 41: Charakteristický příklad cyklu fretting testu



Obr. 42: Schéma principu fretting testu



Obr. 43: Porovnání koeficientu tření chromových povlaků fretting testem [48]



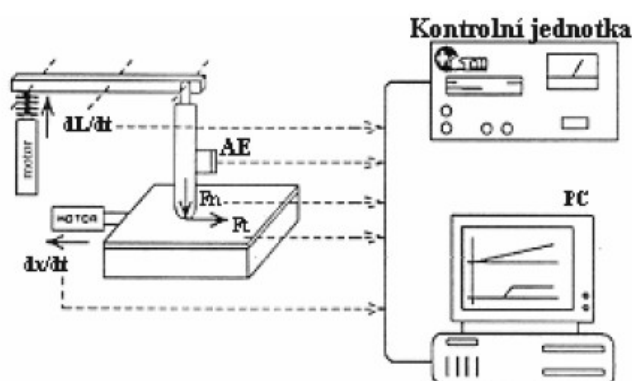
Obr. 44: Detail stopy po fretting testu po 10000 cyklech, povlak BCr [48]

7.5.2 Scratch test

Scratch test (vrypová zkouška) je jednou ze základních metod sledování adheze systému tenká vrstva – substrát. Tato zkouška našla uplatnění jako efektivní metoda kvalitativní kontroly.

Principem metody je zatěžování indentoru, který se pohybuje konstantní rychlostí horizontálně. Indentor je zatěžován konstantní, nebo plynule se zvyšující silou. Pronikáním indentoru do vzorku je vytvářen vryp. Tím se na rozhraní generuje pnutí, které při dosažení kritické hodnoty způsobí odtržení povlaku od substrátu..

Přístroj zaznamenává průběh normálové F_n a tangenciální síly F_t působící na indentor, hodnoty koeficientu tření a signál akustické emise.[51]

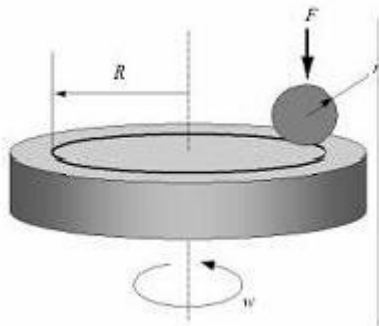


Obr. 45: Schématické znázornění vrypové zkoušky [53]

7.5.3 Tribologická analýza „PIN on DISC“

Tribologická analýza slouží k posouzení chování povrchů různých materiálů. Lze analyzovat zejména adhezivní a abrazivní chování vrstev a povlaků, jako jsou PVD a CVD vrstvy, galvanické povlaky, případně povlaky připravené plazmovým nástřikem.

Podstatou metody PIN-on-DISC je vtlačování tělíska do rotujícího vzorku. Tribometr pro testování vzorků metodou PIN-on-DISC je konstruován, aby část kde dochází k měření, byla co nejméně ovlivněna okolním prostředím. Nejdůležitější část zařízení je elastické rameno, v němž je uchycen přípravek do kterého se vkládá „PIN“ tělísko. Důležitou součástí je i třecí snímač. Koeficient tření mezi tělískem a vzorkem je určován během testu měření odchylky elastického ramene. Vzorek se vkládá do sklíčidla, které se otáčí zvolenou rychlostí. Na rameno je uloženo zvolené zatížení. Součástí tribometru může být pec, která umožňuje zkoumat tribologická chování zvoleného materiálu za vysokých teplot. [52]



Obr. 46: Schéma metody PIN-on-DISC, varianta s kuličkou [53]

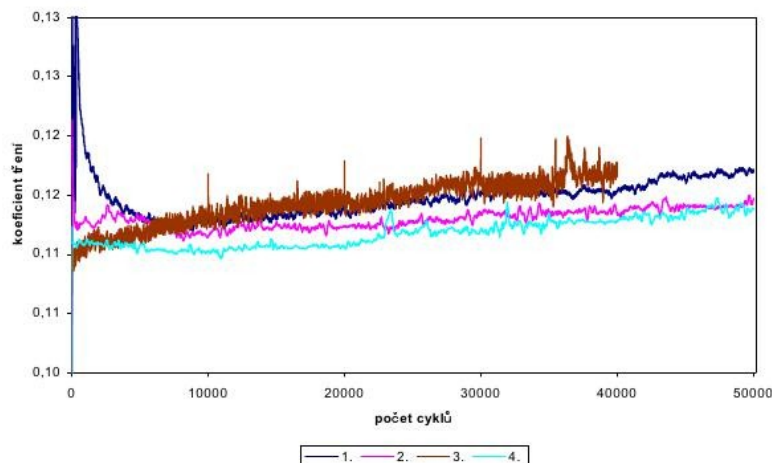


Obr. 47: Stopa tribologického opotřebení při použití maziva po zkoušce BCr povlaku [53]

Výsledky rozsahu opotřebení a průběhu koeficientu tření jsou závislé na následujících podmínkách:

- mechanické a fyzikální vlastnosti vzorku a „PIN“ tělíška
- okolní prostředí – vlhkost, teplota, přítomnost mazací látky
- teplota povrchu vzorku
- počet cyklů
- relativní rychlost pohybu mezi tělíškem a vzorkem
- zatěžující síla [52]

Na obrázku 48 je příklad záznamu průběhu koeficientu tření čtyřech různých galvanických chromových povlaků. Jedná se o Cr, porézní Cr a BCr povlak. Obr. 47 ukazuje stopu po opotřebení po zkoušce PIN-on-DISC kompozitního povlaku BCr.



Obr. 48: Průběh koeficientů tření s mazivem PIN-on-DISC, PIN - Al_2O_3 , $F=10N$, $r=1,5mm$, $v=3,75\text{ cm/s}$, porovnání chromových povlaků [53]

8. Motorové zkoušky pístních kroužků

8.1 Zkoušky na motorové brzdě – dynamometru

Dynamometr, nebo také motorová brzda je zařízení pro stacionární zkoušení spalovacího motoru viz obr. 49 a 50.



Obr. 49: Upevnění motoru na dynamometru (Buzuluk a.s.)



Obr. 50: Dynamometr se spalovacím motorem (Buzuluk a.s.)

8.1.1 Krátkodobé zkoušky

Slouží zejména k ověření vlivu součástek na parametry motoru, kterými jsou: výkon, spotřeba paliva, spotřeba oleje, profuky.

Krátkodobé zkoušky jsou prováděny cca 40 – 60 hodin na dynamometru.

8.1.2 Dlouhodobé zkoušky

Slouží zejména ke sledování životnosti pístních kroužků a ostatních dílů motoru. Dále se při dlouhodobé zkoušce sleduje stabilita parametrů zkoušeného motoru. Jednotlivé kroky zkoušky probíhají v následujícím pořadí:

- proměření jednotlivých zkoušených dílů
- zkouška parametrů motoru – vnější otáčková charakteristika
- dlouhodobý provoz, zkouška se většinou provádí dle parametrů daných výrobcem motoru
- proměření jednotlivých parametrů – vnější otáčková charakteristika, slouží pro stanovení stability provozu (porovnání s hodnotami naměřenými na začátku zkoušek)

Dlouhodobé zkoušky trvají řádově stovky hodin.

Příloha 5 ukazuje příklad porovnání otáčkové charakteristiky měřené na začátku zkoušky a na konci motorové zkoušky.

8.2 Motorová zkouška v automobilu

Díly se proměří a namontují přímo do motoru automobilu, který jezdí určitou dobu dle zadaných parametrů. Poté se motor rozebere a proměří se pístní kroužky. Během provozu se sledují parametry, jako je spotřeba oleje, paliva...

Tato zkouška má nejvíce vypovídající hodnotu, nicméně je časově velmi náročná a drahá.

Experimentální část

9. Experimentální zařízení pro depozici Cr kompozitních vrstev

Příprava vzorků kompozitních tvrdochromových povlaků byla prováděna ve firmě Buzuluk a.s. Na zkušebním chromovacím zařízení. Viz obr. 51.

Chromovací vana je původně stavěna pro objem 800l elektrolytu. Tento objem je pro přípravu vzorků příliš veliký. Měnit s každou změnou složení chromovací lázně 800l je zejména z hlediska ekonomického a z hlediska zatížení životního prostředí nebezpečným odpadem nežádoucí. Zařízení bylo upraveno. Do velké vany byla vložena malá titanová vanička (obr. 51, 53, 54, 55).

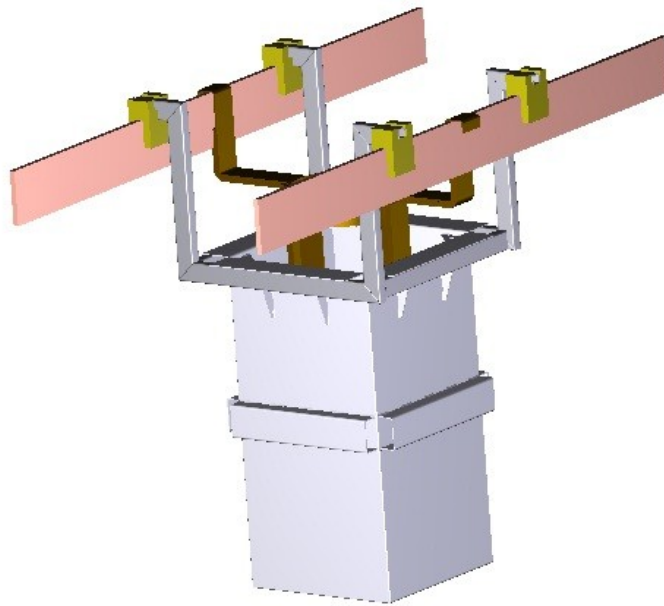
Zřízení se skládá z titanové vany o objemu 60 l (obr. 53, 54 a 55), která je vybavena vzduchovým mícháním elektrolytu. Teplotu elektrolytu lze regulovat, stejně jako intenzitu vzduchového míchání. Proud dodává galvanický tyristorový zdroj Eprona 12V/800A. (obr. 52) Zdroj je řízen počítačovým programem a umožňuje cyklickou reverzaci. Jako anoda je použit titanový koš s Pt povlakem.(obr. 56 A 57). Zařízení bylo zkonstruováno dle návrhu autora.



Obr. 51: Vývojová chromovací vana



Obr. 52: Zdroj Eprona



Obr. 53: 3D model vývojové chromovací vany



Obr. 54: Zkušební vana



Obr. 55: Zkušební vana během chromování



Obr. 56: Anoda



Obr. 57: Anoda ve vaně

Ve zkušební chromovací vaně lze chromovat jak různé přípravky pro tribologické zkoušky, tak i pístní kroužky do průměru cca 85mm, kdy je při délce chromovacího trnu 230mm chromovaná plocha 6,14dm². Při chromování větší plochy již není dostatečně dimenzované chlazení lázně.

Při přípravě vzorků na zkušebním zařízení byly dodržovány veškeré nařízení bezpečnosti práce (ochranný oděv, rukavice, brýle..) dle platné legislativy.

Odpadní elektrolyt byl likvidován v neutralizační stanici, nebo odvezen k likvidaci specializovanou smluvní firmou.

10. Použitá plniva pro přípravu vzorků

10.1 Korund – Al₂O₃

Kompozitní chromové povlaky s korundem jsou popsány v kapitole 6.1.2. V dizertační práci je používána povrchová úprava BCr, což je sériově vyráběný povlak pro pístní kroužky.

Použitý korund má zrnitost 1500. Velikost částic se pohybuje v rozmezí 2 - 5mikrometru.

Cr vrstva s korundem bude použita zejména pro porovnání vlastností s nově připravenými povrchovými úpravami.

10.2 UDDG

Ultra Dispersed Diamond Graphite

Směs nanodiamantu a grafitu vyráběna detonační metodou. Je dodávána ve formě vodné suspenze, viz obr. 58.

Vlastnosti použitého UDDG udává tabulka 3.

Tabulka 3: Vlastnosti použitého UDDG

Obsah diamantu	64 – 70 hm %
C	85 – 88 hm %
O	9 – 12 hm %
Nečistoty (především Cu, Fe)	Max 3 hm %
Velikost mozaikových bloků	5 – nm
Velikost agregátů	5 – 40



Obr. 58: Suspenze UDDG

11. Experimentální materiál

Povlaky byly deponovány jak přímo na pístní kroužky z tvárné litiny, tak na ocelový plech. Pracovní plocha pístního kroužku je velmi malá a není rovná. To znemožňuje provádění některých analýz a měření. Např. metodou GDOES, nebo metodou „PIN-on-DISC“. Z tohoto důvodu byly připraveny vzorky povlaků i na jiném substrátu, než přímo na pístních kroužcích.

Všechny zkoušené chromové povrchové úpravy, mimo povlak BCr, byly deponovány ve vývojovém zařízení firmy Buzuluk a.s. (viz. Kapitola 9.) Povlak BCr byl připraven v jiné vaně standardním sériovým postupem. Všechny vzorky a prototypy byly chromovány autorem práce.

11.1 Ocelové tyčky s rádiusem

Ocelové tyčky s rádiusem bylo plánováno použít pro tribologické zkoušky „PIN-on-DISC“, kdy by místo kuličky byl použit vzorek s chromovým povlakem. Jako protikus byl v plánu materiál z vložky válce dieselového motoru. Vzorky byly chromovány na speciálním přípravku (obr. 59 a 60)



Obr. 59: Přípravek pro povlakování vzorků



Obr. 60: Nachromovaný vzorek v přípravku

Jelikož se nepodařilo připravit na rádius povlak v odpovídající kvalitě, nebylo ve zkoušení a měření těchto vzorků pokračováno.

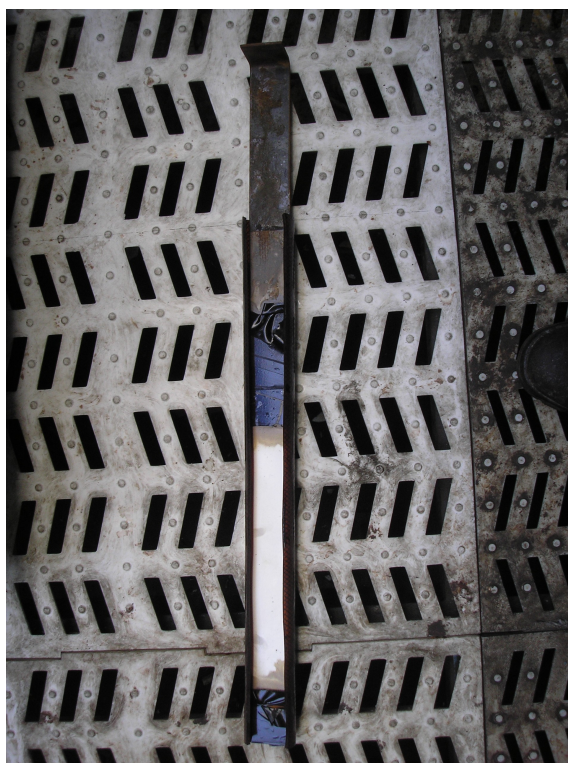
11.2 Chromované plechy

Pro zkoušky metodou „PIN-on-DISC“, měření tvrdosti, drsnosti a pro analýzu metodou GD-OES byly připraveny vzorky chromových povlaků, které byly deponovány na ocelový plech. Chemické složení substrátu (plechu) udává tabulka 4. Vrstva chromu na vzorcích se pohybuje v intervalu 110 – 140 μm .

Tabulka 4: Chemické složení substrátu (měřeno na optickém spektrometru LECO)

Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
97,97	< 1,20	<0,00	0,58	0,01	0,005	0,08	0,04	0,01	0,04
Cu	Ti	V	W	Pb	Sn	Mg	Sb	Sr	
%	%	%	%	%	%	%	%	%	
0,05	0	0	0,01	0,001	0	0,0008	0	0,001 2	

Z důvodu vyšší proudové hustoty na hranách vzorku bylo použito při chromování stínění. Stíněním bylo dosaženo rovnoměrného rozložení Cr povlaku na ploše vzorku. Teflonovou páskou byl na plechu vymezen prostor 50x200mm, tedy 1dm². (obr. 61 a 62). Stínění bylo navrženo experimentálně dle zkušeností autora s galvanickým pokovováním.



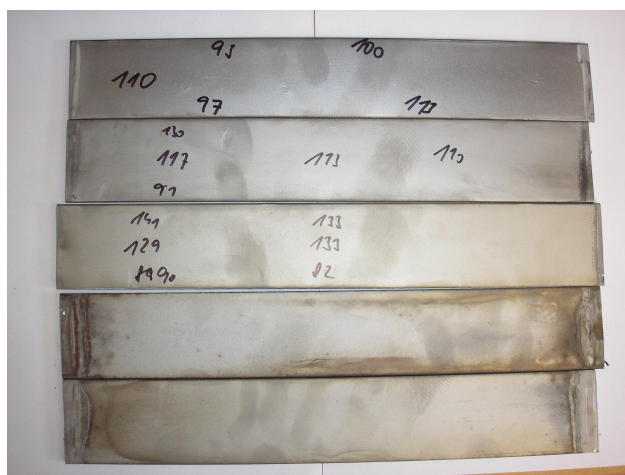
Obr. 61: Nachromovaný vzorek



Obr. 62: Nachromovaný vzorek

Plech byl po nachromování odmaskován, nachromovaná část byla vyříznuta (obr. 63) a rozříznuta na dvě přibližně stejné části.

Tloušťka vrstvy se pohybuje od 100 do 140 mikrometrů a byla měřena na příčném výbrusu a měřidlem na principu magnetické indukce.



Obr. 63: Nachromované vzorky 2 - 6

11.2.1 Seznam a popis „plechových“ vzorků

Způsobem, který je uvedený v kapitole 11.2, bylo připraveno 7 druhů chromových povrchových úprav. Jako základ byla vždy tvrdochromová matrice. Jednotlivé vzorky jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Seznam a popis vzorků chromových povlaků

Číslo vzorku	Matrice	Zporézněno	Plnivo	Objem plniva v elektrolytu	Sériově vyráběn	Obchodní název (Buzuluk a.s.)
1	Cr	NE	-	-	ANO	Tvrký chrom
2	Cr	ANO	-	-	ANO	Porézní chrom
3	Cr	ANO	UDDG	5 g/l	NE	-
4	Cr	ANO	UDDG	10 g/l	NE	-
5	Cr	ANO	UDDG	15 g/l	NE	-
6	Cr	ANO	UDDG	15 g/l	NE	-
7	Cr	ANO	Al ₂ O ₃	7 % obj.	ANO	BCr

Všechny vzorky, kromě vzorku č. 1, byly připravovány technologií měnění polarity během procesu, čímž se vytvoří v chromové matici síť mikrotrhlinek. Podrobnosti jsou uvedeny v kapitole 6. na straně 32. Příprava povlaků se liší pouze použitím různých druhů a koncentrací plniva v elektrolytu.

Povlaky vzorku 1, 2 a 7 byly připraveny dle standardních technologických postupů ve firmě Buzuluk a.s. a odpovídají specifikacím, které jsou uvedeny v tabulce 6.

Příprava povlaků 3,4,5 a 6 vychází ze stejných principů, jaku u vzorku 7, jen je korundové plnivo nahrazeno plnivem UDDG, materiálem na bázi diamantu a grafitu.

Tabulka 6: Seznam vzorků povrchových úprav vyrobených dle standardních technologických postupů v Buzuluk a.s.

Číslo vzorku	Podniková norma č.	Název normy
1	PN 03 8634	Tvrký chrom – povrchová úprava [56]
2	PN 03 8635	Porézní chrom – povrchová úprava [57]
7	PN 03 8636	BCr – povrchová úprava [58]

11.3 Pístní kroužky - prototypy

Pro motorovou zkoušku v dieselovém agregátu byly připraveny těsnící pístní kroužky s povrchovou úpravou BCr a kroužky s povrchovou úpravou Cr – UDDG. 2. a 3. kroužek pístové sady byly připraveny standardní sériovou technologií. Více v kapitole 16.2 .

12. Stav povrchu chromových povlaků po depozici

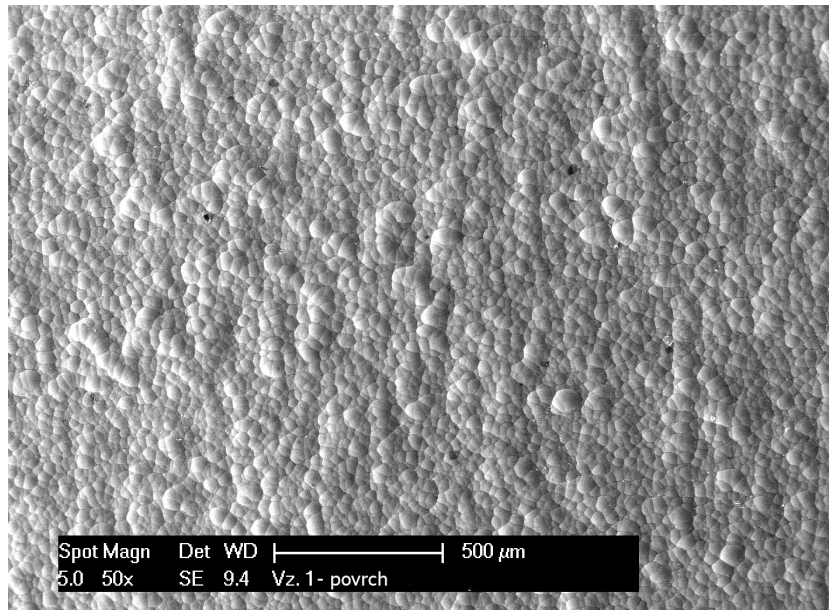
12.1 Struktura povrchu

Struktura povrchu jednotlivých chromových vrstev byla sledována na elektronovém mikroskopu

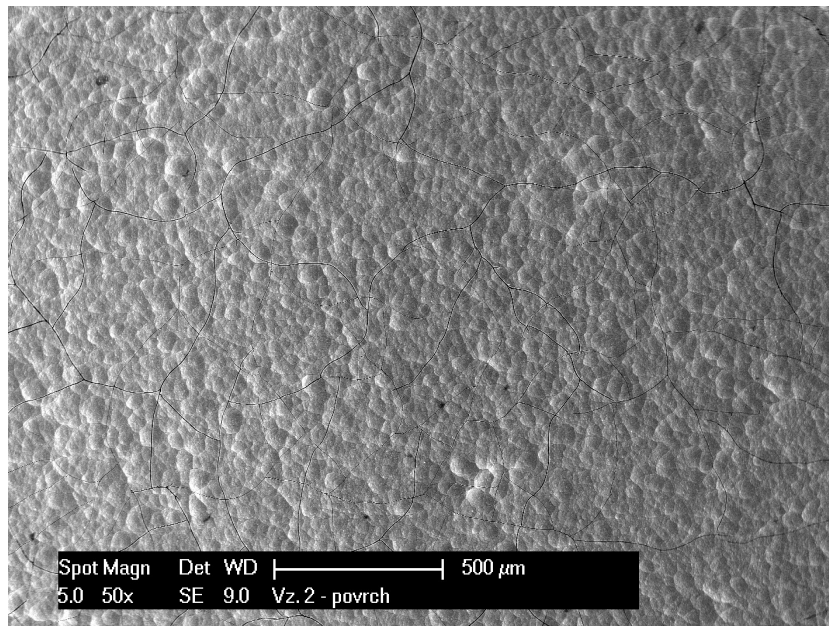
Jednotlivé povrchy jsou zobrazeny na obrázcích 65 - 72

Krom vzorku číslo 1, byly všechny povrchy připraveny metodou změny polarity proudu při chromování a jsou na nich patrné vytvořené mikrotrhliny.

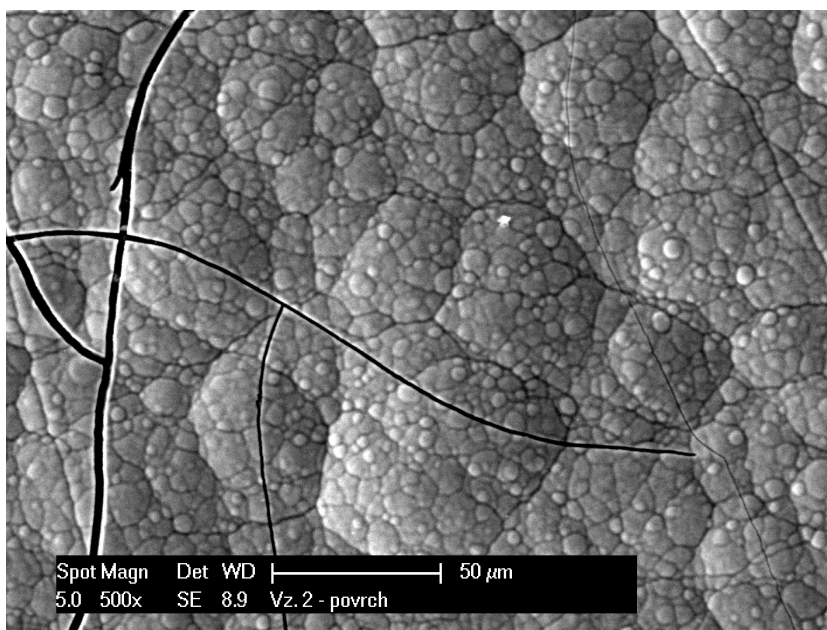
Vzorek č 6 byl připraven za stejných podmínek, jako vzorek č. 5.



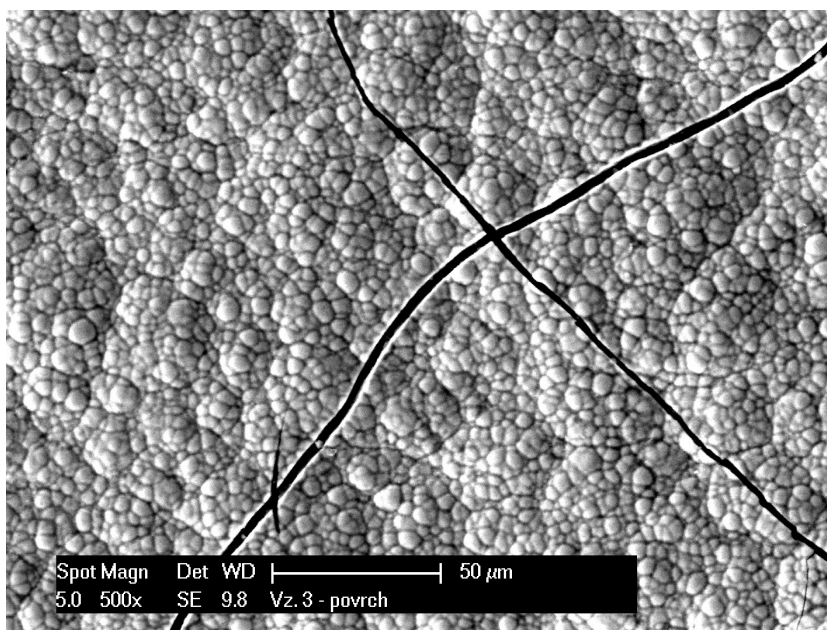
Obr. 64: Povrch vzorek 1 – Cr, povrch je bez mikrotrhlin



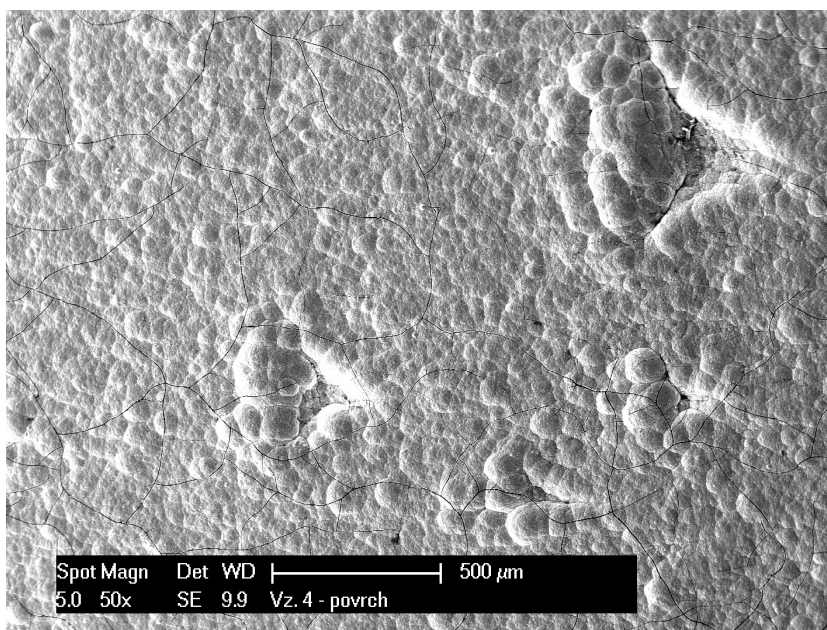
Obr. 65: Povrch vzorek 2 - porézní Cr, na povrchu jsou patrné mikrotrhliny



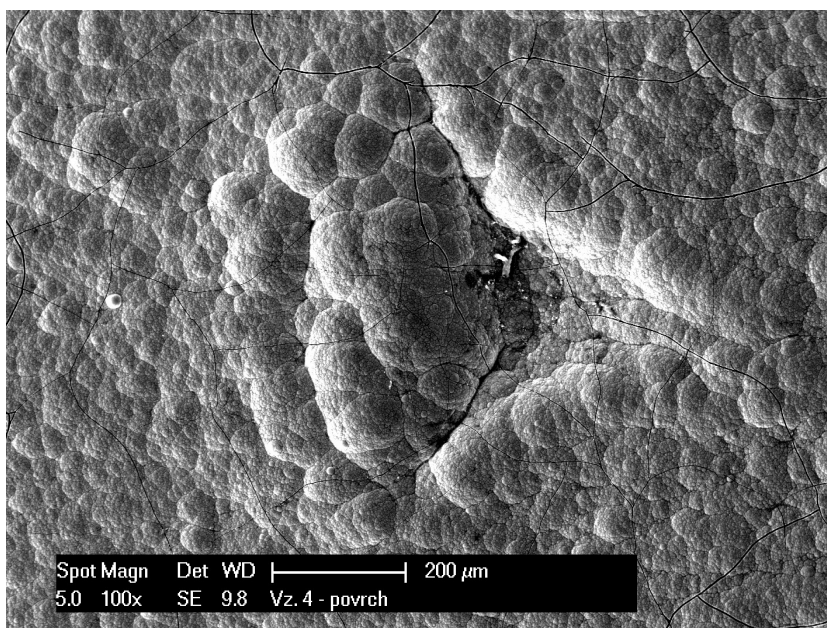
Obr. 66: Detail mikrotrhliny na povrchu - vzorek 2



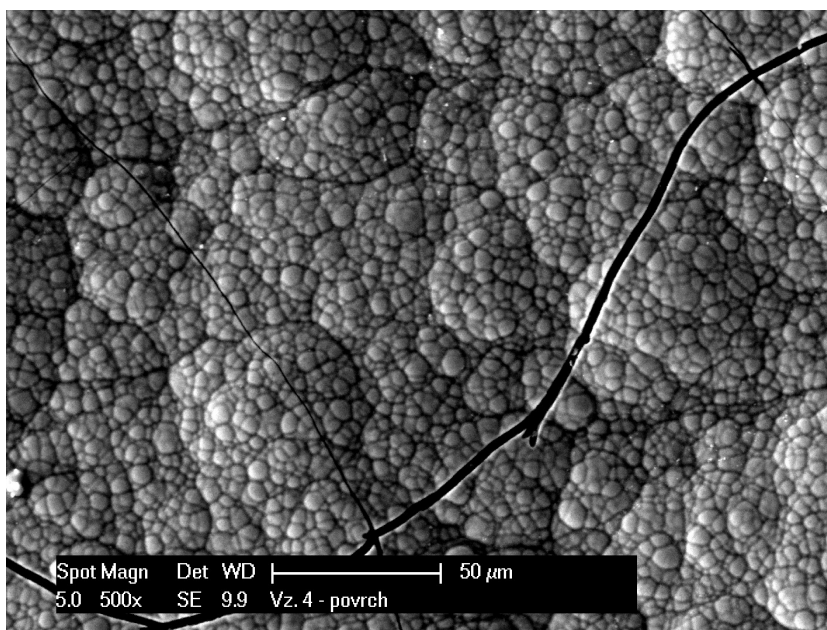
Obr. 67: Detail povrchu - vzorek 3



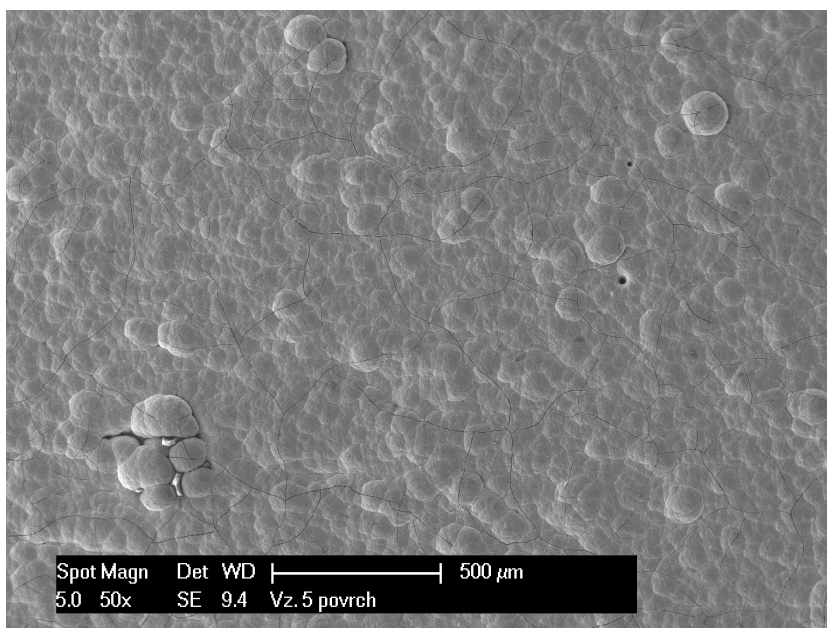
Obr. 68: Povrch vzorek 4



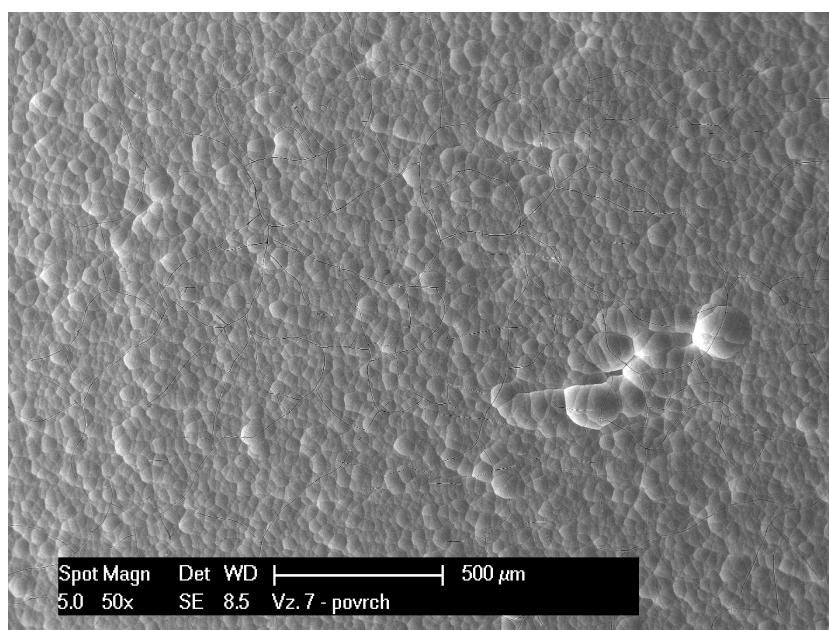
Obr. 69: Detail nerovnosti - vzorek 4



Obr. 70: Detail mikrotrhliny - vzorek 4



Obr. 71: Povrch - vzorek 5, na povrchu jsou npatrné mikrotrhliny a nerovnosti



Obr. 72: Povrch - vzorek 7, na povrchu jsou patrné mikrotrhliny a nerovnosti

Jednotlivé povrchy mají charakter odpovídající struktuře galvanického chromu, která je v případě povlaků připravovaných „zporézňováním“ protkána sítí mikrotrhlinek (microcracks).

Povlaky se liší velikostí chromových zrn. Na vzorcích 4 5 a 7 jsou patrné nerovnoměrnosti na povrchu. U vzorků 1, 2 a 3 se nevyskytují. Vzorky 1 a 2 nemají žádné přidané plnivo, vzorek 3 byl chromován v elektrolytu s 5 g/l UDDG, což je nejmenší množství, které bylo použito. To ukazuje na to, že přidaná plniva, ať už Al_2O_3 , či UDDG zapříčiňují vznik nehomogenit na povlaku.

Výjimku tvoří vada vzorku č 4 na obr. 68, která je s největší pravděpodobností způsobena poškozením povrchu substrátu před samotným chromováním.

12.2 Porovnání drsnosti povrchů

Drsnost jednotlivých vzorků byl měřena na přístroji Hommel Tester T8000. Podmínky měření jsou uvedeny v tabulce 7.

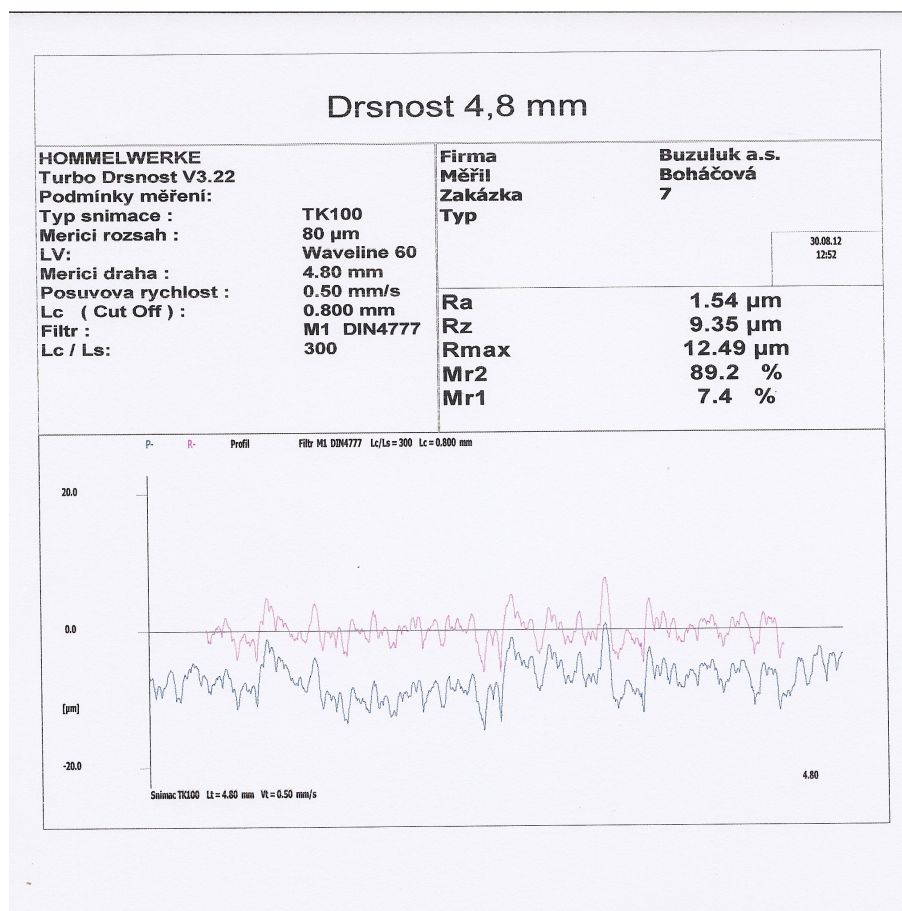


Obr. 73: Drsnoměr HOMMEL TESTER T8000

Tabulka 7: Podmínky měření drsnosti

Typ snímače	TK 100
Měřicí rozsah	80 μm
LV	Walveline 60
Měřicí dráha	4,80 mm
Posuvová rychlost	0,50 mm/s
Filtr	M1 DIN4777

Příklad protokolu o měření tvrdosti ukazuje Obr. 74

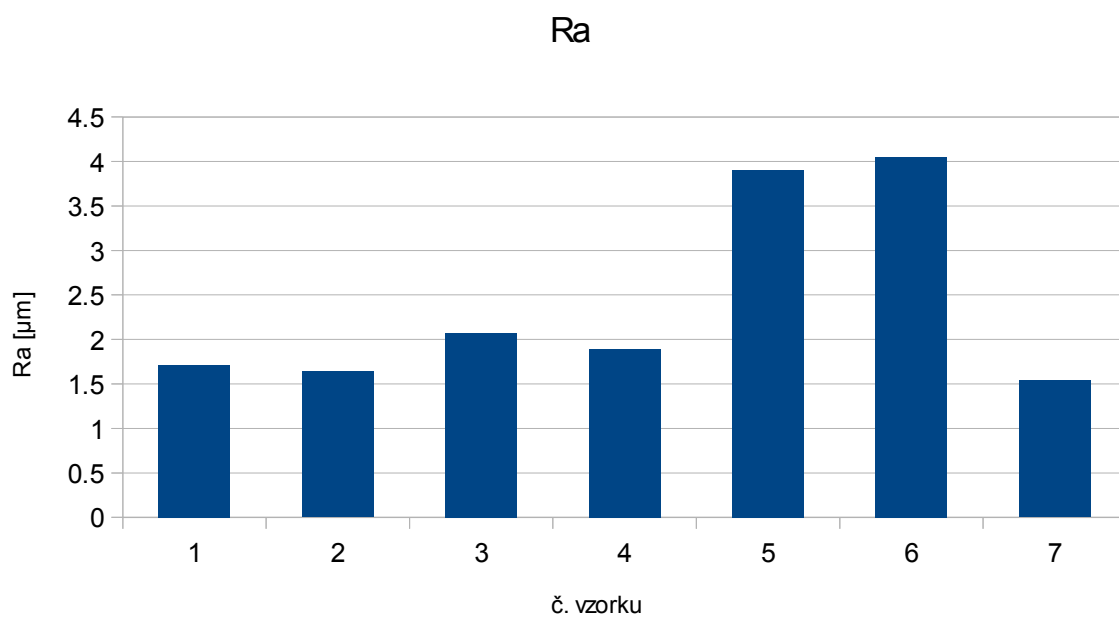


Obr. 74: Protokol měření tvrdosti, vzorek 7

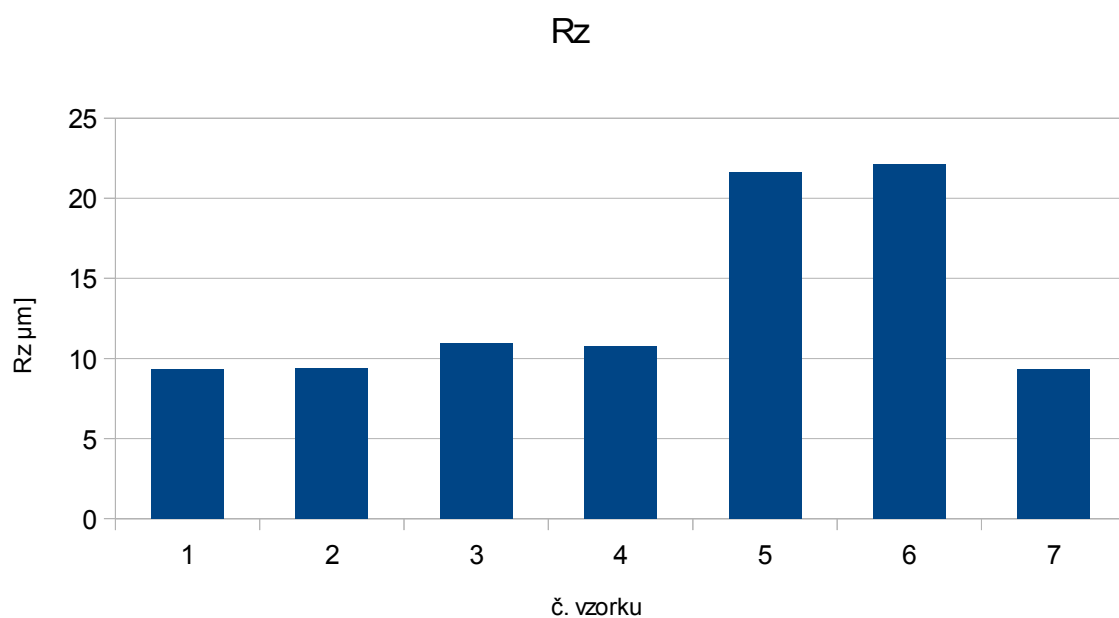
Výsledky měření drsnosti jsou uvedeny v tabulce 8 a v grafech na obrázku 76 , 77 a 78.

Tabulka 8: Výsledky měření drsnosti povrchů jednotlivých povlaků

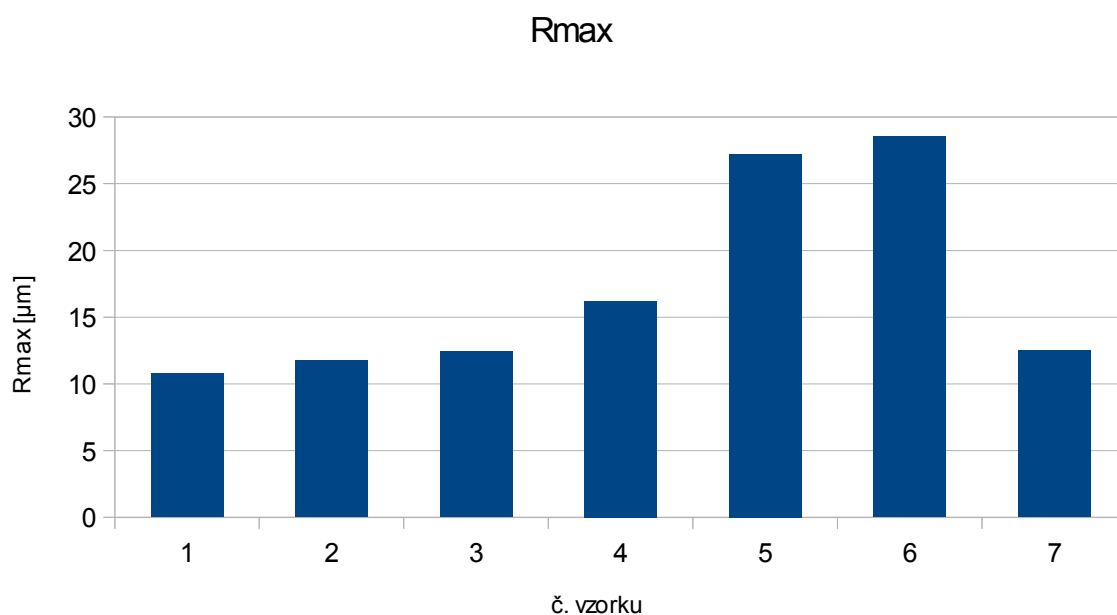
č. vzorku	UDDG [g/l]	Ra [μm]	Rz [μm]	Rmax [μm]
1	0	1.71	9.37	10.78
2	0	1.64	9.43	11.76
3	5	2.07	10.98	12.41
4	10	1.89	10.74	16.23
5	15	3.9	21.63	27.25
6	15	4.05	22.15	28.53
7	0	1.54	9.35	12.49



Obr. 75: Porovnání drsnosti Ra jednotlivých vzorků



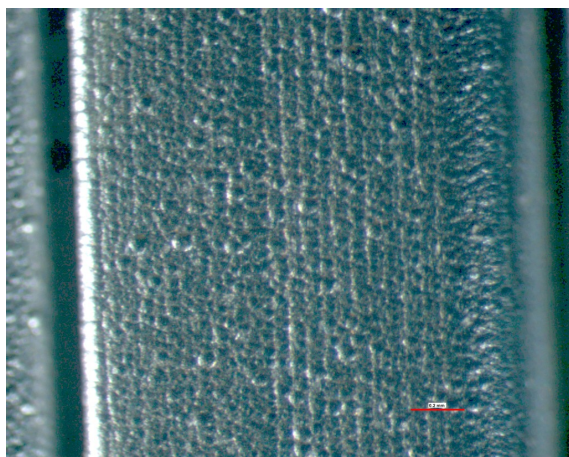
Obr. 76: Porovnání drsnosti Rz jednotlivých vzorků



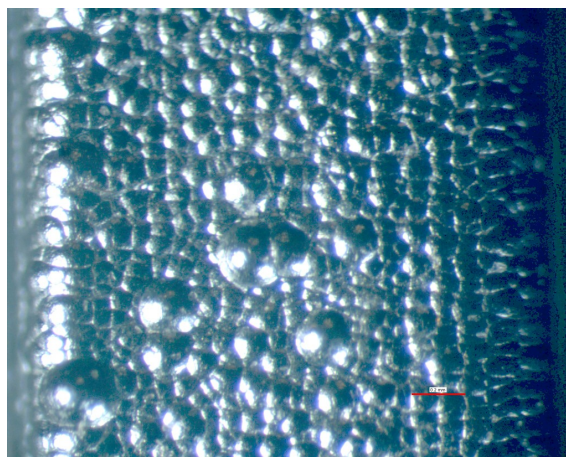
Obr. 77: Porovnání drsnosti R_{max} jednotlivých vzorků

Z výsledků měření drsnosti je patrné, že zporéznění Cr povlaku na výslednou drsnost nemá vliv. Nemá vliv ani přidání Al_2O_3 plniva při výrobě povlaku BCr. U povlaků s UDDG plnivem závisí na množství příměsi v elektrolytu, respektive přímo v kompozitním povlaku. U vzorků 5 a 6 (oba 15 g/l UDDG) je drsnost více jak dvojnásobná oproti ostatním povlakům.

Vyšší drsnost výsledného povlaku u vzorků připravovaných s nejvyšší koncentrací UDDG v elektrolytu může souviset s přítomností grafitu v UDDG. Již dříve bylo prokázáno, že při chromování tvárné litiny s kuličkovým grafitem je přítomnost grafitických globulí na povrchu substrátu nežádoucí a způsobuje vznik „nodulů“ na povrchu chromového povlaku, viz obr. 78 a 79. [54], [55]



Obr. 78: Chromový povlak na písním kroužku [54]



Obr. 79: Velké "noduly" na chromovém povlaku [54]

13. Chemické složení jednotlivých povrchových úprav

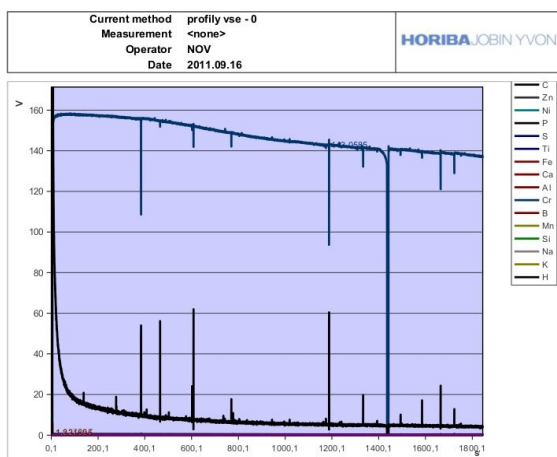
Chemické složení povlaků závisí na použitém plnivu.

Chemická analýza byla provedena na přístroji: atomový emisní spektrometr Horiba JobinYvon GD Profiler II na VŠCHT v Praze. Zařízení je zobrazeno na obrázku 80.

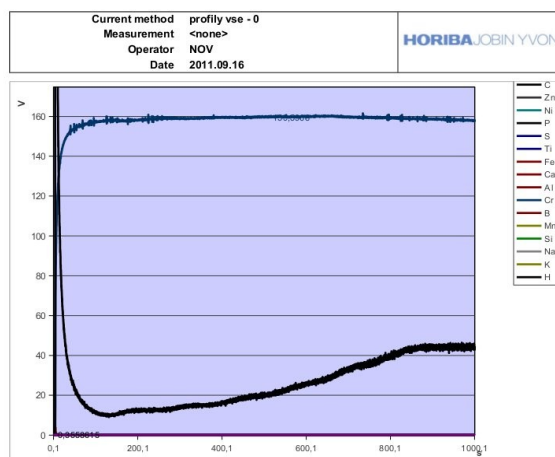
Analyzovány byly všechny vzorky s plnivem na bázi diamantu (č. 3 – 6) a vzorek č. 2, který je bez plniva a byl použit pro porovnání. Na zařízení nebylo možno určit přesnou procentuální koncentraci uhlíku v povlaku. Z důvodu nízkého signálu uhlíku byly jednotlivé výsledky násobeny 100x. Byly změřeny pouze intenzity a jednotlivé vzorky byly porovnány. Jednotlivé výsledky jsou uvedeny na obrázcích 81 - 87.



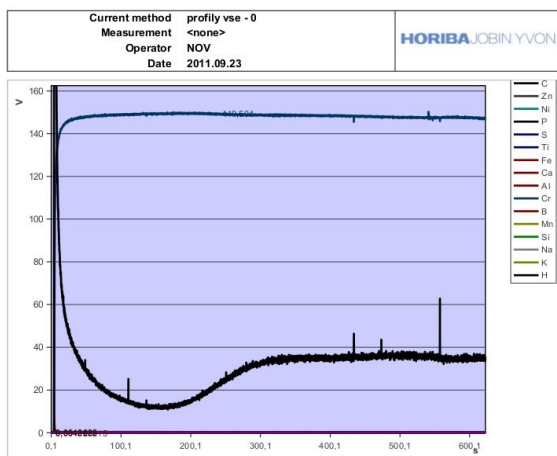
Obr. 80: Horiba JobinYvon GD Profiler II



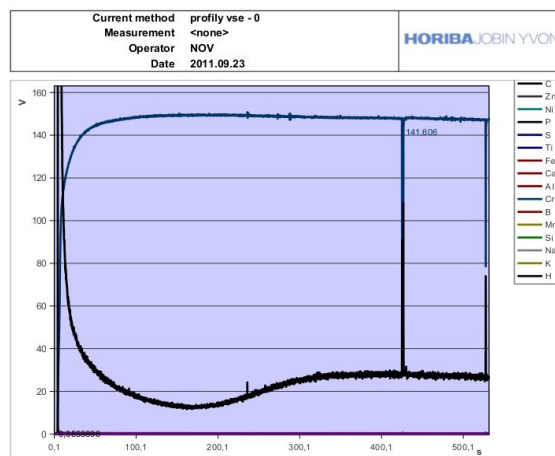
Obr. 81: Vzorek č. 2, bez plniva



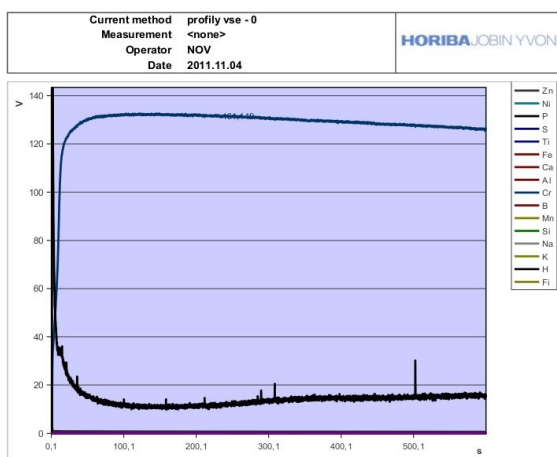
Obr. 82: Vzorek č. 3, 5 g/l UDDG



Obr. 83: Vzorek č. 4, 10 g/l UDDG



Obr. 84: Vzorek č. 5, 15 g/l UDDG



Obr. 85: Vzorek č. 6, 15 g/l UDDG

Nejnižší intenzita byla naměřena na vzorku č. 2 viz. Obr. 81. Jelikož je tento povlak bez plniva, byl tento výsledek předpokládán. Je zajímavé, že vzorky 3 a 4, viz obrázky 82 a 83, obsahují více uhlíku, než vzorky 5 a 6, viz obrázky 84 a 85, které byly chromovány s větším množstvím plniva v elektrolytu. Výsledky měření tedy nepotvrdily logický předpoklad, že s množstvím plniva v elektrolytu se bude zvyšovat množství plniva přímo v povlaku. Z výsledků chemické analýzy vzorků 5 a 6, které byly připravovány za shodných podmínek, vyplývá, že stabilita povlakovacího procesu není zatím 100% konstantní.

Vzorek č. 1 testován nebyl. Povlak na vzorku č. 7 byl připraven dle standardního technologického postupu v chromovně firmy Buzuluk a.s., včetně kontroly kvality.

14. Tvrdost chromových vrstev

Cílem měření tvrdosti bylo zjistit, zda má způsob přípravy povlaku, či přítomnost plniva v kompozitním povlaku vliv na hodnotu tvrdosti. Tvrdost povlaku je důležitá vlastnost pro životnost. Případný rozdíl v hodnotě tvrdosti by bylo možno využít při procesní kontrole kvality Cr povlaku v případné sériové výrobě. Byla měřena tvrdost Cr matrice a poté tvrdost celého povlaku.

14.1 Tvrdost Cr matrice

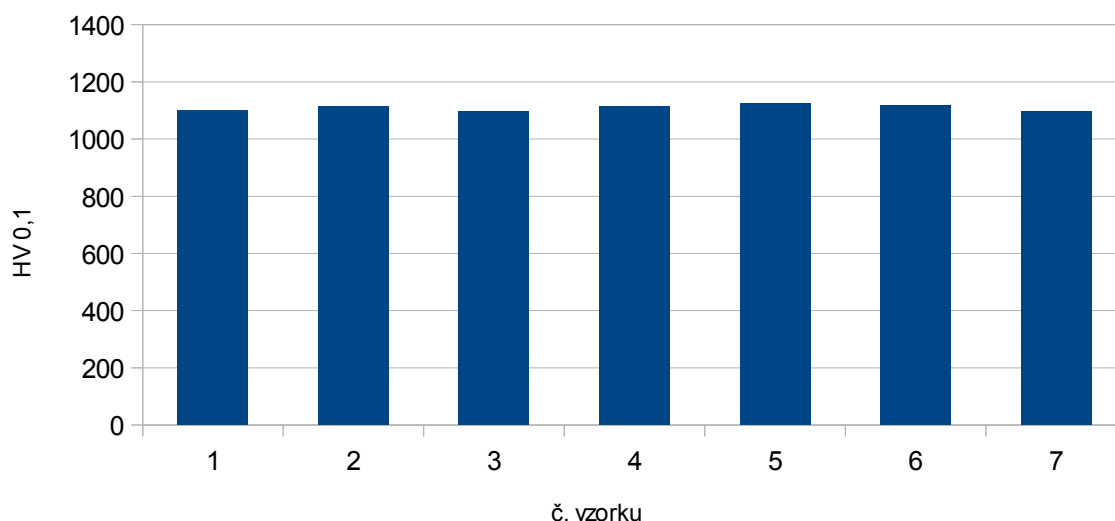
Tvrdost Cr matrice byla měřena podle Vickerse HV 0,1 dle normy ČSN EN ISO 4516 [59] na mikrotvrdoměru ZEISS D30. Měření bylo provedeno v místě povlaku, kde nebyly žádné mikrotrhliny.

Výsledky měření pro jednotlivé povlaky jsou uvedeny v tabulce 9 a v grafu na obrázku 86.

Tabulka 9: Tvrdost HV_{0,1} chromové matrice jednotlivých povlaků

Vzorek č	1	2	3	4	7	6	7
HV _{0,1}	1099	1115	1095	1113	1125	1117	1098

Tvrdość Cr matrice



Obr. 86: Porovnání tvrdosti Cr matrice jednotlivých Cr povlaků

Mezi jednotlivými výsledky nejsou téměř žádné rozdíly. Z výsledků měření tvrdosti Cr matrice tedy vyplývá, že použití různých plniv nemá vliv na tvrdost chromové matrice.

14.2 Tvrdość povlaků

Měření tvrdosti celého povlaku metodou Vickers HV_{0,1} je problematické, protože povlaky jsou porézní a obsahují plnivo. Jak mikrotrhlíky, tak plnivo může být distribuováno nerovnoměrně. Provedení indentace jehlanu, např. v místě mikrotrhlíky může zásadně ovlivnit výsledek. Samotná chromová matrice byla již změřena v předchozí kapitole.

Pro měření tvrdosti celého povlaku byly vybrány metody s větším zatížením, které obsáhnou větší plochu vzorku. Při vrstvě Cr povlaku 100 – 140 μm bylo ale pravděpodobně měření ovlivněno tvrdostí materiálu, na kterém jsou povlaky naneseny.

14.2.1 Měření tvrdosti metodou Rockwella - HRC

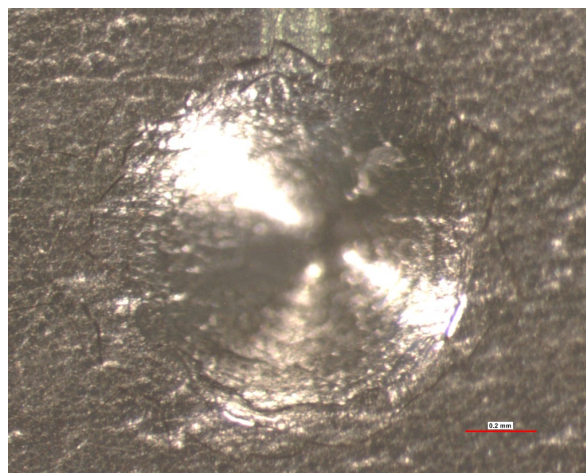
Vzorky byly měřeny metodou HRC dle normy ČSN EN ISO 6508 na přístroji Emcotest Atomic.

Jelikož výsledky měření byly mimo rozsah stupnice přístroje, byly změřeny pouze 2 vzorky a metoda byla shledána jako nevhodná.

Přesto lze z optické analýzy „vtisku“ vypočítat jisté rozdíly mezi vzorkem č. 1 (obr. 87) a vzorkem č. 2, který je zporézněný (obr. 88)



Obr. 87: Tvrdý chrom, HRC, vzorek č. 1



Obr. 88: Porézní chrom, vzorek č. 2, na okraji vpichu je patrná delaminace

U povlaku č. 2, který je zporézňený jsou v okolí vpichu kužele patrné praskliny, které mají původ v mikrotrhlinách způsobených změnou polaroty při chromování povlaku.

14.2.2 Měření tvrdosti metodou Rockwella - HRB

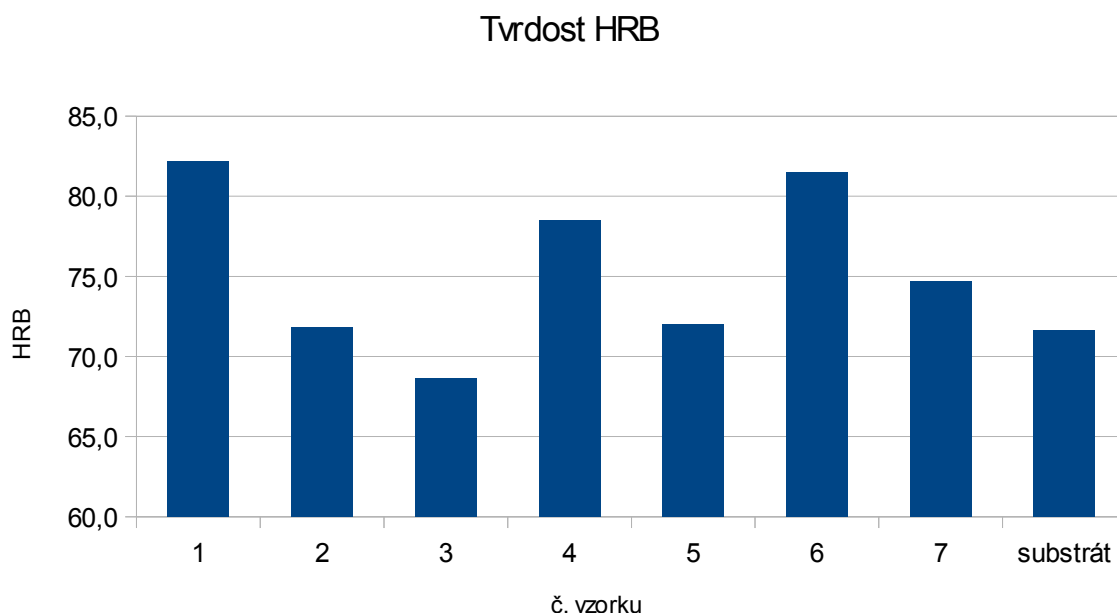
Další metoda, která byla použita je měření tvrdosti HRB. Metoda je vhodná spíše pro materiály s nižší tvrdostí, než je galvanický chrom, nicméně byla k dispozici a byla odzkoušena. I v tomto případě platí, že při tloušťce povlaku cca 100 – 140 μm je zatížení indentoru příliš velké a výsledek byl ovlivněn tvrdostí substrátu.

Vzorky byly měřeny metodou HRB dle normy ČSN EN ISO 6508 na přístroji Meopta.

Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 10 a v grafu na obrázku 89. Zároveň s povlaky byla také změřena tvrdost HRB materiálu, na kterém jsou povrchové úpravy nanoseny. Tento vzorek byl označen jako „substrát“.

Tabulka 10: Výsledky měření HRB jednotlivých povlaků a základního materiálu

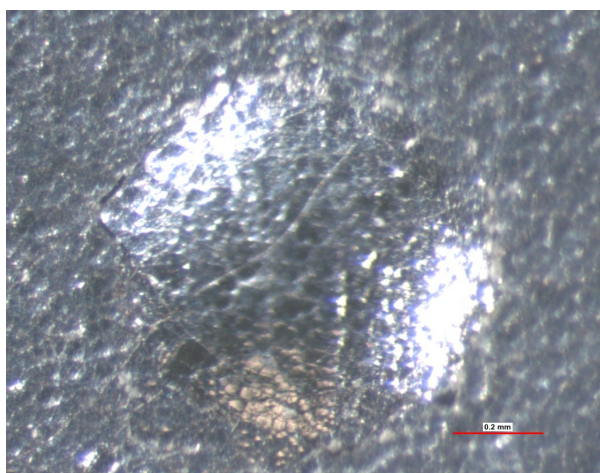
vzorek	Měření 1	Měření 2	Měření 3	průměr
1	82,5	82,0	82,0	82,2
2	72,0	70,5	73,0	71,8
3	68,0	72,0	66,0	68,7
4	76,0	80,0	79,5	78,5
5	71,0	75,0	70,0	72,0
6	85,0	81,5	78,0	81,5
7	74,0	75,0	75,0	74,7
substrát	71	72	72	71,7



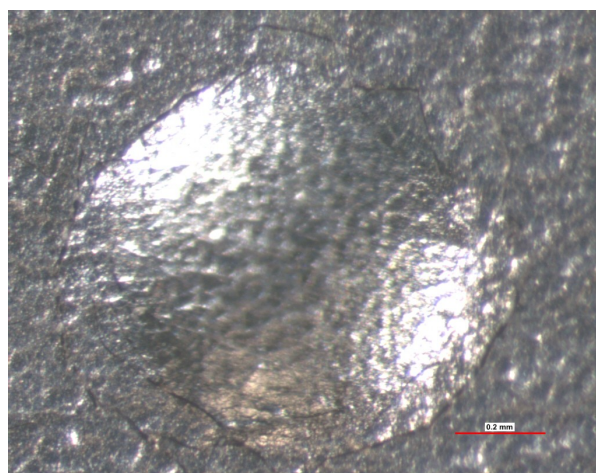
Obr. 89: Porovnání tvrdosti HRB

Jelikož naměřené HRB tvrdosti odpovídají hodnotám kolem 130HV, což odpovídá surovému železu, lze konstatovat, že z důvodu malé tloušťky povlaku byly výsledky zásadně ovlivněny základním materiálem.

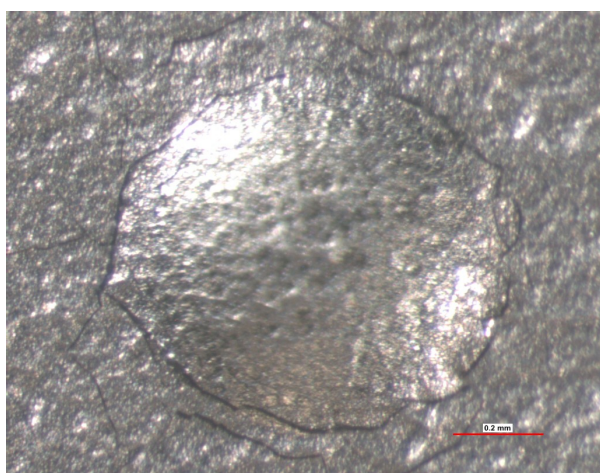
Charakteristiku jednotlivých vtisků ukazují obrázky 90 - 96.



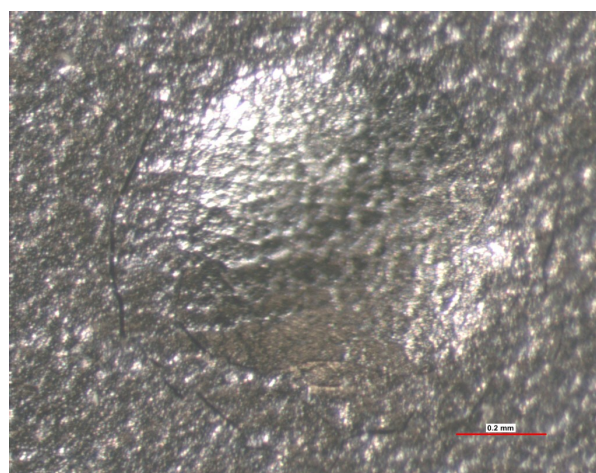
Obr. 90: Vzorek č. 1



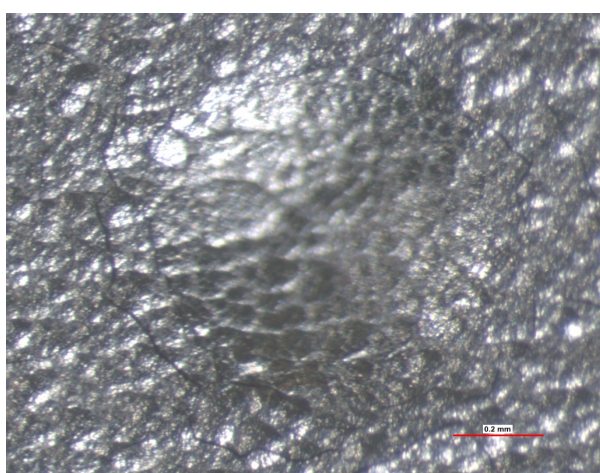
Obr. 91: Vzorek č. 2



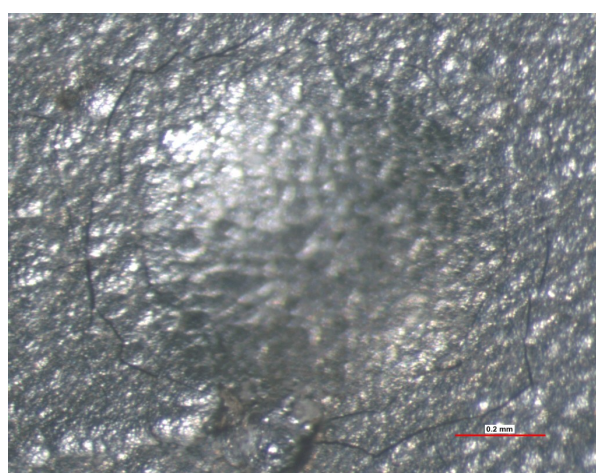
Obr. 92: Vzorek č. 3



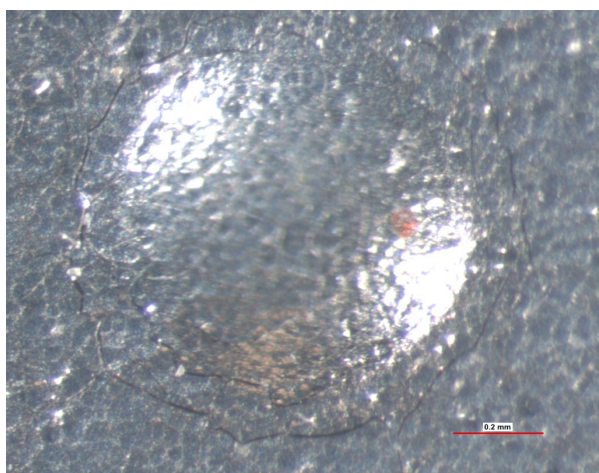
Obr. 93: Vzorek č. 4



Obr. 94: Vzorek č. 5



Obr. 95: Vzorek č. 6



Obr. 96: Vzorek č. 7

Z fotografií vtisků je vidět, že zporézněné povlaky 2 – 7 na okrajích vtisku kaskádovitě praskají. Praskliny se tvoří v místě mikrotrhlin vytvořených během procesu chromování.

Lze konstatovat, že zporézněné povlaky jsou méně odolné proti vnikání kuličky při HRB testování. U kompozitních povlaků nebyla prokázána souvislost mezi množstvím a druhem plniva a tvrdostí povlaku. Nebude tedy možno použít tuto metodu pro případnou kontrolu kvality kompozitních chromových povlaků v případné sériové výrobě.

15. Tribologická analýza metodou „PIN-on-DISC“

Vzhledem k tomu, že vysoká odolnost proti opotřebení je jednou ze základních požadovaných vlastností povrchových úprav pístních kroužků, byla další část experimentálního programu zaměřena na hodnocení této vlastnosti. K hodnocení byla použita metoda „PIN-on-DISC“, která je všeobecně rozšířená a zařízení jsou dostupná na KMM ZČU, či v NTC - ZČU. V porovnání se zkoušením povrchových úprav pístních kroužků přímo ve spalovacím motoru je metoda „PIN-on-DISC“ řádově levnější, a také rychlejší. Porovnatelnost výsledků těchto dvou metod bude zhodnocena v závěru práce.

Cílem experimentu bylo porovnat otěruvzdornost chromových povrchových úprav a vybrat vhodné vzorky pro provedení zkoušky ve spalovacím motoru.

Původně měly být jako pin tělísko použity nachromované rádiusy jednotlivými povlaky a jako protikus šedá litina, která se používá jako materiál pro výrobu vložky válce spalovacího motoru. Litinový protikus byl vyroben přímo z vložky válce. Bohužel se nepodařilo připravit vzorky povlaků v požadované kvalitě. Viz kapitola 11.1

K testům metodou „PIN-on-DISC“ byly použity povlaky nadeponované na ocelový plech viz kapitola 11.2.

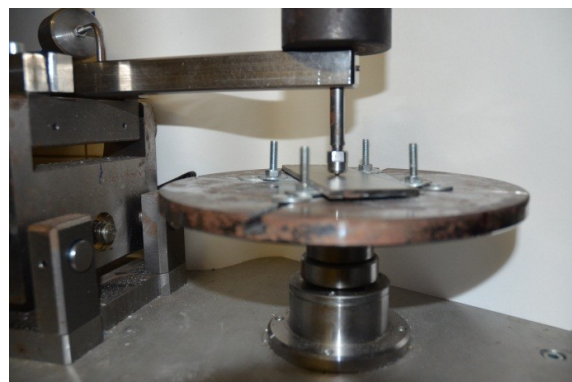
Byla testována otěruvzdornost a změřeny koeficienty tření jednotlivých povlaků.

15.1 Měření opotřebení metodou „PIN-on-DISC“

Opotřebení bylo měřeno na tribometru katedry materiálu a strojírenské metalurgie Západočeské univerzity (obr. 97 a 98). Testovány byly vzorky 1 – 7.



Obr. 97: Tribometr



Obr. 98: Detail upevnění vzorku

Jako protikus byly použity kuličky o průměru 6mm z materiálu WC a Al_2O_3 . Materiál kuliček byl zvolen vzhledem k tvrdosti testovaných povlaků. Testování bylo provedeno za pokojové teploty.

Podmínky testů jsou uvedeny v tabulce 11

Tabulka 11: Podmínky testu "pin-on-disc"

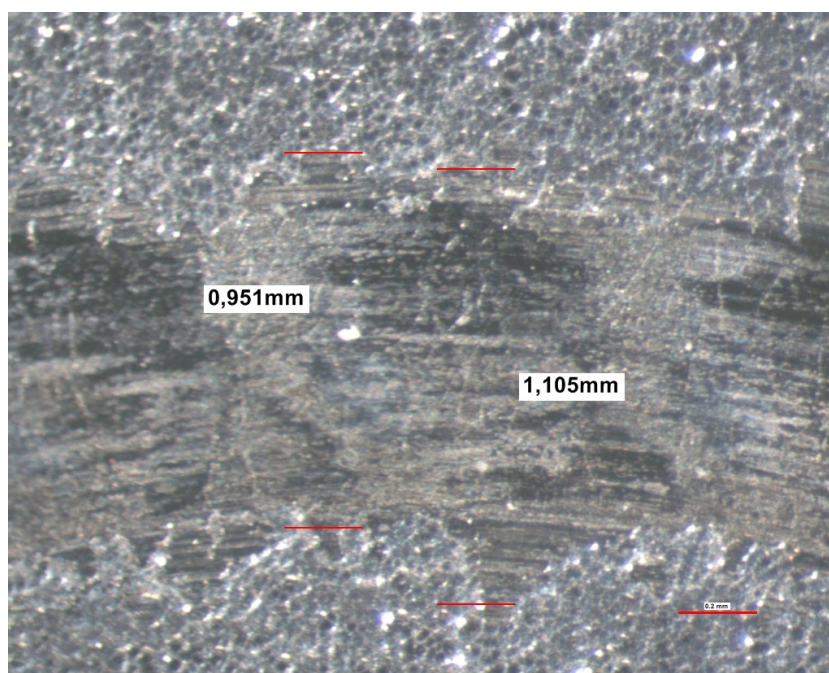
	Test 1	Test 2
Materiál kuličky	WC	Al_2O_3
Poloměr	2mm	4mm
Rychlost rotace	300 ot/min	
Zatížení	10N	
Počet cyklů	30 000	

Kulička byla otočena po 10 000 cyklech a testovaná plocha byla očištěna ethanolem

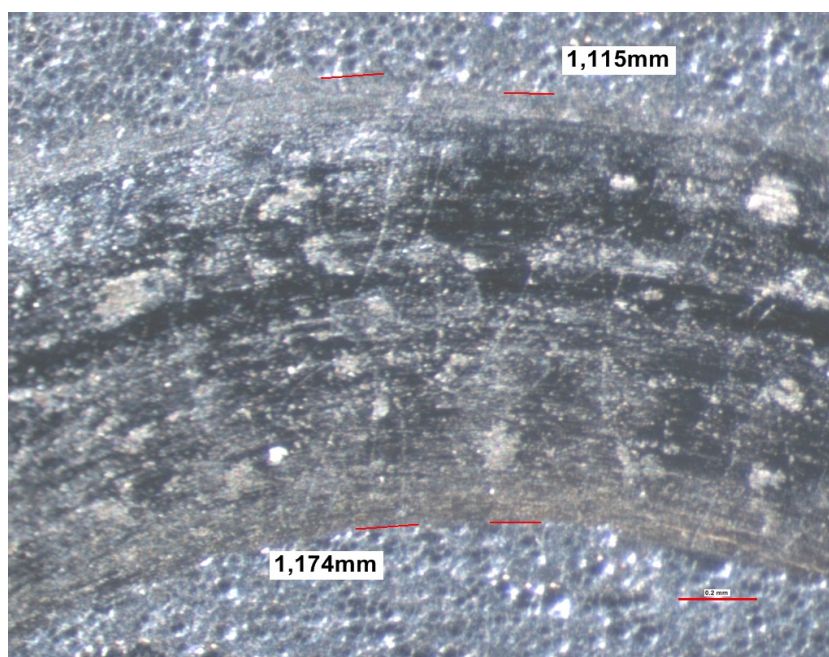
15.1.1 Porovnání šířky jednotlivých tribologických stop

Jako první byla změřena šířka výsledných stop. Měření proběhlo pomocí optického mikroskopu ZEISS a počítačového programu Lucia. Stopa byla označena kolmo po obvodu písmeny A, B, C, a D, v každém místě byla šířka stopy měřena na dvou místech. Pro každý vzorek je 8 výsledků pro WC a 8 pro Al_2O_3 . Z hodnot byla vypočítána průměrná šířka stopy. Měření bylo provedeno jak pro WC kuličku, tak pro Al_2O_3 kuličku.

Příklad měření stopy po zkoušce „PIN-on-DISC“ je uveden na obrázku 99.



Obr. 99: Měření šířky stopy, vzorek č. 1, Al_2O_3 kulička, místo měření A



Obr. 100: Měření šířky stopy, vzorek č. 1, WC kulička, místo měření A

Výsledky měření šířky stop jsou uvedeny v tabulce 12 a 13 a grafech na obrázku 101 a 102.

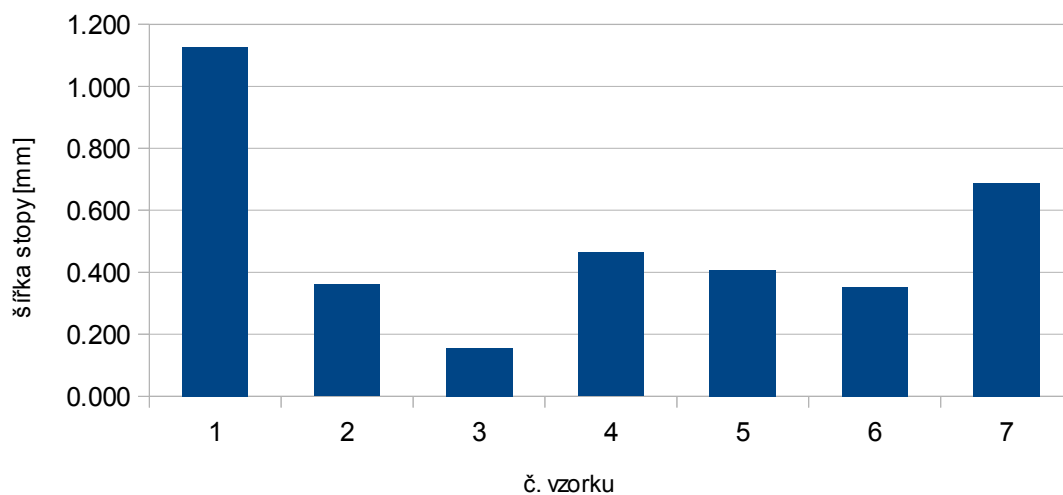
Tabulka 12: Šířka stopy, test 1, WC kulička

č. vzorku	Šířka stopy A [mm]		Šířka stopy B [mm]		Šířka stopy C [mm]		Šířka stopy D [mm]		Průměr [mm]	Směrodatná odchylka
1	1.174	1.115	1.161	1.136	1.077	1.107	1.090	1.158	1.127	0.033
2	0.361	0.388	0.310	0.412	0.391	0.329	0.361	0.331	0.360	0.033
3	0.146	0.084	0.294	0.152	0.162	0.128	0.196	0.091	0.157	0.062
4	0.500	0.434	0.423	0.442	0.456	0.454	0.442	0.555	0.463	0.041
5	0.387	0.437	0.533	0.499	0.419	0.308	0.363	0.311	0.407	0.076
6	0.363	0.311	0.411	0.352	0.352	0.359	0.369	0.307	0.353	0.031

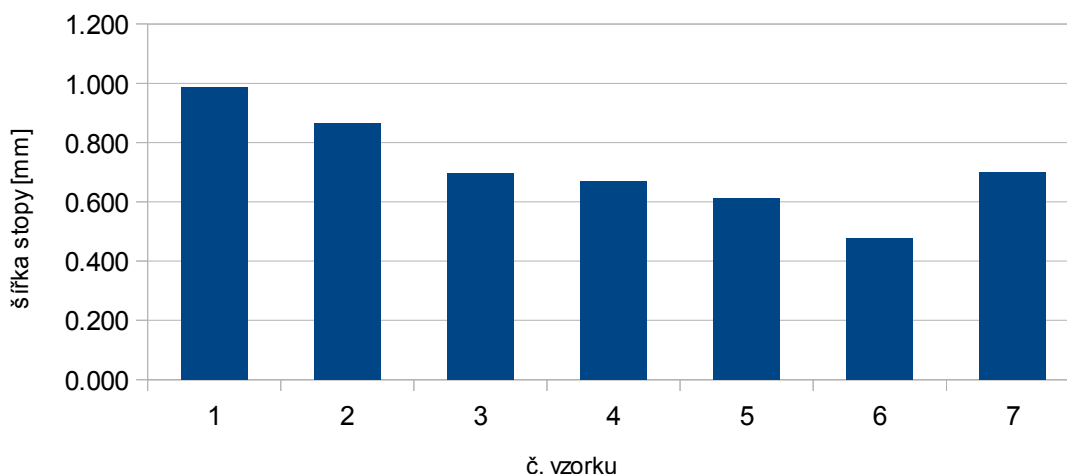
Tabulka 13: Šířka stopy, test 1, Al₂O₃ kulička

č. vzorku	Šířka stopy A [mm]		Šířka stopy B [mm]		Šířka stopy C [mm]		Šířka stopy D [mm]		Průměr [mm]	Směrodatná odchylka
1	0,951	1,105	0,949	1,059	1,019	0,914	0,921	0,974	0,987	0,064
2	0,839	0,879	0,837	0,905	0,874	0,915	0,854	0,821	0,866	0,031
3	0,714	0,750	0,737	0,624	0,660	0,750	0,629	0,726	0,699	0,050
4	0,733	0,783	0,586	0,693	0,690	0,785	0,566	0,529	0,671	0,093
5	0,711	0,468	0,804	0,581	0,614	0,546	0,589	0,585	0,612	0,096
6	0,479	0,511	0,499	0,533	0,351	0,409	0,533	0,495	0,476	0,060
7	0,662	0,692	0,693	0,638	0,673	0,784	0,729	0,733	0,701	0,043

Šířka stopy WC



Obr. 101: Průměrná šířka stopy jednotlivých vzorků, test 1, kulička WC

Šířka stopy Al₂O₃

Obr. 102: Průměrná šířka stopy jednotlivých vzorků, test 2, kulička .Al₂O₃

Největší šířka tribologické stopy je v případech obou testů u vzorku č. 1, kterým je tvrdochromový povlak. Další výsledky jsou již odlišné. U testu 1 je druhý nejhorší vzorek č. 7 (Cr – korund). Nejmenší opotřebení vykazuje vzorek č. 3 (UDDG 15 g/l). Velmi zajímavý je výsledek vzorku č. 2 (porézní Cr), který má šířku stopy srovnatelnou s povlaky s UDDG a výrazně menší, než vzorek 7. Vztah mezi vzorkem 2 a 7 udává literatura opačný. Povlak Cr -Al₂O₃ má dle dříve provedených testů lepší odolnost proti otěru.

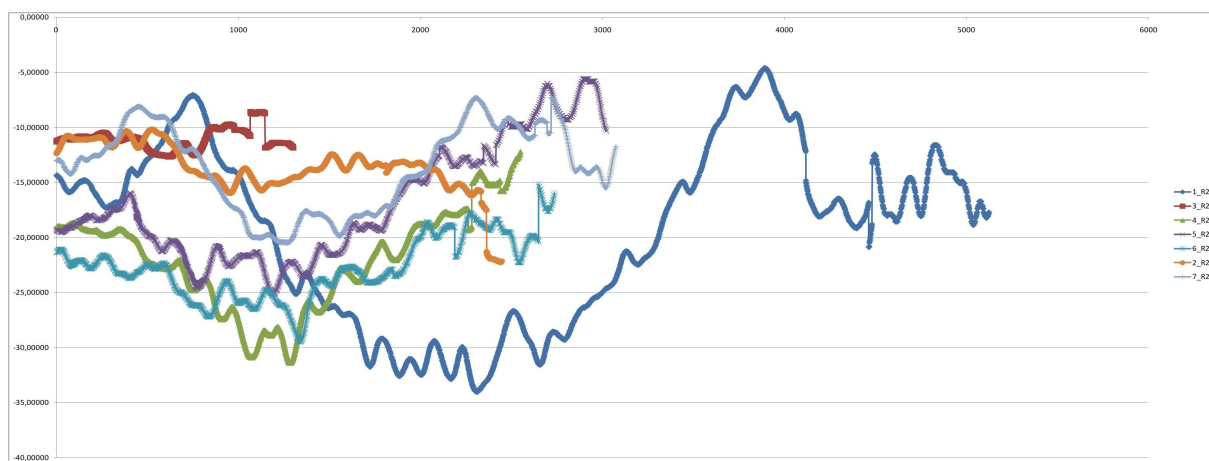
Dle testu 1 je nejodolnější povlak č. 3, dle testu 2 je to povlak č 6. Oba povlaky jsou na bázi Cr – UDDG, liší se pouze množstvím plniva.

V testu č. 2 má nejširší stopu vzorek č. 1 (Cr), porézní Cr je druhý nejhorší. U vzorků s UDDG plnivem klesá šířka stopy, tedy roste otěruvzdornost s množstvím přidaného plniva. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo u vzorku č. 6. Vztah mezi povlaky 1, 2 a 7 odpovídá výsledkům dříve provedených měření a údajům z literatury. [8], [39], [48], [53]

Dle použité metodiky měření tribologických stop by dle testu 1 byl z Cr -UDDG povlaků nejvhodnější pro motorovou zkoušku povlak č. 3, který vykazuje nejnižší opotřebení. Dle testu 2 by měl být vybrán vzorek č. 6.

15.1.2 Úbytek materiálu jednotlivých tribologických stop

Nejprve byly změřeny profily jednotlivých tribologických stop, které jsou uvedeny pro test č. 1 na obrázku 103 a pro test č. 2 na obrázku 104.



Obr. 103: Profily jednotlivých tribologických stop, test 1, kulička WC



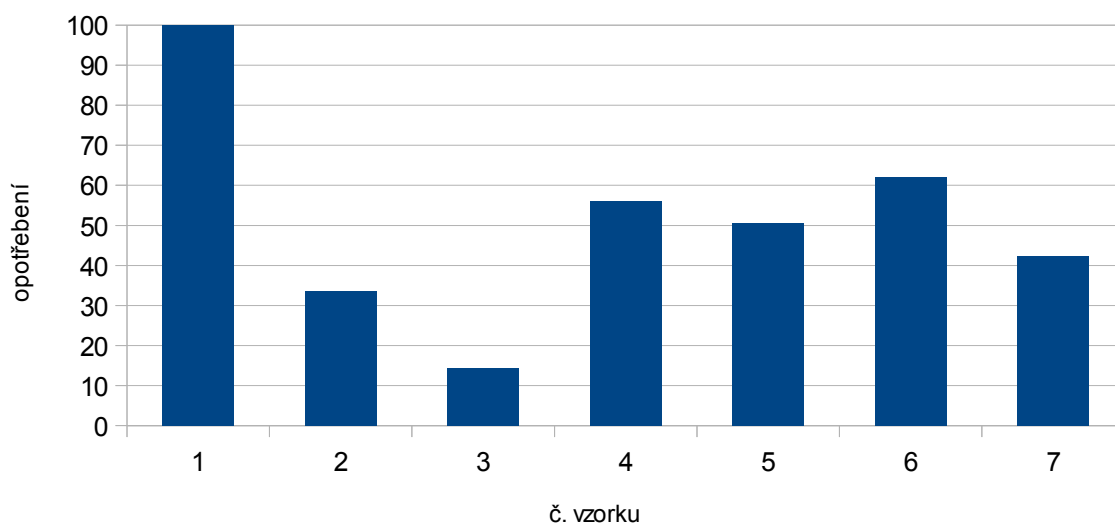
Obr. 104: Profily jednotlivých tribologických stop, test 2, kulička Al_2O_3

Opotřebení bylo měřeno ve čtyřech místech kolmo na sebe pomocí světelného mikroskopu ZEISS. Mikroskopem byla změřena plocha profilu, která byla vynásobena obvodem „O“. Obvod byl vypočítán z poloměru kružnice, po které obíhala kulička. Test 1 $R=2\text{mm}$, test 2 $R=4\text{mm}$. Výsledkem byl objem ubraného materiálu v mikrometrech čtverečních.

Nejvyšší míru opotřebení vykazoval v testu 1 i v testu 2 vzorek č. 1 (tvrdý chrom). Ostatní výsledky byly vztaheny k opotřebení vzorku č. 1, který byl brán jako 100%.

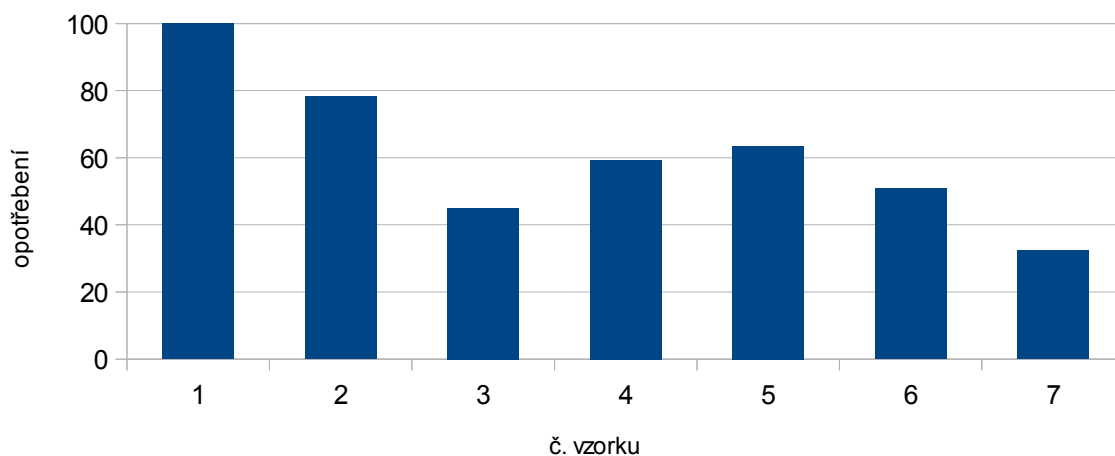
Výsledky testu 1 jsou uvedeny v grafu na obrázku 105, výsledky testu 2 jsou uvedeny v grafu na obrázku 107.

Test č. 1



Obr. 105: Opotřebení tribologické stopy, test č. 1, WC kulička

Test č. 2



Obr. 106: Opotřebení tribologické stopy, test č. 1, Al_2O_3 kulička

Z výsledků vyplývá, že vzorek č. 1 má dle této metodiky nejvyšší otěruvzdornost nezávisle na použité kuličce tribometru.

V testu 1, proti WC kuličce má nejvyšší opotřebení vzorek č.3. Zajímavé je, že vzorek č. 2, který je bez přídavku tvrdých částic vykazuje druhé nejvyšší opotřebení, dokonce nižší, než vzorek č 7, který je s korundovým plnivem a dle literatury a

dřívějších poznatků by měl mít vyšší otěruvzdornost [8]. Ta však dříve nebyla testovaná proti WC protikus. Vzorky 4, 5, a 6 vykazují hned po tvrdém chromu nejvyšší opotřebení a opotřebení s množstvím přidaného UDDG do elektrolytu, proti předpokladu, stoupá.

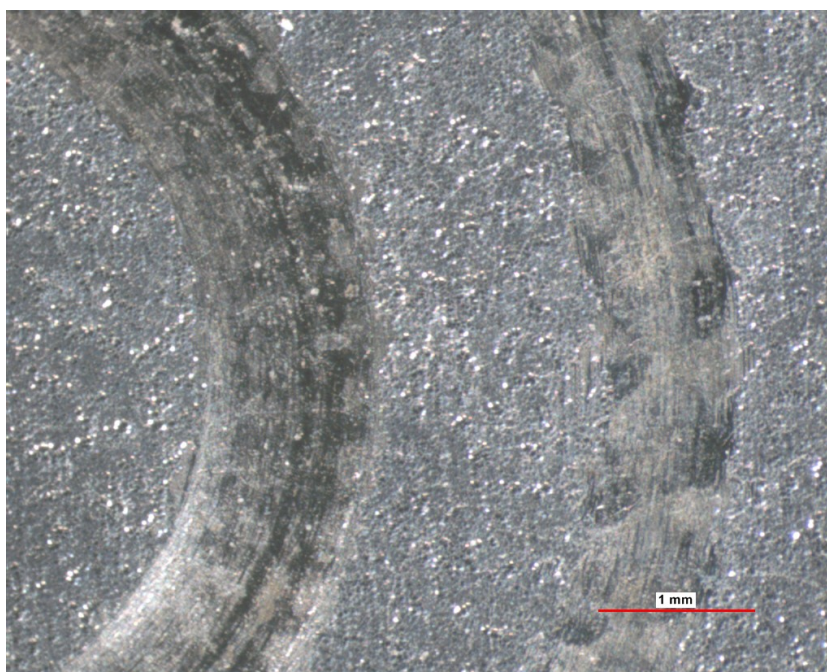
Test č. 2, proti Al_2O_3 kuličce má nejnižší opotřebení vzorek č. 7, tedy povlak BCr. Povlak č. 2 je z hlediska opotřebení druhý nejhorší, což odpovídá údajům z literatury a dřívějším zjištěním (Obr. č. 7). Opotřebení povlaků na bázi UDDG má opět stoupající charakter s vyšším přidavkem plniva do elektrolytu.

Pro zkoušku povlaků s UDDG plnivem ve spalovacím motoru by dle této metodiky a testu č. 1 byl nejvhodnější vzorek č. 3. Dle testu 2 by nemělo povlak Cr – UDDG cenu testovat, neboť vzorek č. 7 vykazuje vyšší odolnost proti opotřebení.

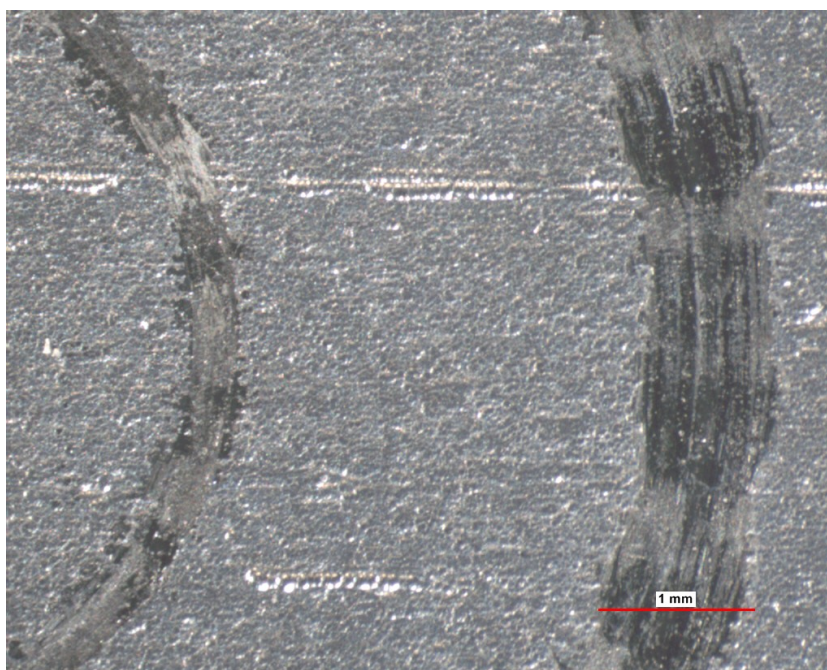
15.2 Analýza tribologické stopy

Nejprve byly na světelném mikroskopu ZEISS Stemi 2000-C porovnány stopy WC a Al_2O_3 kuličky na každém vzorku. Vizuální porovnání stop jednotlivých povlaků je uvedeno na obrázcích 107 - 113. Stopa o poloměru 2mm, na obrázcích vlevo, je od WC kuličky. Druhá stopa je od Al_2O_3 kuličky.

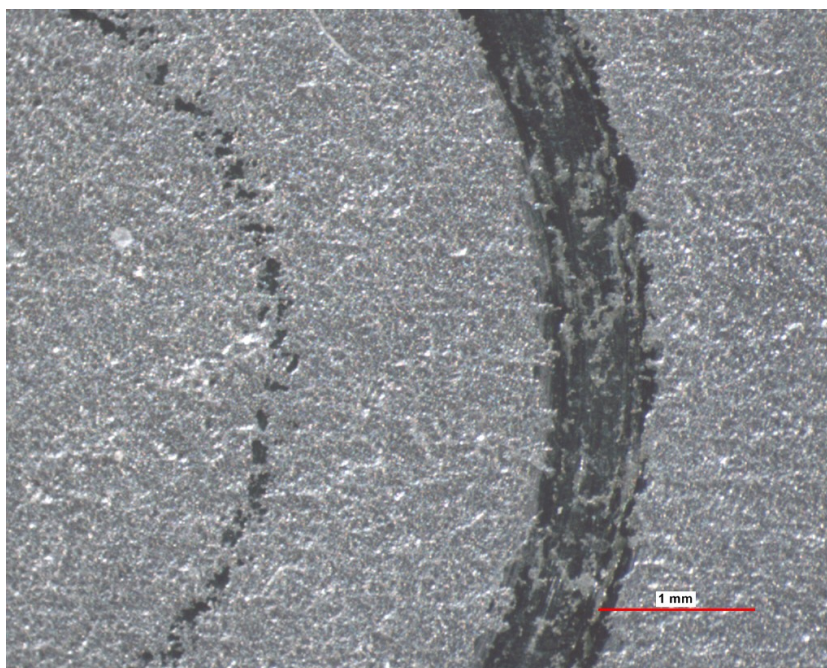
Z obrázků je patrné, že tribologické stopy testu 1 a testu 2 se velmi liší. Liší se jak šířkou stopy, tak jejím charakterem.



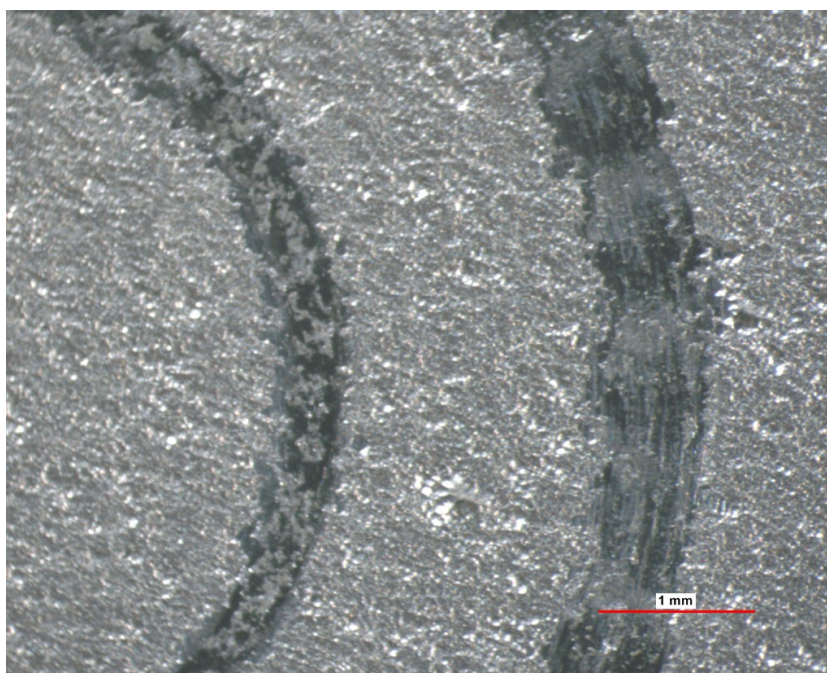
Obr. 107: Vzorek č. 1, vizuální porovnání tribologických stop



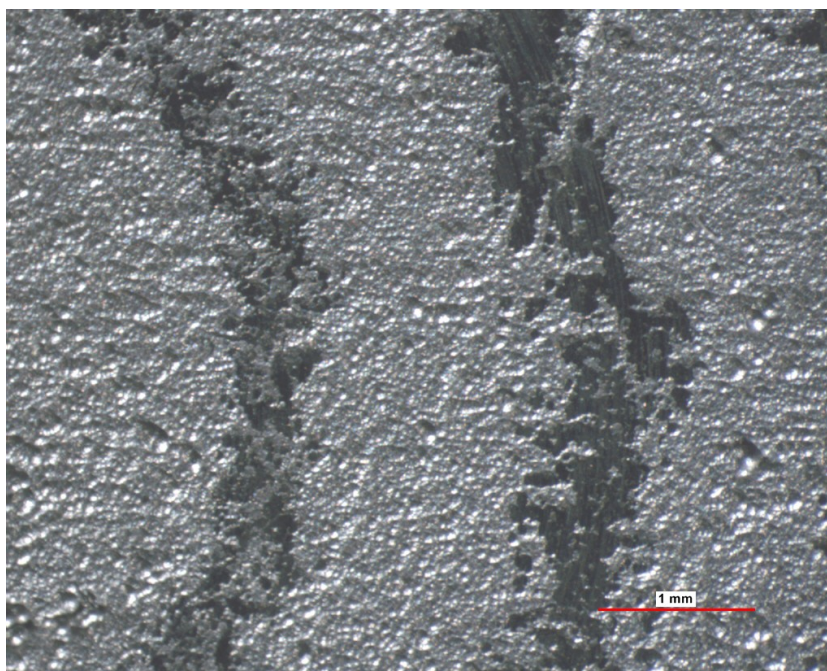
Obr. 108: Vzorek č. 2, vizuální porovnání tribologických stop



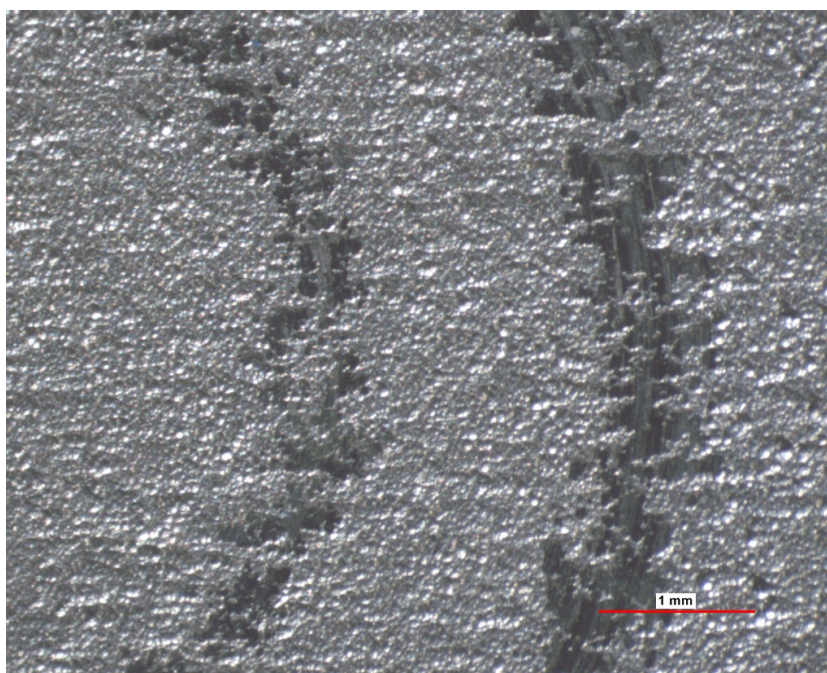
Obr. 109: Vzorek č. 3, vizuální porovnání tribologických stop



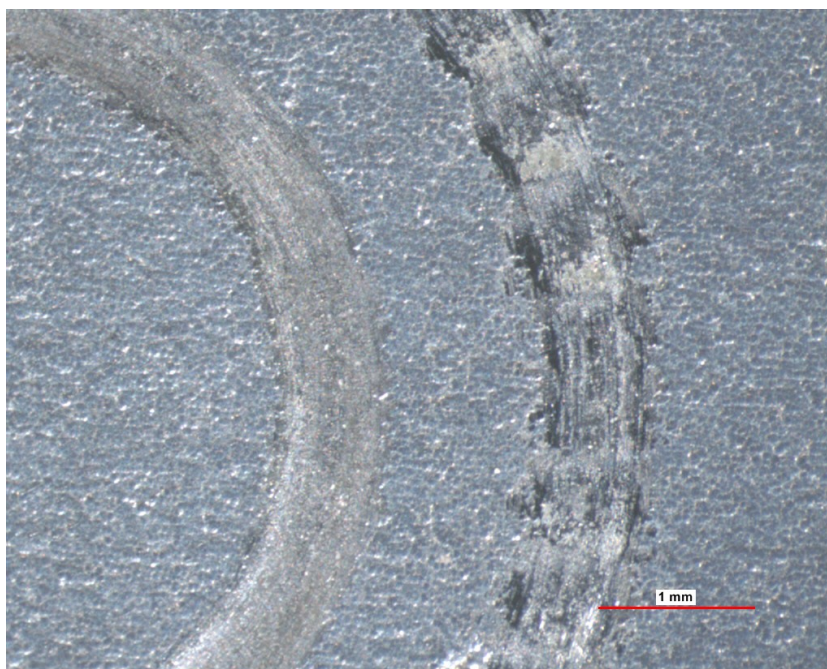
Obr. 110: Vzorek č. 4, vizuální porovnání tribologických stop



Obr. 111: Vzorek č. 5, vizuální porovnání tribologických stop



Obr. 112: Vzorek č. 6, vizuální porovnání tribologických stop

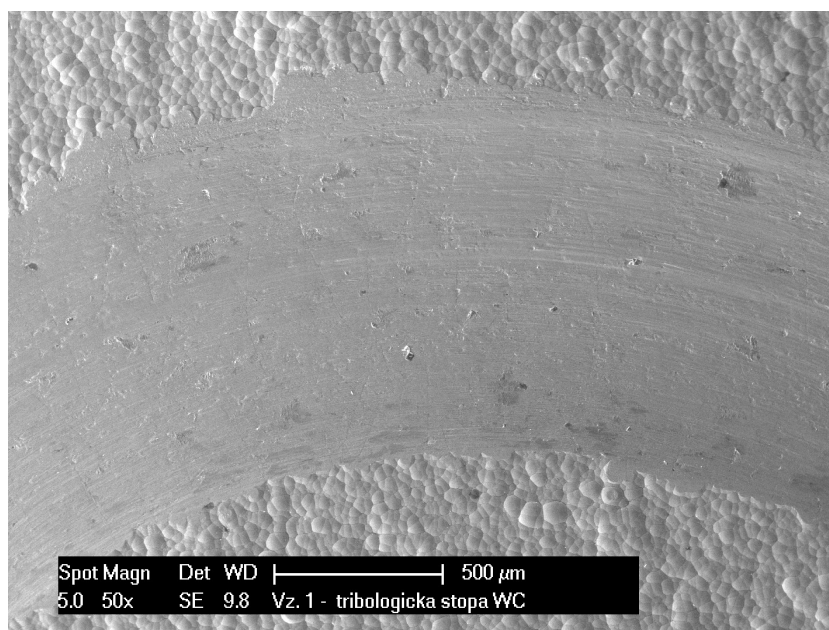


Obr. 113: Vzorek č. 7, vizuální porovnání tribologických stop

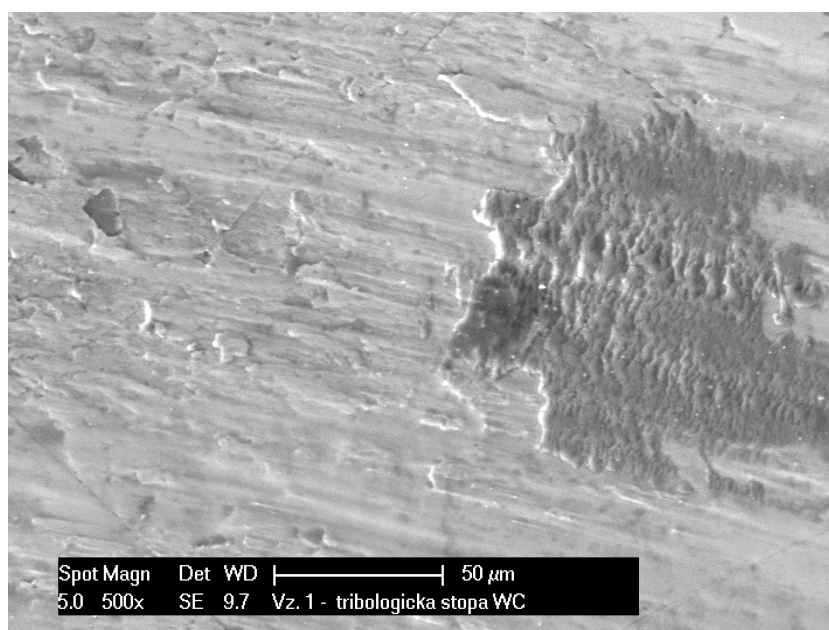
Analýza tribologických stop vzorků 1, 5 a 7 byla provedena na řádkovacím elektronovém mikroskopu Philips XL30. Vzorek 1 je byl brán jako etalon při tribologických měřeních jediný není připraven metodou změny polarity při chromování. Vzorky 5 a 7 byly vybrány pro motorovou zkoušku.

Tribologická stopa WC kuličky vzorku 1, Obr. 114 obsahuje, adhezně zachycené částice, což mohou být zbytky kuličky. Částice jsou rozprostřeny ve stopě spíše sporadicky. Detail adhezně zachycené částice v tribologické stopě je uveden na obrázku 115. Ve stopě převládá abrazivní opotřebením materiálu.

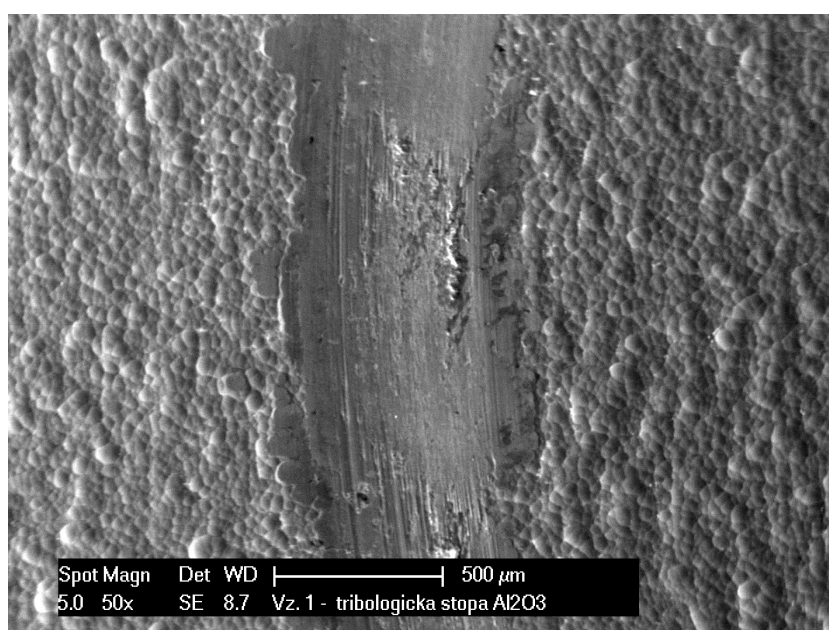
Tribologická stopa Al_2O_3 kuličky u vzorku 1 vykazuje větší množství adhezně ulpěného materiálu, než případě WC kuličky. Viz obr. 116. Adhezně zachycené částice se vyskytují v celé délce stopy, a to pravidelněji, než v případě testu s WC kuličkou. Detail uchycených částic je uveden na obrázku č. 117. Nicméně v některých částech stopy jsou patrné pouze abrazivní stopy i stopy adhezivního stěru bez zachycených částí, viz obr. 118.



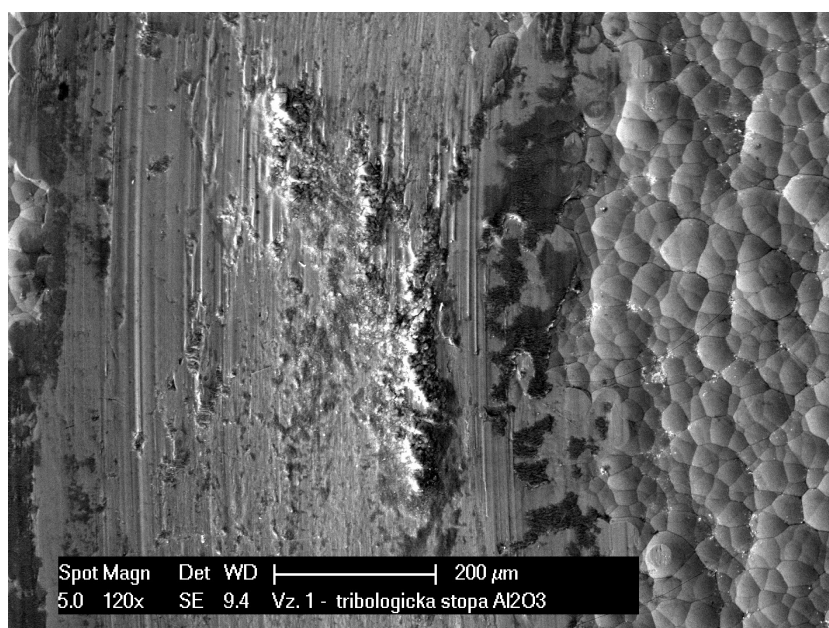
Obr. 114: Tribologická stopa WC, vzorek č. 1



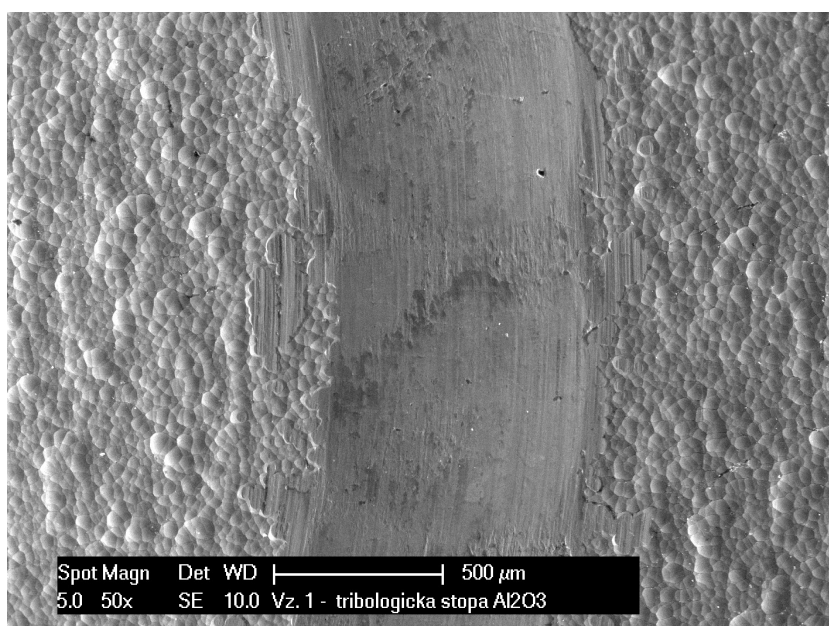
Obr. 115: Tribologická stopa WC, vzorek č. 1, detail adhezně zachycené částice



Obr. 116: Tribologická stopa Al₂O₃, vzorek č. 1



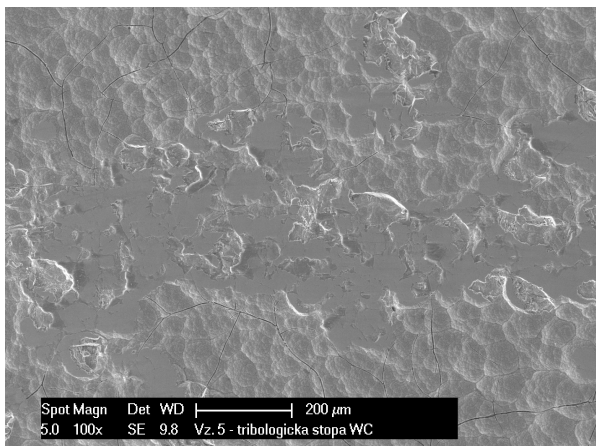
Obr. 117: Tribologická stopa Al₂O₃, vzorek č. 1, detail adhezně zachycené částice



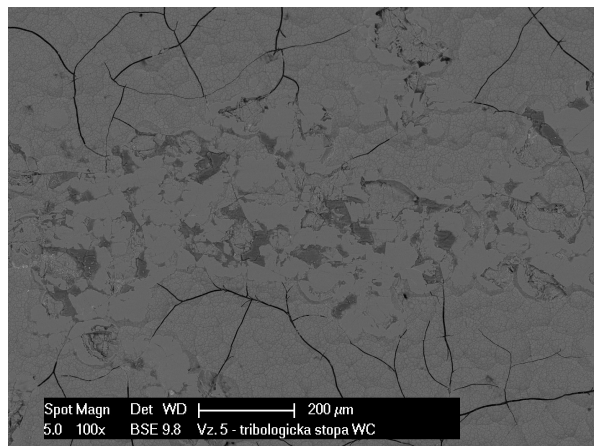
Obr. 118: Tribologická stopa Al₂O₃, vzorek 1, abrazivní opotřebení

U tribologické stopy WC vzorku č. 5 nejsou vidět žádné abrazivní stopy. Jedná se o odhezní otěr, avšak nedochází k adhezivnímu ulpívání částic WC kuličky ve stopě. Viz obr. 119, 120. Detail adhezivního otěru je uveden na obrázku 121. Při detailu stopy na jiném místě jsou dobře patry jak mikrotrhlínky galvanického

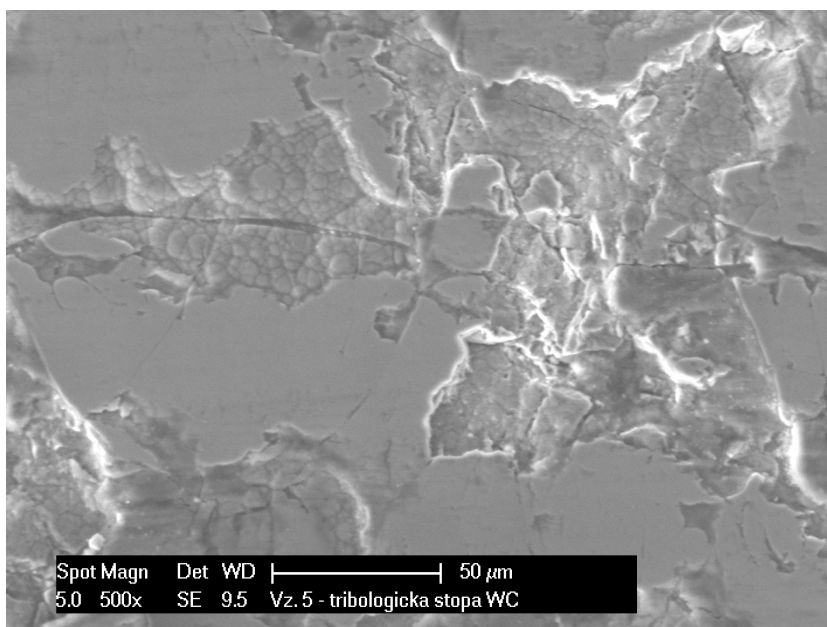
povlaku, tak trhlinky sekundárně způsobené kuličkou a také velmi málo zřetelné abrazivní stopy, obr. 122. V některých částech tribologické stopy docházelo ke koheznímu vtržení materiálu, viz obr. 123. Tento jev pravděpodobně souvisí s porézní strukturou povlaku a s přítomností mikrotrhlin. Oproti stopě vzorku 1 jsou ve stopě patrné neopotřebované zbytky původního povrchu.



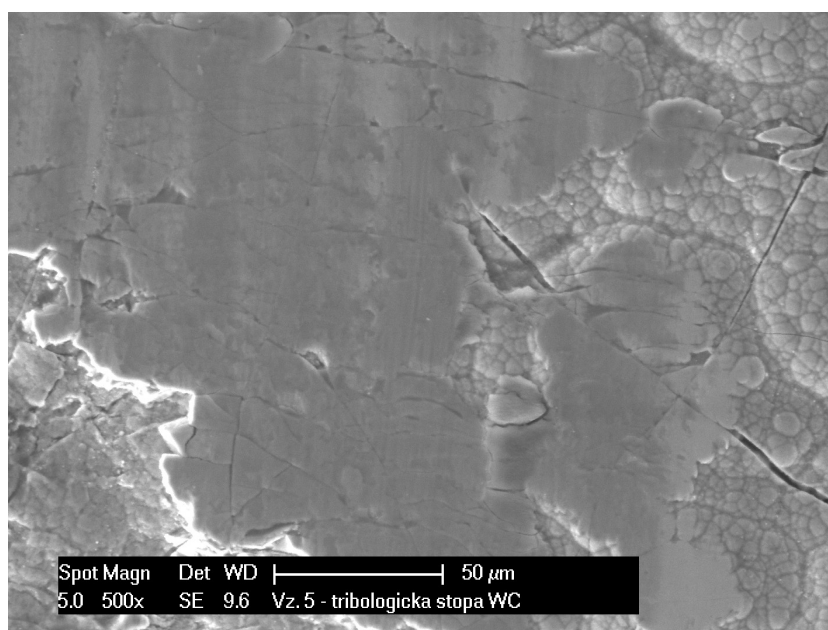
Obr. 119: Tribologická stopa WC, vzorek č. 5



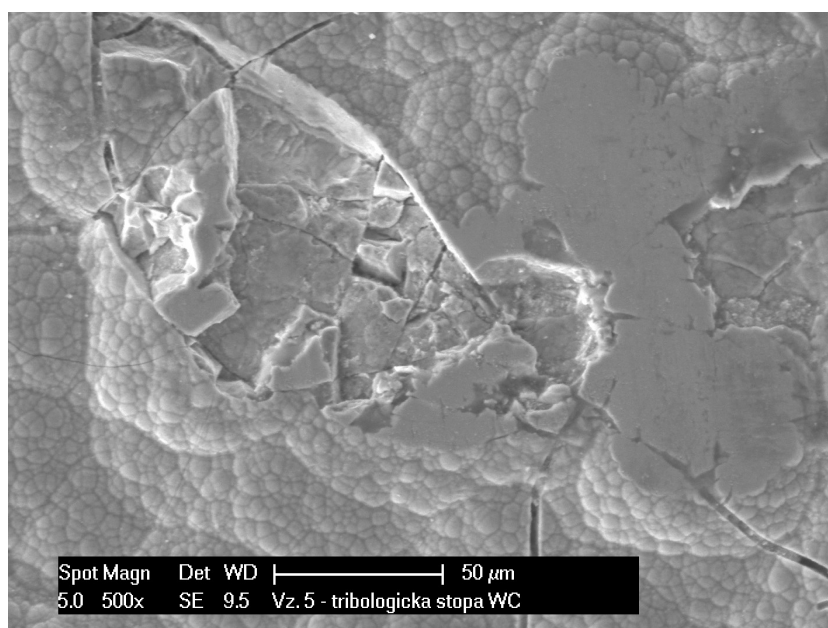
Obr. 120: Tribologická stopa WC, vzorek č. 5



Obr. 121: Tribologická stopa WC, vzorek č. 5, detail adhezivního stěru



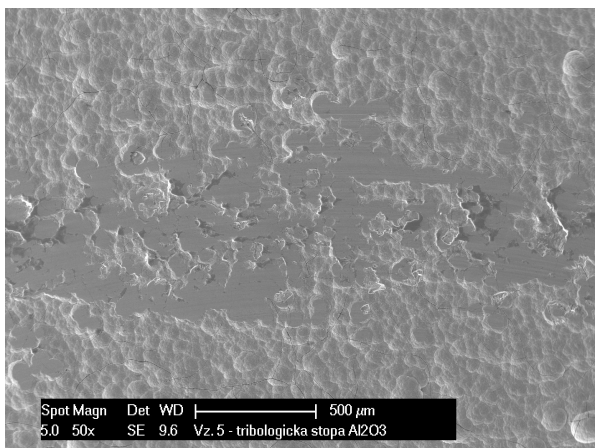
Obr. 122: Tribologická stopa WC, vzorek č. 5, detail mikrotrhlin a drobných abrazivních stop



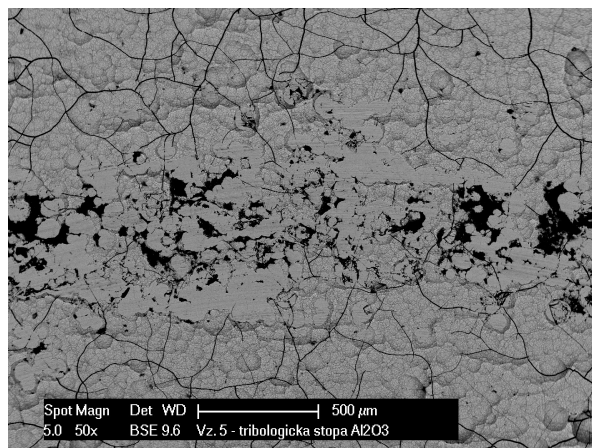
Obr. 123: Detail kohezního vytržení materiálu z povlaku, vzorek č. 5, WC kulička

Tribologická stopa Al_2O_3 vzorku č. 5 vykazuje přítomnost materiálu kuličky ve stopě. Viz obr. 124 a 125. Zejména na obrázku 125 jsou patrné adhezně ulpěné zbytky korundové kuličky ve stopě. Jako u testu s WC kuličkou, také zde se objevují ve stopě neopotřeбенé části původního povrchu. Na obrázku 126 je patrné, že zde

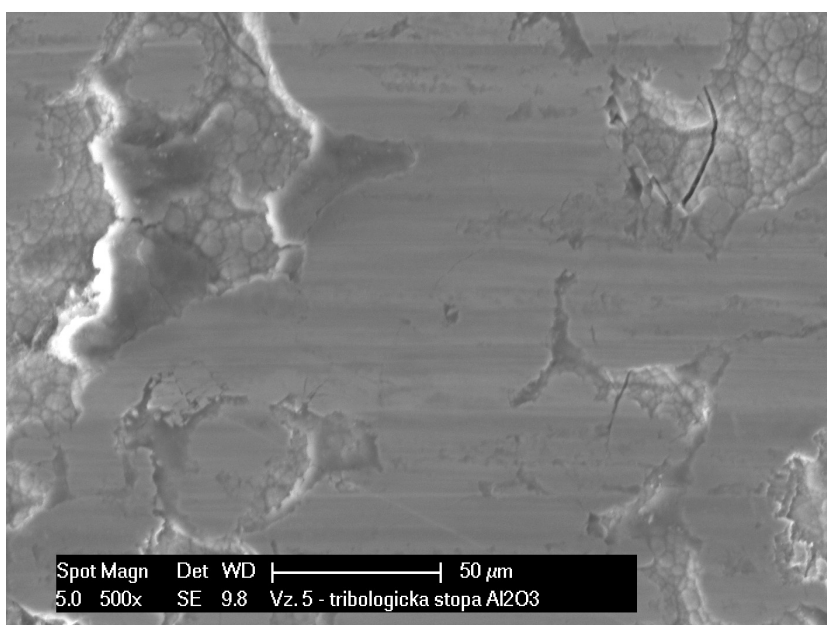
dochází krom adhezivního otěru i k otěru abrazivnímu. Stejně jako u testování WC kuličkou, také u testování korundovou kuličkou dochází ke koheznímu vytržení materiálu ze stopy. Toto vytrhávání je způsobeno charakterem povlaku, který obsahuje mikrotrhliny vytvořené během galvanického procesu. Viz obr. 127.



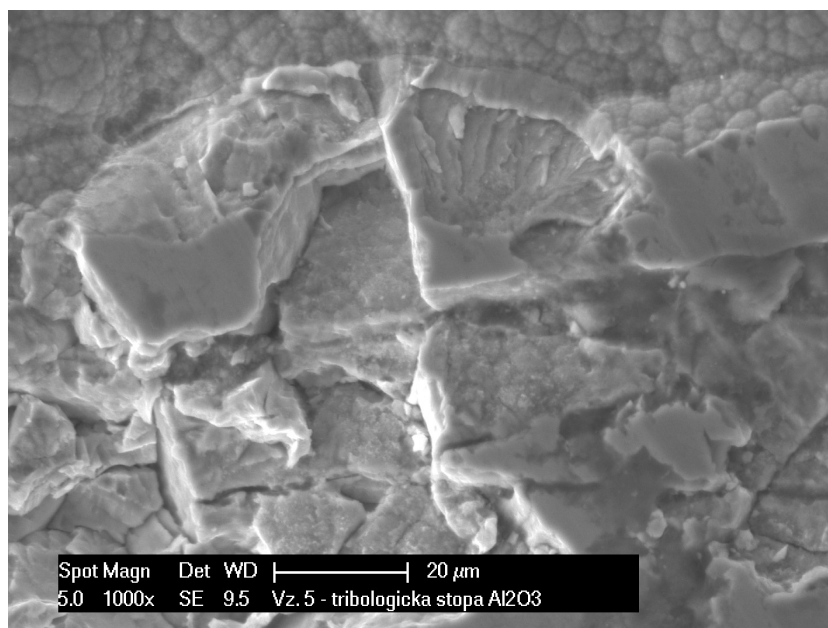
Obr. 124: Tribologická stopa Al_2O_3 , vzorek č.5



Obr. 125: Tribologická stopa Al_2O_3 , vzorek č.5, odražené elektrony

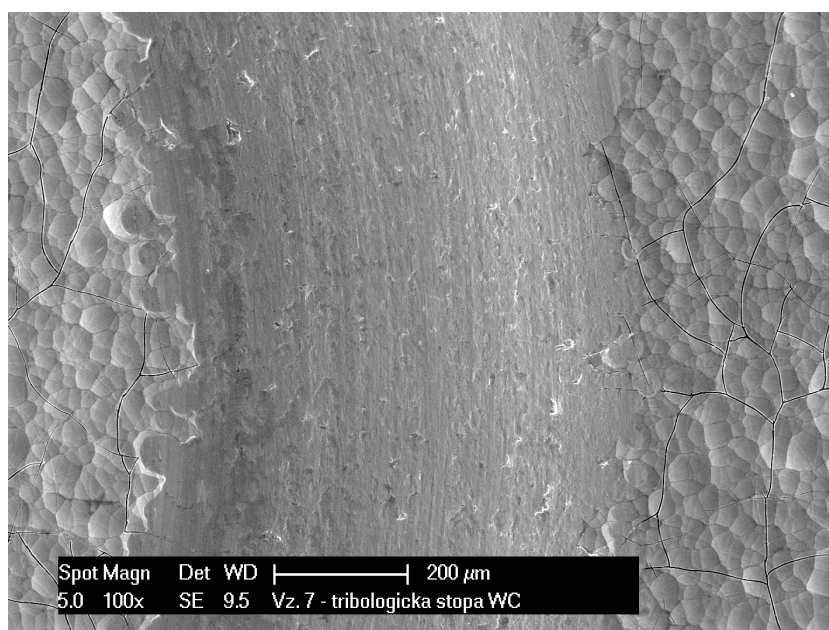


Obr. 126: Tribologická stopa Al_2O_3 , vzorek č. 5, detail abrazivního otěru

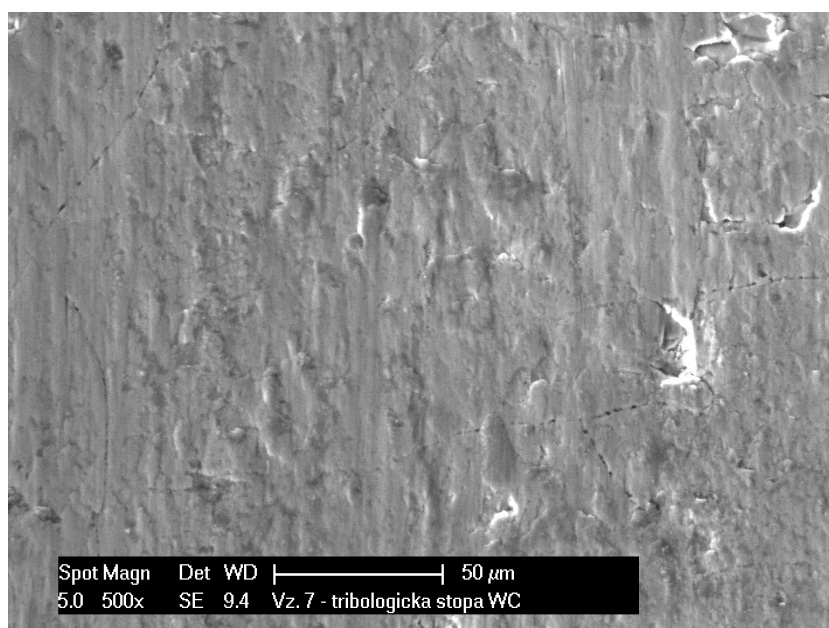


Obr. 127: Tribologická stopa Al_2O_3 , vzorek č. 5, detail kohezního vytržení materiálu z povlaku

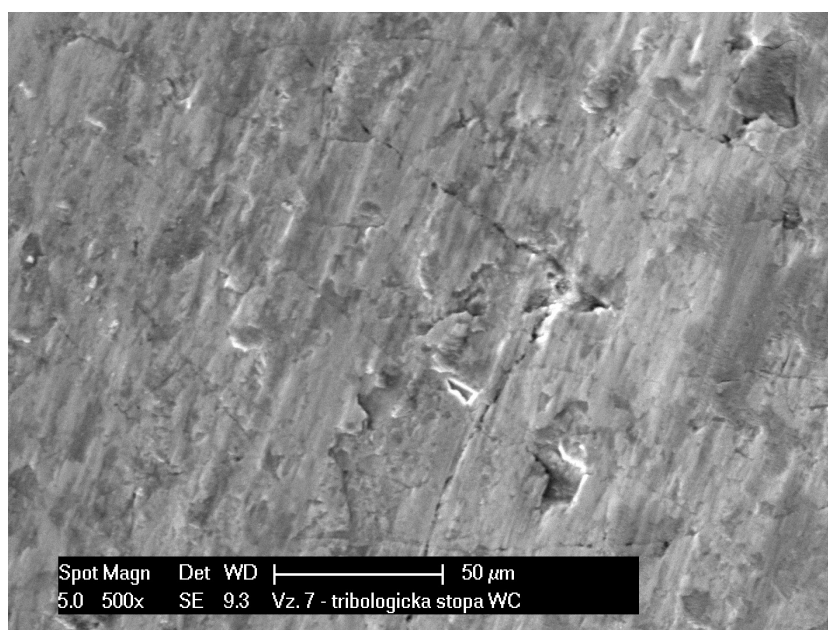
V tribologické stopě WC kuličky u povlaku č. 7 je patrné adhezivní opotřebení, materiál WC kuličky je „rozmáznutý“ po celé stopě. Ve stopě nejsou vidět žádné mikrotrhlínky povlaku. Pravděpodobně jsou „zalepené“ materiálem kuličky. Ke koheznímu vytržení povlaku dochází pouze na okrajích stopy a poškození není tak velké, jako u vzorku č. 5. Viz Obr. 129 a 135. To ukazuje na „zalepení“ trhlin materiálem kuličky, protože povlak má stejnou porézní strukturu, jako vzorek č. 5



Obr. 128: Tribologická stopa WC, vzorek č. 7

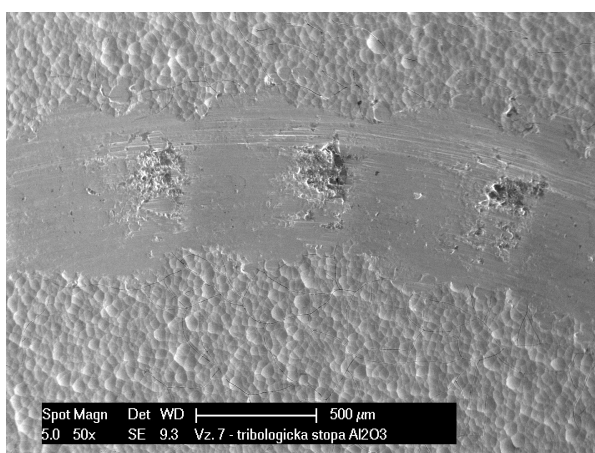


Obr. 129: Tribologická stopa WC, vzorek č. 7, detail adhezivního opotřebení

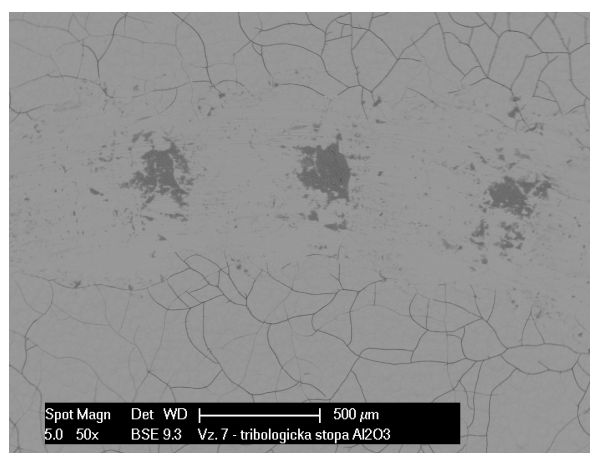


Obr. 130: Tribologická stopa WC, vzorek č. 7, detail kohezního vytržení povlaku

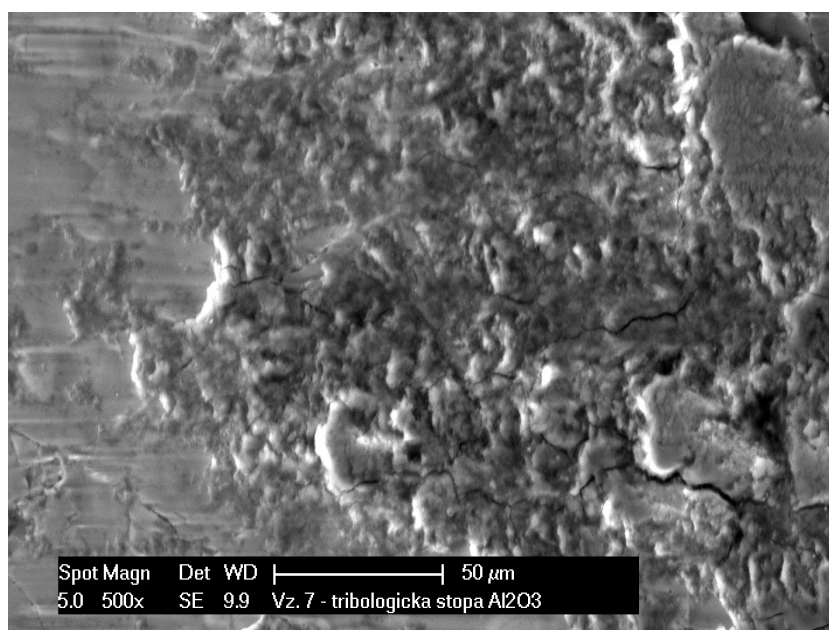
Na obrázku č. 131 a 132 je stopa Al_2O_3 kuličky na povlaku č. 7. Z obrázků je patrné, že ve stopě v pravidelných intervalech adhezně ulpívá materiál kuličky. Detail naneseného materiálu v tribologické stopě je na obrázku 133. Mimo místa, kde je adhezně uchycen materiál kuličky je ve stopě abrazivní otěr. Viz obr. 134. Vyštipání materiálu ze stopy je u této zkoušky minimální.



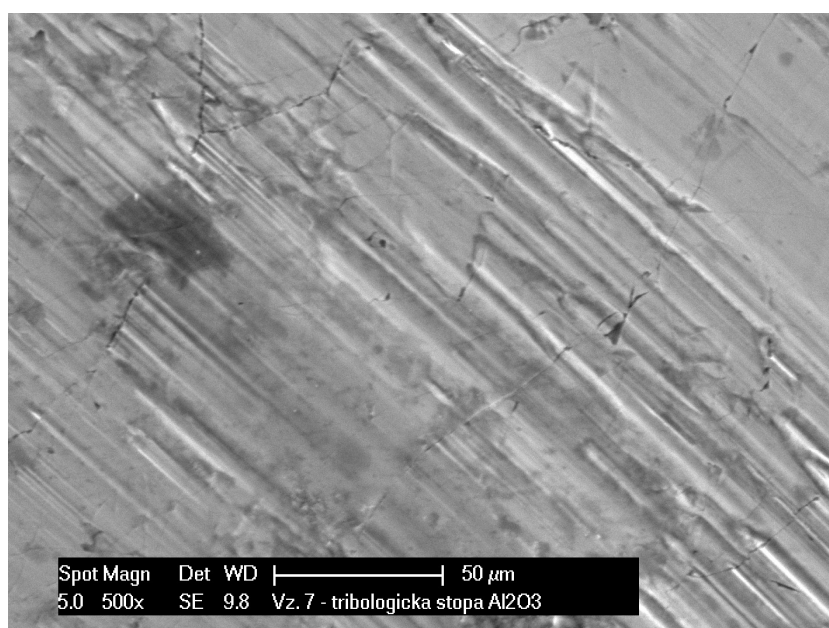
Obr. 131: Tribologická stopa Al_2O_3 , vzorek č. 7



Obr. 132: Tribologická stopa Al_2O_3 , vzorek č. 7



Obr. 133: Detail naneseného materiálu v tribologické stopě, vzorek č. 7, Al₂O₃ kulička



Obr. 134: Detail abrazivního otěru, vzorek č. 7, Al₂O₃ kulička

Výsledky analýzy tribologických stop pomocí ŘEM a srovnání jednotlivých povlaků jsou shrnuty v tabulce č. 14.

Tabulka 14: Výsledky analýz tribologických stop pomocí ŘEM

Vzorek č.	Kulička	Adhezivní opotřebení	Zachycené částice ve stopě	Abrazivní opotřebení	Vylamování povlaku	Neopotřebený povrch
1	WC	MINIMÁLNÍ	ANO	ANO	NE	NE
	Al2O3	ANO	ANO	ANO	NE	NE
5	WC	ANO	NE	MINIMÁLNÍ	ANO	ANO
	Al2O3	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO
7	WC	ANO	ANO	NE	MINIMÁLNÍ	NE
	Al2O3	ANO	ANO	ANO	MINIMÁLNÍ	NE

Z výsledků v tabulce č. 14, že z hlediska morfologie tribologické stopy nejsou rozdíly pouze mezi jednotlivými povlaky, ale i mezi stejnými povlaky, které byly testovány různým materiálem.

15.3 Stanovení koeficientu tření

Měření vznikla na základě zakázky [60] a byla provedena na tribometru CSN HT, obr. 135. Podmínky měření jsou shrnuty v tabulce 15.

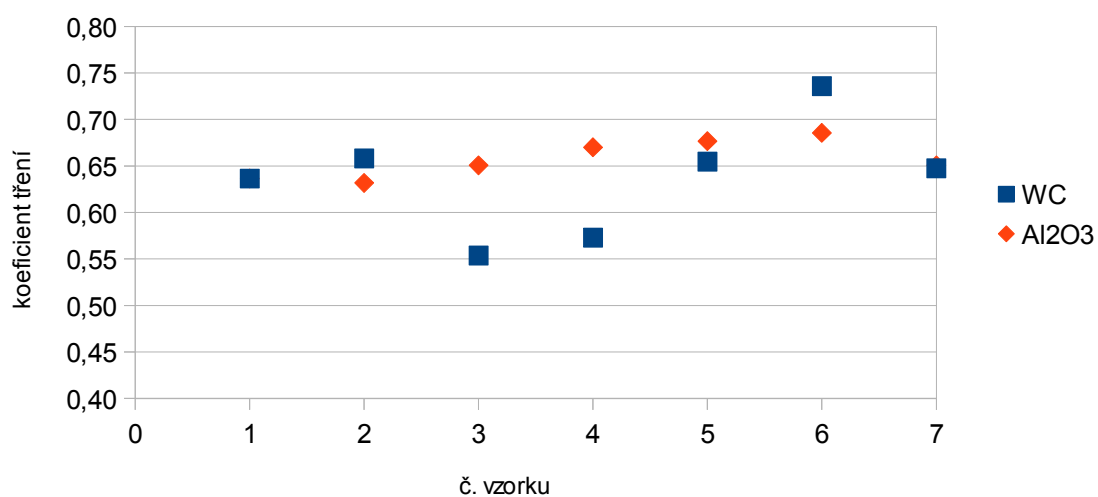


Obr. 135: CSM High temperature tribometer

Tabulka 15: Podmínky měření koeficientu tření při pokojové teplotě

Materiál kuličky	WC	Al ₂ O ₃
Rychlost [ot/min]	300	300
Počet cyklů; N	500	500
Zatížení L	10N	10N
Poloměr dráhy N	2mm	4mm

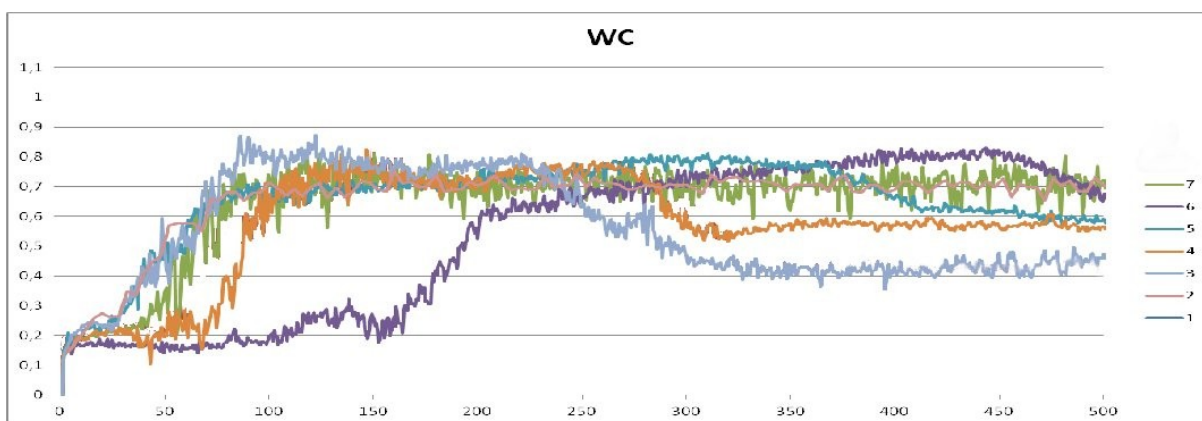
Průměrná hodnota koeficientu tření



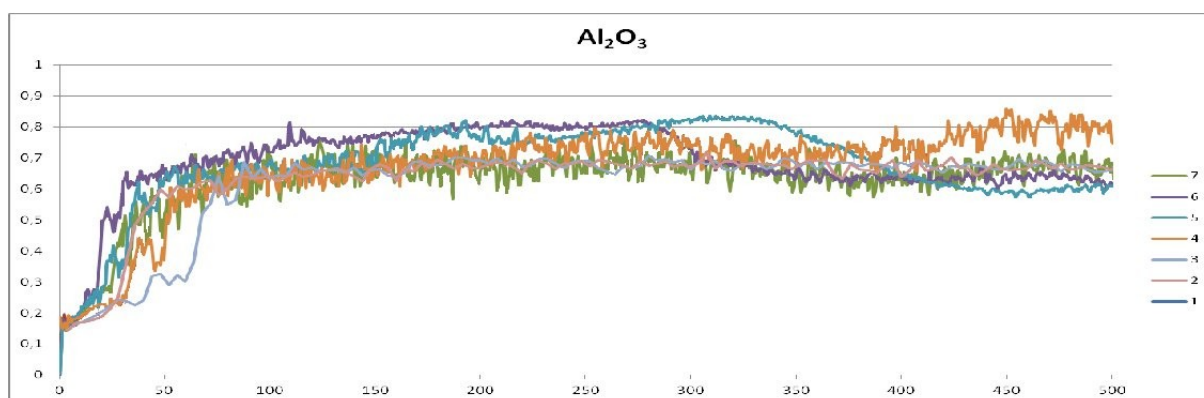
Obr. 136: Průměrná hodnota koeficientu tření pro jednotlivé povrchové úpravy

Tabulka 16: Průměrná hodnota koeficientu tření

Č. vzorku	Materiál	Kulička	Koeficient tření, průměrná hodnota	Směrodatná odchylka
1	Cr	WC	0.636	0.156
		Al ₂ O ₃	0.637	0.111
2	porézní Cr	WC	0.658	0.124
		Al ₂ O ₃	0.632	0.116
3	Cr+uddg 5g/l	WC	0.554	0.196
		Al ₂ O ₃	0.651	0.057
4	Cr+uddg 10g/l	WC	0.573	0.197
		Al ₂ O ₃	0.670	0.162
5	Cr+uddg 15g/l	WC	0.655	0.162
		Al ₂ O ₃	0.677	0.150
6	Cr+uddg 15g/l	WC	0.736	0.100
		Al ₂ O ₃	0.686	0.126
7	Bcr	WC	0.647	0.177
		Al ₂ O ₃	0.651	0.086



Obr. 137: Průměrná hodnota koeficientu tření vůči WC



Obr. 138: Průměrná hodnota koeficientu tření vůči Al_2O_3

Průměrná hodnota koeficientu tření (tabulka 15, obr. 136) byla stanovena jako průměr z naměřených hodnot po dosažení ustáleného stavu. Ustálený stav byl dosažen u měření WC kuličkou po 100 cyklech, výjimkou byl vzorek č. 6, kde došlo k ustálení až po dosažení 200 cyklů. U měření s Al_2O_3 kuličkou došlo k ustálení po 75 cyklech. Průběhy koeficientu tření jsou znázorněny na obrázku 137 a na obrázku 138.

Z výsledků vyplývá, že vzorky 1 a 7 mají stejný průměrný koeficient tření jak pro korundovou, tak pro WC kuličku. U vzorku č. 2 je rozdíl minimální.

Koeficient tření vůči Al_2O_3 kuličce se u jednotlivých vzorků výrazně neliší. Je zde jistá vzrůstající tendence u vzorků s UDDG a koeficient tření se vrůstajícím množstvím plniva mírně stoupá. Nicméně rozdíl není tak výrazný, jako při měření WC protikusem. Nejlépe vychází vzorek č. 5, ale přihlídneme-li k odchylkám měření, lze konstatovat, že koeficient tření vzorků 1 – 7 je vůči korundové kuličce konstantní. Ani mezi průběhy koeficientů tření jednotlivých vzorků (viz. Obr. 138) není zásadní rozdíl.

Při testech s WC kuličkou vychází pro vzorky 1, 2 a 7 téměř stejné výsledky jako při pokusu s Al_2O_3 . Rozdílné výsledky vychází u vzorků 3, 4, 5 a 6, které jsou s diamantovým plnivem. Vzorek 3 má vůči WC nejnižší průměrný koeficient tření, následován je vzorkem č. 4. Vzorek 5 je na podobné úrovni jako ostatní Cr povlaky. Vzorek 6, který byl připravován za stejných podmínek, jako vzorek č. 5 má nejvyšší koeficient tření. Výsledky jsou ovlivněny nejenom přítomností plniva, ale nezanedbatelný vliv může mít také drsnost povrchů jednotlivých vzorků.

Z výsledků měření koeficientu tření, zejména vůči WC kuličce, se jeví jako nejvhodnější k dalším zkouškám povlak č. 3.

15.4 Zhodnocení tribologických měření a výběr povlaku pro zkoušku ve spalovacím motoru

Na základě výsledků uvedených v kapitole 15. byl zvolen pro výrobu prototypů povlak odpovídající vzorkům 5 a 6, tedy Cr – UDDG (15 g/l v elektrolytu).

Toto rozhodnutí bylo učiněno dle výsledků měření šířky stopy z kapitoly 15.1.1, dle testu č. 2 „PIN-on-DISC“ s Al_2O_3 protikusem. Zde se nabízí otázka, proč nebyl

vybrán vzorek č. 3, který vykazuje v testu s WC protikusem nejlepších výsledků, dle chemické analýzy uvedené v kapitole 13., obsahuje nejvíce plniva a dle testu opotřebení vyhodnoceném úbytkem materiálu v tribologické stopě vykazuje také nejlepších výsledků

Důvodem byla míra opotřebení standardně vyráběných povlaků, tedy vzorků 1, 2 a 7, které v případě testu 2 (Al₂O₃ kulička kapitola 15.1.1) nejvíce odpovídaly dříve provedeným testům a údajům z literatury. [8], [39] Z tohoto důvodu byl test č. 2 vyhodnocený měřením šířky stopy brán jako zásadní.

Koeficient tření jednotlivých vzorků není zásadně odlišný.

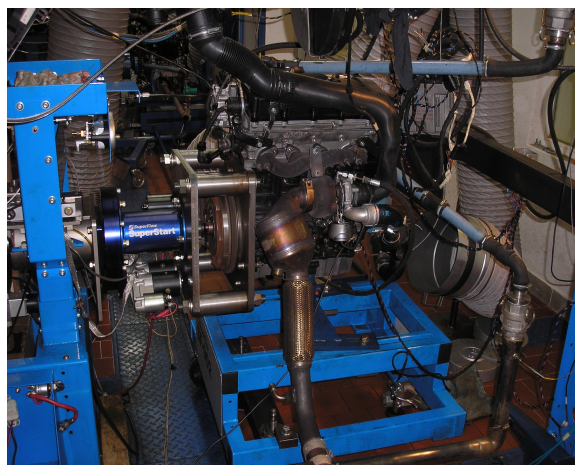
16. Zkouška opotřebení ve spalovacím motoru

16.1 Zkušební zařízení

Zkoušky byly provedeny na dynamometru Superflow (obr. 139 a 140) na motorové zkušebně firmy Buzuluk a.s. Použitý byl motor VW 2.0 TDI PD 130 kW. (obr. 140).



Obr. 139: Ovládací panel dynamometru Superflow



Obr. 140: Motor upevněný na dynamometru

16.2 Příprava prototypů pro motorovou zkoušku

Zkoušky povlaků byly provedeny na prvním kroužku (TOP ring) pístové sady. Tento kroužek je v motoru nejvíce tepelně i mechanicky zatěžován. Povlaky byly nanесeny na pístní kroužky z tvárné litiny. Struktura tvárné litiny odpovídá specifikaci dle podnikové normy č. KOMA 42 0067, Tvárná litina – zušlechťená. [61] Průměr pístních kroužků je 81 mm. Prototyp byl zhotoven dle výkresu 14-081-17-02 viz příloha 2.

Byly připraveny kroužky pro dvě motorové zkoušky. Jediný rozdíl byl v použitém povlaku pro první kroužek na pístu. Číslování a popis vzorků udává tabulka 17.

Tabulka 17: Popis povlaků použitých pro zkoušky ve spalovacím motoru

Zkouška (označení vzorku)	Povlak – 1. pístní kroužek	Odpovídá vzorku č.
KOMA 3	BCr (Cr + Al ₂ O ₃)	7
KOMA 4	Cr + UDDG 15g/l	5 a 6

Povlak BCr, použitý ve zkoušce KOMA 3, je v současné době nejodolnější chromový povlak sériově vyráběný ve firmě Bzuluk a.s., proto byl použit jako reference pro povrchovou úpravu s novým plnivem.

Pro zkoušku KOMA 4 byl vybrán povlak, který odpovídá vzorkům č. 5 a č. 6. Tento povlak byl zvolen na základě výsledků z předchozího testování.

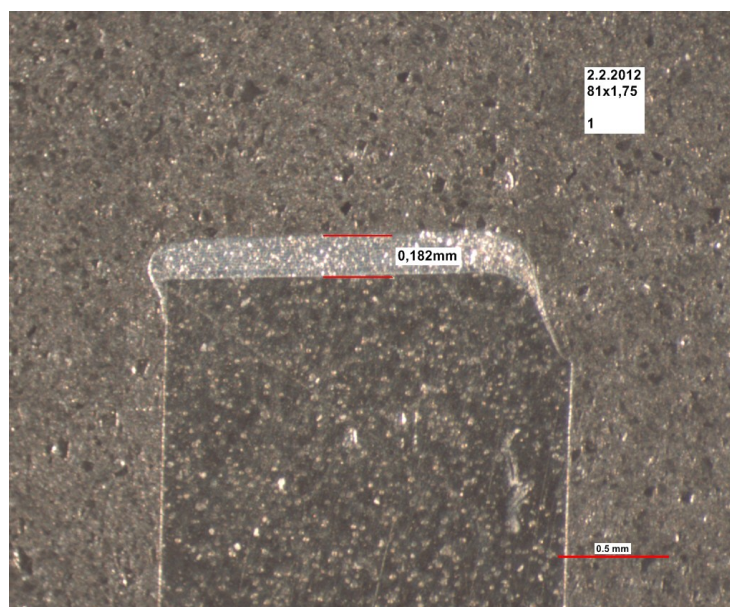
Druhý a třetí (stírací) pístní kroužek byly vyrobeny dle standardních technologických postupů ve firmě Buzuluk a.s. dle výkresů uvedených v přílohové části. Viz příloha 3 a 4.

Jelikož se povlaky zkoušely ve čtyřválcovém motoru byly připraveny pro každou zkoušku čtyři pístové sady.

Prototypy byly před zkoušením proměřeny. Pro zkoušku otěruvzdornosti povlaku je zásadní radiální rozměr.

Pro každou zkoušku byly použity vždy nové pístní kroužky.

Příčný výbrus napovlakovaného kroužku pro zkoušku KOMA 4 je vyobrazen na obrázku č. 141. Vrstva 182 μ m je po procesu povlakování. Následují ještě další operace. Výsledná vrstva hotového kroužku je dle výkresu minimálně 80 μ m.



Obr. 141: Příčný výbrus prototypu pro test KOMA 4 po operaci "chromování"

16.3 Průběh zkoušek KOMA 3 a KOMA 4

Prototypy byly testovány na stejném motoru. Nejdříve proběhla zkouška KOMA 3, motor byl rozebrán, vyměněny všechny pístní kroužky, sestaven a pak proběhla zkouška KOMA 4.

Opotřebení povlaků bylo testováno dlouhodobou zkouškou, která měla následující průběh:

- Proměření rozměrů pístních kroužků
- Sestavení motoru a instalace na motorovou brzdu
- Záběh motoru cca 15h
- Vnější otáčková charakteristika, počáteční stav motoru
- Zkoušky spotřeby oleje
- Samotná zkouška opotřebení, probíhala při plném výkonu motoru v 8h intervalech vždy během ranní směny
- Vnější otáčková charakteristika, konečný stav motoru
- Demontáž motoru z dynamometru a vyjmutí pístních kroužků
- Očištění a měření prototypů

Pro účel dizertační práce bylo sledováno zejména radiální opotřebení pístního kroužku. Mezi ostatními parametry, jako je spotřeba oleje, profuky... nebyl zjištěn mezi zkouškou KOMA 3 a KOMA 4 zásadní rozdíl.

16.4 Vyhodnocení opotřebení prototypů po zkoušce ve spalovacím motoru

Vyhodnocení opotřebení pístních kroužků bylo provedeno měřením úbytku materiálu radiální šířky. Radiální šířka, viz obr. 1. Rozměry byly měřeny mikrometrem, viz obr. 142.



Obr. 142: Mikrometr, kterým byla měřena radiální tloušťka pístních kroužků

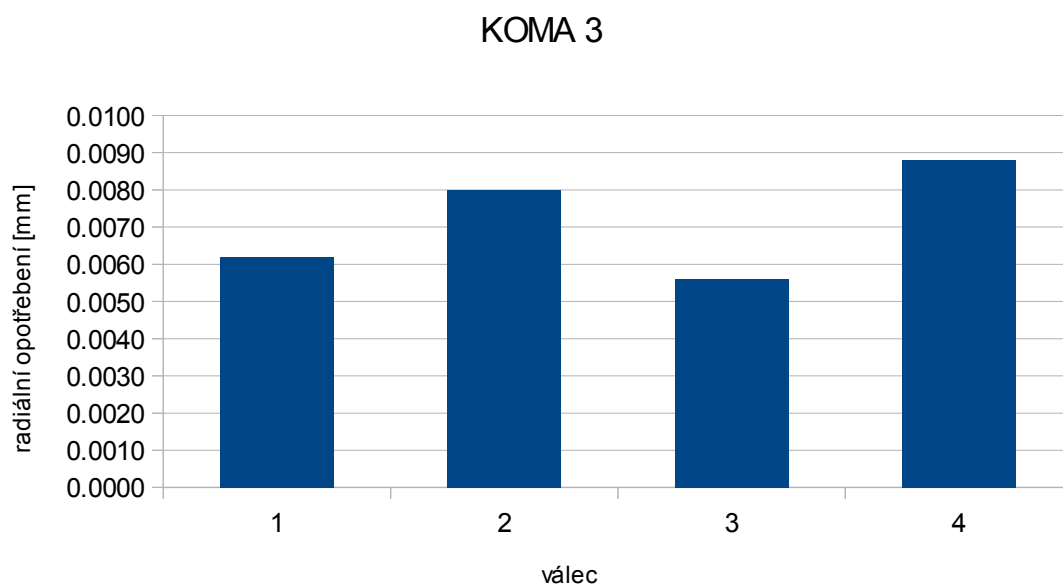
Radiální tloušťka pístních kroužků byla změřena před testem v motoru a poté po vyjmutí kroužků z motoru. Měření bylo provedeno na každém pístním kroužku vždy v pěti místech a výsledek byl zprůměrován. Protokol s naměřenými hodnotami je uveden v příloze 6 a v příloze 7. Kroužky z druhé a třetí drážky pístu měřeny a vyhodnocovány nebyly.

Výsledky z měření radiálního opotřebení pro KOMA 3 jsou uvedeny v tabulce č. 18

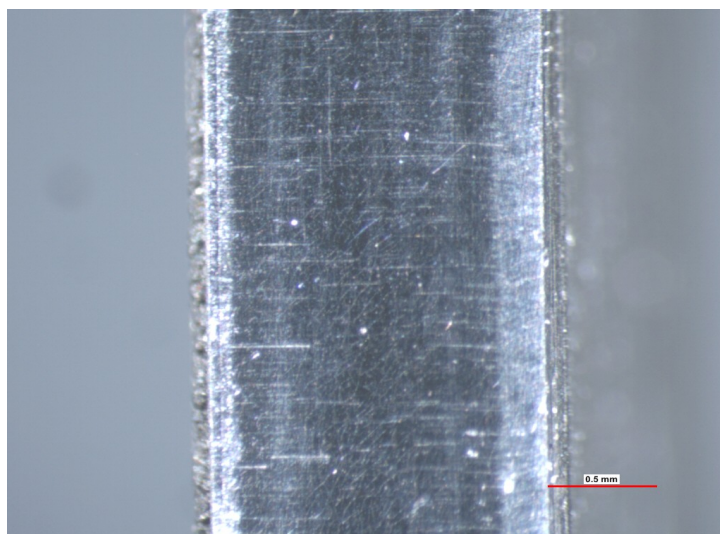
Porovnání opotřebení kroužků zkoušky KOMA 3 v jednotlivých válcích motoru je uvedeno v grafu na obrázku 143. Pracovní plocha pístního kroužku s BCr použitého v testu KOMA 3 je uvedena na obrázku 144.

Tabulka 18: Radiální opotřebení pístních kroužků, test KOMA 3 110h

Válec	1	2	3	4	Průměr
Radiální rozměr před zkouškou [mm]	3.1154	3.0964	3.1200	3.1282	3.1150
Radiální rozměr po zkoušce [mm]	3.1092	3.0884	3.1144	3.1194	3.1079



Obr. 143: Radiální opotřebení prvního pístního kroužku v jednotlivých válcích, test KOMA 3 110h



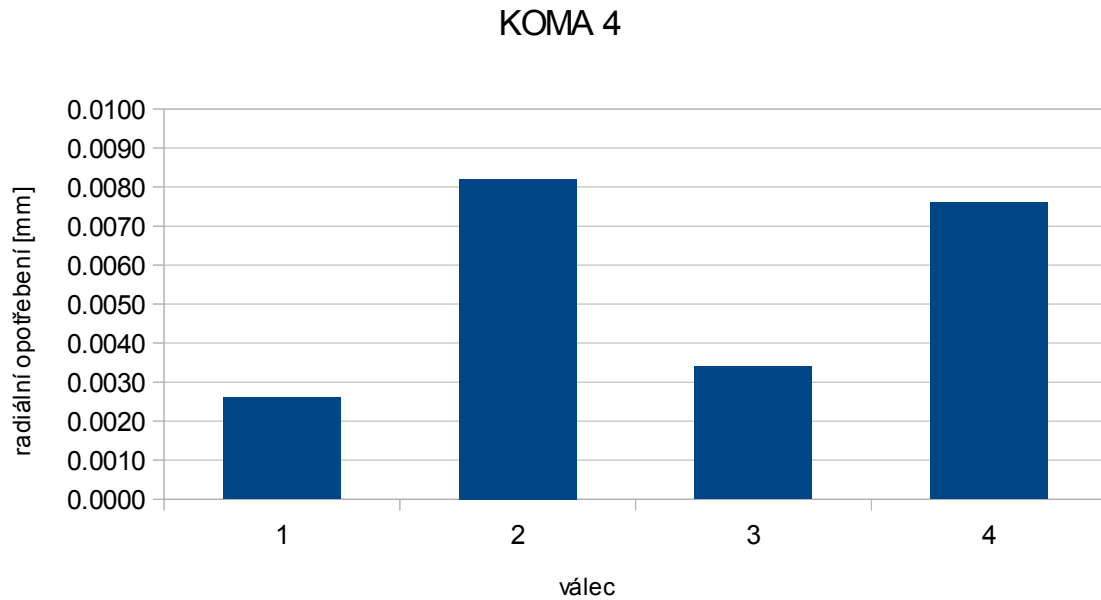
Obr. 144: Pracovní plocha kroužku s BCr, test KOMA 3 110h

Výsledky z měření radiálního opotřebení pro KOMA 4 jsou uvedeny v tabulce č. 19.

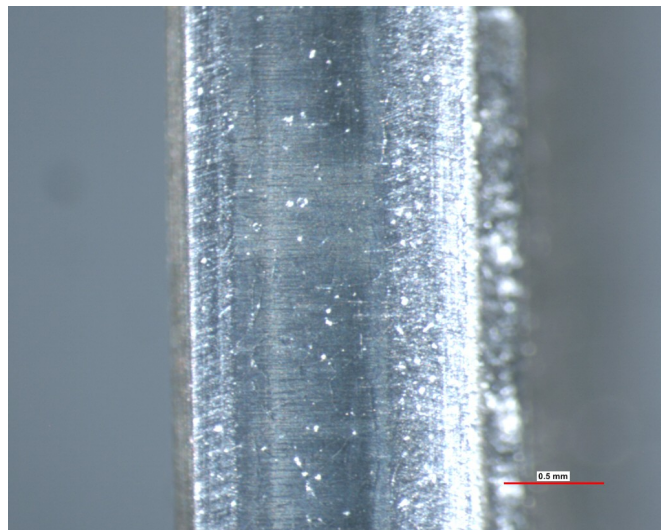
Porovnání opotřebení kroužků zkoušky KOMA 4 v jednotlivých válcích motoru je uvedeno v grafu na obrázku 145. Pracovní plocha pístního kroužku s Cr – UDDG povlakem použitého v testu KOMA 4 je uvedena na obrázku 146.

Tabulka 19: Radiální opotřebení pístních kroužků, test KOMA 4 115h

Válec	1	2	3	4	Průměr
Radiální rozměr před zkouškou [mm]	3.0284	3.0304	3.0268	3.0318	3.0294
Radiální rozměr po zkoušce [mm]	3.0258	3.0222	3.0234	3.0242	3.0239



Obr. 145: Radiální opotřebení prvního pístního kroužku v jednotlivých válcích, test KOMA 4 115h



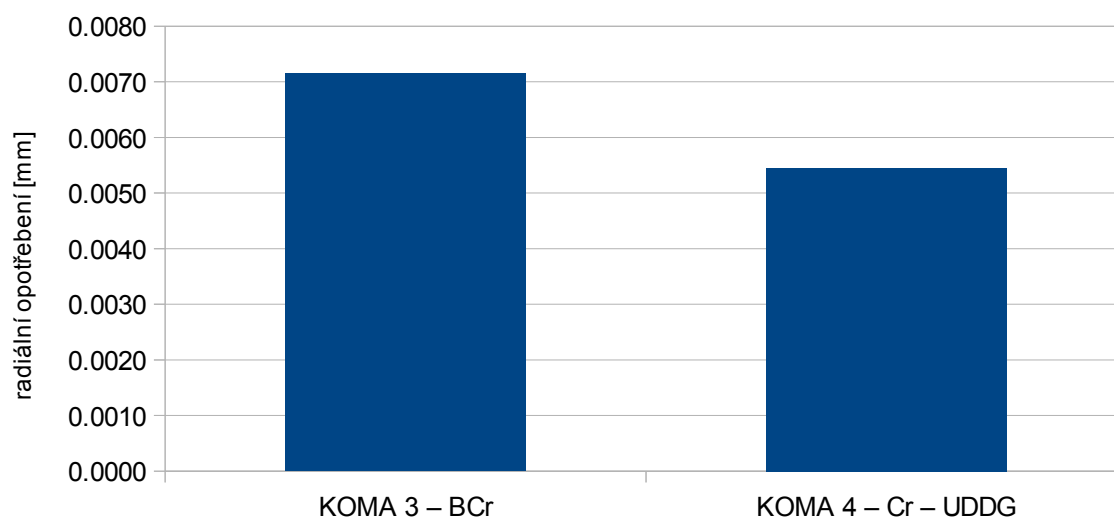
Obr. 146: Pracovní plocha kroužku s Cr-UDDG, test KOMA 4 115h

Jednotlivé výsledky měření radiálního opotřebení prototypů byly zprůměrovány. Průměrné radiální opotřebení pístních kroužků udává tabulka 20 a graf na obrázku 147. Vizualní srovnání funkčních ploch jednotlivých vzorků je uvedeno na obr. 148 A 149.

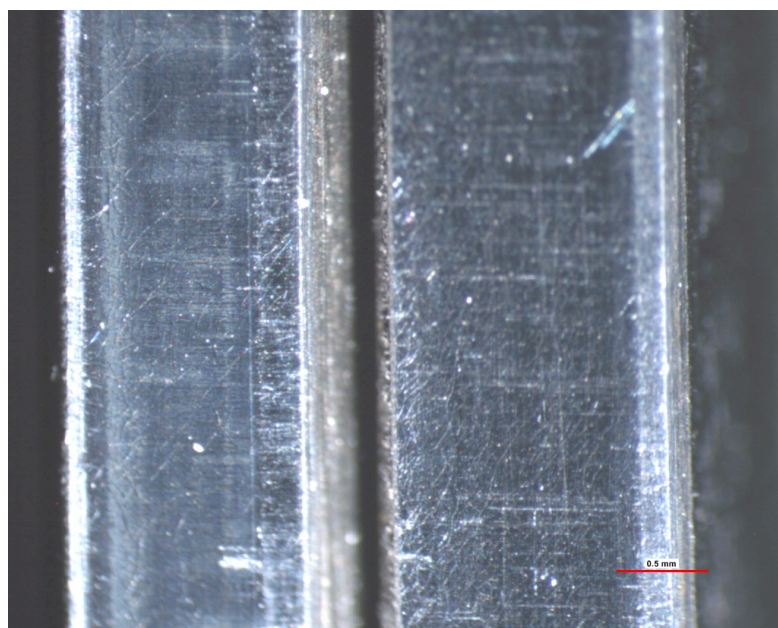
Tabulka 20: Porovnání průměrného radiálního opotřebení pístních kroužků z první drážky pístu po motorové zkoušce

Test	Povrchová úprava	Průměrné radiální opotřebení [mm]	Trvání testu [h]
KOMA 3	BCr	0,0072	110
KOMA 4	Cr - UDDG	0,0055	115

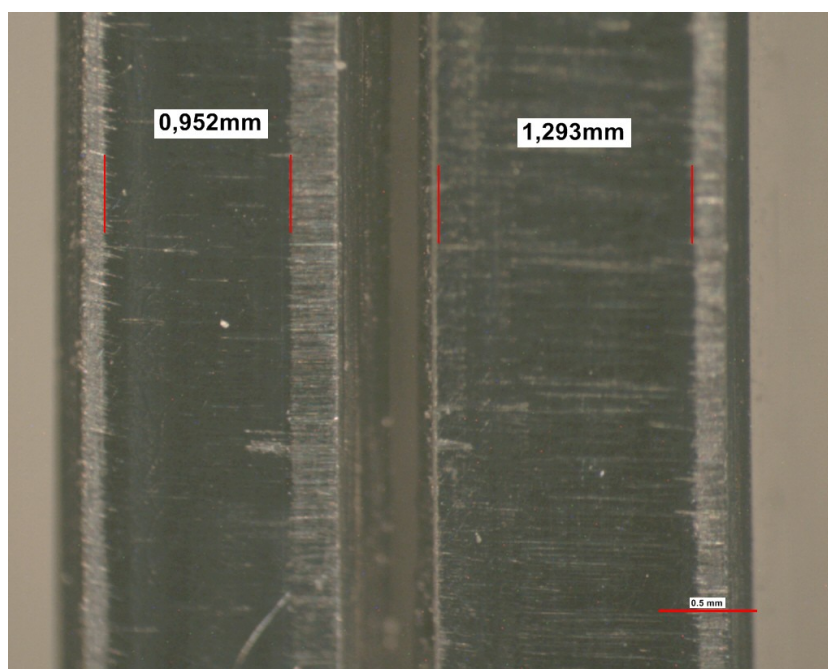
Průměrné radiální opotřebení pístních kroužků po motorové zkoušce



Obr. 147: Porovnání průměrného radiálního opotřebení pístních kroužků z první drážky pístu po motorové zkoušce



Obr. 148: Porovnání funkčních ploch prototypů po zkoušce ve spalovacím motoru, KOMA 3 vpravo, KOMA 4 vlevo

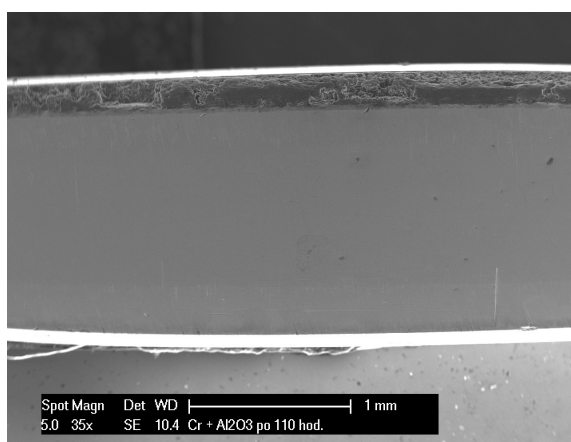


Obr. 149: Porovnání funkčních ploch prototypů po zkoušce ve spalovacím motoru, KOMA 3 vpravo, KOMA 4 vlevo

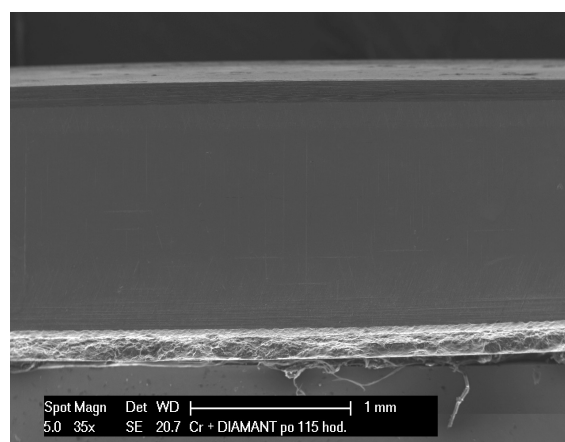
Z naměřených dat vyplývá, že pístní kroužky testované při motorové zkoušce KOMA 4 mají po 115 h testu průměrné radiální opotřebení 5,5 μm , což je o 28% méně, než kroužky použité v testu KOMA 3.

Pracovní plochy (funkční povrchy) pístních kroužků byly analyzovány pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu Philips XL30 ESEM.

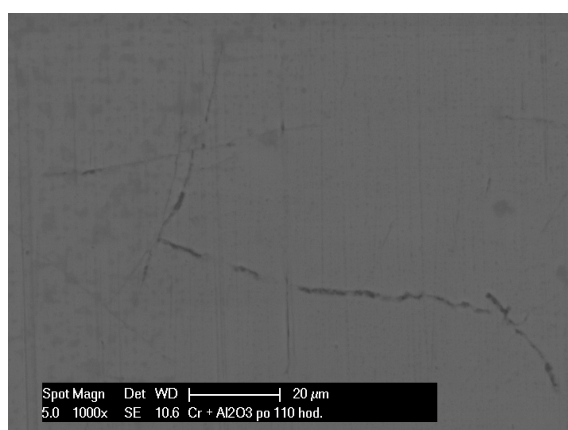
Opotřeбенé pracovní plochy vzorků KOMA 3 i KOMA 4 mají velmi podobný charakter. Viz obr. 150 a 151. Na obrázku 153 a 152 jsou detaily mikrotrhlin, které jsou v povlaku vytvářeny změnou polarity. Mikrotrhliny mají opět u obou povlaků stejný charakter.



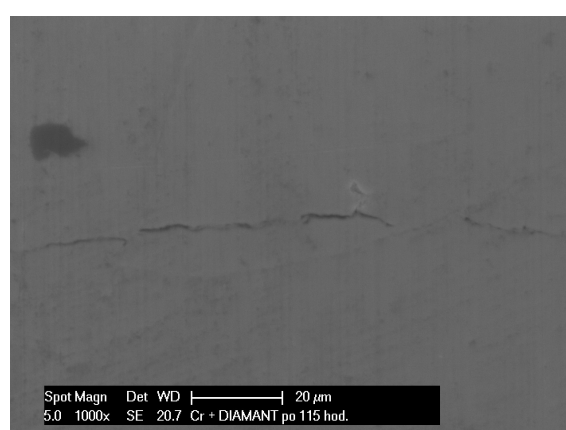
Obr. 150: Pracovní plocha PK, KOMA 3



Obr. 151: Pracovní plocha PK, KOMA 4



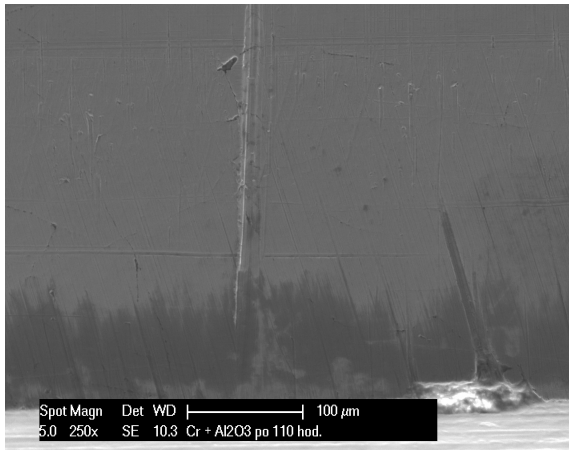
Obr. 153: Detail mikrotrhliny KOMA 3



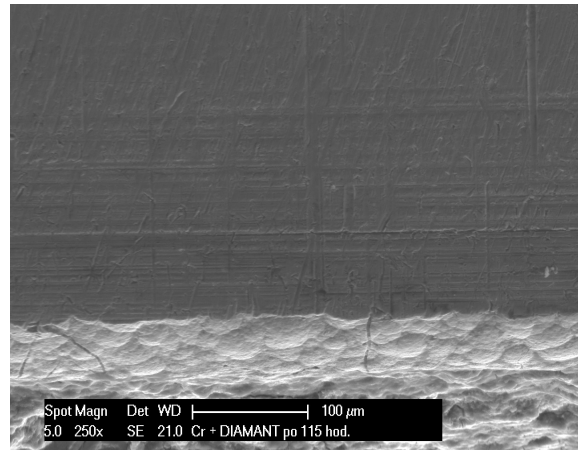
Obr. 152: Detail mikrotrhliny KOMA 4

Na obrázcích 154 a 155 jsou u obou vzorků patrné axiální rýhy, které odpovídají abrazivnímu opotřebení. Toto opotřebení může být způsobeno nečistotami, případně vydroleninou z povrchu pístního kroužku. U vzorku KOMA 3 jsou rýhy o mnoho výraznější, než u vzorku KOMA 4, kde jsou téměř neznatelné. Na obrázku 154 je vidět, že počátek rýhy je na hraně PK, kde došlo k vydrolení materiálu. U vzorků

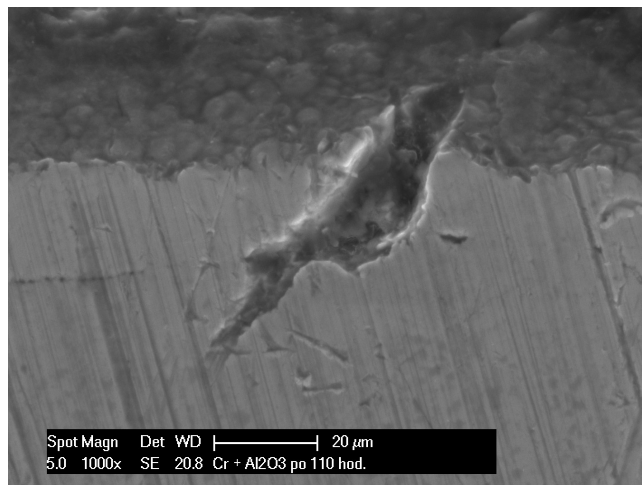
KOMA 4 k vydroleninám nedocházelo. To může mít souvislost s rozměrem částic plniva. Korundové plnivo má velikost řádově v mikrometrech, kdežto UDDG v nanometrech. Zda má tento jev souvislost s vyšším opotřebením PK s BCr povlakem není z naměřených dat prokazatelné. Z obrázku 156 je zřejmé, že ne každé poškození hrany PK vede k vytvoření rýhy.



Obr. 154: Rýha na pracovní ploše PK KOMA 3



Obr. 155: Rýha na pracovní ploše PK KOMA 4



Obr. 156: Detail poškození hrany pracovní plochy PK KOMA 3

Ani u jednoho testovaného povlaku nebyly nalezeny příznaky adhezivní opotřebení s ulpíváním materiálu vložky válce na pracovní ploše pístního kroužku.

16.5 Diskuze výsledků zkoušek ve spalovacím motoru

Z provedených testů opotřebení ve čtyřválcovém dieslovém spalovacím motoru VW 2,0l TDI PD vyplývá, že kroužky s povlakem Cr - UDDG mají o 28% větší odolnost proti otěru v porovnání s povlakem BCr. Z fotografií pořízených ŘEM je patrné, že povlak BCr je více „poškrábaný“. Nebyl však prokázána souvislost mezi rýhami na povlaku a vyšším opotřebením v motoru v porovnání s povlakem Cr – UDDG. Jelikož byly oba druhy pístních kroužků připraveny stejnou technologií, liší se pouze použitým plnivem, lze konstatovat, že povlak s UDDG má v porovnání s povlakem BCr o téměř 30% vyšší otěruvzdornost, což je jedna ze zásadních vlastností povlaku prvního pístního kroužku.

17. Porovnání motorové zkoušky a „PIN-on-DISC“ metody

Jelikož ve spalovacím motoru byly testovány pouze povlaky BCr a Cr – UDDG 15g/l, byly s výsledky tribologických měření porovnány pouze tyto. Výsledky ze spalovacího motoru byly prezentovány jako „ty správné“, protože se jedná hned po testech přímo v automobilu o největší přiblížení skutečnému použití těchto povlaků. Z motorové zkoušky vychází, že povlak Cr -UDDG má o 28% (vzorek 5 a 6) vyšší otěruvzdornost, než BCr (vzorek 7). Dle kapitoly 15.1 závisí na způsobu vyhodnocení stopy. Když hodnotíme opotřebení měřením šířky stopy jsou výsledky srovnatelné s motorovou zkouškou. Tedy srovnatelné v tom smyslu, že BCr má nižší otěruvzdornost, než Cr - UDDG. V případě hodnocení opotřebení objemem úbytku materiálu vychází výsledek obráceně, než v motoru. Výsledky naměřené tímto způsobem hodnocení neodpovídají výsledkům z motorové zkoušky.

V případě měření šířky stopy má, jak již bylo výše uvedeno, vyšší vypovídající hodnotu test s Al_2O_3 kuličkou.

Ze zkoušených testů byl vyhodnocen jako nejvhodnější pro předvybrání vzorků pro motorovou zkoušku test s korundovou kuličkou a s provedením vyhodnocení měřením šířky stopy pomocí světelného mikroskopu.

Porovnání způsobů opotřebení povlaků kuličkou a ve spalovacím motoru ukazuje, že jednotlivá opotřebení jsou velmi odlišná. Na tuto skutečnost má vliv použití motorového oleje a teplotní zatížení v systému vložka – pístní kroužek, které nebylo při použití metody „PIN-on-DISC“ simulováno.

18. Diskuze a závěr

V rámci dizertační práce byla řešena problematika kompozitních tvrdochromových povlaků pro pístní kroužky. Hlavním cílem bylo vyvinout nový typ povrchové úpravy na bázi tvrdochromu. Dalším cílem bylo nový povlak otestovat a porovnat výsledky z motorové zkoušky a tribologické metody „PIN-on-DISC“.

Nejprve byla provedena literární rešerše zabývající se pracovním prostředím a namáháním pístního kroužku, povrchovými úpravami pro pístní kroužky a testováním těchto povrchových úprav. Jelikož se práce zabývá tvrdochromovými povlaky, byla pozornost věnována také problematice chromování, včetně rizik pro životní prostředí.

V rámci experimentální části byly ve společnosti Buzuluk a.s. připraveny chromové povlaky jak standardní, již zavedenou, sériovou technologií, tak povlaky nové. Nové povrchové úpravy byly připraveny ve vývojovém zařízení. Pro nově vyvíjené povlaky byl použit postup chromování se změnou polarity a jako plnivo byl použit materiál UDDG, který byl zvolen, protože obsahuje jak tvrdou diamantovou složku, tak složku grafitovou, která má dobré kluzné vlastnosti. Jednotlivé vzorky s UDDG byly připravovány s různou koncentrací plniva v elektrolytu. Pro porovnání vlastností nově vyvíjených povrchových úprav byly připraveny vzorky s již standardně sériově vyráběnými povlaky. Jednalo se o tvrdý chrom, porézní chrom a vrstvu BCr, která obsahuje korundové plnivo. Tyto vzorky byly použity pro porovnání vlastností nově vyvíjených vrstev.

Pro potvrzení vlastností nových povlaků pístních kroužků je třeba test ve spalovacím motoru. Tato zkouška je časově i finančně náročná. Z tohoto důvodu byly povlaky testovány metodou „PIN-on-DISC“ a zvolen nejvhodnější povlak pro motorovou zkoušku. Výsledky obou testovacích metod byly porovnány.

Jelikož je časté použití šedé litiny jako materiálu pro vložku válce, bylo plánováno vyrobit protikus pro metodu „PIN-on-DISC“ z tohoto materiálu a místo kuličky použít nachromovaný rádius na tyčce. Tento experiment se nepodařilo uskutečnit. Důvodem bylo, že se nezdařilo napovlakovat rádiusy chromovým povlakem v dostatečné kvalitě. Příčinou byla pravděpodobně malá chromovaná plocha výrobku vůči výrobnímu zařízení.

Pro testování metodou „PIN-on-DISC“ byly nanесeny na povlaky na plech z uhlíkové oceli. Bylo připraveno celkem 7 vzorků, z nichž 3 byly již sériově vyráběné povrchové úpravy a 4 byly vzorky s UDDG plnivem připravovány s různou koncentrací plniva v chromovacím elektrolytu. Technologie chromování, podmínek a chemického složení lázně byla pro jednotlivé vzorky stejná, rozdíl byl v použitém plnivu a jeho koncentraci. Proto mohl být zkoumán vliv samotného plniva.

Povlaky byly před samotnou zkouškou „PIN-on-DISC“ podrobeny testování a analýzám. Chemické složení vzorků s UDDG plnivem bylo stanoveno metodou GD-OES. Byla změřena intenzita uhlíku v povlaku. Zde se nepotvrdil předpoklad, že se zvýšením koncentrace UDDG v elektrolytu stoupne množství plniva v povlaku. Příčina tohoto jevu zatím nebyla nalezena, ale může souviset s reakcí UDDG v elektrolytu. Tyto chemické procesy nebyly v rámci práce zkoumány.

Struktura povrchu vzorků odpovídá galvanickému chromu a je, s výjimkou

standardního tvrdého chromu, protkána sítí mikrotrhlin, které vznikají změnou polaritity při chromovacím procesu. Přidáním plniva do elektrolytu se zvyšuje množství nehomogenit na povrchu. To souvisí s drsností jednotlivých povlaků, která u vzorků s nejvyšší koncentrací plniva při povlakování skokově naroste. Např. Ra 1,071 na 4,05 μ m. Je otázkou, zda to má na svědomí plnivo v povlaku, nebo plnivo v elektrolytu během procesu. Jelikož analýzou GD-OES nebyla prokázána závislost na množství UDDG plniva v elektrolytu a v povlaku, vše ukazuje na to, že příčina vyšší drsnosti povlaků leží již při počátku chromovacího procesu a je ovlivněna množstvím uhlíkové báze v elektrolytu. Souvislost s globulárním uhlíkem tvárné litiny na povrchu substrátu a velikostí chromových zrn již byly prokázána dříve. [54] Lze předpokládat, že grafit z plniva přichycený na chromovanou plochu může mít podobné vlastnosti.

Mikrotvrdość Cr matrice je u všech povlaků shodná. Lze tedy konstatovat, že přídavek plniva nemá na samotnou matici vliv. Výsledky ukazují, že distribuce plniva v povlaku je v prostoru mikrotrhlinek. Měření s vyšším zatížením (HRC, HRB), jehož indentor pokryje dostatečnou část povrchu, aby výsledek nebyl zkreslen porozitou, či nerovnoměrným rozložením plniva, není vhodná. Důvodem je tloušťka vrstvy a ovlivnění výsledku měření substrátem. Měření tvrdosti bylo uvažováno jako případná procesní kontrola kvality povlaku, ale z výsledků vyplývá, že není vhodná a naměřená data nejsou relevantní.

Výsledky měření opotřebením povlaků metodou „PIN-on-DISC“ ukazují, že ve velké míře závisí nejenom na použitém materiálu kuličky, ale také na způsobu vyhodnocení opotřebením materiálu. Ze zpracovaných hodnot byl vybrán test s Al₂O₃ protikusem a vyhodnocením měřením šířky stopy mikroskopem jako nejvíce vypovídající. Důvodem byla shoda zejména shoda míry opotřebením již používaných povlaků s údaji v literatuře a s dřívějšími zkouškami, které byly prováděny. Některé z nich jsou uvedeny v teoretické části práce. V tomto testu má nejnižší opotřebením vzorek č. 6, následován vzorkem č. 5. Oba povlaky byly připraveny stejným postupem, za stejných podmínek a 15g/l UDDG v elektrolytu. Když nebudeme brát v potaz údaje v literatuře a a výsledky dřívějších testů, vychází jako vzorek s nejlepší otěruvzdorností vzorek č. 3.

Prototypy pístních kroužků pro test opotřebením ve spalovacím motoru byly připraveny v elektrolytu s 15% UDDG. Porovnány byly s kroužky se sériovým povlakem BCr. Povlak s novým povlakem Cr – UDDG měl v motorové zkoušce o 28% vyšší životnost. Ostatní parametry nebyly v práci porovnávány, ale mezi hodnotami měřenými na spalovacím motoru, jako je spotřeba oleje, profuky... nebyl mezi testy KOMA 3 a KOMA 4 žádný zásadní rozdíl. Na základě motorové zkoušky bylo ve společnosti Buzuluk a.s. rozhodnuto připravit návrh zařízení pro sériovou výrobu této povrchové úpravy. Pístní kroužky s novým povlakem jsou již také prezentovány zákazníkům z automobilového průmyslu (např. VW). Tím byl splněn hlavní cíl dizertační práce.

Jelikož vlastnosti vzorku č. 3 (5g/l UDDG v elektrolytu) byly v tribologických měřeních také velmi dobré, bude provedena ještě jedna motorová zkouška s prototypy s tímto povlakem. V případě, že bude výsledek lepší, nebo stejný, jako u povlaku s 15g/l UDDG, bude použit pro výrobu elektrolyt s 5g/l. Čím je nižší koncentrace plniva v elektrolytu, tím je méně starostí s údržbou, úletem a v neposlední řadě je levnější nasazení nové lázně.

Z výsledků opotřebení ve spalovacím motoru v porovnání s „PIN-on-DISC“ metodou je zřejmé, že tento tribologický test lze použít k případnému „předtestování“ povrchových úprav a vybrání vhodných variant pro zkoušky ve spalovacím motoru, ale velmi závisí na nastavených parametrech. Je také nutno výsledky vztáhnout k již známým výsledkům a měření v podstatě zkalibrovat. Výsledky velmi závisí na zvoleném způsobu vyhodnocení tribologické stopy. Ze zde zkoušených testů se nejvíce přibližuje výsledkům ve spalovacím motoru test s Al_2O_3 kuličkou, který byl vyhodnocen měřením šířky stopy.

19. Použitá literatura


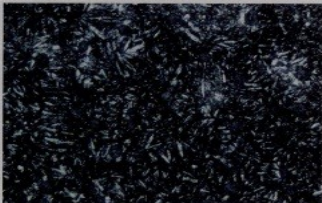
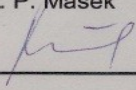
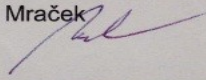
- [1] HRABÁK, V. a kol., Pístní kroužky, Konstrukce, výroba, provoz, Buzuluk Komárov, a.s., Charlie Hořovice, 2000
- [2] BURAN, U., Chrom-Keramik-Kombinationsschichten für Kolbenringe, ATZ, Stuttgart, ALLEMAGNE, 1996, p. 71-73, ISSN 0001-2785
- [3] SOARES, E. et al., Nanobor – Reinforced Chromium Top Ring Coating for Diesel Engines Application, SAE Technical Paper Series 2009-36-0179, 2009, ISSN 0148-7191
- [4] ŠPIČKOVÁ, D., Patentová rešerše zadaná firmou Buzuluk a.s., 2011
- [5] ANDERSSON, P., TAMMINEN, J., SANDSTRÖM, C. E., Piston Ring Tribology, A literature survey, Espoo, 2002, VTT Tiedotteia – Research notes 2178, 105p, ISBN 951-38-61-02 (URL: <http://www.ewp.rpi.edu/hartford/~ernesto/F2009/FWM/Papers/Papers4Projects/Andersson2002.pdf>)
- [6] Reklamní materiály firmy Buzuluk a.s.
- [7] MACEK, J., Spalovací motory I, Skripta ČVUT, Praha, Nakladatelství ČVUT, 2007, ISBN 978-80-01-03318-1
- [8] Firemní podklady firmy Buzuluk a.s., Komárov, 2011
- [9] Firemní podklady firmy Rikken, Japan, 2005
- [10] FERRARESE, A., BANFIELD, R. R., TOMANIK, E., High Value Top Rings for High Speed Diesel Engines, SAE, Technical paper series, 2008-01-0793, 2008, ISSN 0148-7191
- [11] Webová prezentace firmy Oerlikon Balzers, [online], [cit. 2011-24-01]
- [12] VOCEL, M., DUFEK, V., a kol., Tření a opotřebenění strojních součástí, Praha, SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1976
- [13] PLUHAŘ, J., KORITA, J., Strojírenské materiály, Druhé, přepracované vydání, Praha, SNTL, Nakladatelství technické literatury, 1977
- [14] KRÍŽ, A., Analýza pístních kroužků, Technická zpráva, ZČU, Plzeň, 2012
- [15] LAUSMANN, G. A., UNRUH, J. N. M., Die galvanische Verchromung, 1. Auflage, Bad Saulgau, Eugen G. Leuze Verlag, 1998, Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, ISBN 3-87 480-141-1
- [16] OBR, L., Funkční chromování – Heef 25, [online], Jihlava 2008, [cit. 2011-24-01], Dostupné na (URL: <http://produkty.atotech.cz/ostatni/heef.pdf>)
- [17] LAUSMANN, G. A., Chromium Plating, 1st edition, Bad Saulgau, Eugen G. Leuze Verlag, 2007, Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, ISBN 3-87480-228-0
- [18] LAUSMANN, G. A., Electrolytically deposited hardchrome, Surface and Coatings Technology 86 - 87, Elsevier, 1996, p. 814 – 820,

- [19] MUDROCH O., Chromování, Tvrdé a porosní povlaky, Vyd. 1., SNTL, Praha, 1959, Typové číslo L 13-B1-3-II/2368
- [20] ENGLISH, C., Kolbenringe I, Theorie, Herstellung und Bemessung, Erster Band, Vienna, Springer – Verlag, 1958
- [21] ANKOR Update, Hard Chrome on Piston Rings, Cookson Electronics, Enthone Inc., 2005, [cit. 2011-02-02], Dostupné na (<http://www.enthone.com/docs/ANKORUP2Pistons-605.pdf>)
- [22] Firemní podklady firmy Atotech, 2010
- [23] Bezpečnostní list – oxid chromový, Firma Kořínek, Lanškoroň, Dostupné na (www.korinek.cz/bezpecnostni-list-eu-oxid%20chromovy.pdf), [cit. 2012-15-04],
- [24] BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J., Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka, Grada, Praha, 1995
- [25] GERYCH, P., Výskyt chromu v životním prostředí, UTB, Bakalářská práce, Zlín, 2006
- [26] PROCTOR, D. M., THOMSON CH. M., SUH M., HARRIS M. A., A response to „A quantitative assesment of the carcinogenity of hexavalent chromium by the oral route and its relevance to human exposure“, Enviromental Research, Elsevier, 2011, Vol. 111, pp. 468 – 470
- [27] DANIELKO, V., V., On the History of the Discovery of Nanodiamond Synthesis, Physics of the Solid State, 2004, Vol. 46, No. 4, pp. 595-599
- [28] TSELUIKIN, V. N., Composite Electrochemical Coatings: Preparation, Structure, Properties, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, Pleiades Publishing, Ltd., 2009, Vol. 45, No. 3, pp. 312-326, ISSN 2070-2051
- [29] VINOKUROV, E. G. et. al., Electrodeposition and Physico-Mechanical Properties of Chromium Coatings Modified with Dispersed Particles, Protection of Metals, Pleiades Publishing, Inc., 2006, Vol. 42, No. 3, pp. 290-294, ISSN 0033-1732,
- [30] VINOKUROV, E. G., et. al., The structure of the Chromium Coatings Modified by the Dispersed Particles, Protection of Metals, Pleiades Publishing, Inc., 2006, Vol. 42, No. 2, pp. 204-207, ISSN 0033-1732
- [31] MANDLICH, N. V., DENNIS, J. K., Codeposition of Nanodiamonds with Chromium, Metal Finishing (USA), 2001, Vol. 99, no. 6, pp.117-119
- [32] BURKAT, G. K., DOLMATOV, V. Yu., Application of Ultradefine-Dispersed Diamonds in Electroplating, Physics of the Solid State, 2004, Vol. 46, no. 4, pp. 703-710, ISSN 0033-1732
- [33] ISAKOV, V. P., et. al., Structure and Properties of Chromium-Nanodiamond Composite Electrochemical Coatings, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, Pleiades Publishing, 2010, Vol. 46, No. 5, pp. 578-581, ISSN 2070-2051

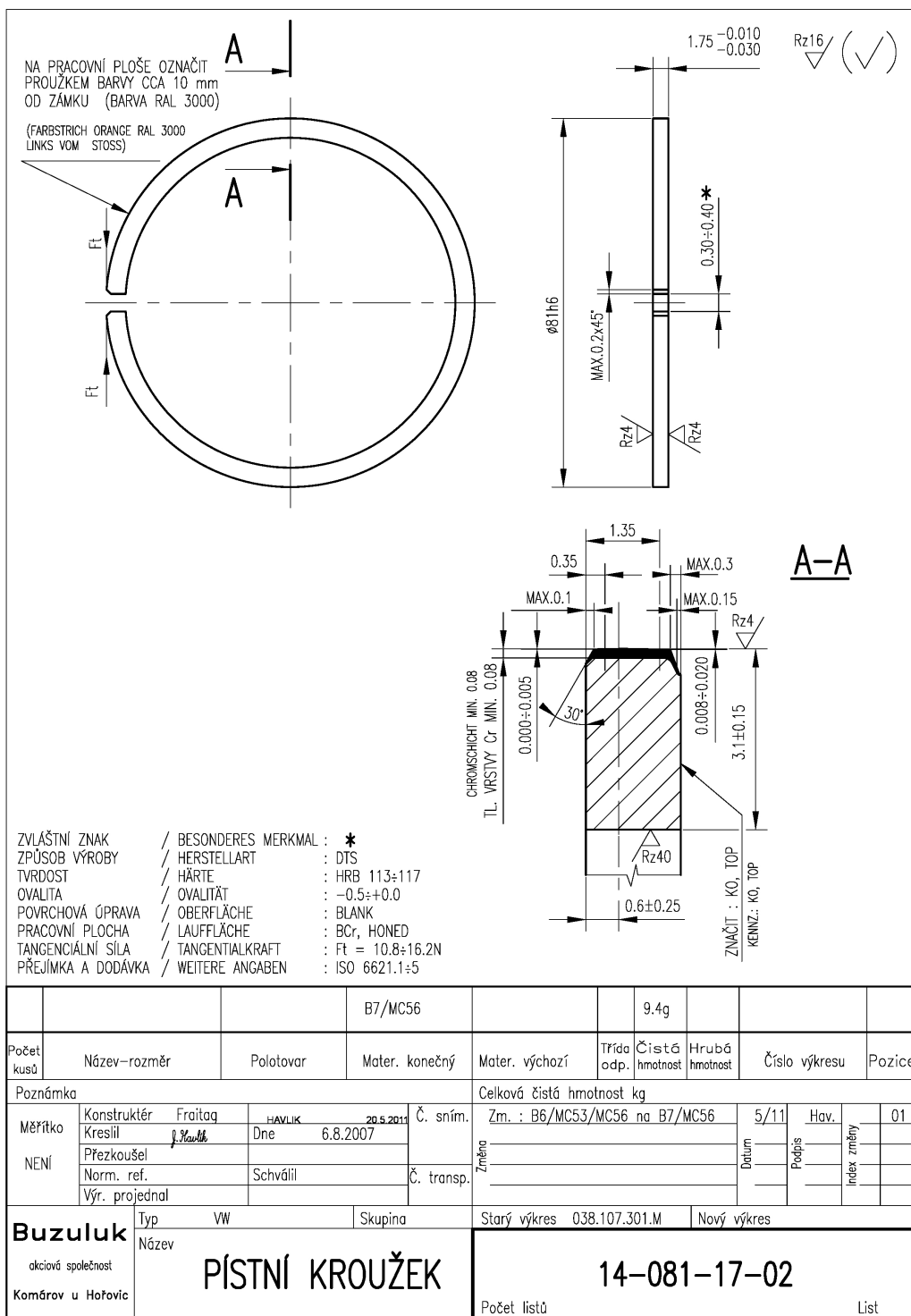
- [34] DOLMATOV, V. Yu., et. al., Preparation of Wear-Resistant Chromium Coatings Using Different Types of Nanodiamonds, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Plenum Publishing Corp., 2003, Vol. 42, pp. 11-12
- [35] TIKHONOV K. I., et. al., Use of Chromium Stock in Chromium Plating, Russian Journal of Applied Chemistry, Pleiades Publishing, Ltd., 2007, Vol. 80, No. 7, pp. 1082-1086, ISSN 1070-4272
- [36] NOVÁK, M., et. al., Influence of Heat Treatment on Tribological Properties of Ni-P-Al₂O₃ Electroless Coatings, Metal 2010, Rožnov pod Radhoštěm, TANGER spol. s.r.o., 2010, ISBN 978-80-87294-15-4
- [37] GAWAD O. A., et. al., Electroplating of chromium and Cr-carbide coating for carbon fiber, Surface & Coatings Technology, Elsevier, 2006, Vol 201, p. 1357-1362
- [38] GONČARENKO, K. S., Pórovité chromování strojních součástí, Vydání první, Knihovna kovoprůmyslu, Praha, 1952,
- [39] Piston Ring Manual, Federal Mogul, 2011, [cit. 2011-7-2], Dostupné na <<http://www.federalmogul.com/korihandbook/en/index.htm>>
- [40] KRÍŽ A., EDX analýza pístitního kroužku, Technická zpráva, ZČU, Plzeň 2010
- [41] Diamond-Reinforced Running Surface for Combustion Rings, [cit. 2011-08-02], Dostupné na <http://www.cesomot.cz/doc_en/GOETZE-Diamond-Coated-Piston-Rings.pdf>
- [42] JONES, A. R., Examination of Piston rings from Czech Republic, Technická zprava, Atotech GMF Worldwide, Rock Hill, 2007
- [43] Universal Coating and Material Property Measurement systém, Fisherscope mms, [cit. 2011-10-02], dostupné na (http://www.helmut-fischer.com/globalfiles/DE_MMS_EN.pdf)
- [44] KRÍŽ, A., ŠMÍD, P., Použití metody GD-OES, [cit. 2011-24-02], dostupné na (http://www.ateam.zcu.cz/Pouziti_metody_GD-OES.pdf)
- [45] VNOUČEK, M., GDOES v praktických aplikacích, [cit. 2011-24-02], dostupné na (http://www.vakspol.cz/lsvt06/vnoucek_lsvt06.pdf)
- [46] CHAPON, P., Analysis of a coated sample by RF-GD-OES, Technická zpráva, Longjumeau, France, 2007
- [47] KRÍŽ A., BENEŠ, P., ŠIMEČEK, J., Impact tester pro kontaktní cyklické testování, Metal 2009 – Sborník přednášek, Ostrava, Tanger, s.r.o., 2009, s. 19 – 25, ISBN 978-80-87294-04-8
- [48] CHOCHOLATÝ, O., KRÍŽ, A, The Influence of Corundum Particles as Filler on Properties of Hard Chromium Coatings, Metal 2010, Sborník přednášek, Rožnov pod Radhoštěm, Tanger, s.r.o., 2010, ISBN 978-80-87294-14-4
- [49] ČERVENÝ, O., a kol., Mikroskopie a lokální elektronová mikroanalýza v materiálovém výzkumu, Dostupné na

- (<http://fyztyd.fjfi.cvut.cz/2003/cd/prispevky/sbpdf/matvyzk.pdf>), cit [2011-25-02]
- [50] REMEK, B., Experimentální měření v dopravní technice, Lektor Holub, J, Skripta ČVUT Praha, Vydavatelství ČVUT, 2004, Praha, ISBN 80-01-03057-1
- [51] Tenké vrstvy, Dostupné na (http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf), cit [2011-25-02]
- [52] HÁJEK, J., KŘÍŽ, A., Tribologická analýza "PIN-on-DISC", Metal 2005, Sborník přednášek, Hradec nad Moravicí, 2005, Tanger, s.r.o., ISBN 80-7849-972-5
- [53] KŘÍŽ, A., Tribologická analýza, Technická zpráva, ZČU, Plzeň, 2007
- [54] CHOCHOLATÝ, O., KŘÍŽ, A., Influence of the Structure of Nodular cast iron on Hard Chromium Plating Quality, Metal 2011, Sborník přednášek, Brno, Tanger s.r.o., 2011, ISBN 978-80-87294-24-6
- [55] KŘÍŽ, A., Technická zpráva, Plzeň 2010
- [56] CHOCHOLATÝ, O., MAŠEK, P., Tvrdý chrom – povrchová úprava, Podniková norma, PN 03 8634 CZ, Buzuluk a.s., 1996, Komárov
- [57] CHOCHOLATÝ, O., MAŠEK, P., Porézní chrom – povrchová úprava, Podniková norma, PN 03 8635 CZ, Buzuluk a.s., 1996, Komárov
- [58] CHOCHOLATÝ, O., MAŠEK, P., BCr – povrchová úprava, Podniková norma, PN 03 8636 CZ, Buzuluk a.s., 1996, Komárov
- [59] ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA, ČSN EN ISO 4516, Český normalizační institut, 2003
- [60] SAVKOVÁ, J., Tribologické hodnocení, Technická zpráva, NTC, Plzeň, 2012
- [61] MRAČEK, F., MAŠEK, P., Materiálová specifikace, Tvárná litina – zušlechťená, Podniková norma, KOMA 42 0067, Buzuluk a.s., 2009, Komárov
- [62] CHOCHOLATÝ, O., HÁJEK, J., KŘÍŽ, A., VLČEK, J., Comparison of wear resistance of chromium coatings for piston rings using pin-on-disc test and engine test, Metal 2012, Sborník přednášek, Brno, Tanger s.r.o., 2012, ISBN 978-80-87294-29-1

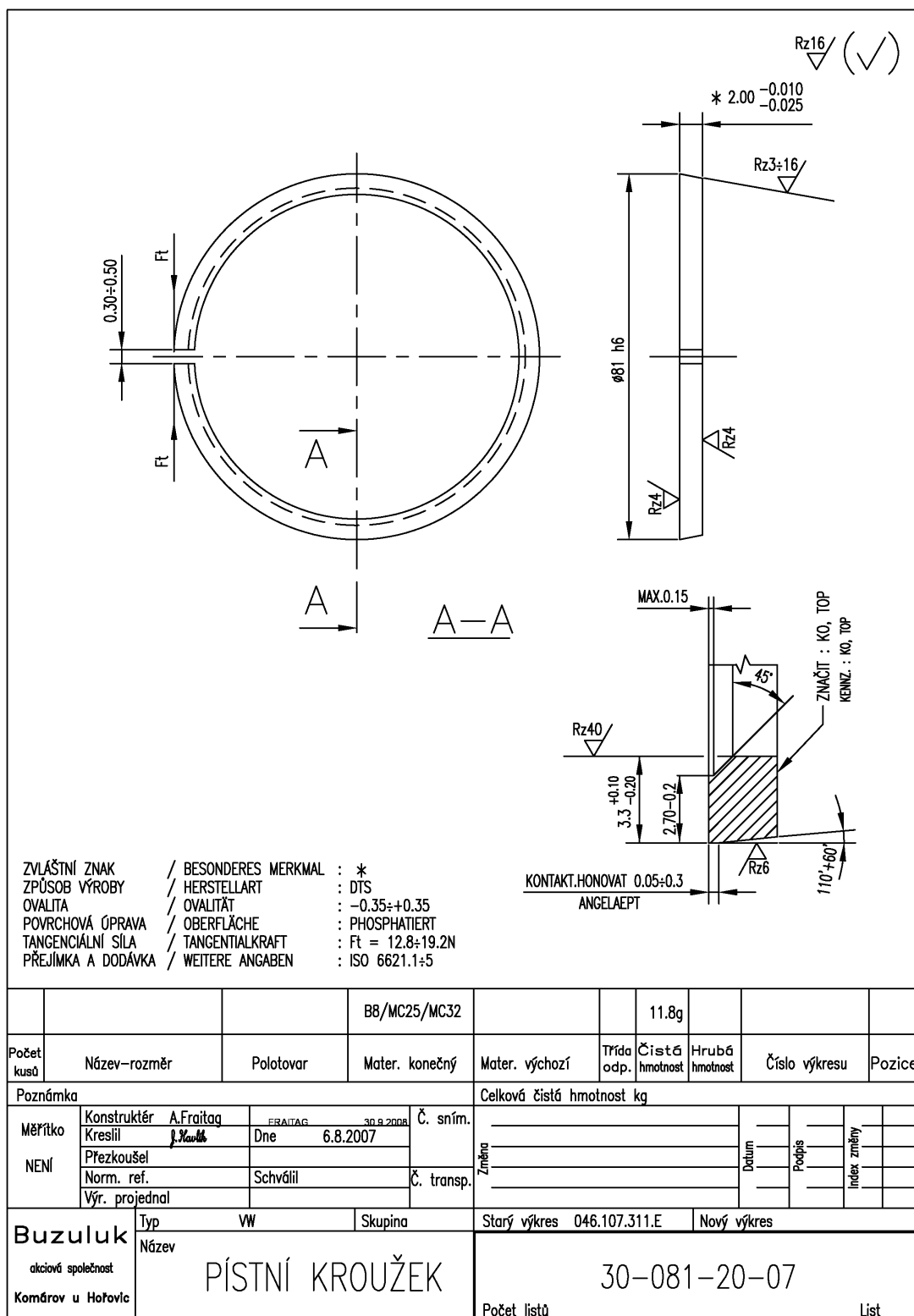
Přílohová část

PODNIKOVÁ NORMA											
Buzuluk	MATERIÁLOVÁ SPECIFIKACE TVÁRNÁ LITINA - ZUŠLECHTĚNÁ		KOMA 42 0067								
			List 1 Listů 1								
 NELEPTÁNO 100:1		MATERIÁL B-7 Litina s kuličkovým grafitem zušlechtěná dle ISO 6621-3, třída 50, podtřída 56.									
		Účel použití: Pístní kroužky s vysokou pevností a mechanickou odolností.									
 LEPTÁNO NITAL 500:1		Chemické složení v %: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%;">C 3.0 - 4.0</td> <td style="width: 50%;">S ≤ 0.05</td> </tr> <tr> <td>Si 2.4 - 3.8</td> <td>Cr ≤ 0.2</td> </tr> <tr> <td>Mn 0.3 - 0.6</td> <td>Ni+Cu ≤ 2.00</td> </tr> <tr> <td>P ≤ 0.30</td> <td></td> </tr> </table>		C 3.0 - 4.0	S ≤ 0.05	Si 2.4 - 3.8	Cr ≤ 0.2	Mn 0.3 - 0.6	Ni+Cu ≤ 2.00	P ≤ 0.30	
C 3.0 - 4.0	S ≤ 0.05										
Si 2.4 - 3.8	Cr ≤ 0.2										
Mn 0.3 - 0.6	Ni+Cu ≤ 2.00										
P ≤ 0.30											
		Ostatní legující prvky mohou být přítomny v celkovém množství max. 0.2 %.									
Struktura materiálu: Mikrostruktura: grafit - převážně kuličková forma - min.85 %. Struktura zušlechtěná – jehlicová s drobnými body karbidů											
Mechanické vlastnosti: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 40%;">Tvrdost:</td> <td>40 - 46 HRc</td> </tr> <tr> <td>Pevnost v ohybu:</td> <td>≥ 1300 N/mm²</td> </tr> <tr> <td>Modul pružnosti:</td> <td>≥ 150 000 N/mm²</td> </tr> <tr> <td>Specifická hmotnost:</td> <td>7,3 g/cm³</td> </tr> </table>				Tvrdost:	40 - 46 HRc	Pevnost v ohybu:	≥ 1300 N/mm ²	Modul pružnosti:	≥ 150 000 N/mm ²	Specifická hmotnost:	7,3 g/cm ³
Tvrdost:	40 - 46 HRc										
Pevnost v ohybu:	≥ 1300 N/mm ²										
Modul pružnosti:	≥ 150 000 N/mm ²										
Specifická hmotnost:	7,3 g/cm ³										
Účinnost od: III/2009	Nahrazuje:	Schválil Ing. P. Mašek 	Vypracoval: Ing. F. Mraček 								
			<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;"> BUKO - NOR Ev. č. 4 </div>								

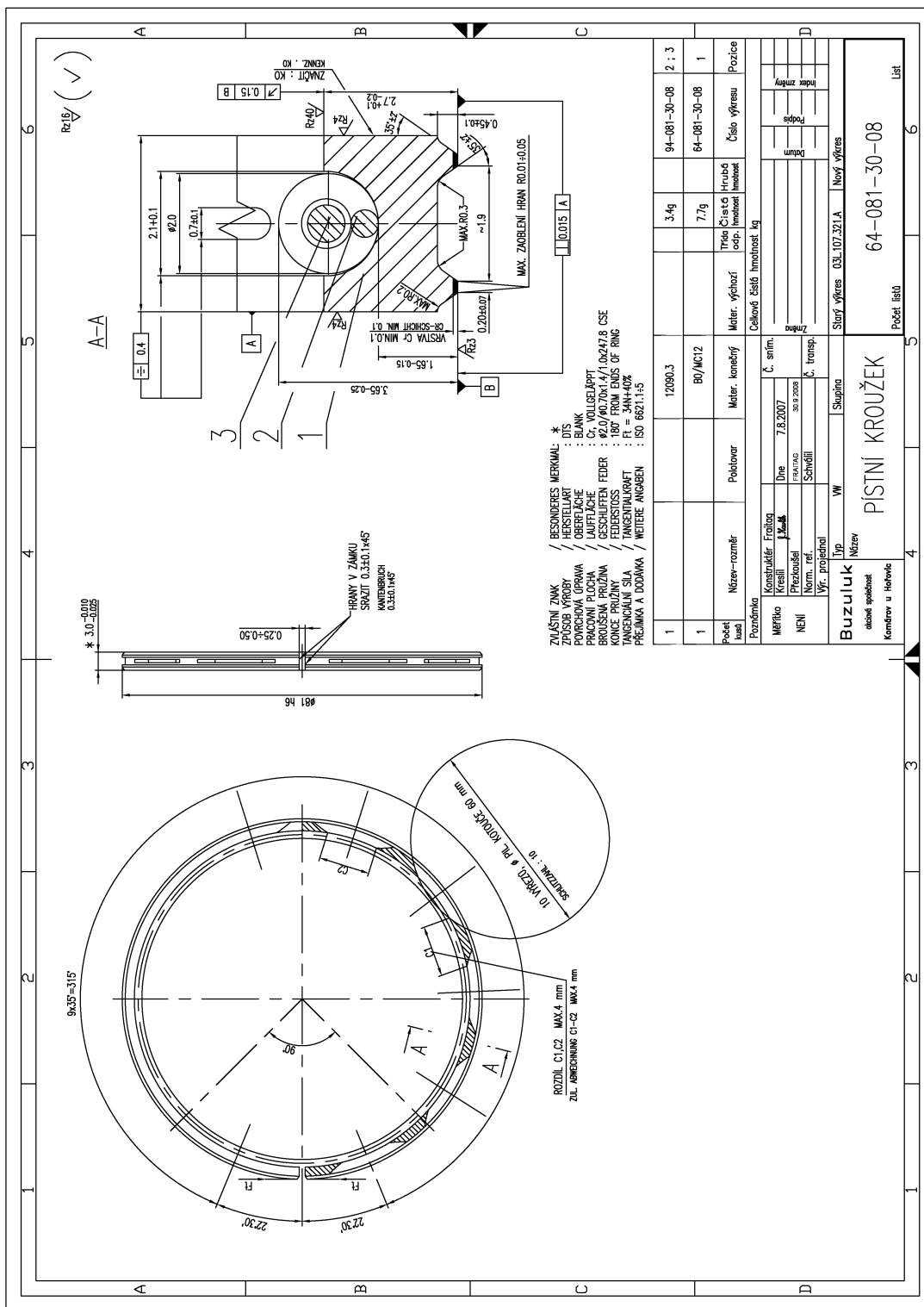
Příloha 1: Specifikace materiálu B7



Příloha 2: Výkres pístního kroužku na první drážce pístu



Příloha 3: Výkres pístního kroužku na druhé drážce pístu



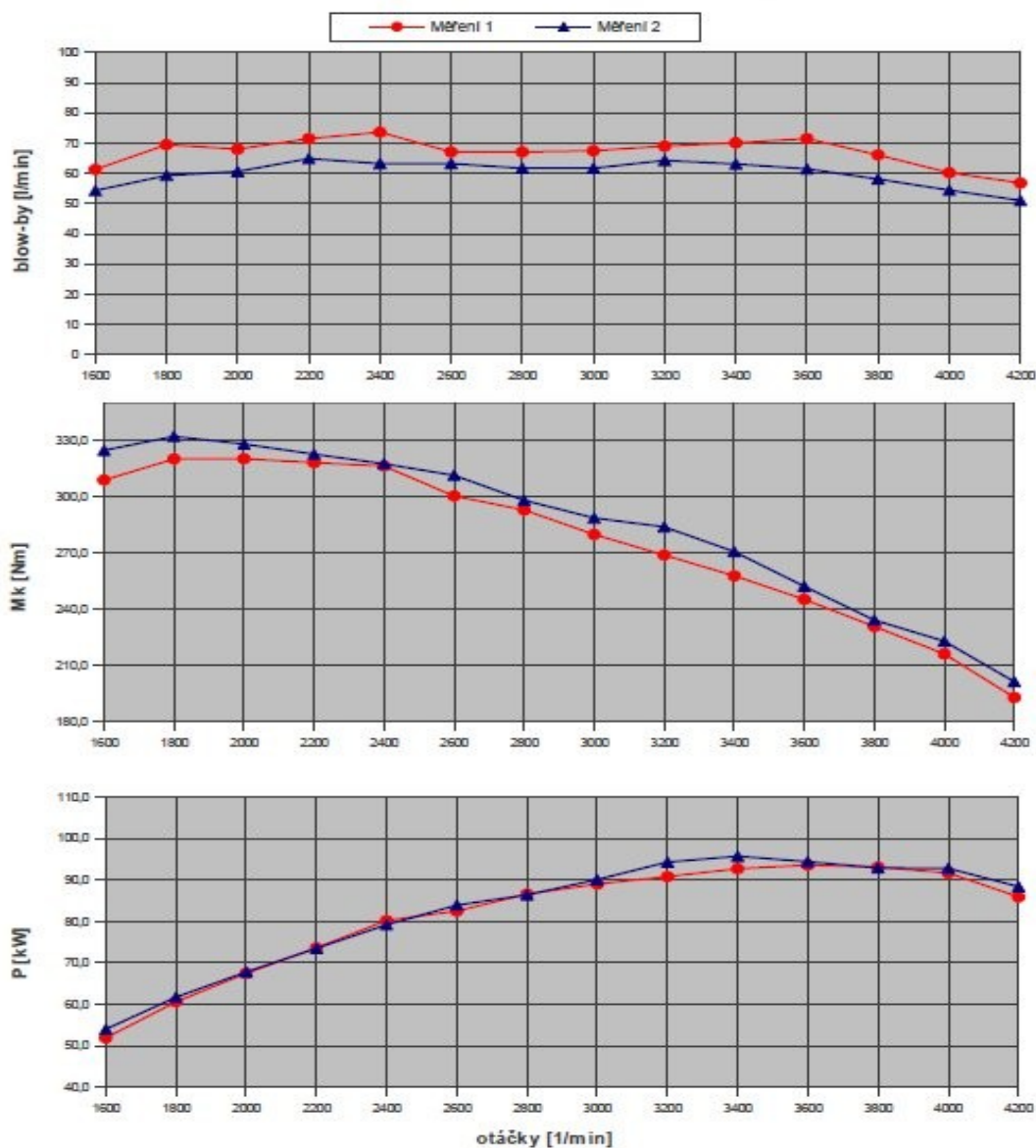
Příloha 4: Výkres stíracího pístního kroužku, který byl použit na třetí drážce pístu

Otáčková charakteristika**Buzuluk a.s.****Měření 1**

Datum měření:	17.9.2010
Typ motoru:	W 2.0 TDI 103kW
Číslo motoru:	0
Fáze zkoušky:	počáteční CH
Účel zkoušky:	PK KOMA 3
Průměr clonky:	s BB (6mm)
Poloha škrťací klapky:	100%
Pasivní odpor motoru [kW]:	-

Měření 2

Datum měření:	22.10.2010
Typ motoru:	W 2.0 TDI 103kW
Číslo motoru:	0
Fáze zkoušky:	konečná CH
Účel zkoušky:	PK KOMA 3
Průměr clonky:	s BB (6mm)
Poloha škrťací klapky:	100%
Pasivní odpor motoru [kW]:	-



Příloha 5: Zkouška KOMA 3, porovnání charakteristik motoru před zkouškou a po zkoušce

ZMĚNA PARAMETRŮ PK VLIVEM PROVOZU											
MOTOR		VW 2,0I TDI PD		PÍSTNÍ				Vrtání: 81,0		DATUM	
		PO ZKOUŠCE KOMA 3		KROUŽKY				1.PK: 14-081-17-02 cKS		ZPRACOVAL	
č.válce		1		2		3		4		PRŮMĚR	
č.drážky		1		1		1		1			
č.PK		I		II		III		III			
a	Před	3,1154		3,0964		3,1200		3,1282		3,1150	
	Po	3,1092		3,0884		3,1144		3,1194		3,1079	
	ROZDÍL	0,0062		0,0080		0,0056		0,0088		0,0071	
h	Před	1,7336		1,7336		1,7332		1,7328		1,7333	
	Po	1,7326		1,7340		1,7326		1,7312		1,7326	
	ROZDÍL	0,0010		-0,0004		0,0006		0,0016		0,0007	
s1	Před	0,330		0,360		0,360		0,360		0,363	
	Po	0,330		0,360		0,350		0,380		0,355	
	ROZDÍL	0,000		0,000		-0,010		0,020		0,003	
Fi	Před	14,9		14,4		14,5		15,3		14,8	
	Po	14,2		13,7		13,8		14,6		14,1	
N	Před	0,7		0,7		0,7		0,7		0,7	
	Po	0,7		0,7		0,7		0,7		0,7	
%	Před	4,7		4,9		4,8		4,6		4,7	
	Po	4,7		4,9		4,8		4,6		4,7	
BALLIG horní	Před	12,0		12,4		13,0		13,0		12,6	
	Po	12,2		12,8		13,4		12,4		12,7	
	ROZDÍL	-0,2		-0,4		-0,4		0,6		-0,1	
BALLIG dolní	Před	1,8		2,4		3,6		3,0		2,7	
	Po	0,4		1,0		1,0		0,0		0,6	
	ROZDÍL	1,4		1,4		2,6		3,0		2,1	
OVAL mm	Před	-0,14		-0,13		-0,05		-0,22		-0,14	
	Po	-0,13		-0,12		-0,03		-0,21		-0,12	
	ROZDÍL	-0,01		-0,01		-0,02		-0,01		-0,01	
FAZKA mm	Před	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00	
	Po	0,95		0,97		0,79		1,13		0,96	
	ROZDÍL	0,95		0,97		0,79		1,13		0,96	

Příloha 6: Rozměry 1. pístního kroužku naměřené zkušebními technikem před a po zkoušce KOMA 3

ZMĚNA PARAMETRŮ PK VLIVEM PROVOZU									
MOTOR		VW 2,0 TDI PD PO ZK. 115h KOMA 4		PÍSTNÍ KROUŽKY		Výrobce: KOMA 4 Vrtání: 81,0		DATUM	10.10.2011
				1.PK: 14-081-17-02 DIAMANT				ZPRACOVAL	JAVL
								PRŮMĚR	
č.válce		1	2	3	4				
č.drážky		1	1	1	1				
č.PK		I	II	III	III				
a	Před	3,0284	3,0304	3,0268	3,0318			3,0294	
	Po	3,0258	3,0222	3,0234	3,0242			3,0239	
mm	ROZDÍL	0,0026	0,0082	0,0034	0,0076				
h	Před	1,7304	1,7304	1,7300	1,7298			1,7302	
	Po	1,7258	1,7278	1,7284	1,7278			1,7275	
mm	ROZDÍL	0,0046	0,0026	0,0016	0,0020			0,0027	
s1	Před	0,350	0,350	0,340	0,340			0,345	
	Po	0,365	0,365	0,385	0,375			0,373	
mm	ROZDÍL	0,015	0,015	0,045	0,035			0,028	
Ft	Před	13,8	14,0	13,7	13,7			13,8	
	Po	13,3	13,4	13,7	13,6			13,5	
N		0,5	0,6	0,0	0,1			0,3	
%	ROZDÍL	3,6	4,3	0,0	0,7			2,2	
BALLIG horní	Před	0,6	0,2	1,2	0,8			0,7	
	Po	0,2	0,2	0,2	0,4			0,3	
	ROZDÍL	0,4	0,0	1,0	0,4			0,4	
BALLIG dolní	Před	16,8	16,6	16,0	15,6			17,0	
	Po	15,0	14,6	17,8	15,6			15,8	
	ROZDÍL	1,8	4,0	-1,8	1,0			1,3	
OVAL	Před	-0,26	-0,29	-0,24	-0,25			-0,26	
	Po	-0,27	-0,17	-0,24	-0,22			-0,23	
mm	ROZDÍL	0,01	-0,12	0,00	-0,03			0,04	
FÁZKA	Před	0,00	0,00	0,00	0,00			0,00	
	Po	1,10	0,90	0,92	0,93			0,98	
mm	ROZDÍL	1,10	0,90	0,92	0,93			0,88	

Příloha 7: Rozměry 1. pístního kroužku naměřené zkušební technikem před a po zkoušce KOMA 4